

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ  
АКАДЕМИКА Н. П. САЖИНА

# ГИРЕДМЕТ ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА!

*Под редакцией директора института  
АО «Гиредмет» А.И. Голиня*

**2021**



САЖИН  
Николай Петрович  
(1897–1969)

Академик АН СССР (26.6.1964; член-корреспондент 1953). Герой Социалистического Труда (14.3.1967). Родился 2(14).3.1897 в Екатеринбурге. В 1931 окончил Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева (МХТИ). С 1933 в институте «Гиредмет» (с 1941 научный руководитель института). Профессор МХТИ (с 1949). Председатель секции химии и технологии полупроводниковых материалов Совета по физике и химии полупроводников АН СССР (1964—69). Основные труды в области технологии редких металлов, чистых веществ и полупроводниковых материалов. Ленинская премия (1961), Государственная премия СССР (1946, 1952). Награждён 2 орденами Ленина, 4 другими орденами, а также медалями. Скончался 23.2.1969 в Москве.

Уважаемые коллеги! Дорогие ветераны!

Сердечно поздравляю вас с 90-летием со дня образования Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Имя созданного в 1931 году института неразрывно связано с рождением и становлением отечественной атомной отрасли. В сложнейшие для нашей страны времена Гиредмет внес определяющий вклад в создание технологий получения редкоземельных металлов и обеспечения ими промышленности.

История института сложена из судеб сотен людей — руководителей, инженеров, технологов, и, конечно, выдающихся деятелей науки, таких как Н.П. Сажин, В.И. Спицин, З.Г. Ершова, Б.А. Сахаров, А.В. Елютин, В.Б. Освенский, М.Г. Мильвидский, Л.А. Нисельсон, Ю.А. Карпов и многих других. Благодаря их знаниям, навыкам и труду Гиредмет по праву стал флагманом отечественного материаловедения.

Гиредмет продолжает развиваться. Приумножая свои научные достижения, сочетая научные исследования с прикладными работами, содействует наращиванию научно-технологического потенциала страны. Разработки института используются на десятках российских и зарубежных предприятий атомной энергетики, микроэлектроники, приборостроения, авиа- и ракетостроения, в области добычи и переработки минерального сырья.

Убежден, что накопленный поколениями работников опыт и богатые трудовые традиции, передовая научная школа, уникальные технологии и оборудование позволят добиваться высоких достижений и новых побед!

*Заместитель Генерального директора  
по науке и стратегии  
ГК «Росатом» Ю.А. Оленин*

У Гиредмета знаменательная дата — 90 лет со дня образования. Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности был создан Постановлением Президиума ВСНХ СССР №628 от 06 сентября 1931 г. К юбилею АО «Гиредмет» по инициативе руководства, институту было присвоено имя академика Николая Петровича Сажина.

Академика Н.П. Сажина по праву считают основателем школы материаловедения в Гиредмете. После окончания МХТИ им. Д. И. Менделеева он с 1933 г. работал в Гиредмете (с 1941 г. — научный руководитель института). Николай Петрович внес огромный вклад в становление и развитие технологий производства сурьмы, титана, ниобия, циркония, индия, германия, высокочистых элементов, а также полупроводниковых материалов. Обладая огромной научной эрудицией, Н.П. Сажин проводил техническую политику, позволившую институту в короткие сроки выполнять задания Правительства страны по организации новых производств наукоемкой редкометаллической промышленности.

Выдающиеся достижения Н.А. Сажина отмечены Ленинской (1961 г.) и Государственными (1946 г. и 1952 г.) премиями. Николай Петрович — Герой Социалистического труда, Председатель секции химии и технологии полупроводниковых материалов Совета по физике и химии полупроводников АН СССР (1964-1968 гг.).

Научное руководство Н.П. Сажина обеспечивало высочайшую результативность и особую атмосферу Гиредмета, характеризующуюся творческим поиском и человеческой теплотой.

В сборнике представлена подборка научных трудов, статей и рукописей академика Н.П. Сажина. Завораживает чтение рукописей, написанных каллиграфическим почерком и содержательных, как все, что писал Н.П. Сажин

*Директор АО «Гиредмет» А.И. Голиней  
Научный руководитель АО «Гиредмет» Ю.Н. Пархоменко*

# ВОСПОМИНАНИЯ О Н.П. САЖИНЕ

## ОТ КРАСНОАРМЕЙЦА ДО АКАДЕМИКА

«Широки интересы Николая Петровича! Глубоко чувствуя и воспринимая все прекрасное, он любит природу, литературу, поэзию, искусство. Он ценит классику и современность в театре, восхищается талантливыми кинофильмами. Очень любит диснеевскую «Белоснежку и семь гномов». Да и сам Николай Петрович не чужд кинопроизводству. Под его научным руководством не так давно выпущен один из удачнейших научно-популярных фильмов: «Атомный счет» — о сверхчистых металлах, где счет примесей ведется атомами! Как бывший красноармеец, Николай Петрович Сажин постоянно держит связь с газетой «Красная звезда», и многие статьи его идут в ней «первым экраном». Интересно, что Николай Петрович Сажин, кроме всего прочего, является крупным энтомологом. Его «хобби» это — колеоптерология («жуковедение»). Им собрана громадная коллекция жуков со всего света. Имя Н.П. Сажина как специалиста в этой области широко известно за пределами нашей страны. Немногие знают, что Николай Петрович — прекрасный пианист, большой знаток и любитель серьезной музыки. Встречи с Николаем Петровичем, беседы с ним — всегда праздник для тех, кто его знает и любит. Таков наш профессор, друг студентов, выдающийся ученый, замечательный человек — академик Николай Петрович Сажин!»\*

*Б. ГРОМОВ, профессор*

## СОЗИДАНИЕ

«Впервые я услышал Николая Петровича Сажина почти двадцать лет назад. Тогда он прочел первым выпускникам инженерного физико-химического факультета курс технологии редких металлов. С тех пор я много-много раз слушал лекции Николая Петровича и все-таки каждый раз не могу сдержать волнения и бесконечно удивляюсь его исключительно своеобразному, высокоартистичному мастерству.

Я неоднократно пытался понять, как это делается, из каких элементов Николай Петрович строит свое общение с аудиторией, как возникает тот трепетный контакт, когда каждую лекцию слушатели ждут заранее как чего-то большого и праздничного. Да, его лекции неповторимы.

Отличительной особенностью их является поражающая простота. Поражающая, потому что это отнюдь не упрощающая, не примитивная простота, а простота, которая приходит в результате истинного понимания физико-химических глубин процессов, простота стройности и простота красоты.

Николай Петрович Сажин — один из создателей редкометалльной промышленности в нашей стране. Технология элементов, которой он учит, в значительной степени вынянчена им. Отсюда эта живительная связь между учебным курсом и промышленностью».

*Г. ЯГОДИН, доцент (с 1973 г. профессор).*

---

\* Орфография и пунктуация авторов здесь и далее сохранены

## ПЕРВОЕ ЗНАКОМСТВО

«В марте 1960 года после окончания Московского металлургического техникума, я пришел в проектную часть Гиредмета. Мы все конечно знали, что одним из руководителей этого грандиозного многочисленного комплексного научного и проектного института является выдающийся ученый, академик АН СССР Николай Петрович Сажин.

По роду своей работы в эти годы мне не часто приходилось видеть академика. Но однажды, это было наверное в 1968 году, меня, тогда и.о. инженера отдела полупроводников проектной части, обучающегося на вечернем факультете Московского института стали и сплавов, неожиданно вызвали в кабинет академика Сажина Н.П.

Эта личная встреча запомнилась мне на всю жизнь. Николай Петрович усадил меня рядом с собой, очень по-доброму расспросил о моей жизни, о детях, как моя семья пережила войну. Вручил мне диплом победителя конкурса молодых специалистов по группе проектантов. Кажется это была технологическая часть проекта производства сверхчистого галлия в составе Завода чистых металлов в городе Светловодске УССР. Николай Петрович тепло поздравил меня. До сего дня храню тепло рукопожатия его крупной, мягкой, доброй руки».

*А. КАЗАКЕВИЧ, гл. инженер*

## ЛЮБИТЕЛЬ ПРИРОДЫ

«В мае 1942 г. мне довелось встретиться с Николаем Петровичем в Новосибирске. После трудной и холодной зимы наступление весны чувствовалось особенно остро, и после деловой части разговор незаметно перешел к событиям, происходящим в окружающей природе. Тут я впервые увидел Николая Петровича с совершенно неожиданной и новой для меня стороны — как человека не только любящего природу, но и глубоко ее знающего.

Редко выдававшиеся в условиях эвакуации свободные минуты он посвящал наблюдениям над насекомыми и, особенно, коллекционированию жуков. Николай Петрович — большой и признанный в среде специалистов-энтомологов знаток отряда жесткокрылых насекомых. Особенно большой интерес представляют его систематические многолетние исследования фауны жуков Крыма.

В день торжественного юбилея от себя и московских энтомологов желаю дорогому Николаю Петровичу многих лет плодотворной работы и в этой области».

*А. БУНДЕЛЬ, профессор*

# НАУЧНЫЕ ТРУДЫ АКАДЕМИКА

**Н.П. САЖИНА**

## **РАЗВИТИЕ В СССР МЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Академик Н. П. Сажин*

### *Глава 1*

#### **ЗНАЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В РАЗВИТИИ НОВОЙ ТЕХНИКИ И ГЛАВНЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

Редкие металлы с начала текущего столетия приобретают все возрастающее значение в развитии науки и техники<sup>1</sup>.

В настоящее время трудно назвать область новой техники, которая в той или иной степени не применяла бы редкие металлы, их сплавы или различные соединения.

Атомная энергетика, радиоэлектроника, авиационная и ракетная техника, машиностроение, приборостроение, химическая промышленность непрерывно расширяют номенклатуру применяемых редких металлов и повышают требования к их чистоте.

Несмотря на большие успехи органической химии и быстрое развитие производства полимерных материалов, в ряде случаев успешно заменяющих некоторые металлы, роль редких металлов в развитии современной техники не только не уменьшилась, а наоборот резко возросла.

В некоторых областях техники, например, в процессах с рабочей температурой выше 1000 °С, органические полимеры не могут применяться, и основными материалами служат тугоплавкие редкие металлы, их сплавы или разнообразные соединения (окислы, карбиды, силициды и др.).

Редкие металлы, расположенные в различных группах периодической системы Д. И. Менделеева, обладают поразительным разнообразием физических и химических свойств: например, температуры плавления изменяются от 29 °С (галлий) до 3400° (вольфрам). Так же разнообразны содержания редких элементов в земной

---

<sup>1</sup> Нами принята несколько измененная техническая классификация редких металлов: легкие (Li, Rb, Cs, Be); рассеянные (In, Ga, Tl); редкоземельные (La и все лантаниды, Sc, Y); тугоплавкие (Ti; Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Re); радиоактивные (Ra и все актиниды). Редкие неметаллы выделены в отдельную группу полупроводниковых элементов (Ge, Se, Te). Из большой группы тугоплавких металлов в последнее время намечается выделение Ti, W и Mo, которые по масштабам производства уже не являются типичными редкими металлами. Некоторые ученые за границей относят такие металлы к группе «менее обычных металлов» (Less common metals), что в ряде случаев является удачной заменой термина «редкие металлы».

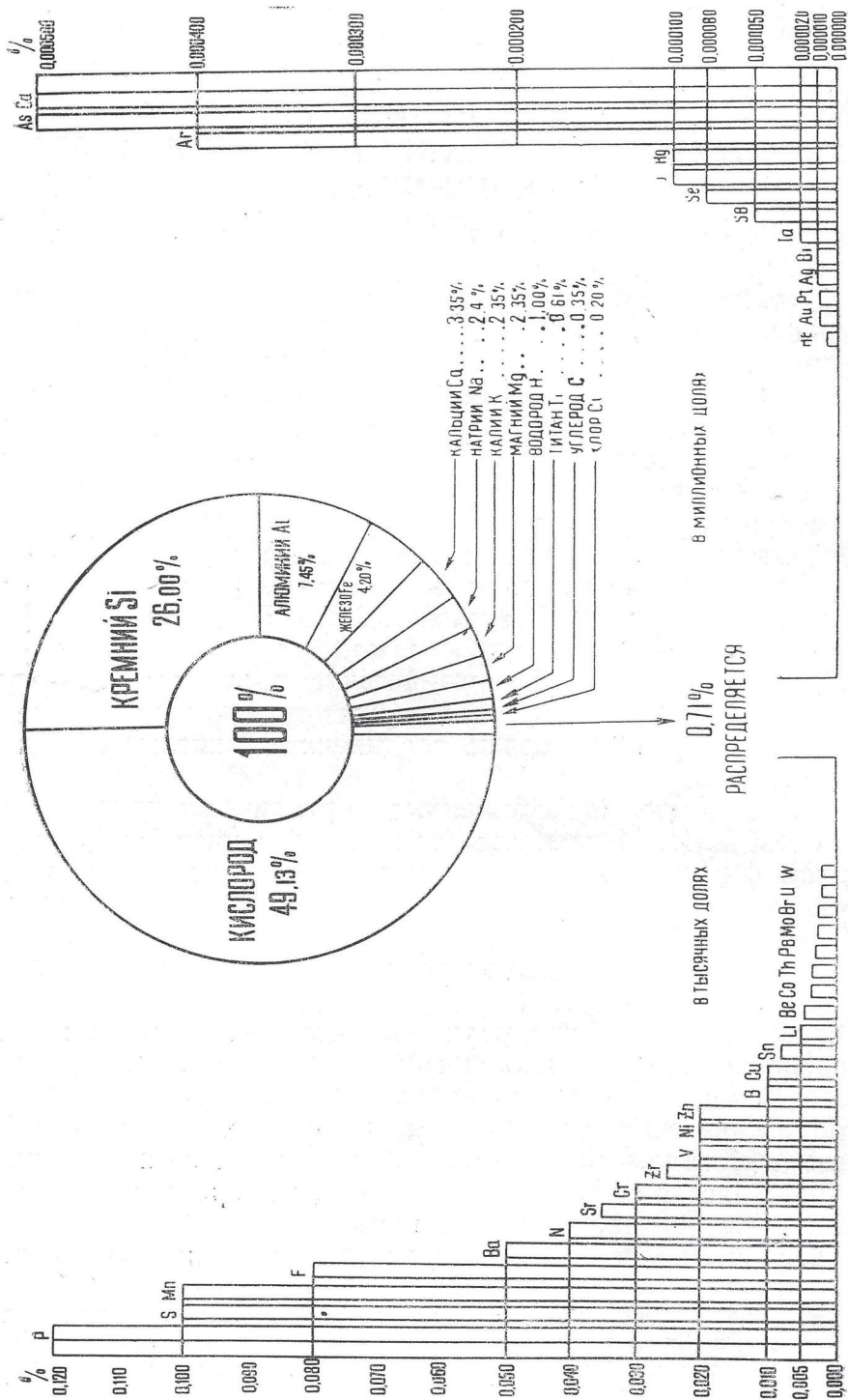


Рис. 1. Распределение химических элементов в земной коре



коре. Ниже приведена диаграмма распространенности химических элементов в земной коре (рис. 1).

Специфические свойства редких металлов выявлялись постепенно, по мере совершенствования технологии их производства. Примером того, как новые, иногда неожиданные свойства обнаруживаются у редких металлов с повышением их чистоты, могут служить цирконий, ниобий и титан. Эти металлы долгое время считались очень хрупкими, и только тщательная очистка от газовых примесей (кислорода, азота и водорода) выявила их удивительно высокую пластичность.

До Второй мировой войны промышленность применяла редкие металлы разной степени технической чистоты; в послевоенные годы положение резко изменилось.

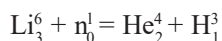
Создание атомной энергетики явилось важнейшим этапом в развитии промышленности редких металлов высокой чистоты. Но еще более жесткие требования к чистоте редких металлов и полупроводниковых элементов предъявила быстро развивающаяся промышленность полупроводниковых приборов.

Кроме исключительно высокой чистоты, материалы для полупроводниковых приборов должны обладать еще определенной кристаллической структурой. Развитие полупроводниковой техники показало, что необходимо получать полупроводниковые элементы и соединения в форме монокристаллов с минимальным количеством несовершенств кристаллической решетки (дислокаций, вакансий и др.).

Рассмотрим важнейшие области применения отдельных редких металлов и полупроводниковых элементов.

**Литий.** За последнее десятилетие наблюдается резкое расширение областей применения лития и его соединений.

Ядерная энергетика — одна из главнейших областей применения лития, в первую очередь для получения трития. При бомбардировке изотопа  $\text{Li}^6$  нейтронами по реакции



получают тяжелый изотоп водорода — тритий ( $\text{T}^3$ ). Эта реакция идет с выделением колоссального количества энергии (4,8 МэВ).

Термоядерная техника основана на реакциях соединения дейтерия или трития с образованием изотопов гелия, протекающих при температурах более  $10^8$  °К с еще большим выделением энергии. В водородной бомбе в качестве твердого топлива используется дейтерид лития ( $\text{LiD}$ ).

Важной областью ядерного применения лития является использование гидрида  $\text{Li}^6\text{H}$  для экранировки быстрых нейтронов, которые сильно тормозятся компонентами этого соединения. Металлический литий и его соединения входят в состав защитных материалов ядерных реакторов.

Жидкий  $\text{Li}^7$  предложено использовать в качестве теплоносителя. По сравнению с натрием он имеет в 16 раз меньшее сечение захвата тепловых нейтронов; сильное коррозионное действие на материал теплообменников препятствует его широкому применению для этих целей.

Стекольная промышленность и керамика — крупные потребители различных соединений лития. Введение окиси лития в состав стекол значительно улучшает их качество и облегчает обработку. Литиевые стекла получили широкое применение в телевизионной и радиотехнической промышленности, в приборах

инфракрасной техники; литиевооборотные стекла применяют в рентгеновских трубках, оптических и других приборах.

Добавка литиевых соединений (карбоната, окиси, титаната, цирконата) и сподуменовых концентратов в керамические массы при производстве фаянса, фарфора, жароупорной керамики, глазури и огнеупоров позволяет значительно снизить температуру обжига, получить керамические изделия более высокого качества, с меньшим коэффициентом термического расширения и повышенной термостойкостью.

Литий широко используется в металлургии для раскисления, легирования и модифицирования чугуна, сплавов алюминия и магния, меди и различных сплавов на медной основе, антифрикционных и других сплавов цветных металлов. Для раскисления и дегазации металлов и сплавов применяют обычно литиевые лигатуры, содержащие от 2 до 10% Li, а также сплавы лития с кальцием.

Благодаря высокому сродству лития к кислороду, водороду, сере, азоту и фосфору эти примеси удаляются из углеродистых, хромистых и аустенитных сталей и сплавов на медной, цинковой, свинцовой, оловянной, магниевой и алюминиевой основах.

Добавки лития одновременно модифицируют структуру сплавов, делая ее мелкозернистой, а добавка к чугуну удаляет включения газов, повышает жидкотекучесть, упорядочивает распределение частиц графита и обеспечивает получение чугуна с шаровидным графитом. Литий используют в антифрикционных подшипниковых сплавах; особенно высокими качествами обладают антифрикционные свинцово-литиевые сплавы.

Современная техника еще в недостаточной степени использует одно из основных физических свойств лития — его низкую плотность (0,56).

За последнее время как в СССР, так и за границей проводятся исследовательские работы по созданию легких сплавов с повышенным содержанием лития, резко влияющего на плотность таких сплавов.

Большой интерес для авиационной промышленности представляют сплавы Al и Mg, легированные литием. Часть таких сплавов, разработанных в СССР, уже нашла практическое применение.

Основным затруднением для практического применения сплавов со значительным содержанием лития является их низкая коррозионная стойкость. Этот недостаток пытаются преодолеть, усложняя состав сплавов добавками других редких металлов или заключая изделие из таких сплавов в специальные оболочки.

Большое значение имеет применение литиевых солей в металлургии легких и редких металлов в качестве добавок в солевые ванны для электролиза. Например, добавка литиевых солей в электролит алюминиевых электролизеров снижает температуру его плавления и плотность и повышает выход по току.

Литий в парообразном состоянии применяют для создания восстановительной и защитной среды в печах для термической обработки металлов. Хлорид и фторид лития применяют в качестве составных частей флюсов для сварки и пайки алюминия, магния и сплавов цветных металлов.

Едкий литий используется в составе электролита железо-никелевых и кадмиево-никелевых щелочных аккумуляторов, что повышает емкость аккумуляторов на 12% и в 2–3 раза удлиняет срок их службы.

Литиевые соли стеариновой и других жирных органических кислот применяют в качестве составной части специальных смазок, имеющих высокую вязкость, устойчивых при низких температурах и не растворимых в воде.

Такие смазки не замерзают до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , не разлагаются до  $120\text{--}150^{\circ}$  и находят применение особенно в условиях севера, в автотранспорте, авиации и военном деле.

Гидриды и борогидриды лития, а также металлический литий, перхлорат и нитрат используют в качестве топлива в ракетной и реактивной технике.

Гидрид и алюмогидрид лития применяют в качестве источника получения водорода (в химической промышленности). Хлористый литий используют в аппаратах для кондиционирования воздуха, а едкий литий — для поглощения углекислоты из использованного для дыхания воздуха в подводных лодках.

**Цезий и рубидий.** Хотя цезий и рубидий известны науке уже более 100 лет, их промышленное освоение началось только в тридцатых годах нашего века.

Цезий и отчасти рубидий приобрели серьезное практическое значение в производстве ряда ответственных приборов — фотоэлементов, фотоэлектронных умножителей и вакуумных ламп, электронно-оптических преобразователей, стандартов частоты и времени. Способность атомов цезия легко ионизировать под действием световых волн с испусканием электронов обеспечила этому редкому металлу особую роль в производстве фотоэлементов.

Цезиевые фотоэлементы в настоящее время наиболее распространены. Они чувствительнее селеновых и могут воспринимать волны не только видимого спектра, но и части инфракрасной и ультрафиолетовой областей. Цезиевые фотоэлементы применяют в установках по автоматизации производственных процессов, регулированию осветительных систем, сигнализации и пр. Звуковое кино и телевидение широко применяют цезиевые фотоэлементы. Их применяют также в различных фотоколориметрах, фотометрах для спектрального и рентгеновского анализа и в других приборах.

Выбор цезия в качестве светочувствительного поверхностного слоя фотокатодов объясняется самой низкой из всех металлов работой выхода электронов —  $1,81\text{ эВ}$ <sup>2</sup>. Благодаря этому получение электрического тока в цезиевых фотоэлементах требует минимальных затрат лучистой энергии.

Большие перспективы намечаются по применению цезия в области магнитно-гидродинамических генераторов (МГД-генераторов), в которых используется низкотемпературная цезиевая плазма. Намечается использование цезия в ионных двигателях будущих космических кораблей.

Ближние области применения имеет и другой легкий редкий металл — рубидий. Например, его применяют для фотокатодов, заменяя цезий; но рубидиевые фотоэлементы уступают цезиевым по чувствительности и диапазону действия.

Общие размеры потребления цезия, несмотря на широкое применение его в производстве фотоэлементов и радиоламп, оставались до последнего времени очень малыми.

Ввиду миниатюрности таких приборов мировое потребление цезия и его соединений не превышало десятков тонн в год.

За последние годы положение с производством цезия начинает резко изменяться: опыт по применению цезия в ионных двигателях космических кораблей и по применению цезия в магнитно-гидродинамических генераторах потребовал значительных количеств этого металла;

---

<sup>2</sup> Для Rb работа выхода электронов равна  $2,16$ , K —  $2,24$  и Na —  $2,3$  эВ.

например, в 1967 г. только в США намечено добыть 45 т цезия из канадского поллуцита.

В случае благоприятных результатов исследовательских работ по освоению космоса и МГД-генераторов следует ожидать резкого повышения производства этих редких щелочных металлов.

**Бериллий.** Применение бериллия непрерывно возрастает, причем важнейшими потребителями бериллия являются новые отрасли техники — атомная и ракетная, а также и производство разнообразных сплавов.

В атомной технике бериллий применяется в качестве материала для замедлителей нейтронов. Кроме того, бериллий отражает нейтроны и применяется в ядерных реакторах для экранирования зоны расположения ядерного горючего. Использование бериллия как легкого металла получило наибольшее применение в ядерных реакторах транспортных устройств (морских судов, подводных лодок и др.). Применение бериллия в качестве материала оболочки тепловыделяющих элементов из ядерного горючего (ТВЭЛов) позволяет повышать температуру на оболочке до 500–600 °С. Бериллий применяют для изготовления радиобериллиевых и полониевобериллиевых источников нейтронов.

Кроме металлического бериллия, в атомной технике применяют окись и карбид бериллия.

В ракетной технике и реактивной авиации бериллий применяют для изготовления обшивки носовых частей ракет, управляемых снарядов и сверхзвуковых реактивных самолетов.

Бериллий является одним из металлов, наиболее перспективных для применения в качестве материала для ракет, однако сдерживает такое применение недостаточно высокое качество металла и сплавов на его основе. Во всех развитых капиталистических странах проводятся широкие исследовательские работы как по повышению чистоты металла, так и по разнообразным сплавам.

Во Франции бериллий высокой чистоты получает фирма Pechiney.

В США разработаны легкие бериллий-алюминиевые сплавы, в 1965 г. появилось уже 11 марок сплавов Ве–Аl.

Эти сплавы обладают высокими механическими и технологическими свойствами, легче обрабатываются, чем металлический бериллий, и оказались особенно пригодными для ракетной техники. Изготовление из таких сплавов верхних ступеней ракет дает экономию в весе до 35%.

Значительным достижением исследователей является разработка бериллидов–интерметаллических соединений бериллия с ниобием, танталом, цирконием и другими тугоплавкими металлами. В них сочетаются высокая жаропрочность и стойкость против окисления с легкостью, что делает часть бериллидов отличным конструкционным материалом для ракет, управляемых снарядов и пр.

Перспективно применение бериллия в составе твердого реактивного топлива. Например, теплотворная способность боргидрида бериллия  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  равна 16 100 ккал/кг.

Важнейшей областью промышленного применения бериллия до настоящего времени является производство дисперсионно-твердеющих сплавов, особенно на медной основе (бериллиевые бронзы, содержащие от 0,3 до 3,0% Ве). Высокие механические свойства бериллиевых бронз обусловили их широкое применение для изготовления ответственных деталей машин (пружин, клапанов, деталей различных приборов, часовых механизмов и пр.).

Бериллиевую бронзу используют для изготовления безыскрового инструмента, применяемого в шахтах, при работе с легковоспламеняющимися материалами.

Широкое применение находит бериллий для легирования алюминиевых, магниевых, никелевых, хромовых сплавов.

Большие перспективные расширения областей использования сплавов бериллия открываются в связи с обнаруженной высокотемпературной  $\beta$ -модификацией бериллия, имеющей структуру объемноцентрированного куба, и вследствие этого обладающей более высокой пластичностью, чем гексагональная  $\alpha$ -модификация.

Окись бериллия, имеющую температуру плавления  $2550^\circ\text{C}$ , химическую стойкость и хорошую теплопроводность, применяют в производстве высококачественных огнеупоров.

**Редкоземельные элементы (р. з. э.).** Применение редкоземельных элементов непрерывно расширяется — черная и цветная металлургия, стекольная, керамическая и химическая промышленность, медицина и сельское хозяйство являются потребителями редкоземельных металлов и их соединений.

Присадки р. з. э. применяют в производстве чугуна, стали и сплавов цветных металлов. В качестве присадки обычно используют сплав смеси лантанидов (мишметалл) или ферроцерий, которые повышают качество и модифицируют структуру чугуна.

Добавки р. з. э. повышают качество нержавеющей быстрорежущих и жаропрочных сталей, а также кремнистых сталей для электротехники. Улучшаются механические свойства (особенно ударная вязкость), коррозионная стойкость и жаропрочность. Присадки церия или мишметалла раскисляют сталь и очищают ее от серы.

Пирофорный сплав металлов цериевой группы с железом применяют для изготовления кремней для зажигалок и для трассирующих составов в артиллерии.

Добавки редкоземельных металлов повышают жаропрочность алюминиевых и магниевых сплавов. В авиации получили распространение магниевые сплавы с добавкой циркония и различных редкоземельных металлов.

Стекольная промышленность широко применяет соединение редкоземельных металлов. Добавки окисей лантанидов в состав стекла передают ему способность поглощать ультрафиолетовые и инфракрасные лучи. Стекло, содержащее церий, устойчиво под действием радиоактивных излучений и применяется в атомной технике. Окиси некоторых лантанидов используют в производстве оптического стекла. Окись лантана входит в состав бескремниевое стекла для фотоаппаратов и перископов.

Окиси р. з. э. используют для окраски и для обесцвечивания стекла. Окись неодима окрашивает стекло в ярко-красный цвет, окись празеодима — в зеленый.

Окись церия в небольших количествах обесцвечивает стекло, заменяя, например, ядовитую  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Большие добавки  $\text{CeO}_2$  окрашивают стекло в желтый или коричневый цвет.

Большие количества полирита (главным образом двуокиси церия) применяют в стекольной промышленности для полировки оптического и других сортов стекла. Применение полирита вместо крокуса не только повышает качество, но и значительно увеличивает скорость полировки.

Атомная техника использует лантаниды, имеющие большое сечение захвата тепловых нейтронов — гадолиний, самарий, европий.

В электроосветительной технике используют фториды редкоземельных элементов для изготовления фитилей угольных электродов для прожекторов и кинопроекторных осветителей. Добавка фторидов увеличивает интенсивность свечения.

В электровакуумной технике р. з. э. применяют в качестве геттеров. Например, газопоглотитель «ЦЕТО» представляет сплав мишметалла (14,5%) с алюминием (5,5%) и торием (80%).

Тулий после облучения нейтронами в ядерном реакторе становится  $\gamma$ -излучателем. Он является источником мягких рентгеновских лучей при изготовлении портативных генераторов. Период полураспада  $Ti^{170}$  составляет 129 дней, и такие аппараты могут работать после зарядки около года. Эти аппараты широко применяют в медицине (особенно военной) и в дефектоскопии, заменяя громоздкую рентгеновскую аппаратуру.

Изотоп прометия  $Pm^{147}$  с периодом полураспада 2,7 года используют в так называемых атомных микробатареях, в которых  $\beta$ -излучение превращается в электроэнергию. Такие микробатареи работают в малогабаритных приемниках и пр.

В радиотехнике за последние годы широко применяют соединения иттрия и европия. Экраны кинескопов цветного телевидения изготавливают из ванадата иттрия, активированного окисью европия.

Особый интерес представляет применение редкоземельных элементов в квантовой электронике, которая за короткий срок стала исключительно важной новой отраслью науки и техники с громадными перспективами.

Оптические квантовые генераторы, называемые обычно лазерами<sup>3</sup>, впервые появившиеся в конце 1950 г., в настоящее время развиваются с невиданной быстротой и интенсивностью.

В качестве основы материалов лазеров или в качестве активных добавок к ним используются индивидуальные р. з. э. или соединения иттрия, известно около 60 твердотельных лазерных составов с р. з. э. В их число входят, например, кристаллы вольфрамата кальция, иттрийалюминиевые, иттрийгадолиниевые и гадолинийталлиевые гранаты, легированные неодимом.

Большое внимание уделяется использованию в твердотельных лазерах окислов лантана, цезия, иттрия, гадолиния.

В лазерах других типов, например, пластмассовых, применяют соединения европия, самария и тербия.

В жидкостных лазерах находят применение внутрикомплексные (хелатные) соединения редкоземельных элементов.

Проведенные в настоящее время работы по лазерам уже оказали влияние на потребление части редкоземельных элементов иттриевой подгруппы.

В химической промышленности р. з. э. применяют в качестве катализаторов для окраски и дубления кожи и в производстве химических реактивов.

В сельском хозяйстве соединения р. з. э. употребляют в качестве инсектофунгицидов и микроудобрений, ускоряющих рост растений.

**Галлий.** Из рассеянных редких металлов до настоящего времени меньше всего используют в промышленности галлий. Одно из первых применений галлия — легкоплавкие сплавы — до сих пор сохраняет свое значение. В полупроводниковой технике применяют очень чистый галлий для легирования

---

<sup>3</sup> LASER — от начальных букв полного названия Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

германия (р-типа). Кроме того, галлий применяют для получения полупроводниковых соединений — арсенида, фосфида и антимонида.

Применению галлия в атомной технике в качестве теплоносителя препятствует сильное коррозионное действие при рабочих температурах на большинство конструкционных материалов. Наиболее стойкие материалы — ниобий, тантал и вольфрам.

Сплав Al–Ga предложен вместо ртути в качестве катода ламп ультрафиолетового излучения, применяемых в физиотерапии.

**Индий.** Более широкое применение имеет другой рассеянный металл — индий. Устойчивой областью его применения являются легкоплавкие сплавы. Сплавы In–Sn–Cd–Bi, In–Pb–Sn, In–Pb используют в качестве припоев для соединения металлов, стекла, кварца и керамики.

В вакуумной технике используют сплав In–Sn, а легкоплавкий сплав In–Bi–Pb–Sn–Cd — в пожарной технике.

В ядерной технике начали использовать регулирующие стержни из сплавов, содержащих 19% In, 71% Ag и 10% Cd (взамен гафниевых). Для поглощения нейтронов испытывают сплав In–Cd–Bi.

Полупроводниковая электроника — крупный потребитель индия. Индий высокой чистоты применяют для изготовления германиевых выпрямителей. Некоторые соединения индия (сульфид, селенид, антимонид и др.) являются полупроводниками, и их применяют для изготовления термоэлементов и других приборов.

Индий широко применяют в качестве различных покрытий, например в подшипниках самолетов и вместо серебряных покрытий в рефлекторах.

**Таллий.** Таллий находит применение в различных областях техники. Наибольший интерес представляет применение таллия и его соединений в новой технике.

В производстве селеновых выпрямителей применяют таллий, а для изготовления фотоэлементов, чувствительных к инфракрасным лучам — сульфид и окисульфид.

Монокристаллы твердого раствора бромида и йодида применяют для изготовления оптических приборов, работающих в инфракрасной области спектра, в военной технике, а также в спектроскопах и объективах микроскопов, работающих в инфракрасной области.

Таллий используют при изготовлении подшипниковых сплавов. Добавка таллия придает таким сплавам высокие антифрикционные свойства. Легирование таллием свинцовых сплавов повышает их коррозионную стойкость. Такие сплавы употребляют в качестве нерастворимых анодов при электролизе некоторых металлов. Сульфат таллия применяли в сельском хозяйстве для борьбы с грызунами.

**Титан.** Титан и его соединения находят разнообразное и обширное применение.

Порошок металлического титана применяют в электровакуумной технике в качестве геттера. Чистый титан в виде проволоки, ленты и других изделий применяют в этой же области техники для изготовления анодов, сеток, антикатодов рентгеновских трубок и других деталей.

В связи с увеличением скорости самолетов потребовались материалы, обладающие высокой удельной прочностью при достаточной жаростойкости, превосходящей алюминиевые и магниевые сплавы. Сплавы на основе титана обладают высокой удельной прочностью. Сплавы титана, легированные

добавками Al, Cr, V, Co, Sn, после термической обработки имеют предел прочности 120–150 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует удельной прочности 27–33. Легированные стали с тем же пределом прочности имеют удельную прочность только 15,5–19.

При температуре 150–400 °С титановые сплавы сохраняют свою прочность, тогда как алюминиевые сплавы при этих температурах теряют ее. В этой области температур часть титановых сплавов превосходит даже нержавеющую сталь. Сплавы на основе титана применяют в самолетостроении для изготовления частей фюзеляжа, поршней, шатунов, клапанов и ряда деталей реактивных двигателей.

Титановые сплавы широко используют в морском судостроении. Исключительная стойкость титана и его сплавов при воздействии морской воды делает их незаменимыми материалами при изготовлении некоторых навигационных приборов, деталей насосов и трубопроводов, а также для обшивки судов.

Наряду с высокой прочностью титан и его сплавы обладают повышенной коррозионной стойкостью против ряда химических реагентов. В связи с этим расширяется их применение в химическом машиностроении.

Ферротитан находит большое применение для раскисления и деазотизации стали. Титан связывает не только кислород и азот, но и серу. Этим устраняется образование в стали межкристаллитных прослоек легкоплавкой эвтектики Fe–FeS, вызывающей красноломкость стали. Присадку титана вводят в состав марганцовистых, хромистых и хромоникелевых сталей. Добавка титана в хромоникелевую сталь предохраняет сталь от межкристаллитной коррозии, вызываемой выделением по границе зерен карбида хрома при сварке или отпуске стали. Титан также применяют в сплавах цветных металлов. Добавки титана к меди, медным и алюминиевым сплавам улучшают их механические свойства и сопротивление коррозии.

Карбид титана TiC, обладающий твердостью и тугоплавкостью, входит в состав титано-вольфрамовых твердых сплавов, которые содержат от 10 до 40% TiC, от 85 до 50% WC, остальное — кобальт.

Двуокись титана широко используют в качестве белого пигмента — титановых белил. Пигментная двуокись титана обладает преимуществами перед другими пигментами — свинцовыми и цинковыми белилами, литопоном и др. У нее прекрасная кроющая способность, и она не темнеет в атмосфере сероводорода. Мировое производство титановых белил достигло 1 млн тонн в год.

В изготовлении твердых диэлектриков, в производстве конденсаторов, радиоаппаратуры и высокочастотных печей применяют различные кристаллические формы двуокиси титана — анатаз и рутил. Техническую двуокись или природный рутил вводят в состав обмазки электродов для электросварки.

**Цирконий.** Цирконий, его сплавы и различные соединения применяют во многих областях техники. В качестве конструкционного материала цирконий используют в атомной энергетике. Высокая антикоррозионная стойкость и малое сечение захвата тепловых нейтронов — 0,18 барн — позволяют применять его для защитных оболочек урановых тепловыделяющих элементов в энергетических атомных реакторах с повышенной рабочей температурой, где становятся непригодными оболочки из алюминия.

Жаропрочность циркония и стойкость его против действия воды и перегретого пара повышают добавками олова и другими легирующими металлами (Fe, Cr, Ni), такой сплав на основе циркония получил названия циркалой-2.



Цирконий используют также для легирования урана, чтобы придать урановым стержням механическую прочность и повысить коррозионную стойкость.

В черной металлургии цирконием уже давно легируют стали для их раскисления и деазотирования, а также для связывания серы. Кроме того, цирконий как ценный легирующий элемент входит в состав специальных сталей (броневых, оружейных, нержавеющей и жаропрочных). Он входит в состав некоторых сплавов на основе цветных металлов. Сплавы меди с цирконием, содержащие от 0,1 до 5% Zr, способны к упрочнению, которое достигается термической обработкой. Небольшие добавки циркония к меди, повышая ее прочность, лишь в незначительной степени снижают ее электропроводность. Из сплава меди с цирконием изготавливают электроды для точечной сварки и электропроводы особой прочности. В авиации получили большое распространение сплавы магния с цирконием. Небольшие добавки циркония повышают прочность магниевых отливок, обеспечивая их мелкозернистую структуру. Высокой прочностью обладают магниевые сплавы, легированные цирконием и цинком. Сплав магния с 4–5% Zn и 0,6–0,7% Zr применяют в качестве конструкционного материала для реактивных двигателей.

Цирконий входит в состав некоторых антикоррозионных сплавов. Сплав из 54% Nb, 40% Ga и 6% Zr предложен как заменитель платины. Медно-кадмиевые сплавы с 0,35% Zr обладают высокой прочностью и электропроводностью.

В производстве электровакуумных приборов цирконий применяют как хороший геттер, позволяющий добиваться высокого вакуума в электронных приборах.

Порошкообразный цирконий используют в военной технике для приготовления бездымного пороха. Цирконий и его сплавы начинают применять в химическом машиностроении как кислотостойкий материал.

Соединения циркония широко применяют в производстве огнеупоров, керамики и стекла. Эти области промышленности потребляют более половины всего добываемого циркония.

Кроме природных соединений — циркона и бадделита — используют и химические соединения (двуокись циркония, цирконаты, диборид циркония). В качестве огнеупоров в стекольной и металлургической промышленности используют циркон и двуокись циркония, обладающую в зависимости от содержания примесей температурой плавления от 2700 до 2900 °С. Добавки к двуокиси циркония вводят для устранения термической неустойчивости изделий из чистой двуокиси циркония. Фарфор с добавками двуокиси циркония обладает высокой диэлектрической постоянной и малым коэффициентом расширения. Он применяется для изготовления изоляторов на линиях электропередач высокого напряжения, запальных свечах двигателей внутреннего сгорания и в высокочастотных установках.

Двуокись циркония и циркон нашли широкое применение в производстве эмали. Они увеличивают кислотостойкость эмали и придают ей белый цвет. Так называемый белый циркон, т. е. циркон, очищенный от примеси железа, вполне заменяет в эмалях дефицитную окись олова. Циркон и двуокись циркония применяют при производстве специальных сортов стекла, стойких против действия растворов щелочей. Высококачественный цирконовый концентрат используют в литейном производстве для получения хорошей поверхности отливок. Сульфат циркония употребляют в кожевенной промышленности в качестве хорошего дубителя.

**Гафний.** Промышленное применение гафния пока еще крайне незначительно. Представляет интерес использование большого сечения захвата тепловых нейтронов (115 барн) в атомной энергетике, где из гафния делают защитные устройства и регулирующие стержни атомных реакторов.

Вторая перспективная область применения — производство высокотемпературных материалов. Возможно использование карбида гафния с температурой плавления 4000 °С или твердого раствора карбида гафния с карбидом титана.

**Ванадий.** Ванадий, главным образом в форме феррованадия, находит широкое применение в черной металлургии. Наибольшее применение ванадий имеет в конструкционных сталях, легированных хромом, никелем и марганцем, а также в инструментальных и быстрорежущих сталях.

В конструкционные стали вводят от 0,1 до 0,15% V, в инструментальные — 0,15–0,65 и в быстрорежущие — от 0,5 до 2,5. Стали, содержащие 0,25–0,5% V, идут для изготовления валов двигателей внутреннего сгорания, рессор и осей автомобилей и железнодорожного транспорта, автомобильных и авиационных моторов. Ванадиевые стали применяют в производстве средств вооружения, в радиотехнике, в электропромышленности, при изготовлении различных приборов и инструментов автоматического управления.

Ванадий часто используют для легирования чугуна, в котором он задерживает графитизацию и этим стабилизирует цементит и измельчает структуру. Кроме того, прочные карбиды ванадия способствуют резкому увеличению стабильности структуры чугуна при нагревах, что особенно важно для отливок, работающих при повышенных температурах. Введение ванадия в чугун в количестве 0,1–0,2% повышает временное сопротивление разрыву. Чаще всего ванадий используют с другими легирующими элементами — хромом, никелем и медью. Чугуны, легированные ванадием, применяют для отливки прокатных валков, матриц холодной штамповки, поршневых колец, блоков двигателей внутреннего сгорания.

Ванадий входит в состав постоянных магнитов, например, применяются сплавы следующего химического состава (в %): 52 Co, 9,5 V, 38,5 Fe или 52 Co, 13V и 35 Fe.

Ванадий входит в состав многих сплавов на титановой основе. Листы пластичного ванадия применяют при плакировке стали титаном. Ванадий высокой чистоты начинают использовать в атомной и радиотехнической промышленности.

Химическая промышленность является крупным потребителем пятиоксида ванадия — одного из лучших катализаторов для производства серной кислоты.

**Ниобий и тантал.** Ниобий в виде сплава с железом (феррониобий) находит большое применение в черной металлургии, особенно в производстве конструкционных сталей.

В связи с открытием в 1933 г. действия добавок ниобия на свойства нержавеющей хромоникелевых сталей происходит быстрое увеличение производства феррониобия во всех странах с развитой промышленностью. Небольшие добавки ниобия устраняют межкристаллитную коррозию нержавеющей стали и предохраняют сварные швы от разрушения. Ниобий, кроме того, вводят в состав некоторых жаропрочных, инструментальных и магнитных сталей, различных жаропрочных сплавов для газовых турбин реактивных двигателей. Ниобий и сплавы на его основе можно использовать при рабочих температурах до 1000–1200 °С.

В атомной промышленности применяют ниобий для защитных оболочек урановых тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. Применение ниобия, имеющего сравнительно малое сечение захвата

тепловых нейтронов (1,5 барн) и высокую коррозионную стойкость, позволяет использовать жидкие металлические теплоносители — натрий или сплав натрия с калием, с которыми ниобий не взаимодействует до 600 °С. Присадка ниобия к урану стабилизирует защитную окисную пленку, что повышает его устойчивость против коррозии парами воды. В химическом машиностроении ниобий и его сплавы с танталом идут для изготовления кислотостойкой аппаратуры. Ниобий используют в радиотехнической промышленности.

Однако наиболее широкое применение в радиоэлектронике и электротехнике получил металлический тантал. Высокая температура плавления, высокая эмиссионная способность и большое газопоглощение определили применение тантала в форме «горячей арматуры» — анодов, сеток, катодов косвенного накала и других деталей электронных ламп, особо мощных генераторных ламп. Для этих целей нередко применяют также сплавы тантала с ниобием.

За последнее время большое значение приобрел тантал для изготовления электролитических конденсаторов и выпрямителей тока. В этих приборах используют свойство тантала образовывать устойчивую окисную пленку при анодном окислении. Окисная пленка устойчива в кислых электролитах и пропускает ток только в направлении от электролита к металлу. В направлении, не проводящем ток, сопротивление пленки очень высокое ( $7,5 \cdot 10^{12}$  ом · см). Танталовые конденсаторы с твердым электролитом при очень малых размерах отличаются высокой емкостью. Миниатюрные танталовые конденсаторы используют в передаточных радиостанциях, радарных установках и других приборах.

Тантал в виде проволоки и листов применяют в костной и пластической хирургии. Он совершенно не раздражает живую ткань и не вредит жизнедеятельности организма, поэтому его применяют для скрепления костей, «заплат» при повреждении черепа, наложения швов и при других операциях.

Карбиды ниобия и тантала входят в состав некоторых металлокерамических твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

**Вольфрам.** Вольфрам широко применяют в современной технике в виде чистого металла и сплавов, из которых наиболее важными являются легированные стали, износостойчивые и жаропрочные сплавы и твердые сплавы на основе карбида вольфрама.

В производстве специальных сталей вольфрам вводят в состав быстрорежущих сталей, что повышает температуру упрочняющего отпуска до 700–800 °С, и такая сталь сохраняет высокую твердость и износостойчивость до 600–650 °С. В состав быстрорежущих сталей вводят 8–20% W, 2–7% Cr, 0–2,5% V, 1–5% Co, 0,5–1% C. Кроме быстрорежущих сталей, применяют другие вольфрамовые и хромовольфрамовые стали.

Вольфрам входит в состав магнитных сталей, причем наиболее высокими магнитными свойствами обладают вольфрамо-кобальтовые стали, содержащие 5–9% W и 30–40% Co.

Карбид вольфрама обладает очень высокой твердостью, износостойкостью и тугоплавкостью. В состав инструментальных твердых сплавов входит 85–95% WC и 5–15% Co. Некоторые сорта твердых сплавов содержат, кроме карбида вольфрама, карбиды титана, ниобия и тантала. Все эти сплавы изготавливают методами порошковой металлургии.

Кроме спеченных твердых сплавов, применяют также литые карбиды вольфрама.

Вольфрам как самый тугоплавкий металл часто употребляют в производстве жаропрочных сплавов. Сплавы вольфрама с кобальтом и хромом (стеллиты) состоят из 3–15% W, 25–35% Cr, 45–65% Co, 0,5–2,75% C. Сплавы этого типа применяют главным образом для покрытия поверхностей сильно изнашивающихся деталей машин, например, клапанов авиадвигателей, лопастей турбин, экскаваторного оборудования.

Металлокерамические сплавы вольфрама с медью и серебром имеют высокую электро- и теплопроводность и большую износоустойчивость. Они являются прекрасными материалами для контактов, и их применяют в рабочих частях рубильников, выключателей, электродов для точечной сварки. Вольфрам в виде проволоки, ленты и различных кованных деталей используют в производстве электроламп, радиоэлектронике и рентгенотехнике. Вольфрам — лучший материал для нитей и спиралей ламп накаливания. Рабочая температура 2200–2500 °С обеспечивает большую светоотдачу, а малая скорость испарения — длительный срок службы нитей. Вольфрамовую проволоку и прутки применяют в качестве электронагревателей в высокотемпературных печах (до 3000 °С).

В авиационной и ракетной технике начинают употреблять сплавы вольфрама с другими тугоплавкими металлами (ниобием, танталом, молибденом и рением). Часть соединений вольфрама применяют в химической промышленности, например, дисульфид вольфрама ( $WS_2$ ), в качестве катализатора при получении синтетического бензина.

**Молибден.** Основной областью применения молибдена является черная металлургия. В легированные стали молибден вводят вместе с другими легирующими добавками — хромом, никелем, ванадием. В конструкционных сталях содержание молибдена не превышает 0,5%, а в быстрорежущих доходит до 8,5%. Молибден повышает механические свойства стали — предел упругости, сопротивление износу и удару. Для введения молибдена в сталь пользуются обычно ферромолибденом. Небольшие добавки вводят, применяя более дешевый молибдат кальция. Молибден применяют также для легирования чугуна. Он входит в состав кислотостойких и жаростойких сплавов. В наиболее кислотостойких сплавах содержание молибдена достигает 15–20%, остальное — никель, кобальт, хром и железо.

Молибден нашел широкое применение в электроламповой и радиотехнической промышленности. Молибденовую проволоку и ленту используют в качестве нагревателей в высокотемпературных электропечах. Молибден и его сплавы применяют в авиационной и ракетной технике. Для предохранения деталей из молибдена от окисления при высоких температурах используют покрытие из силицида молибдена, сплавов никеля с хромом и другие материалы. Молибден применяют в энергетических ядерных реакторах в качестве конструкционного материала, прочного при высоких температурах и обладающего сравнительно малым сечением захвата тепловых нейтронов.

В стеклоплавильных печах в качестве нагревателей (электродов) стали использовать молибденовые стержни. Из химических соединений молибдена применяют природный молибденит, а также искусственный  $MoS_2$  в качестве смазочного материала, превосходящего графит.

Окислы молибдена служат катализаторами в химической и нефтяной промышленности. Установлено стимулирующее рост растений влияние микрочастиц молибдена, что расширило применение соединений молибдена (главным образом молибдата аммония) в сельском хозяйстве.

**Рений.** Дефицитность и высокие цены на рений и его сплавы до настоящего времени ограничивают их применение. Однако рений нашел уже практическое применение в сплавах с вольфрамом и молибденом в электроламповой промышленности.

Рений и сплавы его с вольфрамом применяют для изготовления нитей накала, в качестве керна катодов и материала для сеток радиоламп. Преимущества рения и его сплавов особенно выявляются, когда необходима долговечность работы ламп и электронных приборов в условиях динамической нагрузки, например, электронных ламп для радарных установок в авиации, ламп железнодорожного транспорта и др.

Кроме того, рений применяют в сплавах для термодпар, электроконтактах и жаропрочных тугоплавких сплавах.

**Полупроводниковые материалы.** Исключительно важное значение в развитии радиоэлектроники и ряде других областей техники получили за последнее время полупроводниковые материалы.

**Германий.** Германий, являющийся одним из важнейших элементарных полупроводниковых материалов, используют для изготовления кристаллических выпрямителей (диодов) и усилителей (триодов), которые обладают рядом преимуществ перед электронными лампами. Полупроводниковые германиевые приборы требуют значительно меньшей мощности, срок службы их более длителен, механическая прочность выше, и они миниатюрнее электронных ламп. Эти преимущества обеспечили германиевым приборам применение в счетно-решающих машинах, радиоприемниках, телемеханике, радарных и других установках. На основе германия созданы выпрямители не только для радиотехники, но и мощные выпрямители для переменного тока обычной частоты, рассчитанные на силу тока 10 000 *a* и выше. Германиевые выпрямители работают на плотностях тока, во много раз превышающих допустимые плотности тока для селеновых и других выпрямителей. Они имеют высокий коэффициент полезного действия (более 95%) и очень компактны.

Германий используют в тиристорах, т. е. приборах, измеряющих температуру по изменению электросопротивлений, и для изготовления фото- и термоэлементов. В радиотехнике применяют германиевые пленочные сопротивления.

Из соединений германия имеет практическое значение двуокись германия, употребляемая для изготовления ламп дневного света. Другие области применения германия, например германиевые сплавы с золотом, имеют пока второстепенное значение.

**Кремний.** Полупроводниковый кремний является также важнейшим материалом радиоэлектронной промышленности и электротехники. В ряде полупроводниковых приборов кремний с успехом заменяет германий. Особенно большое значение приобретают кремниевые диоды для преобразования солнечной энергии в электрическую. Такие батареи нашли уже широкое применение на спутниках Земли, космических кораблях и других аппаратах. Большое количество кремния идет на производство выпрямителей переменного тока на подстанциях, металлургических и химических заводах, проводящих электролитические процессы, на железнодорожном транспорте, в радиотехнических приборах, основанных на тонких пленках кремния.

**Селен и теллур.** Селен и теллур имеют вполне установившиеся области применения.

Селен и его соединения применяют в электротехнике, производстве стекла и резиновой промышленности. Селен обладает свойством резко изменять

электропроводность под действием света. Это свойство используют при изготовлении фотоэлементов, фотометров и в различных сигнальных устройствах. Селеновые выпрямители постепенно вытеснили купроксные, так как они обладают большой стабильностью и могут работать при более высокой температуре.

В производстве стекла используют селенаты или селениты натрия для придания стеклу оранжевого или красного цвета. Кроме того, добавляют селен в состав стекла для обесцвечивания.

В резиновой промышленности селен применяют в процессах вулканизации каучука при изготовлении шин и изоляционных материалов.

В последнее время селен начали употреблять как легирующий элемент в сталях и некоторых сплавах. Добавки селена в аустенитные хромистые стали, не изменяя механических свойств, улучшают антикоррозионные свойства и облегчают механическую обработку. Соединения селена применяют в качестве катализаторов при крекинге нефти и при гидрировании угля, а также при приготовлении некоторых инсектицидов.

Теллур используют в качестве легирующей добавки к свинцу для повышения механической прочности и коррозионной устойчивости, в радиоприборах и в сплавах высокого сопротивления, в стекольной и керамической промышленности для окраски стекла и глазурей в синий цвет. Наряду с селеном теллур используют в резиновой промышленности.

Диэтилтеллурид применяют в качестве антидетонатора.

**Полупроводниковые соединения.** Кроме полупроводниковых элементов (Ge, Si, Se и Te), в промышленности начинает расширяться применение разнообразных полупроводниковых соединений.

В настоящее время приобрели уже практическое значение антимонид индия, арсенид галлия, фосфида индия и галлия, карбид кремния, антимонид алюминия, халькогениды ртути и цинка и другие более сложные полупроводниковые соединения.

Отличие некоторых основных свойств этих соединений от свойств элементарных полупроводников определило использование их в новых областях техники — в совершенно новых приборах квантовой радиоэлектроники (туннельных диодах и источниках света). Качество первых в большой мере зависит от возможности получения полупроводниковых материалов со значительной степенью вырождения электронного газа, что реализуется при сильном легировании материала. С этой точки зрения, наряду с германием весьма перспективны арсенид и антимонид галлия. Перспективно применение арсенида галлия в полупроводниковых лазерах.

## ОРГАНИЗАЦИЯ И РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В СССР

### 1. Организация промышленности

Промышленность редких металлов в СССР была полностью создана после Великой Октябрьской социалистической революции. В дореволюционной России редкие металлы совершенно не производили, и весь спрос на них удовлетворяли импортом из более развитых капиталистических стран, главным образом из Германии, Англии и Франции.

В 1915 г. академик В. И. Вернадский с горечью писал: «Мы сейчас находимся в таком положении, что по отношению к целому ряду естественных продуктов мы не знаем — есть ли они у нас или нет, а если есть, то в каком количестве, так как мы привыкли получать их извне и отвыкли искать их у себя. Такое положение сейчас еще имеет место по отношению к ряду чрезвычайно необходимых металлов: к висмуту, сурьме, вольфраму, молибдену, церию, ванадию и пр.»<sup>4</sup>.

Полная зависимость промышленности царской России от импорта редких металлов была особенно тяжелой во время Первой мировой войны. Для производства орудий, снарядов и различных военных материалов были необходимы редкие и малые металлы (вольфрам, молибден, ванадий, сурьма и др.), и их приходилось закупать за границей. Попытки царского правительства наладить с помощью иностранного капитала эксплуатацию случайно обнаруженных месторождений редких металлов (радия, вольфрама) успеха не имели.

Проблема создания собственной промышленности редких металлов была очень сложной и требовала для своего разрешения широко развернутых поисков и разведок сырьевых источников, разработки технологических методов производства редких металлов и строительства значительного числа промышленных предприятий по добыче, обогащению руд и переработке концентратов редких металлов. Организация отечественной промышленности редких металлов в Советском Союзе осложнялась не только новизной этого дела, но и почти полным отсутствием специалистов.

Большие работы, проведенные советскими геологами в период первых пятилеток, выявили на территории СССР значительные сырьевые ресурсы многих редких металлов. Некоторые из открытых месторождений являются уникальными. В последующие пятилетки были выявлены и разведаны крупные месторождения титана, циркония, ниобия, вольфрама, молибдена и других редких металлов.

В организации поисков и разведок месторождений редких металлов на территории СССР существенное значение имели работы академиков В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, Д. И. Щербакова, А. П. Виноградова и чл.-корр. АН СССР К. А. Власова.

В Гиредмете, Гинцветмете, ВИМСе и других институтах были проведены работы по выявлению примесей рассеянных редких металлов в отходах и промпродуктах заводов цветной и черной металлургии, химической промышленности, углях, нефти и других продуктах.

Специфические особенности отечественных руд редких металлов затрудняли вначале разработку рациональных методов их извлечения. Несмотря на это, без всякой помощи из-за границы в СССР было организовано

производство всех редких металлов и большинства полупроводниковых материалов.

В развитии промышленности редких металлов первостепенное значение имели и имеют научно-исследовательские работы по большому числу разнообразных отраслей этой промышленности.

До 1921 г., т. е. до начала организации редкоэлементной промышленности, работы по химии и аналитике редких металлов в весьма ограниченных масштабах проводились в некоторых вузах страны. Например, в Тимирязевской сельскохозяйственной академии под руководством проф. И. Н. Заозерского изучались химические свойства и способы разделения редкоземельных элементов, в Московском, Ленинградском и Киевском университетах изучались аналитические методы определения некоторых редких элементов. Однако этих исследований было совершенно недостаточно даже для начального периода существования редкоэлементной промышленности.

В начале организации промышленности редких элементов научно-исследовательские работы, кроме вузов, sporadически проводились в ряде научно-исследовательских институтов — ВИМСе, Гинцветмете, ГИПХе, институте химически чистых реактивов, в лабораториях завода «Редкие элементы», электролампового завода и горнохимического треста.

По инициативе В. И. Глебовой ВСНХ 5 сентября 1931 г. принял решение об организации специализированного института по редким металлам — Гиредмета, который в настоящее время развился в один из крупнейших научно-исследовательских институтов Министерства цветной металлургии СССР. В. И. Глебова была первым директором Гиредмета.

В 1941 г. был создан Иркутский институт редких металлов (Иргиредмет), который провел большое число исследовательских работ по обогащению россыпных месторождений, а с 1950 г. — и по обогащению руд коренных месторождений молибденовых, литий-бериллиевых, тантало-ниобиевых, цирконовых и других руд редких металлов.

В настоящее время значительный вклад в развитие научно-исследовательских и конструкторских работ по технологии редких металлов, титана и полупроводниковых материалов вносят лаборатории и опытные цеха заводов Главтитанредмета Министерства цветной металлургии СССР и Министерства цветной металлургии Казахской ССР.

Работы по геохимии, минералогии и геологии редких металлов проводились в ряде геологических институтов АН СССР, Министерства геологии СССР и других ведомств.

В 1958 г. по инициативе чл.-корр. К. А. Власова был организован институт кристаллографии, минералогии и геохимии редких элементов (ИМГРЭ).

Началом организации в СССР промышленности редких металлов можно считать создание в Главхиме ВСНХ в 1918 г. комиссии по извлечению радия из радиевых руд. Эта комиссия была создана Л. Я. Карповым с привлечением Академии наук. В состав комиссии входили В. Г. Хлопин, И. Я. Башилов, В. И. Глебова. Под руководством В. Г. Хлопина были проведены научно-исследовательские работы, И. Я. Башилов руководил работами на опытном заводе.

В конце 1921 г. были получены первые 10 миллиграммов отечественного радия из остатков руды бывшего ферганского акционерного общества, которое





Академик В.И. Вернадский



Академик А.Е. Ферсман



Академик Д.И. Щербаков



Академик А.П. Виноградов



Член-корреспондент АН СССР  
К. А. Власов



В. И. Глебова

после неудачных попыток добыть радий забросило рудник еще до Первой мировой войны.

В 1922 году при НТО ВСНХ было создано Бюро редких элементов (БЮРЭЛ) в составе В. И. Глебовой, Т. М. Сербина, В. И. Спицина и В. Я. Рискина, которое с небольшой группой студентов-химиков работало в лабораториях I МГУ. В этих работах участвовал проф. И. А. Каблуков.

Целью бюро было также выяснение практической возможности создания собственной промышленности редких элементов.

Работы БЮРЭЛа явились основой для получения металлического вольфрама и молибдена и изготовления из них проволоки для электроламп.

В то же время на электрозаводе были начаты работы по получению тантала из импортного танталита (В. И. Спицин и Г. А. Меерсон), разработаны технологии извлечения радия, урана и ванадия на радиевом заводе (И. Я. Башилов) и в радиевом институте (работы В. Г. Хлопина).

В 1925 г. было созвано первое Всесоюзное совещание по редким элементам, решение которого имело большое значение для зарождающейся редкоэлементной промышленности.

В 1925 г. был создан трест «Редкие элементы» и в 1926 г. пущен завод под тем же названием. Однако до 1930 г. промышленность редких металлов развивалась чрезвычайно медленно.

Задачи, стоявшие перед ведущими отраслями промышленности Союза, долгое время оставляли в тени значение и роль редких элементов. В первый период реконструкции и развития черной металлургии основной химической промышленности, тяжелого и легкого машиностроения казалось возможным, во всяком случае на первых этапах, обойтись без продукции редких элементов, исчисляемой сотнями, а иногда даже десятками килограммов, или в крайнем случае



Участники I Всесоюзного совещания по редким элементам, состоявшегося 27–30 апреля 1925 г. (слева направо)

Т. М. Сербин, К. П. Григорович, И. Я. Башилов, А. Е. Ферсман, М. Н. Соболев, Е. С. Бурксер, В. И. Глебова, И. А. Каблуков,  
В. Г. Хлопин, В. С. Сарокомский, Э. В. Брицке, В. П. Кравец, А. Н. Реформацкий, В. И. Баранов, А. С. Кобзева, Э. Ф. Краузе,  
А. Н. Крестовников, Н. И. Червяков, М. Э. Зборовский, С. С. Смирнов-Верин, В. Л. Кръжановский, В. А. Циновская,  
А. В. Новоселова, М. А. Блох, А. А. Баландин, Л. И. Каштанов, Г. А. Меерсон, В. И. Спицин, С. П. Александров, Д. И. Щербаков,  
Н. М. Федоровский, И. Н. Заозерский и др.

выписать их из-за границы. В связи с этим и финансирование редкоэлементной промышленности было крайне недостаточным, и пионерам этой промышленности пришлось пережить немало тяжелых минут, доказывая ее «право на жизнь».

Положение резко изменилось в 1932 г., после XVII партконференции. Быстрое развитие производства специальных сталей потребовало уже не сотен килограммов, а сотен тонн вольфрама и молибдена — развитие горного дела и машиностроения предъявило жесткие требования на твердые сплавы. Большая практическая потребность в вольфраме и молибдене совершенно изменила темпы развития промышленности этих редких металлов.

В 1934 г. трест «Редкие элементы» был реорганизован в главное управление промышленности редких металлов (Главредмет) в системе Наркомата тяжелой промышленности. При организации министерств Главредмет вошел в систему Министерства цветной металлургии. В настоящее время производство редких металлов находится в системе Министерства цветной металлургии СССР в «Главтитанредмете», «Главвольфраме» и «Главцветметобработке».

В развитии производства редких металлов в СССР можно отметить следующие особенности:

непрерывное расширение номенклатуры выпускаемой продукции, значительное или резкое увеличение размеров производства редких металлов и их соединений;

повышение качества выпускаемой продукции;

организация производства редких металлов особо высокой чистоты (ультрачистых).

В период 1925–1941 гг. в Советском Союзе были созданы производства вольфрама и молибдена, твердых сплавов на основе карбидов тугоплавких металлов, феррованадия и других ферросплавов с редкими металлами, тантала, бериллия, лития, рубидия и цезия, солей радия, ферроцерия и фторидов церия. В послевоенные годы были организованы промышленные производства титана и его разнообразных сплавов, циркония, ниобия, селена и теллура, урана, редкоземельных элементов, галлия, индия, таллия и сплавов на их основе.

По мере развития производства постепенно сокращался импорт редких металлов. После Великой Отечественной войны импорт в СССР редких металлов был полностью прекращен.

В период с 1956 г. до настоящего времени в СССР создана и успешно развивается промышленность полупроводниковых материалов — германия, кремния и различных полупроводниковых соединений.

В производстве редких металлов ввиду сложности и разнообразия исходного сырья и очень высоких требований к качеству готовой продукции приходится использовать почти все основные технологические способы черной и цветной металлургии и, кроме того, ряд методов, не применяемых в этих отраслях промышленности. В настоящее время металлургия редких металлов, охватывающая технологические способы получения большей части элементов периодической системы, является наиболее многообразной и сложной отраслью металлургии.

## **2. Подготовка специалистов**

В подготовке специалистов по редкометаллической и полупроводниковой промышленности большое значение имели Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Московский институт цветных металлов и золота им. М.И. Калинина (ныне Московский институт стали и сплавов),

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева и за последние годы Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина.

**Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.** Этот институт был создан в октябре 1918 г. специальным решением Коллегии Народного комиссариата просвещения на базе физико-математического факультета Высших женских курсов, организованных в 1900 г. А. М. Беркенгеймом (1867–1938), впоследствии заслуженным деятелем науки и техники РСФСР.

В годы первой пятилетки в связи с реформой советской высшей школы (1930 г.) был создан самостоятельный Институт тонкой химической технологии, на который была возложена подготовка инженеров, химиков и химиков-технологов для многих ответственных отраслей химии, в том числе и для промышленности редких металлов. Институт с первых шагов по-новому организовал обучение студентов, приблизив учебный процесс к производственным условиям заводов и исследовательских учреждений.

Это создало условия для подготовки специалистов и для проведения в институте научных исследований силами преподавателей, аспирантов и студентов.

Первая кафедра химии и технологии редких элементов была организована под руководством проф. И. Я. Башилова в 1930 г.

И. Я. Башилов явился создателем первого систематического курса по химии и технологии редких элементов, который он читал, в 1932 г. он составил и издал учебное пособие, которое широко использовали все изучавшие эту новую тогда область технологии.

Кафедру электрохимии редких элементов создал проф. С. И. Склярченко. В 1932 г. проф. П. С. Киндяков организовал кафедру технологии редких элементов.

Большую роль в деле изучения редких металлов имели успехи в области аналитической химии. Кафедру аналитической химии редких элементов возглавил акад. И. П. Алимарин.

Кафедру технологии радиоактивных элементов создал проф. И. Я. Башилов. Совместно с Н. Е. Веденеевой им разработана методика преподавания радиохимии.

Научную и практическую работу в этих областях проводили на базе Гиредмета, который в те годы возглавляла В. И. Глебова.

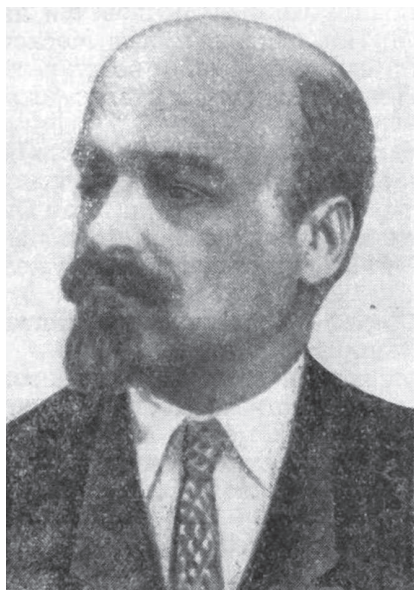
К этому времени совместными усилиями Института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова и Гиредмета, главным образом на базе экспериментальных работ последнего, перешли к созданию производств разнообразной продукции редких металлов. Понадобились кадры конструкторов и проектировщиков для развития этой новой отрасли промышленности Союза.

Специальную кафедру конструирования оборудования и проектирования предприятий редкометаллической промышленности создал и более 20 лет успешно ее возглавлял В. П. Серяков.

Для изучения минерального состава разнообразного редкометаллического сырья потребовались специалисты и в этой области. Профессор И. А. Смолянинов создал и возглавил кафедру минералогии, добычи и подготовки редкометаллического сырья.

Кафедру химии и технологии рассеянных элементов в период 1930–1948 гг. возглавлял проф. М. Н. Соболев, а с 1948 г. — проф. К. А. Большаков.

В институте была создана кафедра физико-химического анализа, основа работы кафедры заключалась в изучении химических и физических основ переработки редкометаллического сырья. С 1938 по 1952 г. эту кафедру возглавлял



Профессор И. Я. Башилов



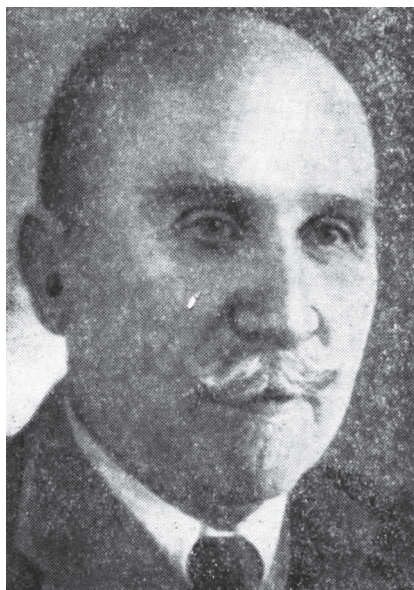
Профессор М. Н. Соболев



Профессор С. И. Скляренко



Профессор П. С. Киндяков



Академик Г.Г. Уразов.



Член-корреспондент АН СССР  
К.А. Большаков

акад. Г. Г. Уразов. С 1952 г. по настоящее время ее возглавляет чл.-корр. АН СССР К. А. Большаков.

С 1961 г. в институте организована кафедра химии и технологии полупроводниковых материалов. Кафедрой руководит доцент С. С. Коровин. В составе кафедры проф. Б. А. Сахаров, В. И. Фистуль, Р. Ф. Макарова и др.

За прошедшие 35 лет Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова подготовил для промышленности более 1500 инженеров, химиков и технологов.

**Московский институт стали и сплавов (МИСиС).** Московский институт стали и сплавов создан в 1960 г. на базе Института цветных металлов и золота им. М. И. Калинина и Московского института стали.

Из четырех факультетов этого института два факультета выпускают специалистов по редким металлам и полупроводниковым материалам.

Факультет редких металлов и радиоактивных материалов имеет четыре кафедры.

Одной из старейших кафедр этого факультета является кафедра металлургии редких металлов и порошковой металлургии, возглавляемая проф. Г. А. Меерсоном.

Эта кафедра была создана еще в 1931 г. в Московском институте тонкой химической технологии под названием «Кафедра тонкой металлургии редких металлов». В 1943 г. она была переведена в Институт цветных металлов и золота.

Кроме проф. Г. А. Меерсона лекции по металлургии редких металлов читали проф. А. Н. Зеликман, доценты Н. Н. Хавский, О. Е. Крейн, С. С. Кипарисов и др.

Кафедру металлургии радиоактивных элементов и полиметаллических руд возглавлял чл.-корр. АН СССР И. Н. Плаксин.

Кафедрой металловедения цветных и редких металлов руководит И. И. Новиков. Профессор Д. И. Лисовский возглавляет кафедру автоматизации производства цветных и редких металлов.

Факультет технологии полупроводниковых материалов и диэлектрических приборов, организованный в 1962 г., состоит из пяти специализированных кафедр:

- производства чистых металлов и полупроводниковых материалов;
- физико-химических исследований чистых металлов и полупроводниковых материалов;
- материаловедения полупроводниковых материалов и приборов;
- физики полупроводников и диэлектриков;
- технологии полупроводниковых приборов.

Первую кафедру возглавлял чл.-корр. АН СССР, проф. А. И. Беляев, вторую — заслуженный деятель науки и техники РСФСР, проф. А. Н. Крестовников, кафедру материаловедения возглавляет проф. С. С. Горелик, который в настоящее время является и деканом факультета. Кафедрой физики полупроводников руководит доцент В. А. Киреев, кафедрой технологии полупроводниковых приборов — проф. А. А. Федотов.

**Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева.** В 1949 г. по инициативе акад. Н. М. Жаворонкова в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева был организован инженерный физико-химический факультет. В составе факультета имеется кафедра технологии радиоактивных и редких металлов. Эту кафедру возглавляет проф. Б. В. Громов. Курс технологии редких металлов с основания факультета читает академик Н. П. Сажин. Большие заслуги в организации кафедры и научно-исследовательских работ принадлежат профессорам О. Е. Звягинцеву и А. П. Зефинову. На кафедре читают лекции проф. В. Б. Шевченко, доценты А. В. Гордиевский, Г. А. Ягодин и др.

На кафедре ведутся научно-исследовательские работы по химии и технологии производства циркония и гафния, химии экстракционных процессов. Изучаются комплексные соединения редких металлов, в частности, редкоземельных элементов и тугоплавких редких металлов.



Профессор Б. А. Сахаров



Профессор Г. А. Меерсон





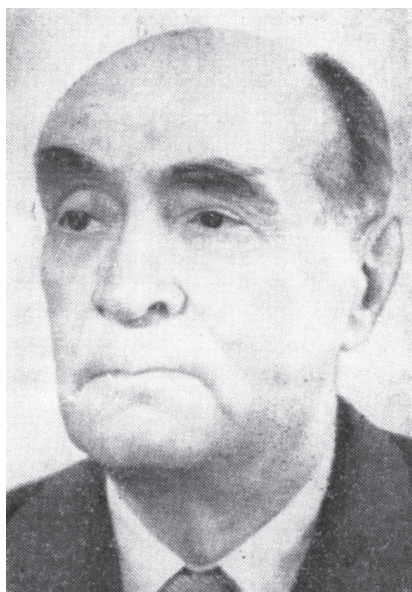
Профессор Н. Н. Мурач



Член-корреспондент АН СССР  
А. И. Беляев



Член-корреспондент АН СССР  
И. Н. Плаксин



Член-корреспондент АН СССР  
Д. М. Чижиков



Профессор А. П. Зефирюв



Академик Н. П. Сажин



Академик В. И. Спицын



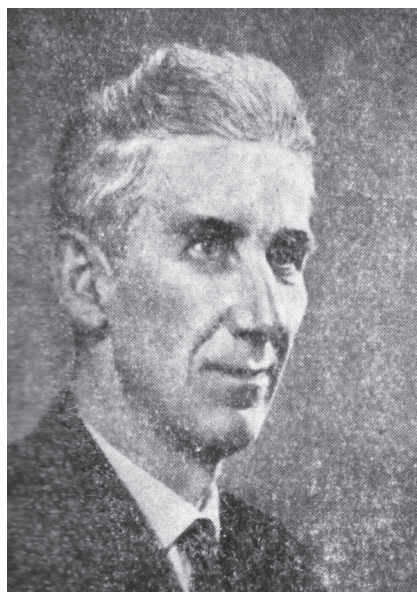
Член-корреспондент АН СССР  
А. В. Новоселова



Профессор И. Н. Заозерский



Доктор технических наук  
В. И. Бибилова



Доктор химических наук  
Н. Х. Абрикосов



Профессор Н. С. Грейвер

В составе инженерного физико-химического факультета находится кафедра химической технологии материалов и приборов, которую возглавляет проф. А. А. Бундель.

**Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина.** В 1961 г. в Ленинградском политехническом институте им. М. И. Калинина по инициативе чл.-корр. АН СССР В. С. Смирнова и академика В. Н. Константинова на физико-металлургическом факультете была организована первая в СССР кафедра полупроводниковых материалов, которой с ее основания руководит профессор Н. А. Горюнова. Эта кафедра начала выпускать инженеров по профилю «Металлургия полупроводников», но затем эта кафедра была переименована в кафедру «технология специальных материалов электронной техники».

Наряду с исследованиями в области химии и технологии редких элементов советские ученые создали ряд обобщающих научных трудов и учебных руководств, которые оказали большое влияние на решение многих технологических задач и на успешную подготовку кадров металлургов и химиков редкометаллической промышленности.

## РАЗВИТИЕ В СССР НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО ТЕХНОЛОГИИ И АНАЛИТИКЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Технологические методы, применяемые в промышленности редких металлов, имеют особенности, связанные с характером исходного сырья и требованиями к качеству готовой продукции. К этим особенностям относится низкая концентрация редких металлов в природном сырье или промышленных отходах, сложность их состава, химическая стойкость большинства минералов редких металлов и очень высокие требования к чистоте конечной продукции.

Поэтому технология производства редких металлов из руд или других видов сырья всегда имеет многостадийный характер и состоит обычно из следующих основных переделов:

1. Обогащение руд или отходов.
2. Разложение (вскрытие) концентратов.
3. Получение чистых химических соединений.
4. Восстановление их до металла.
5. Рафинирование металла.
6. Получение компактных слитков или сплавов.
7. Механическая обработка для получения полуфабрикатов или готовых изделий.

Советскими учеными и инженерами детально изучены все эти стадии для большинства редких металлов и разработана аппаратура, необходимая для рационального проведения технологических процессов.

### 1. Обогащение руд

Ввиду низкого содержания редких металлов в исходном сырье и разнообразия его состава в Советском Союзе были проведены обширные научные исследования по их обогащению.

Эти исследования проводили в Ленинградском и Уральском Механобре, ВИМСе, Гиредмете, Ирриредмете, Институте стали, Институте горного дела им. А. А. Скочинского, Институте горючих ископаемых (ИГИ). Для многих руд редких металлов изучены и внедрены в промышленность методы гравитационного, флотационного, магнитного, электростатического и различных комбинированных способов обогащения.

Большое влияние на развитие методов обогащения руд редких металлов имели работы Г. О. Чечетта, акад. П. А. Ребиндера, чл.-корр. АН СССР И. Н. Плаксина, профессоров С. И. Митрофанова, Ф. Н. Белаша, С. И. Полькина, М. А. Эйгелеса, В. А. Глембоцкого, В. И. Классена и других советских ученых.

Многообразие минералогического состава, низкое содержание полезных компонентов и высокие требования к качеству концентратов обусловили сложность технологических схем переработки исходного сырья редких металлов, особенно в части доводочных операций. Схемы доводки концентратов до кондиций включают, как правило, несколько различных способов обогащения. В качестве примера можно привести сравнительно простую технологическую схему обогащения лопаритовых руд (рис. 2).

Большой опыт золотодобывающей промышленности был использован в обогащении песков россыпных месторождений редких металлов и титана.

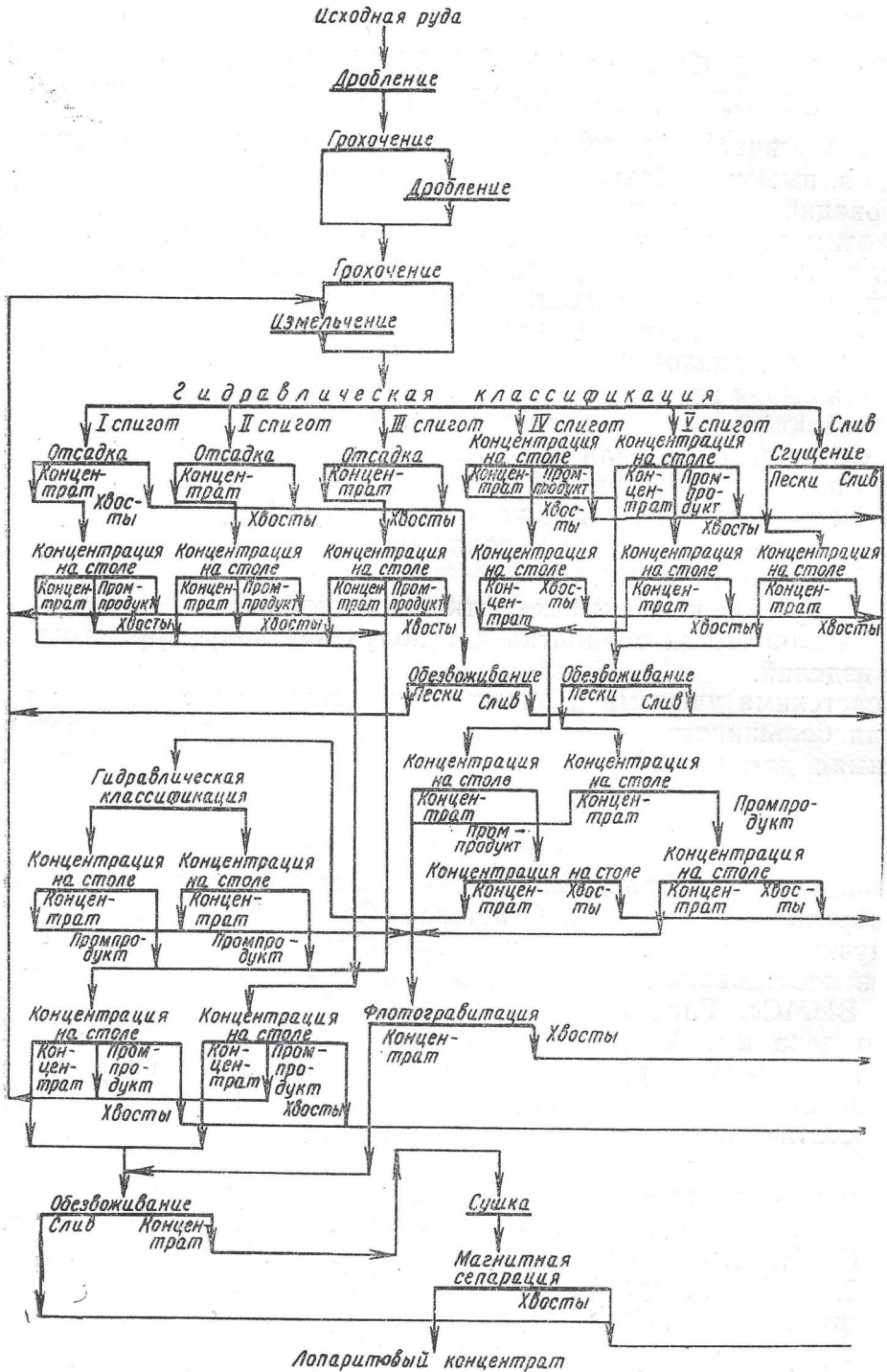


Рис. 2. Технологическая схема обогащения лопаритовых руд

Важное значение имеют работы Иргиредмета по внедрению в практику обогащения руд редких металлов винтовых сепараторов и теоретические работы Гиредмета в области гравитационного обогащения, позволившие сконструировать весьма производительные и эффективные аппараты — струйные концентраторы, успешно используемые на многих обогатительных фабриках Советского Союза (рис. 3).

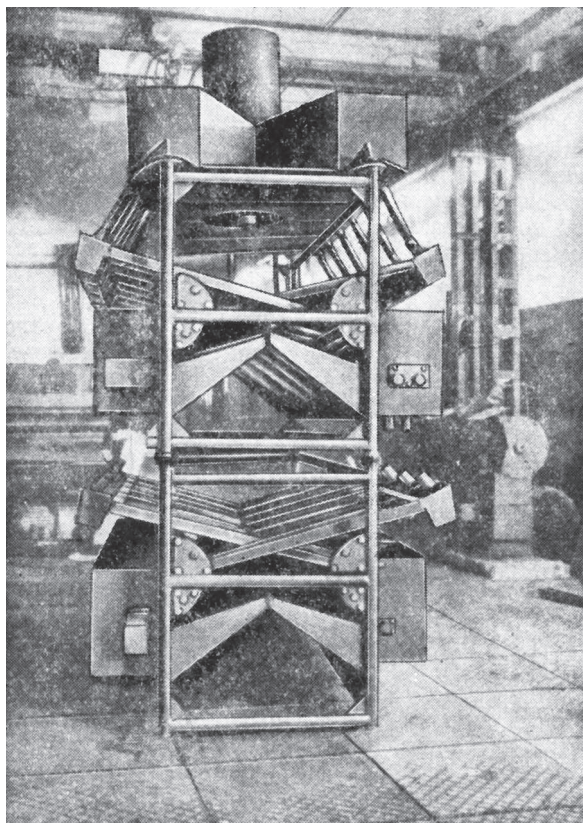


Рис. 3. Струйный концентратор системы Гиредмета

За последние годы усилилась связь обогащения руд редких металлов с металлургическими переделами. Применение обжига и гидрометаллургических процессов для повышения извлечения и получения высококачественных концентратов довольно часто используется в схемах обогатительных фабрик. Значительные работы в этой области проведены в Иргиредмете, Гиредмете и Уралмеханобре.

Интересным вариантом химического обогащения является обработка зол энергетических углей, содержащих германий, восстановительным обжигом в циклонных печах. Основанный на легкой летучести  $\text{GeO}$ , этот способ дает возможность получить концентраты германия, пригодные для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

Большое число исследований посвящено изучению минералогического состава руд и концентратов, что имело особо важное значение при разработке

процессов обогащения редкометаллических руд. Огромная работа была проведена советскими учеными по разработке химических и спектральных методов определения редких элементов в рудах и различных продуктах обогащения.

Кроме ГЕОХИ, ВИМСа, Гиредмета, ИМГРЭ, Ирриредмета значительное количество исследовательских работ по аналитике и минералогии редких металлов проводилось в геологических институтах АН СССР и союзных республик, в институтах других ведомств, а также в лабораториях Московского университета, Ленинградского горного института и др.

## 2. Разложение (вскрытие) концентратов

Разложение концентратов редких металлов производится как пирометаллургическими, так и гидрометаллургическими процессами.

Разложение вольфрамитовых концентратов спеканием с кальцинированной содой во вращающихся печах было изучено Е. П. Богомильской, И. М. Семеновых и Ш. И. Матусевич. Также подробно изучен способ вскрытия шеелитовых концентратов спеканием со смесью соды и кварца.

И. С. Лилеев с сотрудниками исследовали способ разложения сподуменовых концентратов спеканием с известью. В Гиредмете и Укргиредмете был разработан способ вскрытия сподуменовых концентратов спеканием с серноокислым калием при 1100 °С.

В. И. Спицын с сотрудниками вскрывал берилловые концентраты спеканием с кремнефтористым натрием по видоизмененному методу Копо. Разложение цирконовых концентратов спеканием с кремнефтористым калием во вращающихся печах было разработано и детально изучено в Гиредмете Н. П. Сажиним, Е. А. Пепеляевой и А. Ш. Ваксом.

Окислительный обжиг молибденитовых концентратов в кипящем слое детально изучен в Минцветметзолоте под руководством проф. А. Н. Зеликмана.

Разложение ильменитовых концентратов восстановительной плавкой на чугуи и титановый шлак в электропечах, предложенное Гиредметом, тщательно проверено в Институте металлургии АН СССР и НИИ-чермете. Вскрытие цирконовых концентратов сплавлением с едким натром и известью изучали в Гиредмете и Минцветметзолоте. Получению ферросплавов редких металлов восстановительной плавкой в электропечах посвящено большое число работ советских ученых и инженеров.

Гидрометаллургические методы вскрытия также проверялись для многих концентратов редких металлов.

Разложение шеелитовых концентратов крепкой соляной кислотой исследовано на заводе «Редкие элементы». Детально разработан способ разложения монацитовых концентратов обработкой серной кислотой при нагревании. В Институте неорганической химии Кольского филиала АН СССР проф. А. Г. Горощенко с сотрудниками изучены серноокислотные методы переработки редкоземельных титанониобатов. Профессор И. Н. Масленицкий осуществил оригинальный гидрометаллургический метод вскрытия шеелитовых концентратов обработкой растворами соды в автоклаве. Щелочные методы вскрытия разработаны также для монацитовых концентратов.

В некоторых институтах и лабораториях Советского Союза были проведены многочисленные работы по изучению применимости методов хлорирования для переработки концентратов редких металлов, которые за последние годы получили самое широкое развитие в промышленности редких металлов Союза.



Следующие особенности методов хлорирования объясняют их быстрое развитие:

1. Высокая степень вскрытия рудных концентратов или других видов исходного сырья (например, титановых шлаков). В большинстве случаев ввиду высокой реакционной способности хлора разложение концентратов превышает 98% и нередки примеры практически полного вскрытия концентратов.

2. Сравнительно простое разделение элементов, входящих в состав концентратов, по различию в упругости пара хлоридов. Это обстоятельство особенно ценно при переработке сложных по минералогическому составу руд, к которым относится большинство руд и концентратов редких элементов.

Типичным примером могут служить лопаритовые концентраты, в состав которых входят соединения более 20 металлов, или титановые шлаки, содержащие более 10 различных элементов.

3. Получение продуктов хлорирования в форме соединений, удобных для дальнейшей переработки, например: тетрахлоридов титана и циркония, хлорида ниобия, хлоридов редких земель и пр.

4. Получение из хлоридов пластичных металлов, содержащих минимальную примесь кислорода, типичным примером могут служить технические титан и цирконий, получаемые металлургическим восстановлением хлоридов.

5. Возможность глубокой очистки хлоридов (например, ректификацией) для получения ультрачистых металлов и полупроводниковых элементов.

6. Удачное разрешение аппаратных затруднений, долгое время являвшихся основным препятствием для широкого применения методов хлорирования (разработка конструкции хлораторов и стойкой футеровки).

7. Возможность использования хлора, получаемого попутно при производстве магнезия, едкого натра и других продуктов.

Большое значение для развития способов хлорирования имела разработка теоретических основ процессов хлорной металлургии.

Работами академиков Г. Г. Уразова, В. И. Спицина, чл.-корр. АН СССР Д. М. Чижикова, И. Е. Морозова, О. М. Гвоздевой, сотрудников Гиредмета, ВАМИ, Института металлургии Академии наук, Института стали, ИТХТ им. М. В. Ломоносова, Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева и других институтов и вузов заложен прочный фундамент для развития хлорной металлургии в нашей стране.

Из большого числа хлорирующих веществ (хлора, фосгена, четыреххлористого углерода, двуххлористой серы, хлоридов натрия и кальция и др.) наибольшее распространение в промышленности редких металлов получил газообразный хлор. Одним из серьезных препятствий при развитии методов хлорирования были: конструкция аппаратуры процесса и (особенно) отсутствие стойкого против действия хлора материала для футеровки хлораторов. В настоящее время найден доступный экономичный материал — шамотный кирпич с минимальной пористостью, достаточно стойкий против действия хлора при температуре 800–900 °С. Введение в практику шахтных электропечей, футерованных шамотным кирпичом, позволило применить способы хлорирования концентратов редких металлов в промышленном масштабе.

Следует отметить, что большой опыт работы заводов, применяющих газообразный хлор, показал возможность создания условий для работы не худших, чем на химических заводах, использующих другие реагенты.

Гиредметом и ГИПХом был разработан способ хлорирования лопаритовых концентратов, который в настоящее время внедрен в промышленность.

Из многочисленных технологических схем (более 20), разработанных другими институтами, хлорирование было наиболее рациональной схемой переработки такого сложного по составу редкоэлементного сырья, как лопарит. Лопаритовые концентраты, получаемые обогащением руд, имеют следующий химический состав %:

$Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ ,.....	8–9	CaO.....	5–8
$R_2O_3$ ,.....	28–32	SrO.....	2–3
$ThO_2$ .....	0,4–0,5	$Na_2O$ .....	7–9
$TiO_2$ .....	33–37	$SiO_2$ .....	1–2,5
$Fe_2O_3$ ,.....	1–3	$P_2O_5$ ,.....	0,1–0,2
$Al_2O_3$ .....	2–4		

В составе концентрата, кроме лопарита, имеется примесь эгирина, апатита, нефелина и полевого шпата.

При хлорировании лопаритового концентрата, которое проводится при температуре 800–900 °С, разрушается сложная молекула минерала и образуются хлориды различных элементов, входящих в состав лопарита и примесей других минералов. Ввиду резкой разницы в упругости пара хлоридов редкоземельных элементов, тория, кальция, натрия, ниобия, тантала и титана при хлорировании получают три промпродукта – плав хлоридов редких земель, твердые хлориды ниобия и тантала – и жидкий тетрахлорид титана.

При хлорировании наиболее просто и эффективно разрешается одна из сложнейших технологических задач — разделение ниобия, тантала и титана из смеси их соединений. Все три полупродукта хлорирования удобны для дальнейшей переработки, особенно плав хлоридов редких земель и тетрахлорид титана.

В настоящее время разработаны и внедрены в промышленность способы переработки плава хлоридов на полирит и соединения индивидуальных редкоземельных элементов, твердых хлоридов — на феррониобий и металлический ниобий и тантал и тетрахлорида титана — на металлический титан.

Метод хлорирования получил широкое развитие в титановой промышленности Советского Союза. Гиредметом и ВАМИ был разработан способ хлорирования титановых шлаков для получения тетрахлорида титана, идущего на магнетермическое восстановление в производстве титановой губки.

Химический состав титановых шлаков, получаемых из ильменитовых концентратов различных месторождений, приведен в таблице 1.

Таблица 1

**Химический состав титановых шлаков, полученных из различных железотитановых концентратов**

Компоненты	Состав шлака, %		
	ильменитового аллювиально-речных россыпей*	ильменитового магматического происхождения	титано-железистого прибрежно-морских россыпей
$TiO_2$ **	90,30	82,10	85,20
FeO	2,20	2,61	3,00
$SiO_2$	2,50	5,06	3,80

Продолжение таблицы 1

Компоненты	Состав шлака, %		
	ильменитового аллювиально-речных россыпей*	ильменитового магматического происхождения	титано-железисто прибрежно-морских россыпей
CaO	4,10	3,00	0,62
MgO	1,70	3,40	2,60
MnO	1,05	1,47	0,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	3,50	4,60
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	1,68
Сумма	102,95	101,14	102,30

\* Плавка ильменитового концентрата с добавкой флюса-известняка.

\*\* Содержание TiO<sub>2</sub> является условным, поскольку часть титана связана в низшие окислы.

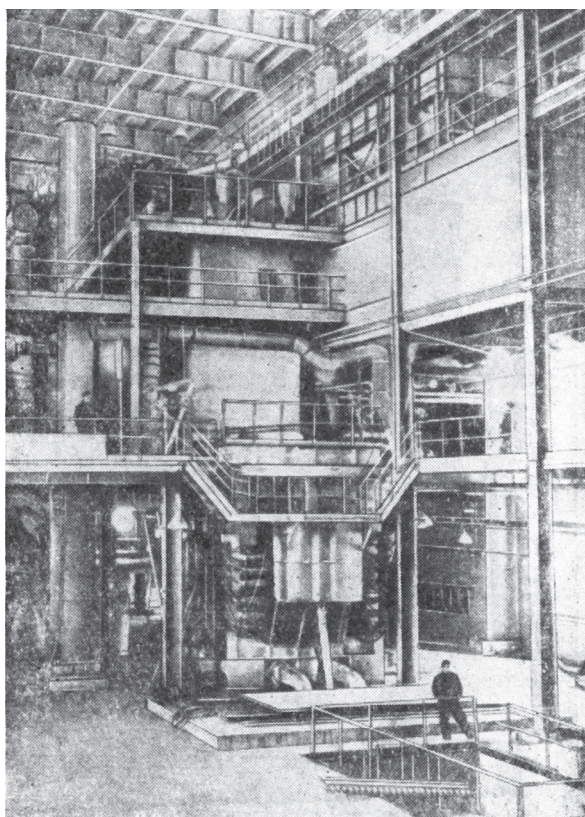


Рис 4. Аппарат для хлорирования титановых шлаков в расплаве солей

Минералогический состав титановых шлаков детально изучен в Институте металлургии АН СССР.

Большие исследовательские и конструкторские работы были проведены по разработке конструкций хлораторов для хлорирования титановых шлаков и конденсационной системы для тетрахлорида титана (рис. 4).

Кроме усовершенствования шахтных электропечей, исследовано хлорирование титановых шлаков в расплаве солей, предложенное инженером С. П. Соляковым.

Основные преимущества хлорирования в расплаве заключаются в упрощении подготовки шихты (отпадает необходимость в брикетировании и коксовании) и возможности осуществить практически непрерывный процесс.

В институте ВАМИ хлорировали титановые шлаки в кипящем слое. Метод хлорирования изучали для переработки цирконовых концентратов, а также для получения хлоридов бериллия, элементов группы редких земель, ниобия, тантала и вольфрама.

### 3. Получение чистых соединений

Третья из основных стадий переработки концентратов редких металлов — получение чистых химических соединений — также потребовала проведения большого числа научно-исследовательских работ.

Иногда для этой цели использовали обычные методы гидрометаллургии цветных металлов, но в ряде случаев для многих редких металлов эти методы оказались уже недействительными. Наибольшую сложность по разделению элементов и получению чистых химических соединений представляла группа лантанидов. Также очень сложно разделить смеси ниобия и тантала, отделение этих металлов от титана, отделение циркония и гафния, рения и молибдена.

В гидрометаллургии редких металлов большое развитие получили сорбционные и экстракционные процессы.

Развитие этих процессов в технологии редких металлов было неразрывно связано с применением новых типов синтетических сорбентов, обладающих высокой избирательной способностью.

Экстракцию органическими растворителями, осуществленную сначала в атомной промышленности, за последнее десятилетие стали широко применять в технологии редких металлов и полупроводниковых материалов. По сравнению с методами осаждения, экстракционные способы имеют значительные преимущества — легкость разделения двух жидких фаз, большую селективность многих экстрагентов, дающих коэффициенты очистки, недостижимые в осадительных процессах, высокое извлечение даже при минимальных концентрациях и возможность легкой автоматизации процессов. По эффективности разделения экстракция приближается к ионообменной хроматографии, а по производительности аппаратуры превышает ее во много раз. Методы экстракции изучены для разделения некоторых редкоземельных элементов, циркония и гафния, ниобия и тантала, вольфрама и молибдена, молибдена и рения.

Для переработки смеси лантанидов на индивидуальные редкие земли изучены и модернизированы старые классические методы дробной кристаллизации и дробного осаждения, а также разработаны новые способы (разделение при помощи ионообменных смол, экстракции органическими растворителями, использование переменной валентности и др.).

Профессор И. Н. Заозерский с сотрудниками провел большую работу по усовершенствованию классических методов и, кроме того, изучил ряд методов ионообменного разделения, главным образом для элементов иттриевой подгруппы.

Успешные результаты были получены в Гиредмете при разработке технологических методов выделения части лантанидов переводом в другие степени валентности:  $Ce^{III}$  в  $Ce^{IV}$ ,  $Sm^{III}$  и  $Eu^{III}$  в  $Sm^{II}$  и  $Eu^{II}$ .

В ГЕОХИ АН СССР под руководством проф. Д. И. Рябчикова разработаны ионообменные методы разделения редкоземельных элементов с применением разнообразных комплексообразователей. Исследовательские работы по разделению лантанидов проводили в Московском, Томском и Саратовском университетах, в Институте стали и в других высших учебных заведениях.

Близость свойств химических соединений ниобия и тантала значительно усложняет технологические способы их разделения.

Советским ученым удалось существенно упростить применяемый в промышленности способ разделения этих элементов дробной кристаллизацией комплексных фтористых солей, предложенный еще Мариньяком<sup>5</sup>. В Гиредмете изучены способы разделения ниобия и тантала экстракцией органическими растворителями. В Минцветметзолоте и Гиредмете Л. А. Нисельсоном разработан эффективный метод разделения ниобия и тантала и очистки их соединений от примесей ректификацией хлоридов. Этот метод дает возможность получать соединения ниобия с минимальной примесью тантала.

Для разделения циркония и гафния и получения чистой двуокиси циркония Н. П. Сажин, Е. А. Пепеляева и А. Ш. Вакс разработали метод дробной кристаллизации комплексных фторидов этих элементов, получаемых при вскрытии цирконовых концентратов спеканием с кремнефторидом калия. Метод позволяет после 12–15 кристаллизаций получить двуокись циркония с примесью Hf менее 0,01% (при содержании в исходном продукте до 2% Hf).

Высокая стоимость некоторых редких металлов позволяет в ряде случаев успешно использовать в технологических способах их выделения и очистки методы аналитической химии с применением дорогих химических реагентов, например, купферона, таннина, трилона Б и др.

#### **4. Восстановление соединений до металла**

Разнообразные методы восстановления химических соединений до металла были детально изучены для большинства редких элементов, что дало возможность выбрать для промышленности наиболее рациональные способы.

Для вольфрама, молибдена, германия и рения разработаны и внедрены в производство методы их восстановления водородом из окислов. Кроме того, метод восстановления углеродом из окислов разработан для вольфрама и ниобия. В Гиредмете предложен и исследован карботермический метод производства ниобия.

Металлотермические процессы восстановления из окислов, хлоридов и фторидов разработаны для рубидия и цезия, бериллия, титана, циркония и гафния. Для получения технических рубидия и цезия применяют восстановление кальцием в вакууме. Подробно изучены магнетермический процесс получения бериллия из фторида.

Восстановление двуокиси титана гидридом кальция применяли в НИИчермете, а восстановление кальцием — в Гиредмете и НИИчермете. Восстановление четыреххлористого титана металлическим натрием подробно исследовано в ВАМИ, Институте металлургии АН СССР и Гиредмете. Наибольшее число исследовательских и конструкторских работ было проведено по методу магнетермического восстановления тетрахлорида титана. В этих

работах, кроме Гиредмета, ВАМИ и Института металлургии АН СССР, большое участие принимали исследовательские лаборатории и опытные цехи титановых заводов страны (ДТМЗ, УКТМК и БТМЗ).

Для производства циркония Гиредметом и другими институтами были разработаны способы восстановления двуокиси циркония кальцием, четыреххлористого циркония магнием и фторцирконата калия натрием.

Большое число исследовательских работ проведено по методам электролитического получения редких металлов. Электролиз водных растворов разработан для галлия, индия и рения. Электролиз в расплавленных средах изучен для лития, бериллия, церия, лантана, неодима, празеодима, циркония, тория и тантала. Электролиз лития из расплава хлоридов лития и натрия был изучен и успешно внедрен в производство в Гинцветмете и Гиредмете.

Электролиз хлористого бериллия из смеси  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  изучен в Гиредмете и опробован в полужаводских условиях. Этот метод дает металлический бериллий высокой степени чистоты. Электролиз смеси хлоридов редкоземельных элементов с хлоридами щелочных металлов применяют для получения мишметалла, церия, лантана и празеодима. Эти способы подробно изучены в Гиредмете и ИОНХ АН УССР и внедрены в производство.

Для выделения неодима, самария и иттрия разработаны способы электролиза с жидким катодом. Сплав редкоземельного элемента с цинком разделяется затем сепарацией в вакууме.

Подробно изучен метод производства металлического тория электролизом смеси хлоридов тория и хлоридов калия и натрия. Значительные работы проведены по процессам электролитического получения циркония из смеси фторцирконата калия и хлоридов калия и натрия. Электролитический способ получения тантала из смеси фтортанталата, пятиокси тантала, фторидов и хлоридов калия исследован в лаборатории Электролампового завода, Гиредмете и ИОНХ Кольского филиала АН СССР.

## 5. Рафинирование металлов

Редкие металлы обычно получают технической степени чистоты в форме порошков различной крупности. Непрерывно повышающиеся требования промышленности к качеству редких металлов, а также необходимость в большинстве случаев иметь компактные металлы потребовали проведения широких научно-исследовательских работ по рафинированию, порошковой металлургии и плавке редких металлов. В отличие от цветной металлургии при рафинировании редких металлов почти не применяют методы окислительного рафинирования и мало применяют методы рафинирования электролизом с растворимым анодом. Значительное развитие в промышленности редких металлов получил метод термической диссоциации йодидов тугоплавких металлов. В Гиредмете и МИФИ подробно исследован метод термической диссоциации йодидов титана, циркония и гафния.

Широкое развитие получили методы вакуумной дистилляции, особенно для легких металлов и редкоземельных элементов. Проведены работы по рафинированию бериллия возгонкой в вакууме  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст. Применен способ рафинирования лития ректификацией в специальной колонне под вакуумом.

Но особенно быстро в промышленности редких металлов развились методы рафинирования при плавлении в глубоком вакууме в электроннолучевых печах. В Гиредмете, институте им. Патона, ВИАМе, ВИСе, ВЭИ проведен ряд исследовательских работ по плавке в печах с электронно-лучевым нагревом ниобия,

тантала, ванадия, циркония, гафния. Кроме изучения теоретических сторон процесса плавления, были проведены большие исследования по разработке рациональной конструкции электронно-лучевых печей.

Требования полупроводниковой промышленности вызвали развитие работ по кристаллофизическим методам рафинирования редких металлов и полупроводниковых элементов. Советскими учеными и инженерами проведены значительные исследовательские и конструкторские работы по зонной плавке и вытягиванию монокристаллов по методу Чохральского. В Гиредмете, ИМЕТе, ФИАНе и других институтах разработаны технология и аппаратура для зонной очистки полупроводникового германия, а также технология и аппаратура для получения монокристаллов германия вытягиванием по методу Чохральского. Конструкторским отделом и лабораториями Гиредмета разработана конструкция печи бестигельной зонной плавки для получения монокристаллов кремния.

Кристаллофизические методы рафинирования широко применяют для глубокой очистки не только полупроводниковых элементов и соединений. С каждым годом увеличивается число редких, малых и драгоценных металлов, для которых применяют эти методы, особенно различные варианты зонной плавки. В Гиредмете детально изучены методы зонной очистки для индия, галлия, таллия, сурьмы, висмута и цинка. В Институте стали, ВНИИцветмете и других институтах разработаны методы зонной очистки для алюминия, цинка, кадмия, ртути, золота и серебра.

Во ВНИИцветмете, Институте химии АН КазССР проведены исследовательские работы по рафинированию металлов методами амальгамной металлургии. Этот способ для ряда редких элементов дает хорошие результаты.

За последнее время для глубокой очистки полупроводниковых материалов быстро развиваются способы рафинирования с применением газотранспортных реакций.

## **6. Получение компактных слитков металлов и сплавов и их механическая обработка**

При производстве редких металлов или их сплавов (например электролизом) они часто получают в форме порошков с различной крупностью зерна. Такие порошки редких металлов сравнительно редко применяют как товарную продукцию (например, в качестве геттера). В большинстве случаев требуются компактные слитки или изделия из компактных металлов с минимальной остаточной пористостью. На предприятиях СССР для этого используют как методы порошковой металлургии (металлокерамики), так и методы плавки и литья.

Советскими учеными и инженерами проведены широкие теоретические, технологические и конструкторские работы по методам порошковой металлургии тугоплавких металлов. Исследования профессоров Г. А. Меерсона, Я. С. Уманского, чл.-корр. АН УССР Г. В. Самсонова, В. С. Раковского, М. Ю. Бальшина, В. И. Третьякова, В. И. Рискина и других позволили разработать рациональные технологические методы металлокерамического производства вольфрама, молибдена и разнообразных сплавов на основе карбидов этих металлов. В НИИЧермете предложен металлокерамический способ получения изделий из гидриднокальциевого титана (руководитель Б. А. Борок).

В Гиредмете, ИМЕТе, Институте стали и сплавов и на Электроламповом заводе разработаны металлокерамические способы получения компактных слитков и различных полуфабрикатов из циркония, ниобия, тантала и рения.

За последнее десятилетие широкое развитие в технологии редких металлов получили методы плавления и литья. Большое сродство расплавленных редких металлов к кислороду и азоту определяет необходимость проводить плавку и литье в атмосфере инертного газа или в вакууме. Плавку редких металлов, особенно тугоплавких, проводят в электропечах разнообразной конструкции — индукционных, дуговых и электронно-лучевых.

Большое число исследовательских и конструкторских работ было проведено по плавке титана и его сплавов. ВИАМом, ВИСом, МЭИ и другими институтами разработаны технология плавки титана и рациональные конструкции печей. Титановая промышленность применяет вакуумные дуговые электропечи с расходуемым электродом и водоохлаждаемым медным тиглем. Рядом институтов разработан способ плавки и литья металлического бериллия.

В Гиредмете, Институте сварки им. акад. Патона АН УССР, МЭИ, ИМЕТ АН СССР и других институтах внедрены методы плавки ниобия, тантала, вольфрама и молибдена в печах с электронно-лучевым нагревом. В Гиредмете проведено детальное изучение плавки ванадия в электронно-лучевых печах и доказаны большие преимущества этого способа перед другими методами плавки.

Плавка редких металлов в электронно-лучевых печах в последнее время получила в СССР широкое развитие.

Большим преимуществом плавления редких металлов в таких печах является значительное повышение чистоты, а вместе с этим и качества слитков металла. Глубокий вакуум, высокая температура и возможность выдержки при этой температуре, необходимое время позволяют удалить из большинства тугоплавких металлов значительное количество примесей. Особенно ценной является возможность удаления растворенных газов, хлоридов и других летучих соединений.

Для устранения влияния материала тигля, кроме применения водоохлаждаемых медных тиглей, разработаны конструкции печей, в которых расплавленный металл не соприкасается со стенками тигля или прибора, например: печи для индукционной плавки во взвешенном состоянии, печи для бестигельной зонной плавки и т. д.

В Гиредмете, ИМЕТе и некоторых физических институтах АН СССР изучены способы получения монокристаллов полупроводниковых элементов и многих редких металлов, в том числе и тугоплавких.

Высокие требования, которые предъявляет промышленность Советского Союза к качеству полуфабрикатов и изделий из редких металлов, определили развитие многих исследовательских работ по способам механической обработки. Были изучены и применены на практике способы защиты от окисления и газонасыщения тугоплавких редких металлов нагревом в восстановительной атмосфере, в среде инертных газов, в соляных ваннах с последующей деформацией и охлаждением. Для защиты от окисления тугоплавких редких металлов на всех стадиях процесса — нагрев, деформация и охлаждение — применяют сварные оболочки из стали, никеля и других металлов. В некоторых случаях применяют специальные краски и обмазки, которые наносят различными способами — плакированием плазменной струей, осаждением из газовой фазы и другими.

В последнее время как за рубежом, так и в СССР проводят большие работы по кардинальному решению задачи — горячей обработке редких металлов давлением в вакууме или инертных газах.



В Институте стали и сплавов сконструирован специальный вакуумный стан МИСИС-210, на котором проведено значительное число исследований по прокатке тугоплавких металлов (рис. 5).

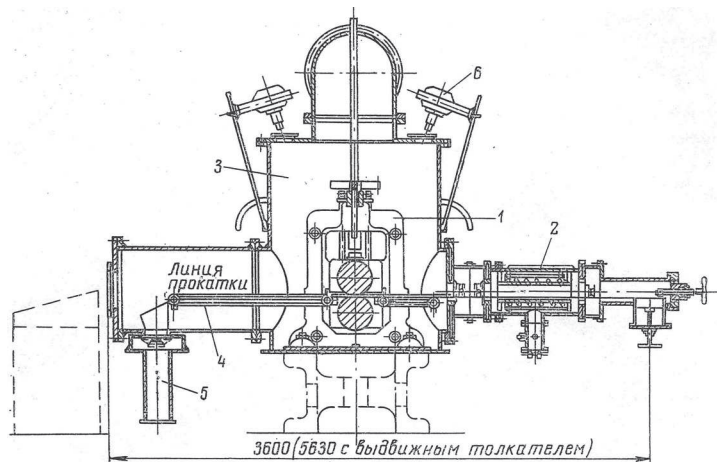


Рис. 5. Вакуумный стан МИСИС-210 для прокатки тугоплавких металлов (разрез по линии прокатки):

- 1 — рабочая клетка стана; 2 — нагревательная печь; 3 — вакуумная камера; 4 — приемный рольганг; 5 — бункер; 6 — фотоэлектрический пирометр

## 7. Аналитические работы

Для развития в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов большое значение имели научно-исследовательские работы по аналитической химии. Вначале они были направлены главным образом на определение редких элементов в минеральном сырье и промежуточных продуктах химико-металлургических производств. Позднее с повышением требований к чистоте продукции особенно важным стало определение микропримесей в чистых редких металлах, их соединениях и ряде полупроводниковых материалов. В некоторых случаях разработка методов определения микропримесей в ультрачистых материалах была не менее сложной, чем разработка технологических способов их получения.

Труды академиков А. П. Виноградова, И. П. Алимарина, И. В. Тананаева, чл.-корр. Д. И. Рябчикова, академика АН УССР А. К. Бабко, профессоров Ю. А. Чернихова, В. А. Назаренко, А. К. Русанова, Н. С. Полуэктова и других положили начало созданию многих тысяч химических и спектральных методов определения редких элементов, примесей в них или их соединениях. В этой работе участвовали сотни научных сотрудников, многие из которых сейчас являются ведущими специалистами по аналитической химии, разрабатывают новые тонкие и сложные методы исследования состава неорганических соединений и организуют контроль промышленного производства.

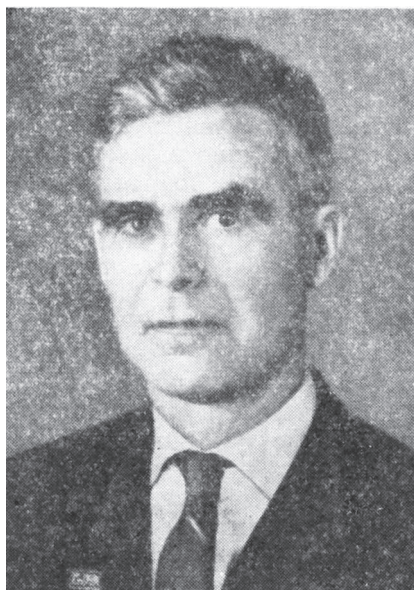
Огромное количество химических и спектральных методов определения редких элементов разработано в ВИМСе, ГЕОХИ АН СССР, Гиредмете и его Украинском филиале, Иргиредмете, ИМГРЭ, Механобре, ВАМИ, ИРЕА, Гинцветмете, лабораториях геологических организаций и вузов страны.



Академик И. П. Алимарин



Профессор Ю. А. Черников



Профессор В. А. Назаренко



Профессор Г. Е. Каплан



Профессор И. В. Шманенков



Профессор И. С. Лилеев

В 1947 г. работы Гиредмета по методам анализа редких элементов были отмечены Государственной премией: звание лауреатов было присвоено Ю. А. Черникову, В. Г. Горюшиной, Е. И. Гульдиной и Т. А. Успенской.

Работы проф. В. А. Назаренко с сотрудниками по методам определения германия в углях, продуктах их переработки и других источниках его получения имели большое значение при организации отечественной промышленности германия. За эти исследования проф. В. А. Назаренко был также удостоен звания лауреата Государственной премии.

Профессор А. К. Русанов в 1935 г. организовал в Гиредмете лабораторию спектрального анализа, проф. Г. Ф. Комовский — лабораторию рентгеноспектрального и люминесцентного анализа. Профессор Н. С. Полуэктов первый начал широкое применение пламенно-фотометрических методов.

Для редких элементов особенно характерной является их малая концентрация в сырье при очень сложном минералогическом составе руд или промышленных отходов, содержащих редкие элементы. Поэтому основной проблемой анализа в первый период развития отечественной промышленности редких металлов являлось определение их низких концентраций в присутствии высоких концентраций обычных распространенных элементов. В соответствии с этим основным методическим направлением при разработке химических методов анализа было использование высокоизбирательных и чувствительных цветных реакций. Применяемые для этой цели реагенты выбирались из числа описанных в литературе или синтезированных специально.

Так ГЕОХИ, ИРЕА и Укргиредметом были предложены бериллон, арсеназо-III, фенилфлуорон и его производные для определения бериллия, циркония, тория, р. з. э., германия и тантала.

Благодаря введению ускоренных колориметрических методов анализа взамен трудоемких и длительных весовых и объемных методов был достигнут коренной переворот в аналитической химии многих редких элементов и особенно

ниобия, тантала, титана и вольфрама. Разработанные колориметрические методы определения редких элементов в рудах дали возможность выполнить огромную работу по подсчету запасов отечественнопо сырья (Р. С. Трамм, Р. Ф. Макарова, К. С. Певзнер, Т. С. Кузнецова, В. М. Егорова).

Дальнейшее развитие колориметрии и, в частности, спектрофотометрии в дифференциальном варианте, впервые примененном в Советском Союзе П. М. Малютиной и Б. М. Добкиной, позволило с большой эффективностью и высокой точностью (0,2–0,3%) определять высокие содержания тантала, ниобия, титана, вольфрама, рения, р. з. э., иттрия и других в концентратах, полу-продуктах, сплавах и прочих материалах сложного состава.

Особое значение колориметрические методы получили при контроле редких металлов на чистоту. Число элементов-основ, для которых в Гиредмете и его Украинском филиале были предложены колориметрические методы определения примесных элементов, составляет не один десяток. К их числу относятся: бериллий, галлий, индий, таллий, кремний, германий, титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, мышьяк, сурьма, висмут. Число примесей, на которые были разработаны методики — в два-три раза больше. Эта огромная работа была выполнена под руководством В. Г. Горюшиной, В. А. Назаренко, Н. С. Полуэктова, Б. М. Добкиной, Б. С. Цывиной, В. М. Владимировой, Т. В. Черкашиной, Е. Я. Горюновой и Е. Л. Андриади.

Эти сравнительно простые методики нашли самое широкое применение в производственных лабораториях для контроля качества металлов различной степени чистоты, применяемых в ряде отраслей новой техники. С их помощью было отработано немало технологических процессов получения редких металлов и их соединений при содержании примесей на уровне от  $10^{-1}$  до  $10^{-5}$  %, а в отдельных случаях — и до  $10^{-6}$  %.

Несмотря на успехи физических методов анализа, химические методы при контроле чистоты металлов не утратили своего значения до сих пор, при определении неметаллических примесей (серы, селена, теллура, фосфора, хлора) в заводских лабораториях они остаются практически единственными.

При контроле состава сырья, полупродуктов и конечной продукции предприятий промышленности редких металлов и полупроводниковых материалов нашли также применение полярографические методы анализа, отличающиеся большой избирательностью и сравнительно высокой точностью. Классическая полярография используется, например, для определения ртути, индия, таллия, европия, иттербия, сурьмы, висмута, титана и ниобия в рудах и концентратах. С 1960 г. в Гиредмете применяют современные усовершенствованные инструментальные варианты метода — квадратно-волновую полярографию, вектор-полярографию, предварительное накопление на стационарном электроде, которые повысили чувствительность определения в некоторых случаях на 2–4 порядка и позволили определять в высокочистых веществах примеси меди, таллия, цинка, титана, серы, теллура и других элементов в концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  %.

Особо ценно полярографическое определение в полупроводниковых материалах неметаллических примесей, которые плохо определяются другими методами (Б. Я. Каплан, О. А. Ширяева, И. А. Сороковская, А. С. Резакова).

При установлении макроколичеств элементов большое значение имеет объемный комплексонометрический метод, развитый применительно к анализу редких элементов в Гиредмете В. Г. Горюшиной и Е. В. Романовой. Комплексонометрическое определение индия, галлия, циркония и редких земель легло в основу контроля их производства. В Гиредмете в 40 и 50-х годах

Б. М. Добкиной были выполнены работы по экстракции дитиокарбаминатов, получившие практическое применение не только в аналитике, но и в технологии. Кроме того, проводят исследования по экстракции других внутрикомплексных соединений — дитизонатов, оксихинолинов и соединений с метиловым фиолетовым и родаминами. Исследования этого направления легли в основу ряда экстракционно-фотометрических методов определения и были использованы для концентрирования микропримесей при анализе металлов высокой чистоты методом спектрального или активационного анализа (Т. В. Черкашина). В последнее время в Гиредмете начаты работы по использованию новых экстрагентов — эфиров фосфорной кислоты и алифатических аминов.

Определение условий концентрирования и разделения микроколичеств элементов составляет для аналитиков в последние годы одно из основных направлений. Помимо экстракции, для этого используют различные варианты хроматографии — ионообменной, распределительной, на бумаге и т. п.

Следует подчеркнуть, что химические методы анализа имеют главенствующее значение при контроле тех производств, где приходится иметь дело с продуктами нестабильного и многокомпонентного состава. Это особенно характерно для экспериментальных технологий на опытно-промышленных предприятиях. Химиками-аналитиками Гиредмета разработаны схемы контроля процессов получения всех редких элементов, производство которых было организовано в СССР в промышленных масштабах. Аналитические химические лаборатории обеспечивали схемы контроля надежными методами анализа, начиная от сырья и кончая готовой продукцией, внедряли их на заводах и непосредственно осуществляли контроль производства в стадии его налаживания и пуска. К работам такого характера относятся: контроль производства бериллия, сурьмы, висмута, галлия, индия, р.з. э., титана, тантала, ниобия и циркония (Р. С. Трамм, Б. М. Добкина, Р. Ф. Макарова, З. Л. Егорова, Т. М. Малютина, Б. С. Цывина, Е. И. Гульдина).

Наряду с химическими методами широкое развитие получил метод эмиссионного спектрального анализа. Одной из главных причин его распространения является универсальность метода, позволяющая сравнительно просто определять в одной и той же пробе большое количество элементов, не применяя каких-либо специфичных для каждого отдельного элемента приемов. Не менее важным является возможность широкого внедрения метода спектрального анализа в заводских лабораториях, обеспеченная хорошо развитой промышленностью спектральноаналитического приборостроения, которая была создана еще в 1930–1931 гг. по распоряжению Г. К. Орджоникидзе и по инициативе академиков Г. С. Ландсберга и Ф. С. Рождественского.

Организованная в 1935 г. спектральная лаборатория Гиредмета первое время занималась определением рассеянных элементов в рудах цветных металлов и продуктах их переработки. Эти методики позволили выявить перспективные источники сырья рассеянных элементов в СССР и облегчили аналитический контроль при разработке технологии их извлечения.

Позднее, в 1944–1950 гг., в связи с получением чистых висмута, сурьмы, бериллия, тория, титана, тантала, ниобия, ванадия и рения сотрудники Гиредмета С. М. Солодовник, М. А. Ривкина, М. А. Ноткина, Ш. Г. Меламед, И. М. Блох, А. М. Салтыкова, С. М. Поляков и Н. Ф. Захария разработали методы определения примесей в этих элементах. Эти методы в значительной мере применяются и сейчас для оценки качества чистых металлов и контроля технологии их получения.

Все разработанные до 1955 г. спектральные методы анализа представляли собой различные модификации прямых спектральных определений, когда исследуемое вещество перед анализом не подвергают химической обработке. В большинстве случаев с помощью этих методик удавалось обеспечивать определения с чувствительностью порядка  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  и лишь иногда —  $10^{-4}$ %. Крупным успехом в развитии анализа чистых веществ явился способ предварительного концентрирования определяемых примесей путем экстракции или отгонки основных компонентов пробы с последующим спектральным анализом концентрата (так называемый химико-спектральный метод). Разработкой этого метода начиная с 1955 г. в Гиредмете занимались С. М. Солодовник, М. А. Ноткина, Л. С. Василевская, А. М. Салтыкова. С помощью этого метода чувствительность определения многих примесей была повышена до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ % и даже до  $10^{-7}$ %. В настоящее время химико-спектральным методом контролируют не только разработку процессов получения чистых тугоплавких редких металлов, чистых элементов III, IV, V групп и их соединений, но и многие переделы производств полупроводниковых материалов.

В 1955–1956 гг. возникла необходимость получения чистых индивидуальных редкоземельных элементов. Контроль процесса мог быть выполнен оптико-спектральным или рентгено-спектральным методами. Разработка методик оптико-спектрального определения р.з.э. в связи со сложностью и плохой изученностью их спектров потребовала применения приборов с высокой разрешающей силой и составления специальных атласов спектров. К 1963 г. в результате работ Ш. Г. Меламеда, М. Г. Земсковой технологи были обеспечены методом аналитического контроля, позволяющим с точностью до 10–15% и чувствительностью  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ % определять в индивидуальных редкоземельных элементах примеси других редкоземельных элементов. Однако, в связи с повышающимися требованиями эта чувствительность вскоре оказалась недостаточной. В 1964–1965 гг. начали разрабатывать метод концентрирования примесей путем ионообменной и экстракционной хроматографии (Г. И. Шманенкова, Г. В. Сухов), который обеспечил чувствительность определений в сочетании с оптико-спектральным окончанием до  $10^{-5}$ % (Ш. Г. Меламед, М. Г. Земскова), а в сочетании с нейтронно-активационным окончанием до  $10^{-8}$ % (О. Ф. Саункин, Г. В. Сухов). Одновременно были получены элементы-основы чистотой  $10^{-6}$ %. В 1965 г. для определения некоторых редкоземельных элементов в окислах иттрия и гадолиния начали применять быстрый прямой люминесцентный метод, чувствительность которого для некоторых примесей достигает  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ % (Ш. Г. Меламед, А. В. Антонов).

В пятидесятых годах в Гиредмете стали применять рентгено-спектральный анализ (Г. Ф. Комовский, Л. А. Воскресенская, К. Ф. Кудинова). Этот метод был применен для определения редкоземельных элементов, ниобия, титана, циркония и молибдена. Отсутствие до сих пор серийной аппаратуры все еще ограничивает внедрение рентгеноспектрального анализа в промышленность. Несмотря на это, на некоторых заводах в настоящее время он находит применение наравне с оптико-спектральным анализом. Заметные успехи были достигнуты в области применения микрорентгено-спектрального анализа — с помощью анализатора MAP-1 изучена диффузия металлов из газовой фазы в твердую и изучен состав пленок полупроводниковых соединений (Н. В. Тронева).

В 1960–1965 гг. в Гиредмете был выполнен цикл теоретических и экспериментальных работ, связанных с объективной оценкой точности и чувствительности анализа (В. В. Налимов, В. В. Недлер, Г. В. Сухов). Для спектрального метода было установлено, в частности, что одной из главных его ошибок

в области малых концентраций является неточность измерений интенсивности аналитических спектральных линий. Рассматривая обнаружение спектральной линии при наличии помех как проблему выделения полезного сигнала на фоне шумов, удалось предложить некоторые пути повышения чувствительности с помощью статистического накопления полезного сигнала (В. В. Недлер, М. П. Бурмистров). На основе этой же идеи в Гиредмете изготовлен автоматический микрофотометр для фотометрирования предельно слабых линий (И. А. Майоров, И. Д. Гузеев, Е. Ф. Тимофеев). Чувствительность прямого спектрального анализа благодаря этому приему может быть повышена на порядок. Одновременно с этим были предложены объективные оценки границ обнаружений элементов спектральным методом (В. В. Недлер).

Методы спектрального анализа, разработанные в Гиредмете и его филиалах, внедрены в промышленность. На предприятиях организованы спектральные лаборатории, в оснащении и пуске которых эти институты принимали деятельное участие. Позднее заводские аналитические лаборатории внесли свой существенный вклад в усовершенствование аналитического контроля производства в целом. Спектральными и рентгено-спектральными методами выполняется от 50 до 70% всего количества анализов в редкометаллической промышленности. Общее количество определений этим методом очень велико. Для примера укажем, что только производственно-аналитической лабораторией Гиредмета, которой заведует С. М. Поляков, в течение 1965 г. выполнено свыше ста тысяч элементоопределений.

В течение продолжительного времени определение газовых и распространенных примесей (водорода, углерода, азота и кислорода) в металлах представляло наибольшие трудности и не позволяло получать с должной точностью важнейшие характеристики как редких, так и обычных металлов и сплавов. Сотрудниками Гиредмета были выбраны наиболее перспективные направления исследований и конструкторских работ по созданию современных технически совершенных средств газового анализа. Систематические анализы редких металлов на кислород и водород, а также разработку методик вакуумплавления начали проводить в Гиредмете с 1959 г. Для этих целей с использованием опыта ГЕОХИ, ИМЕТа и ЦНИИчермета для определения водорода и кислорода была создана новая установка (Г. Г. Главин, Ю. А. Карпов), с помощью которой до 1962 г. выполняли для нужд Гиредмета анализы металлов с малым газосодержанием. С целью организации промышленного контроля готовой продукции потребовалось создание серийной промышленной установки. В 1964 г. Г. Г. Главиным, Ю. А. Карповым и Ю. И. Соболевым была закончена разработка и начат выпуск на заводе «Геоприборцветмет» первых отечественных промышленных установок этого типа — «Гиредмет С-911». По своим аналитическим параметрам эта установка не уступает лучшим зарубежным приборам. Благодаря совершенной конструкции вакуумной печи, использованию прогреваемой загрузочной головки, малогабаритным высокопроизводительным насосам и чувствительному газоанализатору с помощью установки возможно получение результатов определений с максимально достижимой этим методом чувствительностью: кислорода до  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \%$ , водорода до  $5 \cdot 10^{-5} \%$  и азота в некоторых металлах до  $1-5 \cdot 10^{-4} \%$ . Сейчас несколько десятков таких установок эксплуатируется на предприятиях различных министерств и ведомств. Однако повышение качества выпускаемых материалов потребовало создания для промышленности еще более совершенной аппаратуры. С этой целью разработана конструкция автоматизированной установки «Гиредмет С-1091».

В Гиредмете теми же авторами исследован ряд теоретических вопросов, касающихся механизма и кинетики экстракции газов из расплавов, впервые разработаны методики определения кислорода в трудных объектах — редкоземельных элементах и их фторидах, проведены экспериментальные работы по проверке точности методик вакуумплавления при определении кислорода в титане, ниобии, тантале, молибдене, рении, вольфраме, иттрии, фториде иттрия. Выполнены: анализ синтетических эталонных образцов, межлабораторные проверки, сравнение данных, полученных различными методами, и т. п.

Серьезным достижением ГЕОХИ АН СССР, Гиредмета и институтов Министерства радиопромышленности в области химического анализа являются разработки и применение радиоактивационного метода. Физические основы этого метода позволяют считать, что с его помощью при использовании различных источников излучения для возбуждения радиоактивности и спектрометров с высокой разрешающей способностью для ее регистрации можно определять любые химические элементы в любом их сочетании с точностью и чувствительностью, недоступной для других методов анализа. Сопоставление сечений активации, вида и энергии излучения и периодов полураспада радиоизотопов всех химических элементов показало, что с помощью возбуждения искусственной радиоактивности в будущем можно рассчитывать на полную инструментализацию определений и одновременно резкое улучшение всех показателей анализа (чувствительности, точности, производительности, стоимости и т. д.).

Примером возможностей этого метода является определение кислорода в полупроводниковых германии и кремнии. До применения активационного метода определения кислорода в кремнии его выявляли по поглощению инфракрасных лучей с чувствительностью  $10^{-4}$  % (Г. В. Захваткин), а в германии совершенно не определяли. Активация кислорода однозарядными ионами гелия-3 с энергией до 12 Мэв на циклотроне позволила регистрировать примесь его в кремнии в количестве  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  в слоях основы толщиной около 10 мк, что отвечает чувствительности порядка  $10^{-7}$  %. Для определения кислорода в германии этим методом оказалось возможным достичь почти той же чувствительности, но лишь после отделения радиоактивных изотопов германия, мышьяка и селена, образующихся при облучении гелием-3 из основы — германия, активность которых в миллиарды раз превосходила активность образующегося из кислорода фтора-18. Успех был достигнут благодаря правильному выбору химических реакций для отделения этих изотопов, не только достаточно полного, но и быстрого.

При активации полупроводниковых кремния и карбида кремния тепловыми нейтронами и использовании основы в качестве внутреннего стандарта удалось существенно повысить точность определения наиболее электроактивных примесей — фосфида и мышьяка, как в области сравнительно высоких ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %), так и в области весьма низких концентраций ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  %); эти микропримеси теперь могут определяться с точностью до нескольких процентов измеряемой концентрации (Г. В. Сухов, Н. И. Марунина).

Сотрудниками Гиредмета И. М. Пронманом, А. В. Андреевым и Б. С. Кудиновым разработаны методики определения кислорода с использованием быстрых нейтронов. Чувствительность анализа кислорода в титане, ниобии, тантале, молибдене, сурьме и некоторых других основах при этом равняется тысячной доле процента. Определение продолжается всего лишь 3–4 мин и не требует разрушения анализируемой пробы. Определение азота на быстрых нейтронах, разработанное И. М. Пронманом, Б. С. Кудиновым



и М. Н. Шулепниковым, имеет чувствительность порядка  $10^{-4}$  %, но требует химического разложения облученной пробы и продолжается 1–2 ч.

В настоящее время Гиредметом в содружестве с Физическим институтом АН СССР ведутся работы по созданию типовой промышленной установки для активационного анализа на быстрых нейтронах, которая позволит выполнять экспрессные определения со значительно большей чувствительностью.

Развитие высокочувствительных и точных методов анализа газов в редких металлах сейчас ведут с использованием современных массспектральных приборов: освоен метод изотопного разбавления для определения кислорода, разработана высокочувствительная (до  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  %) методика анализа соединений  $A_{III} B_V$  на углерод, азот и кислород на масс-спектрометре с искровым источником и с двойной фокусировкой (Г. Г. Главин, Д. В. Кормилицын, А. Г. Лотоцкий).

Значительным достижением Гиредмета является освоение массспектрального метода с целью определения примесей почти всех элементов периодической системы в чистых металлах и полупроводниковых материалах с чувствительностью  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  % (исключение составляет определение примесей углерода, азота и кислорода, которое делается, как указано, с меньшей чувствительностью). Наиболее пригодными объектами для анализа масс-спектральным методом оказались чистые тугоплавкие металлы (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений), содержание многих примесей в которых лежит в интервале от  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  %. Для них за одно определение на масс-спектрометре можно получить сведения о концентрации нескольких десятков примесей (М. С. Чупахин, Г. Г. Главин, Д. В. Кормилицын, А. Г. Лотоцкий, Э. Андриканис). В целом сейчас масс-спектрометрия проводников и полупроводников позволяет сравнительно быстро получить ориентировочные полуквантитативные данные о содержании многих примесей. Главной целью в дальнейшем развитии этого метода является повышение точности определений.

В 1964–1965 гг. Гиредметом впервые в нашей стране проведена работа по полному примесному анализу наиболее чистых образцов редких металлов, металлов и их соединений. Эта работа обобщает результаты 3500 определений. Проанализированные образцы могут быть использованы для измерения физических и исследования химических свойств как наиболее полно охарактеризованные препараты чистых редких металлов и их соединений.

К работам по аналитике с использованием радиоактивности близко примыкают определения элементов семейств тория и урана, которые в малых количествах сопутствуют в минеральном сырье редкоземельным элементам, ниобию, танталу, цирконию, гафнию и в некоторых случаях осложняют технологию получения редких металлов. В Гиредмете были разработаны и применены для изучения распределения радиоэлементов по технологическим цепочкам методы определения тория, урана и их дочерних элементов с целью оценки радиационной опасности (Г. В. Сухов, А. Ф. Денисов). Обобщение полученных при этом данных позволило составить ведомственные санитарные правила работы с естественно радиоактивными веществами. Эти правила содержат конкретные рекомендации по проектированию и эксплуатации химико-металлургических и обогатительных предприятий в отношении создания на них полностью безопасных условий труда и получения продукции, свободной от радиоактивных элементов.

Усилия по уточнению методов анализа могут оказаться малоэффективными или даже бесплодными, если не будет предложена система количественной оценки технической и экономической эффективности аналитического контроля в целом. Для этого необходимо сравнить точность анализа, точность пробоотбора

с точностью производства (распределением общего количества продукции по ее качеству) и количественно оценить правильность разбраковки и сортировки продукции по результатам анализа. В период 1963–1966 гг. в Гиредмете получены экспериментальные данные по правильности анализа титана, ниобия, тантала и редкоземельных элементов в заводских и институтских лабораториях (Г. В. Сухов, Л. Н. Филимонов, Б. М. Добкина, Н. А. Аракельян), которые включают тысячи определений, выполненных в десятках специализированных лабораторий. На основании проведенного обследования внесены предложения по созданию единой общесоюзной системы проверки правильности анализов. Начаты также экспериментальные работы по пробоотбору (К. А. Снесарев, И. М. Блох), показавшие, что во многих случаях точность аналитического контроля лимитируется не точностью анализа, а точностью пробоотбора, и что этому этапу промышленного контроля следует уделить особое внимание.

Обобщение опытных данных по применению разработанных аналитических методик в производстве позволило также предложить общую схему количественного расчета технической и экономической эффективности контроля в целом (К. А. Снесарев, Г. В. Сухов, И. М. Блох), которая должна быть использована как научная основа при выпуске ГОСТов и технических условий на продукцию редкометаллической промышленности.

## РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

### 1. Легкие редкие металлы

#### *Литий, рубидий, цезий*

В начальный период развития ввиду сравнительно небольшой потребности в соединениях лития, рубидия и цезия промышленность вполне удовлетворялась имевшимися тогда запасами сподумена.

Под руководством проф. Е. С. Бурксера были изучены и опробованы технологические способы получения солей лития, рубидия и цезия из концентратов этих месторождений и на опытной установке организовано производство солей лития (хлоридов, фторидов и др.) и хлоридов цезия и рубидия, что позволило снять с импорта в первую очередь хлориды цезия, которые применяли в такой важной отрасли промышленности, как производство фотоэлементов.

Под руководством проф. М. Н. Соболева в Гиредмете был детально изучен метод переработки сподуменового концентрата спеканием с сернокислым калием и получением углекислого, едкого и хлористого лития. В Гинцветмете, а затем в Гиредмете подробно исследовали процесс получения металлического лития электролизом хлорида. Все эти методы успешно внедрены в производство и во время Отечественной войны обеспечивали потребность Советского Союза в металлическом литии и его соединениях. В Гиредмете под руководством проф. С. Н. Скляренко был разработан и усовершенствован процесс получения гидроокиси лития обработкой карбоната лития известью и внедрен в производство на опытном заводе.

В 1950 г. работы Гиредмета по технологии лития отметили Государственной премией. Звание лауреатов получили С. И. Скляренко, Ф. Г. Корнеев, Н. И. Ардашев, О. С. Дружинина, З. В. Миронова, Г. С. Павленко и Н. В. Лисицын.

В Институте неорганической химии Западносибирского отделения АН СССР проф. И. С. Лилеев с сотрудниками разработал известковый метод переработки сподуменовых концентратов, который оказался более экономичным, чем сульфатный. Известковый способ успешно освоен промышленностью. В Институте неорганической химии Уральского филиала АН СССР и в ВАМИ были проведены исследовательские работы по металлотермическим способам получения металлического лития. Кроме детального изучения технологических процессов, большое внимание было уделено разработке рациональной конструкции аппаратуры процесса и способам рафинирования технического лития от примесей щелочных и щелочноземельных металлов.

В 1951 г. за разработку способов производства лития группа исследователей и инженеров была отмечена Государственной премией (И. С. Лилеев, И. С. Степанов, Н. П. Беляев и др.).

В Институте галургии под руководством Н. И. Забродина был разработан и внедрен в производство способ извлечения рубидия из отходов от переработки карналлита. В Гиредмете под руководством проф. С. И. Скляренко подробно исследовали предложенный Гакшилем метод кальциетермического восстановления хлоридов рубидия и цезия. После проверки в полужавском масштабе метод освоен промышленностью для получения технических рубидия и цезия.

В связи с требованиями новой техники на металлический цезий и рубидий высокой степени чистоты в Гиредмете и Институте редких металлов АН СССР проведены исследовательские работы по методам получения таких продуктов. Предложена оригинальная технология получения цезия, которая и была внедрена в производство. Качество получаемого металла высокое — сумма определяемых примесей менее 0,01%. В связи с расширением применения этих элементов и их соединений в различных отраслях промышленности за последнее время потребность в них сильно возросла.

### *Бериллий*

Исследования по технологии переработки берилловых концентратов были начаты под руководством В. И. Спицина в 1930 г. в Институте прикладной минералогии и с 1931 г. продолжены в Гиредмете. Было опробовано значительное число способов вскрытия берилловых концентратов и выбран как наиболее рациональный метод спекания с кремнефтористым натрием. Наиболее сложную в то время задачу — получение металлического бериллия электролизом — довели до стадии полужаводской установки. В начале 1932 г. в Гиредмете была пущена опытная электролитная ванна производительностью 1 кг металла в сутки. На этой установке изучен режим электролиза и получены основные данные для проектирования опытно-промышленного цеха.

Ввиду большого объема полужаводские работы по организации бериллиевого производства были поручены созданному при Союзредмете «Бюро новых металлов», которому были подчинены и установки на одном из опытных заводов. На заводе, кроме проверки и уточнения способов разложения берилловых концентратов и получения различных соединений бериллия, был организован выпуск технического бериллия, необходимого для опытных работ по применению этого нового для промышленности металла.

В 1934 г. по распоряжению Г. К. Орджоникидзе Главредмету был передан другой опытный завод. На этом заводе, ставшем впоследствии опытной базой Гиредмета и по другим редким металлам, под руководством О. Б. Гаспарьяна и И. Е. Вилькомирского проводили работы по усовершенствованию способов переработки берилловых концентратов и получению соединений металлического бериллия.

В лаборатории сплавов Гиредмета (руководители проф. С. А. Погодин и М. Б. Рейфман) разработан способ получения медно-бериллиевой лигатуры. Стоимость бериллия в ней была в четыре раза ниже стоимости электролитного фторидного металла. Освоение этого способа на заводе Главредмета значительно увеличило объем потребления бериллия в промышленности. Кроме того, в 1939–1940 гг. в лаборатории сплавов были разработаны способы получения лигатур медь–бериллий–цирконий и медь–бериллий–хром. Карботермический метод получения медно-бериллиевых лигатур разрабатывался Гиредметом и в институте «Минцветметзолото».

Следует отметить, что организация бериллиевой промышленности Советского Союза, несмотря на большую сложность технологии и полнейшую новизну этого дела, была проведена собственными силами без всякой помощи из-за границы. Попытка ВСНХ приобрести некоторые американские и германские патенты показала, что такая покупка обошлась бы слишком дорого.

После окончания Великой Отечественной войны в Гиредмете широко развернули исследовательские работы по технологии бериллия, начиная

с усовершенствования методов вскрытия сырья, получения различных соединений и бериллия повышенной чистоты, и кончая плавкой и литьем металла. Особое внимание уделяли получению окиси и металла высокой чистоты. В Гиредмете и на его опытном заводе были проведены исследования в области химической технологии и металлургии бериллия, в результате которых разработали технологию получения бериллия так называемым фторидным методом, сводящуюся к получению из бериллового концентрата негигроскопичного фторобериллата аммония, его термическому разложению при температуре около 1000 °С и последующему магнетермическому восстановлению фторида бериллия при температуре около 1300 °С. Эта технология, о которой было сообщено на международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве (1955 г.), до настоящего времени применяется в СССР. На той же конференции было доложено о работах советских ученых по получению изделий из окиси бериллия, очистке металла возгонкой в вакууме и плавке металла.

В Гиредмете был разработан и применен в промышленности способ производства бериллия высокой чистоты путем хлорирования окиси бериллия четыреххлористым углеродом и электролиза смеси полученного хлорида бериллия и хлористого натрия при низкой температуре с переплавкой чешуйчатого металла в вакууме. Указанным способом было получено несколько тонн бериллия высокой чистоты (свыше 99,9%), не требующего дополнительной очистки для использования в ядерной технике (И. Е. Вилькомирский, Г. Ф. Силина, А. С. Беренгард, Е. А. Каменская, А. И. Беляев, Г. Е. Каплан, В. И. Семакин и др.). Были проведены также работы по получению из электролитического металла слитков и изделий плавкой и металлотермическими методами (Е. А. Каменская, А. М. Хоничев, Н. Ф. Миронов, М. К. Баранова). В ряде институтов были проведены исследовательские работы по повышению чистоты металла возгонкой в вакууме.

В последнее время разрабатывают новый вариант электролитического способа получения бериллия, позволяющий радикально улучшить условия труда, упростить и удешевить технологическую схему, сохраняя высокое качество металла.

Кроме исследовательских работ по технологии, значительное развитие получили теоретические исследования по химии и физико-химии бериллия. Под руководством проф. В. И. Спицина были проведены исследования хлорирования окиси бериллия и спекания бериллия с кремнефтористым натрием.

В 1948 г. работы чл.-корр. АН СССР А. В. Новоселовой по физикохимии бериллия были удостоены Государственной премии. Значительное влияние на успешную разработку технологического способа электролиза бериллия оказали теоретические работы, проведенные в ИОНХ АН УССР под руководством академика К. И. Делимарского и Н. И. Шейко.

## **2. Редкоземельные металлы**

Открытие нескольких россыпных месторождений монацита в Сибири и лопаритового месторождения на Кольском полуострове успешно разрешило сырьевую проблему редкоземельных элементов в СССР. Первыми материалами редкоземельных металлов, в которых возникла практическая потребность, были фториды редких земель и мишметалл. В Тимирязевской сельскохозяйственной академии и в Гиредмете под руководством проф. И. Н. Заозерского были начаты исследовательские работы по получению

различных соединений р. з. э. из руд отечественных месторождений. Первые работы были проведены с рудами Кольского полуострова.

Вначале был разработан аммиачный способ получения фторидов редких земель из ловчоррита, который был освоен промышленностью. Этот способ применяли до замены ловчоррита более ценным минералом — лопаритом.

В филиале Гиредмета проф. Е. С. Бурксер изучил несколько способов вскрытия монацитовых концентратов и получения различных препаратов р. з. э. В Гиредмете разработали способ электролиза хлоридов для получения мишметалла.

После Отечественной войны были развиты исследования по извлечению р. з. э. из различных видов сырья-лопаритовых, монацитовых и ксенотимовых концентратов. Под руководством проф. И. Н. Заозерского разработали методы выделения индивидуальных редких земель цериевой и иттриевой подгрупп и исследовали способы получения части соединений высокой чистоты. Был, кроме того, разработан способ получения окиси скандия, внедренный в опытное производство. В 1951 г. работы Гиредмета по технологии редких земель были отмечены Государственной премией (И. Н. Заозерский, З. Ф. Андреева, Г. Е. Каплан, Р. В. Котляров, И. Э. Краузе, В. А. Рябков, Г. А. Тер-Шмаонов, П. И. Бучихин, В. Н. Степанов).

Проведены также исследования по выделению из смеси р. з. э. элементов, обладающих аномальными валентностями (Sm, Eu, Ge), и по выделению из иттропаразитов р. з. э. иттриевой группы.

В лаборатории электрохимии Гиредмета были изучены способы получения ряда металлов группы редких земель, разработаны способы получения лантана и церия высокой чистоты и сплавов цветных металлов с редкоземельными металлами. Кроме того, был разработан способ получения так называемого полирита — порошка для полировки оптического и технического стекла высокого качества. Гиредметом и Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР разработаны методы металлотермического получения редкоземельных металлов и сплавов и изучены их физико-химические свойства.

В ГЕОХИ чл.-корр. АН СССР Д. И. Рябчиков с сотрудниками разработал ионообменные методы разделения р. з. э. с применением разнообразных комплексообразователей. Исследовательские работы по разделению лантанидов проводили в Московском, Томском и Саратовском университетах, в Институте стали и других вузах страны.

В настоящее время отечественная промышленность производит соединения всех р. з. э. и большую их часть в форме металлов различной степени чистоты.

### **3. Рассеянные редкие металлы (галлий, индий, таллий)**

Работы Гиредмета, Гинцветмета, Иргиредмета, ВНИИцветмета и ВАМИ по изучению состава руд и концентратов цветных металлов, промпродуктов и отходов их производства выявили сырьевую базу для развития в Советском Союзе промышленности рассеянных редких металлов.

Для галлия основным источником сырья являются промпродукты алюминиевой промышленности и в меньшей степени промпродукты и отходы некоторых свинцово-цинковых заводов. Индий концентрируется в промпродуктах и отходах производства цинка и свинца, которые и служат для этого элемента главным сырьевым источником. Таллий концентрируется в пылях сернокислотных заводов, цинковых, свинцовых

и медных производств, а также медно-кадмиевых осадках (кеках), получаемых при очистке цинковых электролитов. Большая часть таллия добывается из пылей и промпродуктов заводов цветной металлургии. Перспективным источником таллия в СССР могут быть марказиты.

Ввиду низкого содержания рассеянных элементов в исходном сырье и сложности его состава организация промышленного производства этих металлов потребовала проведения обширных и длительных работ по технологическим методам их получения.

В Гиредмете под руководством проф. М. Н. Соболева и К. А. Большакова еще до Великой Отечественной войны были проведены исследования по извлечению галлия из промпродуктов производства глинозема. По разработанной технологической схеме П. А. Резник и З. В. Миронова на опытном заводе Гиредмета в 1938 г. получили первые десятки граммов металлического галлия. В период 1947–1956 гг. в Гиредмете была разработана и внедрена в промышленность технологическая схема производства галлия из анодного сплава, получаемого при рафинировании алюминия методом трехслойного электролиза. Гиредметом совместно с Волховским алюминиевым и Тихвинским глиноземным заводами был разработан способ получения концентрата галлия из содовых оборотных растворов производства глинозема по методу спекания. В УФАНе под руководством проф. В. С. Сырокомского и А. К. Шаровой проведен цикл работ по изучению химии галлия, поведения его при переработке бокситов и технологии извлечения из концентратов. В ИОНХе АН УССР выполнены работы по амальгамной металлургии галлия.

В связи с требованиями полупроводниковой промышленности по повышению чистоты галлия в Гиредмете под руководством проф. Н. П. Сажина исследовали методы получения галлия высокой чистоты. Разработанные методы внедрены в производство, и с 1957 г. начат выпуск нескольких марок галлия высокой чистоты.

Методы извлечения индия из промпродуктов цинкового производства изучали в Гиредмете, ВНИИцветмете, УФАНе, ИОНХе АН УССР и лабораториях вузов. Разработанные в Гиредмете способы были сначала внедрены на опытном заводе (Н. А. Касаткина и В. И. Бибилова), где в 1938 г. получили первые десятки граммов металлического индия. В послевоенное время схемы извлечения индия из промышленных отходов цинкового производства были значительно усовершенствованы и внедрены на многих цинковых заводах Советского Союза, что позволило организовать производство, с избытком удовлетворяющее потребности СССР в этом металле. Разработаны способы получения индия особо высокой чистоты. В настоящее время отечественная промышленность выпускает индий следующих марок: Ин-1, Ин-2, Ин-0, Ин-00, Ин-50.

Во ВНИИцветмете, ИМЕТе АН СССР, Институте металлургии АН КазССР, Гиредмете и ИОНХе АН СССР разработаны разнообразные методы переработки таллиевого сырья. Пирометаллургические способы переработки пылей, содержащих обычно десятые доли процента таллия, основаны на летучести соединений таллия ( $Tl_2O$ ,  $Tl_2O_3$  и  $TlCl$ ). Наиболее детально изучен хлорирующий обжиг пылей с поваренной солью.

Гидрометаллургические способы основаны на растворимости  $Tl_2O$  и  $TlCl_4$  в воде или разбавленной серной кислоте. Из растворов таллий осаждают в форме  $Tl(OH)_3$ ,  $TlCl$ ,  $Tl_2Cr_2O_7$  и  $Tl_2CrO_4$  и выделяют цементацией на цинке или амальгаме цинка. Технологические схемы, применяемые на заводах Советского Союза, используют эти способы в различных сочетаниях.

Высокие требования, предъявленные промышленностью полупроводниковых материалов, обусловили развитие работ по методам получения этого металла. В Гиредмете, ИОНХе АН УССР и ВНИИцветмете разработаны методы рафинирования технического таллия, позволяющие получать таллий чистотой более 99,999%. В настоящее время отечественная промышленность выпускает металлический таллий следующих марок: Тл-0, Тл-00, Тл-техн.

В Гиредмете проведены исследования получения чистых монокристаллов твердого раствора бромида и иодида таллия (КРС-5). Разработанные способы производства этих монокристаллов внедрены на одном из заводов.

#### 4. Титан и тугоплавкие редкие металлы

##### *Титан*

Попытки промышленного получения в России соединений титана были начаты во время Первой мировой войны, когда они потребовались для военной техники. В результате поисков титановых руд на Урале обнаружили месторождения титано-магнетитов. Однако развитие производства ферротитана и двуокиси титана началось только в Советском Союзе в годы первых пятилеток. В этот период были уточнены запасы титановых руд как старых, так и вновь открытых месторождений, разработаны методы обогащения и переработки и построены заводы для производства титановых белил и ферротитана.

Институт прикладной минералогии (в настоящее время ВИМС) и его Уральский филиал изучили сырьевую базу титана, определили большие запасы титано-магнетитовых руд и разработали основные технологические методы получения двуокиси титана и ферротитана. В проблеме промышленного освоения титано-магнетитовых руд Урала большая роль принадлежала трестам «Титаномагнетит» и «Лакокраска».

В 1928–1929 гг. проф. С. С. Штейнберг и инж. Н. С. Кусакин провели опыты получения ферротитана из отечественного сырья в дуговой электропечи. В результате этих опытов был получен феррокарботитан, содержащий до 17% Ti и 5% С. В 1932–1933 гг. в Ленинградском институте металлов были проведены опыты алюмотермического способа производства ферротитана. В 1934 г. в лаборатории электрометаллургии Московского института стали В. П. Елютин провел опыты по изучению различных методов получения ферротитана из отечественных руд. В результате этих работ был предложен алюмотермический способ получения ферротитана в электропечи из ильменитовых концентратов Кусинского месторождения. Этот способ внедрили на Чусовском заводе ферросплавов в конце 1936 г.

В 1937 г. бригада Ленинградского института металлов под руководством П. П. Шипулина разработала и внедрила в промышленность технологию алюмотермического внепечного способа получения ферротитана. В СССР производство ферротитана развилось в крупную отрасль промышленности, полностью удовлетворяющую потребность страны в этом продукте.

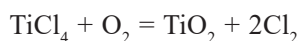
Обширные исследования по химии титана и разработке методов переработки рудного сырья для получения двуокиси титана из ильменита и сфена были осуществлены под руководством проф. А. В. Панфилова в 1935–1939 гг. Эти работы завершились пуском сначала опытных заводов, а затем крупного завода по производству пигментной двуокиси титана серноокислотным



методом. В настоящее время сернокислотный метод является во всех странах мира основным, а в большинстве — единственным способом получения пигментной двуокиси титана.

Этот метод имеет ряд недостатков: большой расход серной кислоты, периодичность и многостадийность процесса, большое количество отходов — разбавленной гидролизной серной кислоты и железного купороса, невозможность перерабатывать некоторые виды сырья. Поэтому в развитых индустриальных странах (США, Франции, Англии и др.) для создания новых производственных мощностей производства двуокиси титана значительное внимание уделяется освоению хлорного метода, имеющего ряд преимуществ перед сернокислотным способом.

Хлорный метод получения пигментной двуокиси титана основан на реакции:



Эта реакция позволяет создать высокопроизводительный непрерывный способ производства пигментной двуокиси высокого качества с минимальным количеством отходов. Особенно ценной является возможность возврата хлора на хлорирование исходного сырья — титановых шлаков. Гиредмет совместно с Институтом металлургии АН СССР и ГИПИ-4 проводит исследовательские работы по технологии этого изящного способа и, в частности, по разработке аппаратуры для «сжигания» тетрахлорида титана. Под руководством Я. М. Липкеса в Гиредмете проведены лабораторные работы, на основании которых была запроектирована и организована опытно-промышленная установка. В настоящее время на этой установке проводят работы по изучению аппаратуры процесса.

В 1947 г. в Гиредмете начали исследовательские работы по технологическим методам получения металлического титана. После детального исследования сернокислотного и хлорного методов переработки лопарита для промышленности был рекомендован хлорный метод. Однако недоработанным оставался еще вопрос использования тетрахлорида титана, составлявшего по весу около 50% всех продуктов хлорирования. Наиболее рациональным казалось использование тетрахлорида для получения металлического титана. К сожалению, никакого практического опыта по производству титана в нашей стране тогда еще не было.

Для разработки методов получения металлического титана из тетрахлорида титана в лаборатории сплавов Гиредмета под руководством Я. М. Липкеса создали небольшую группу, которая вскоре развилась в самостоятельную лабораторию.

После изучения ряда технологических способов восстановления тетрахлорида титана был выбран магнетермический, как наиболее пригодный для крупномасштабного производства. В 1950 г. на опытном заводе Гиредмета организовали полупромышленное производство металлического титана. В этом же году в работы по технологии титана включился институт авиационных материалов (ВИАМ). Лаборатория сплавов этого института под руководством С. Г. Глазунова провела большую работу по магнетермическому процессу производства титана, особенно по вакуумной сепарации титановой губки и плавке титана в дуговых электропечах. В 1950 г. выяснилось, что лопаритовые концентраты как сырьевой источник не могут обеспечить

намеченную потребность страны в металлическом титане. Поэтому был поставлен вопрос о получении титана из других видов сырья, в первую очередь из ильменитовых концентратов. Ввиду сравнительно низкого содержания титана в ильменитовых концентратах и большого бесполезного расхода хлора на хлорирование окиси железа при их переработке был поставлен вопрос о получении из ильменитовых концентратов продуктов с повышенным содержанием двуокиси титана.

Гиредметом в начале 1951 г. был предложен способ восстановительной плавки ильменитовых концентратов в электропечах на богатый титановый шлак и чугун. На опытном заводе Гиредмета были проведены полупромышленные опыты плавки ильменитовых концентратов. Во время этих опытов выплавили несколько тонн титановых шлаков, содержащих в зависимости от условий плавки от 77 до 84%  $TiO_2$ . На этом же заводе провели также хлорирование всех полученных шлаков в шахтных электропечах и установили их хорошую хлорируемость. Эти опыты Гиредмета имели исключительно важное значение для обоснования и защиты намеченной технологической схемы производства титана. В начале 1952 г. Гиредмет и ВИАМ предложили следующую принципиальную технологическую схему производства металлического титана (рис. 6).

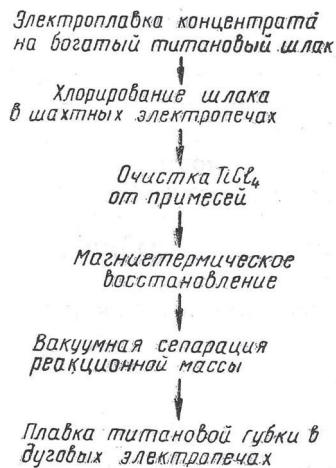


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема производства металлического титана из ильменитовых концентратов

Постепенно в работы по проблеме титана включались другие научно-исследовательские институты Союза. В ЦНИИчермете проводили работы по плавке титановых шлаков и по гидриднокальциевому способу получения металлического титана. В Институте металлургии АН СССР проводили широкие исследования по плавке титановых шлаков, изучению их состава и по различным методам получения металлического титана. Особенно широкое развитие работ по титану началось в 1954 г., когда в работу по проблеме титана включились ВАМИ, Гипроалюминий, ВЭИ, ГЕОХИ, Минцветмет. Большое значение в развитии производства титана имел Подольский химико-металлургический завод (ПХМЗ), пущенный в январе 1954 г., который по существу являлся первым опытным заводом по металлургии титана.

Освоение магнитотермической схемы производства титана потребовало очень больших усилий и проходило не всегда гладко. По сложности технологической схемы титан является типичным редким металлом, но по масштабам производства он приближается к малым и даже некоторым цветным металлам. Это вызвало необходимость постановки больших исследовательских и конструкторских работ по аппаратуре процесса, которые необходимо было опробовать на крупных полузаводских установках, что требовало не только значительных затрат, но и было связано с длительными сроками проведения таких работ.

Решением Правительства руководство организацией титановой промышленности было поручено Министерству цветной металлургии, которое энергично осуществило большой объем мероприятий, обеспечивающих

быстрое развитие титановой промышленности. Для руководства новым видом промышленности в системе Министерства цветной металлургии было создано Главное управление — Главтитанредмет, которое до 1957 г., т. е. до ликвидации Министерства, руководило развитием титановой промышленности. В систему Главтитанредмета, кроме Гиредмета, были включены проектный институт «ГСПИ-1» и Подольский химико-металлургический завод. В координации научно-исследовательских работ, которую проводили Главтитанредмет и Научно-технический совет министерства, большую помощь оказывал Научный совет по титану, организованный Академией наук под руководством академика И. П. Бардина.

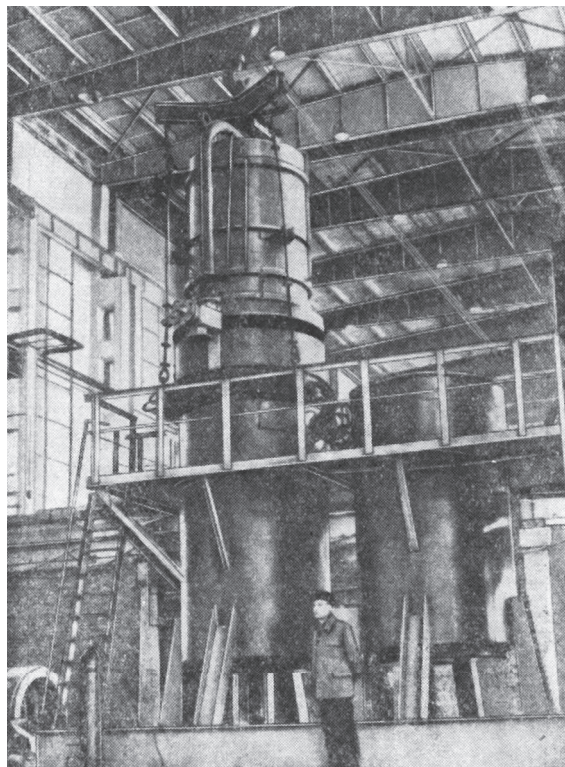


Рис. 7. Аппарат для восстановления четыреххлористого титана

Одним из первых крупных успехов при проведении научно-исследовательских работ по проблеме титана была выплавка в середине 1954 г. титановых шлаков, содержащих около 80%  $TiO_2$ . На Днепровском заводе ферросплавов под руководством сотрудников ЦНИИчермета и Института металлургии АН СССР было выплавлено значительное количество богатых титановых шлаков. Введение в технологию титана таких шлаков оказало значительное влияние на экономику титановой промышленности.

Большой объем работ по хлорированию, проведенных в Гиредмете, ВАМИ и на ПХМЗ, а затем на других титановых заводах, позволил отработать аппаратуру как для хлораторов, так и для конденсации и очистки технического

тетрахлорида. В настоящее время разработаны и применяются в промышленности два типа хлораторов — шахтные электропечи и печи большой производительности для хлорирования в расплаве солей. Конденсационная система с момента организации титанового производства претерпела большие изменения: было введено орошение жидким тетрахлоридом, усовершенствована система орошения и использования нерастворимого остатка и значительно изменена аппаратура ректификации тетрахлорида.

Была проделана также большая работа по совершенствованию технологии и аппаратуры магнетермического процесса восстановления тетрахлорида. Созданы аппараты восстановления и вакуумной сепарации высокой цикловой производительности (рис. 7). Наиболее совершенными в настоящее время можно считать аппараты «Редмет-500» и «Редмет-501» с цикловой производительностью 1,5–2,0 тонны губки. Создание аппаратов высокой цикловой производительности позволило интенсифицировать процессы, в частности малопроизводительный и энергоемкий передел вакуумной сепарации реакционной массы с сохранением высокого качества производимой титановой губки. На одном из титановых заводов по проекту Гиредмета с успехом применена информационно-управляющая машина «Марс-200Р», которая обслуживает 22 технологических аппарата восстановления и сепарации титановой губки. Применение электронной машины «Марс-200Р» дает полную централизацию управления процессом, повышает надежность средств контроля и регулирования и снижает роль субъективных факторов в выполнении ряда технологических операций. На рис. 8 показан пресс для дробления титановой губки.

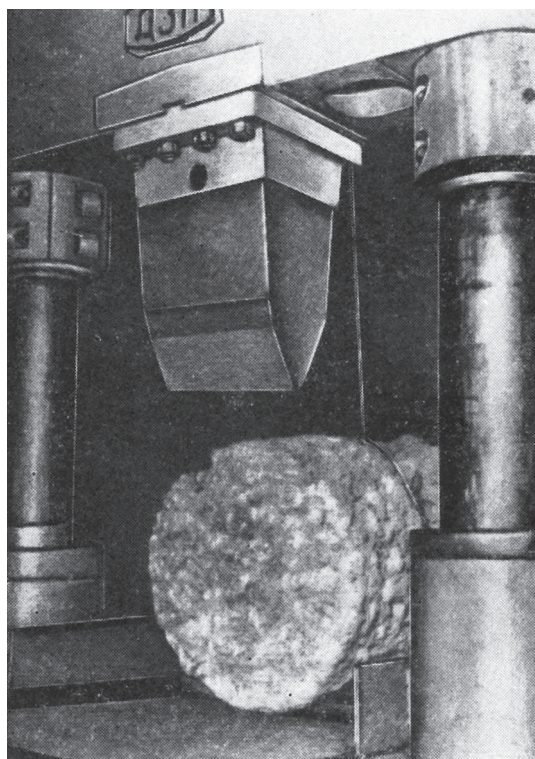


Рис. 8. Пресс для дробления блока титановой губки

Магниетермический способ производства металлического титана был принят при проектировании всех титановых заводов Советского Союза. В 1957 г. вошел в строй Днепровский титано-магнийевый завод (ДТМЗ), в 1959 г. — первая очередь Березниковского завода (БТМЗ). С пуском в 1965 г. Усть-Каменогорского завода (УКТМК) Советский Союз по производству титана вышел на одно из первых мест в мире. Рост производства титановой губки за время с 1961 по 1965 г. представлен на рис. 9.

Большой труд, вложенный в совершенствование технологии магниетермического производства коллективами Гиредмета, ВАМИ, лабораторий и цехов заводов, отразился и на качестве титановой губки, которое непрерывно повышалось (рис. 10).

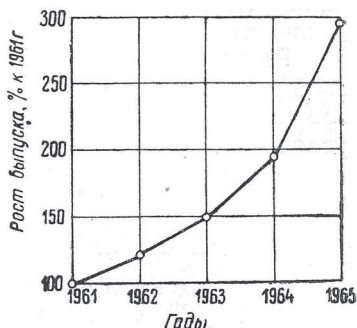


Рис. 9. Рост производства титановой губки в СССР за 1961–1965 гг. (1961 г. принят за 100%)

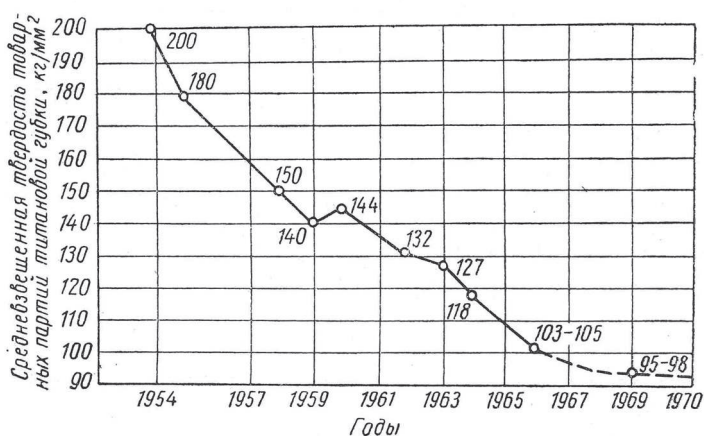


Рис. 10. Динамика качества выпускаемой титановой губки

В настоящее время качество советской титановой губки не уступает лучшим образцам иностранной, в частности высшим сортам японской титановой губки (табл. 2).

В Гиредмете проводят работы по дальнейшему изучению и усовершенствованию магниетермического способа производства металлического титана и, в частности, совместно с Институтом электросварки им. Патона разрабатывают непрерывный технологический процесс.

В ВАМИ, Гиредмете, ИМЕТе и на ДТМЗ проведены исследования натриетермического способа получения титана, которые позволили выявить все положительные и отрицательные стороны этого способа. В Гиредмете разрабатывают двухстадийный натриетермический способ получения титана, позволяющий получать значительную часть металла в форме крупных кристаллов высокой чистоты. Такой металл по чистоте не уступает титану, очищенному методом йодидного рафинирования.

Основным преимуществом двухстадийного натриетермического метода в сравнении с йодидным является возможность организации крупномасштабного производства чистого металла со снижением себестоимости в несколько раз.

В Гиредмете, ВАМИ, ЦНИИЧермете проводят исследовательские работы по электролитическим методам получения титана и рафинированию титановых отходов и изучают субхлоридный способ получения высокочистого титана.

Разработанный в Гиредмете метод рафинирования титана термической диссоциацией тетраиодида дает титан чистотой более 99,9%. Способ иодидного рафинирования был успешно освоен в производственных условиях.

По плавке титана и его сплавов проводили обширные исследовательские работы в ВИАМе, ВИЛСе, МЭИ и на других предприятиях. В настоящее время разработана аппаратура для плавки крупных титановых слитков в дуговых электропечах с расходуемым электродом. Большое число исследовательских работ по сплавам на основе титана проведено в ВИАМе, ВИЛСе, ИМЕТе, Гиредмете и некоторых вузах. Многие из разработанных сплавов внедрены в промышленность.

Обработку титановых сплавов, кроме ВИАМа, изучали и в других научно-исследовательских институтах Советского Союза. В настоящее время промышленность СССР выпускает ряд полуфабрикатов и метизов из титановых сплавов (проволоку, листы, трубы и пр.).

В Институте сварки им. Патона и ИМЕТе разработаны способы сварки изделий из титановых сплавов, которые широко используются отечественной промышленностью.

Таблица 2

**Качество титановой губки советских заводов**

Марка	Химический состав, %						НВ*
	Fe	Si	C	Cl	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
ТГ-100	0,07	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04	100 и менее
ИГ-105	0,08	0,05	0,03	0,08	0,025	0,05	101–105
ТГ-110	0,09	0,05	0,03	0,08	0,03	0,05	105–110
ТГ-120	0,11	0,05	0,04	0,08	0,03	0,065	110–120
ТГ-130	0,13	0,05	0,04	0,10	0,03	0,08	121–130

\* Условия испытания: нагрузка 3000 кг; диаметр шарика 10 мм; длительность испытания под нагрузкой 30 сек.

### *Цирконий и гафний*

Основным источником сырья для производства циркония и его соединений в СССР являются цирконовые концентраты. Однако научно-исследовательские работы по технологическим методам получения двуокиси циркония и некоторых других соединений были начаты в Гиредмете на концентратах эвдиалитовых руд Кольского полуострова. Под руководством проф. И. Я. Башилова был разработан способ получения пирофосфата циркония, а затем и двуокиси циркония, которая требовалась для замены в эмалях остродефицитной окиси олова. Работы по эвдиалитовым рудам не получили дальнейшего развития, так как в 1936 г. были открыты россыпные месторождения более ценного сырья — циркона (Мариуполь), и лаборатории Гиредмета переключились на работу с цирконовыми концентратами.

Для замены окиси олова в эмалях был с успехом применен обезжелезненный или так называемый белый циркон, т. е. цирконовый концентрат с незначительной примесью соединений железа. Способ получения такого продукта был разработан А. Ш. Вакс и Е. А. Пепеляевой и в 1938 г. внедрен в производство. Под руководством проф. М. Н. Соболева этими же сотрудниками был разработан способ получения двуокиси циркония из концентратов Мариупольского месторождения, который в 1939 г. также был освоен на одном из заводов Главредмета. Г. П. Александровым были начаты исследования по вскрытию цирконового концентрата хлорированием.

В 1939–1940 гг. в Гиредмете разработали способы получения различных соединений циркония — азотнокислого, сернокислого, хлорокиси и фторцирконата калия, а также порошкообразного металлического циркония. Металлический цирконий, полученный на опытном заводе Гиредмета восстановлением фторцирконата калия металлическим натрием, был с успехом применен в качестве геттера в электронных радиолампах.

В Институте стали В. П. Елютин и Р. Н. Григораш разработали способы получения ферроциркония и ферросиликоциркония из цирконовых концентратов и технической двуокиси циркония, которые вскоре были освоены промышленностью ферросплавов.

В 1946–1947 гг. в Гиредмете под руководством Е. А. Пепеляевой была разработана технология получения пластичного циркония высокой чистоты термической диссоциацией тетраиодида. С 1950 г. на опытном заводе Гиредмета организовали выпуск опытных партий циркониевых стержней, полученных таким методом. Детальное изучение процесса диссоциации иодида циркония проведено в МИФИ Е. К. Сафроновым с сотрудниками под руководством чл.-корр. АН СССР В. С. Емельянова. После детальной отработки аппаратуры процесса способ иодидного рафинирования циркония был успешно освоен отечественной промышленностью.

В Гиредмете А. Ш. Вакс и Е. А. Пепеляевой был детально изучен способ вскрытия цирконовых концентратов спеканием с кремнефтористым калием для получения в качестве товарного продукта фторцирконата калия по реакции  $ZrSiO_4 + K_2SiF_6 = K_2ZrF_6 + 2SiO_2$ . Под руководством проф. Н. П. Сажина разработан и внедрен в промышленность способ получения чистой двуокиси циркония дробной кристаллизацией фторцирконата и фторгафниата калия. Этим методом удается после 12–15 перекристаллизаций получать двуокись циркония с примесью менее 0,01% гафния (при содержании в исходном продукте до 2%  $HfO_2$ ). Метод кремнефторидного вскрытия цирконовых концентратов с дальнейшей кристаллизацией образующихся комплексных фтористых солей отличается большой простотой и несложностью аппаратного оформления. Несмотря на развитие других методов переработки цирконовых концентратов, кремнефторидный способ до сих пор широко применяют на наших заводах (рис. 11).

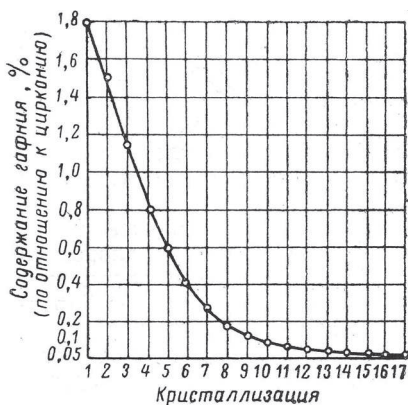


Рис. 11. Результаты отделения гафния от циркония дробной кристаллизацией фторцирконата калия

В Гиредмете и Минцветметзолоте (теперь Институт стали и сплавов) были проведены обширные исследовательские работы по сернокислотному методу переработки цирконовых концентратов для получения двуокиси и сульфатов циркония. В Гиредмете и опытных цехах Соликамского магниевого завода и Верхнеднепровского горно-металлургического комбината (ВДГМК) проводят работы по методам хлорирования цирконовых концентратов в шахтных электропечах, расплаве солей и кипящем слое. Там же разрабатывают процессы конденсации хлорида и его очистки, а также конструкции промышленных аппаратов.

В Гиредмете проводили исследовательские работы по разнообразным способам получения металлического циркония. Особое внимание уделяли металлотермическим методам восстановления фторцирконата калия, хлоридов и электролитическому способу получения порошкообразного металла. Кроме того, подробно изучали методы получения компактного металла металлокерамическими способами и литьем, а также получение различных полуфабрикатов — прутков, листов и фольги из чистого циркония.

Значительные работы были проведены советскими учеными по одной из сложнейших проблем химии — разделению циркония и гафния. До появления практической потребности в цирконии для энергетических реакторов проблема отделения циркония от гафния не привлекала большого интереса, и исследования вели преимущественно в чисто научных целях, так как при применении циркония и его соединений в самых различных областях техники примесь гафния не имела значения. Положение резко изменилось, когда начали применять цирконий в атомной энергетике. Большое сечение захвата тепловых нейтронов, которым обладает гафний (118 барн), требует снижения его примеси в цирконии до сотых долей процента. Кроме дробной кристаллизации комплексных фторидов, в Гиредмете, его Украинском филиале, Институте стали и в других организациях были проведены научно-исследовательские работы по ионообменным, экстракционным, субхлоридным и ректификационным методам разделения циркония и гафния.

В Украинском филиале Гиредмета был разработан способ получения двуокиси гафния и металлического гафния, и в 1956 г. выданы первые опытные образцы этого редкого металла (И. В. Винаров). В Гиредмете Е. А. Пепеляевой и Г. М. Коганом был разработан иодидный процесс получения чистого гафния и передан на опытный завод института.

Советскими учеными проведены обширные теоретические исследования по химии и металлургии циркония. В Гиредмете, Московском университете (Л. К. Комиссарова и др.), МХТИ им. Ломоносова (С. С. Коровин с сотрудниками), Ленинградском политехническом институте (Брестлер и др.), МИФИ (В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин) и других вузах проведено изучение физико-химических свойств хлоридов и иодидов циркония и гафния и реакций хлорирования цирконовых минералов. В Институте металлургии им. А. А. Байкова изучены диаграммы состояния большого числа сплавов циркония и гафния с другими металлами. В Московском технологическом институте им. Д. И. Менделеева проведен значительный цикл работ по химии и технологии циркония и гафния. В частности, там изучают свойства комплексных фторидов этих металлов и теоретические вопросы экстракции их соединения.

Обширные теоретические и технологические работы, выполненные нашими исследователями, позволили создать в Советском Союзе промышленное производство циркония, гафния и их соединений, что обеспечило



развитие различных областей техники — атомной энергетики, производства качественных огнеупоров, спецкерамики, эмалей, сплавов, литейного производства и др.

### *Ванадий*

В начале тридцатых годов в связи с развитием производства специальных сталей в СССР появилась значительная потребность в феррованадии. Отсутствие крупных месторождений богатых ванадиевых руд и необходимость избавить страну от импорта феррованадия определили большую актуальность и срочность решения этой проблемы.

Первый советский ванадий был получен в 1930 г. в полужаводском масштабе на заводе «Редкие элементы» из концентрата ванадиевых руд. Технология переработки таких концентратов, предложенная проф. И. Я. Башиловым, обеспечивала комплексное извлечение из них всех ценных компонентов, т. е. радия, урана и ванадия. В выплавке первого феррованадия на заводе «Редкие элементы» большое участие приняли молодые инженеры Р. Л. Веллер, В. А. Ивенсон и др. Однако потребность страны не могла быть удовлетворена небольшими запасами ванадия на ферганских месторождениях.

Выявленные запасы ванадия в осадочных железных рудах Керченского полуострова и титано-магнетитовых рудах Урала были очень велики и могли с избытком обеспечить потребность промышленности Советского Союза, но очень низкое содержание ванадия и полное отсутствие как у нас, так и за рубежом опыта по переработке таких руд делали эту задачу очень сложной. Советскими учеными был разработан оригинальный способ концентрации ванадия в процессе металлургического передела железных руд.

Сотрудник Ленинградского института металлов И. Л. Лурье предложил извлекать ванадий из чугунов, полученных плавкой керченских руд, окислением расплавленного чугуна железной рудой в ковше. Таким путем удается извлекать в шлак до 50% ванадия, содержащегося в чугуне. Этот метод в 1931 г. внедрили на Керченском заводе.

Под руководством М. Н. Соболева в Гиредмете был проведен большой цикл исследований по разработке технологических способов получения ванадата кальция, пятиоксида ванадия и феррованадия из шлаков, полученных на установке Керченского завода. На основании работ Гиредмета в 1932–1933 гг. на одном из заводов были построены сначала опытный, а затем и производственный цехи по выпуску ванадата кальция, что уже с 1935 г. позволило сократить импорт соединений ванадия. В 1933 г. сотрудником Гиредмета К. А. Большаковым и сотрудником Московского института стали В. А. Языковым была разработана технология производства феррованадия из ванадата кальция силикотермическим методом в электропечи.

Проблему извлечения ванадия из титано-магнетитов Урала Гиредмет решал в тесном контакте с Институтом прикладной минералогии, Ленинградским институтом металлов (ЛИМ), Московским институтом стали и Уральским институтом черной металлургии.

В результате детальных лабораторных и полужаводских испытаний Гиредметом была разработана технологическая схема извлечения ванадия из шлаков, полученных при бессемеровском или мартеновском переделе чугуна от плавки магнитной фракции кусинских титано-магнетитовых руд. По этой технологии на Чусовском заводе был запроектирован и построен цех феррованадия, который начал работать с 1936 г.

Успешная работа этого цеха позволила полностью освободиться от импорта феррованадия. В 1941 г. работа по технологии феррованадия как крупное и оригинальное достижение советских металлургов была отмечена Государственной премией I степени. Из сотрудников Гиредмета почетное звание лауреатов Государственной премии получили руководитель работы проф. М. Н. Соболев, Н. С. Красильников, К. А. Большаков, П. А. Любченко, Ю. П. Блинов, Н. С. Гассар и начальник цеха Чусовского завода И. Л. Лурье.

С 1950 г. в Институте металлургии им. А. А. Байкова провели большой цикл научно-исследовательских работ по технологии ванадия. Наибольшее внимание в этих работах было уделено детальному изучению технологии производства ванадиевых шлаков из различных железорудных месторождений СССР. Были исследованы способы переработки чугунов, выплавляемых из титано-магнетитов Кусинского, Первоуральского и Пудожгорского месторождений, а также фосфористых чугунов Керченского месторождения.

Многолетний опыт, накопленный в Советском Союзе по переработке железных руд, содержащих ванадий, показал, что наиболее важным звеном технологической схемы является процесс получения ванадиевых шлаков. Работы института металлургии АН СССР позволили рационализировать эти процессы, повысить извлечение ванадия в шлак и улучшить его качество. Кроме того, в Институте металлургии был опробован карботермический способ получения ванадия и выявлены его преимущества перед другими методами.

В Гиредмете и его Одесском филиале (в последнее время ИОНХ УССР) после Великой Отечественной войны были возобновлены работы по ванадию, главным образом по получению пятиоксида и металла высокой чистоты.

Украинский филиал Гиредмета разработал и внедрил в производство технологию получения пятиоксида ванадия марок «ч», «чда» и «хч» методом перекристаллизации ванадата аммония и пятиоксида ванадия особо высокой чистоты методом хлорирования.

Гиредметом разрабатывались алюмотермический и углетермический методы восстановления ванадия, а также способы рафинирования электролизом и электронно-лучевой плавкой, которые обеспечили опытный выпуск металла и лигатур различной чистоты. В Пермском политехническом институте и Гиредмете разработан метод переработки ванадиевых шлаков хлорированием в расплаве солей с получением смеси хлоридов ванадия, титана и кремния. Смесь хлоридов, состоящая из 62%  $\text{VOCl}_3$ , 20%  $\text{TiCl}_4$  и 18%  $\text{SiCl}_4$ , ректификацией разделяется на хлориды технической чистоты. Из окситрихлорида ванадия могут быть получены другие хлориды ванадия, пятиокись ванадия и металлический ванадий; тетрахлорид титана может быть переработан на двуокись титана или металлический титан; тетрахлорид кремния — на силикогель, кремнийорганические соединения или элементарный кремний. Этот новый метод переработки ванадиевых шлаков проходит теперь стадию полужаводских испытаний.

В СССР в промышленном масштабе производили феррованадий, техническую и чистую пятиокись ванадия. Опытные заводы Гиредмета выпускали лигатуру ванадий-алюминий, технический ванадий, металлический ванадий высокой чистоты и полуфабрикаты из чистого ванадия. Сплав ванадий-алюминий нашел широкое применение в промышленности титановых сплавов. Ванадиевые листы применяют при плакировании сталей титаном.

Хлориды ванадия находят применение в качестве катализатора при органическом синтезе. Большой интерес представляет ванадий как основа сверхпроводящих материалов. Интерметаллическое соединение  $\text{V}_3\text{Ga}$  обладает высоким

значением критического магнитного поля. В Гиредмете, ИМЕТе АН СССР, Институте металлофизики АН УССР, Физикотехническом институте АН УССР проведены исследовательские работы по способам получения этого соединения и изучению его свойств. В ИМЕТе АН СССР аналогичные работы проведены по силициду ванадия.

### *Ниобий и тантал*

Сырьевыми источниками ниобия и тантала в СССР являются лопаритовые, пироклоровые и танталитовые руды. Лопаритовые руды — основной и уникальный вид не только ниобиевого и танталового, но и редкоземельного сырья. Переработка концентратов лопарита — сложного редкоземельного титано-ниобата — была очень трудной задачей, и потребовались обширные научно-исследовательские работы по методам вскрытия концентратов и разделения ниобия, тантала, титана и р. з. э.

Гиредметом и ГИПХом разработан способ хлорирования, который в настоящее время внедрен в промышленность. При хлорировании лопаритовых концентратов ниобий и тантал выделяются в виде твердых хлоридов в форме  $NbCl_5$ ,  $NbOCl_3$  и  $TaCl_5$ . Переработку этого продукта производят гидрометаллургическими способами с применением экстракции. Гиредметом предложен также способ переработки твердых хлоридов с применением тонкой ректификации хлоридов для разделения ниобия и тантала и очистки их от примесей.

Советскими учеными проводились углубленные исследования по изучению химии ниобия и тантала. Академик В. И. Спицын с сотрудниками провел исследование солей ниобиевой кислоты, образующихся при взаимодействии пятиоксида ниобия с едким натром, и по хлоридам ниобия.

Обширные работы были проведены по детальному изучению физико-химических условий разделения ниобия и тантала методом кристаллизации комплексных фтористых солей.

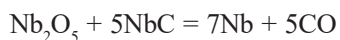
Работа А. В. Бабаевой и Ю. А. Клячко, проф. Г. А. Меерсона, Г. А. Зверева и Ф. М. Зубковой, академика И. В. Тананаева позволила значительно усовершенствовать технологию метода Мариньяка. Проф. В. С. Сырокомский и И. Г. Клименко изучали физико-химические условия гидролитического разделения ниобия и тантала. В Гиредмете детально исследовали различные способы получения чистых соединений ниобия и тантала из продуктов хлорирования лопаритовых концентратов и предложили для этой цели технологическую схему. Существенные исследования по структуре и свойствам окислов и карбидов ниобия и тантала провели в УФАНе проф. П. В. Гельд и Г. П. Швейкин.

За последнее время в Гиредмете и ВНИИцветмете значительный объем исследовательских работ был проведен по изучению процессов жидкостной экстракции органическими растворителями для разделения ниобия и тантала и очистки их от примесей. Эти методы были внедрены в промышленность.

Большое число исследовательских работ проведено по технологическим способам получения металлического ниобия и тантала и способам производства из них полуфабрикатов и изделий.

Исследования О. П. Колчина, Н. П. Чувелевой, Е. А. Юдина и других по натриетермическому методу получения порошка ниобия и получению компактного металла методами порошковой металлургии, изучению физико-химических основ этих процессов и разработке технологии позволили в 1952 г. внедрить в промышленность процесс производства пластичного ниобия.

В Гиредмете был также разработан карботермический метод получения ниобия взаимодействием карбида и пятиоксида ниобия в вакууме по реакции



Впервые этот метод, ставший сейчас одним из основных методов получения ниобия и тантала за рубежом и в СССР, применил в 1934 г. Н. П. Пенкин. В Гиредмете (Н. П. Сажин, О. П. Колчин, Н. В. Сумарокова, Н. П. Чувелева, Е. А. Юдина, И. К. Берлин, М. А. Вольдман и др.) исследованы теоретические основы этого метода и создана рациональная технология получения ниобия, тантала и их сплавов. Кроме детального изучения механизма и кинетики карботермического способа, большие работы проведены по конструированию аппаратуры для этого процесса (рис. 12).

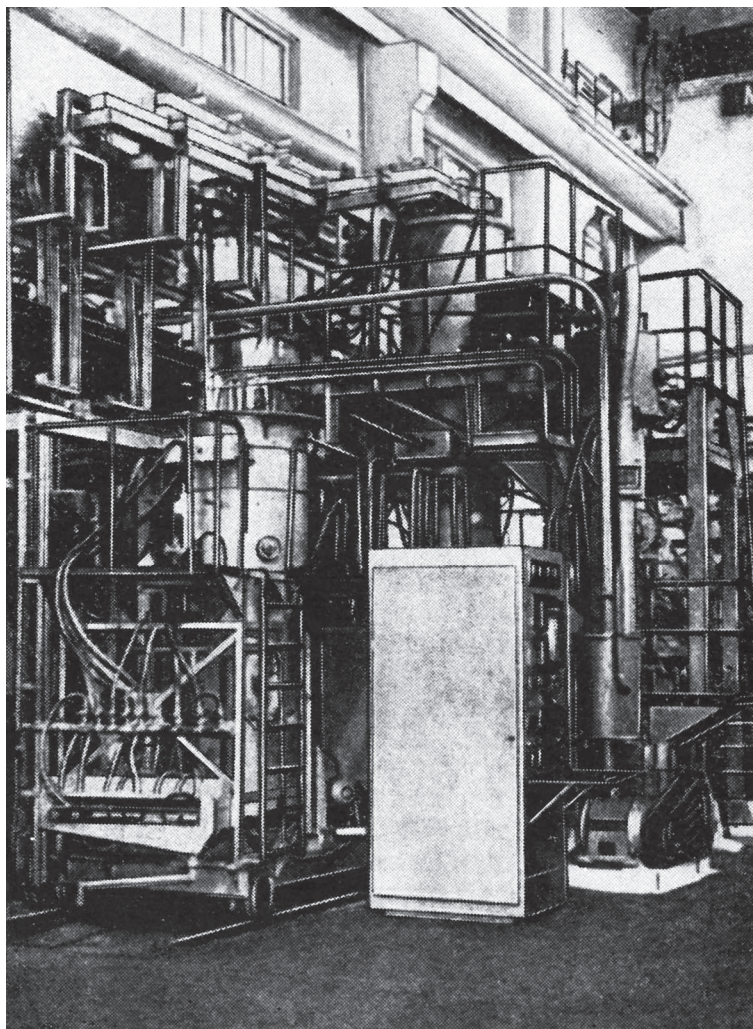


Рис. 12. Установка С-50 для карботермического восстановления ниобия и других тугоплавких металлов

В Гиредмете для получения компактных слитков карботермического ниобия разработаны металлокерамический способ и плавка в электроннолучевой печи, В результате исследований А. В. Елютина, Н. М. Якоби и других сотрудников Гиредмета и опытного завода стало возможным получение с помощью электронно-лучевой плавки слитков высокочистого ниобия и его сплавов. В Институте сварки им. Патона АН УССР разработаны аппаратура и технология для плавки ниобия, полученного натриетермическим способом.

Сложная задача организации в СССР производства металлического тантала была разрешена после многолетних исследовательских работ, включавших переработку рудного сырья, получение чистых солей и металла.

В 1946 г. группа работников электропромышленности: Н. П. Пенкин, Р. А. Нилендер, Н. К. Суздальцев, И. А. Шлыгина и проф. Г. А. Меерсон, — за эту работу была отмечена Государственной премией.

В Гиредмете проф. П. С. Киндяковым с сотрудниками детально исследован хлорный метод переработки танталитовых концентратов и под руководством А. И. Вайсенберга разработана технология извлечения тантала из шлаков от выплавки олова. Значительный объем исследовательских работ был проведен по получению различных сплавов ниобия и тантала.

Под руководством проф. С. А. Погодина была изучена система тантал–ниобий (Е. А. Каменская, Л. М. Венедиктов, М. Б. Рейфман). Проф. С. А. Погодин и А. Н. Зеликман исследовали диаграммы состояния и свойства сплавов никеля с ниобием, а О. П. Колчин, Н. В. Сумарокова, Н. П. Чувлева, М. А. Вольдман создали оригинальный процесс получения сплавов путем совместного восстановления ниобия (тантала) и легирующих металлов из их окислов карботермическим методом. Этим способом сплавы получают более однородными и чистыми, чем другими способами. Совместно с работниками предприятий МЦМ СССР разработана технология получения этим способом многообразных сплавов ниобия.

Профессор Н. И. Мурач с сотрудниками разработал технологический способ выплавки феррониобия из пироклоровых концентратов Вишневогорского месторождения, успешно освоенный промышленностью.

В ИМЕТе под руководством чл.-корр. АН СССР Е. М. Савицкого и проф. И. И. Корнилова проведены работы по изучению диаграмм состояния сплавов с танталом и другими металлами.

За последнее время в Гиредмете, ИМЕТе и других научно-исследовательских институтах проводят исследовательские работы по получению ниобия и тантала высокой чистоты, по сверхпроводящим и другим сплавам на основе ниобия.

Под руководством М. В. Пикунова разработана и внедрена в производство технология получения сверхчистых монокристаллов ниобия и тантала. В результате большого числа исследовательских работ, из которых здесь изложены только главнейшие, в Советском Союзе создана и успешно развивается крупная промышленность ниобия, тантала и их сплавов.

### *Вольфрам и молибден*

Вольфрам и молибден — первые редкие металлы, освоенные отечественной промышленностью после Великой Октябрьской социалистической революции. С применением вольфрама и молибдена тесно связаны индустриализация страны в годы первых пятилеток, разгром фашистской военной техники в годы Великой Отечественной войны, новые успехи в области электротехники, радиоэлектроники, авиационной, атомной техники и в освоении космоса.

В дореволюционное время были только одиночные попытки русских ученых и инженеров организовать небольшие производства ферросплавов вольфрама и молибдена. Еще в 1896 г. на Путиловском заводе под руководством проф. В. Н. Липина были выплавлены вольфрамовые и молибденовые стали и проведены исследования их качества. Вольфрамовые и молибденовые месторождения в Забайкалье и на Урале были известны давно, но интерес к ним возник в период Первой мировой войны. В 1915–1918 гг. было добыто около 150 тонн вольфрамита, что совершенно не удовлетворяло потребность страны в этом продукте.

Один из создателей геохимии и исследователь природных богатств нашей страны — академик А. Е. Ферсман писал в своих воспоминаниях: «До Октябрьской революции работа комиссии естественных производительных сил Академии наук не могла развернуться. В тяжелых условиях, в которых находилась тогда русская наука, инициатива ученых наталкивалась на бесчисленные препятствия. Даже на разработку такой исключительно важной проблемы, как освоение месторождений вольфрама, в течение двух лет Академия наук не могла получить самых ничтожных кредитов»<sup>6</sup>.

После Октябрьской революции поиски и использование для нужд народного хозяйства вольфрамовых и молибденовых месторождений, а также металлургия вольфрама и молибдена, включающая процессы переработки рудных концентратов на соединения вольфрама и молибдена, производство твердых сплавов, чистых металлов, сплавов с цветными металлами и ферросплавов, получили очень большое развитие.

Первыми исследователями переработки вольфрамитовых и молибденитовых концентратов в СССР были В. И. Спицин и Г. А. Меерсон.

Одной из первоочередных была поставлена задача вскрытия и химической переработки различных вольфрамовых руд и минералов, получения чистых соединений и металлического вольфрама для электрических ламп накаливания. На кабельном заводе им. Баскакова были созданы первые лабораторные и полубораторные установки. Здесь в 1923 г. получили первую вольфрамовую кислоту, а из нее и первую вольфрамовую проволоку. Вскоре производство вольфрамовой и молибденовой проволоки (нити) для электрических ламп накаливания перенесли на создаваемый новый «Электроламповый завод», и там с 1927 г. развернули в крупном масштабе. Переработку рудных концентратов и производство вольфрамовой кислоты, а также трехокси молибдена и молибдата аммония налаживали сначала на опытной станции и в Центральной производственной лаборатории Горно-химического треста «Редэлем», руководимого В. И. Глебовой, а затем сосредоточили на пущенном в эксплуатацию в 1928 г. Московском заводе редких элементов.

Среди новых процессов переработки рудного сырья можно отметить автоклавный процесс вскрытия шеелитовых концентратов. Этот процесс, предложенный в 1930 г. В. С. Сырокомским и детально изученный И. С. Масленицким, весьма рационален при переработке низкосортных шеелитовых концентратов. Во время Второй мировой войны процесс был осуществлен также в США и получил там название «процесса Масленицкого». Значительным достижением советских металлургов являлись разработка и освоение непрерывной переработки вольфрамовых концентратов спеканием во вращающихся печах. Эта работа в 1945 г. была удостоена Государственной премии СССР (авторы Е. П. Богомилская, И. М. Семеновых, Ш. И. Матусевич).

---

<sup>6</sup> А. Е. Ферсман. Ленин и развитие производительных сил СССР. Вестник АН СССР. 1940, № 4–5, стр. 65.



В. Я. Рискин



Г. Н. Левин



А. И. Андрюшин



Профессор Р. А. Нилендер



Н. П. Пенкин



Е. П. Богомильская

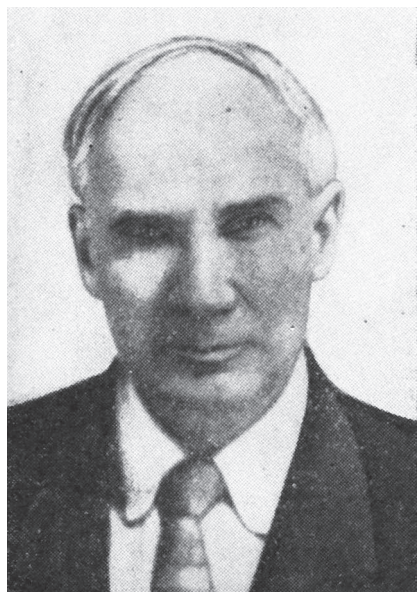


Ш. И. Матусевич



Доктор технических наук  
В. И. Третьяков





Л. Я. Кроль



Р. А. Дулькина



Р. В. Котляров



И. Э. Краузе



З. В. Миронова



Ф. Г. Корнеев



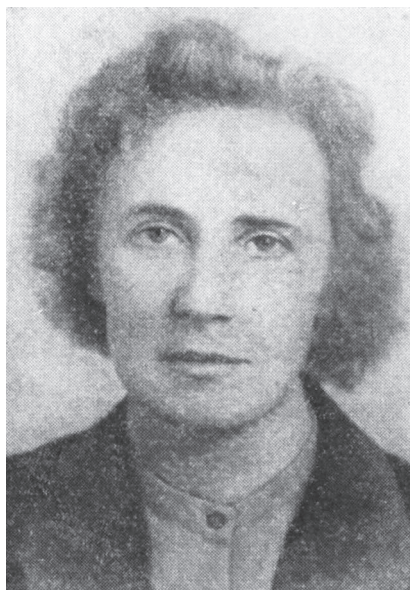
Г. С. Павленко



Н. М. Эльхонес



Г.А. Кац



В.П. Аверьянова



А.Е. Цепюк



Я.М. Липкес



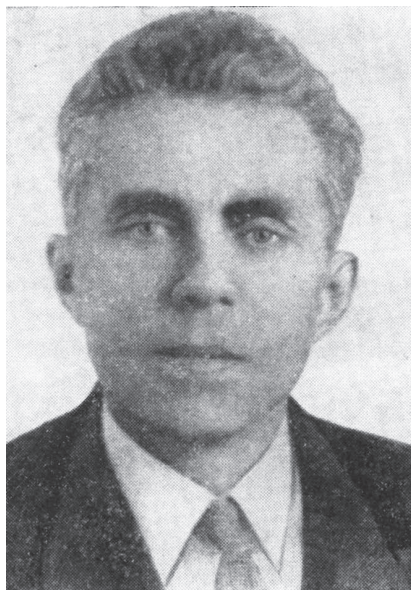
А. П. Мастерова



Доктор технических наук  
Э. П. Бочкарев



И. И. Новикова



С. М. Мельников



А. К. Дроздов



П. Е. Бельский



В. И. Берков



Доктор технических наук  
С. Г. Глазунов



В.М. Никитин



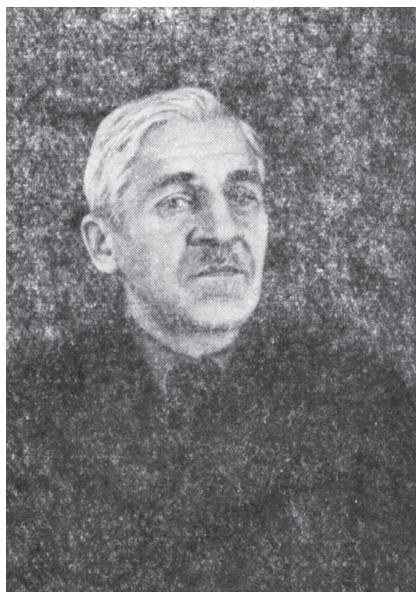
М.И. Иглицын



А.С. Глушко



П.И. Мирошников



Профессор Г. Ф. Комовский



Н. В. Лисицын



А. И. Кутомин



Е. К. Тарасова



В. Г. Горюшина



С. Т. Белов



П. А. Любченко



Профессор Я. С. Уманский



Среди исследований по переработке молибденового сырья значительным достижением является разработка гидрометаллургического процесса извлечения молибдена из медно-молибденовых руд. В 1945 г. эта работа была отмечена Государственной премией СССР (авторы Е. И. Антоновский, Н. С. Грейвер, Н. П. Асеев).

Наряду с решением производственных вопросов происходило углубленное изучение химии вольфрама и молибдена. Можно отметить работы проф. М. Н. Соболева, В. И. Спицина, П. С. Киндякова и др. В развитии производства ковкого вольфрама и молибдена большое значение имели работы проф. Г. А. Меерсона по изучению восстановления окисей вольфрама водородом и влиянию различных факторов на крупность частиц порошка. Производство вольфрама и молибдена потребовало применения нового металлокерамического процесса разработки аппаратуры для высокотемпературного спекания брикетов и механической обработки компактных заготовок. Большой вклад был внесен производственными инженерами в методы производства и обработки вольфрама и молибдена (Т. М. Сербин, Г. А. Меерсон, И. Л. Перлин, Л. М. Ясный, А. И. Копчик, Н. М. Зарубин, Н. П. Пенкин, А. Р. Сияков, Л. П. Мальков, Г. Л. Зверев и др.).

### *Твердые сплавы*

Освоение переработки вольфрамовых руд и получения металлического вольфрама дало возможность развернуть работы по производству твердых сплавов. Твердые сплавы на основе карбидов тугоплавких редких металлов — самые производительные из всех современных инструментальных материалов. Разработка технологии и освоение их производства были весьма важным достижением для советской промышленности, вызвавшим техническую революцию в тех областях, которые основаны на обработке металлов резанием и давлением, бурении, добыче полезных ископаемых и т. п. Исследования по технологии изготовления металлокерамических твердых сплавов, положившие основание развитию отечественного производства твердых сплавов, начали в 1928 г. в центральной лаборатории горно-химического треста «Редэлем»; Г. А. Меерсоном и В. Я. Рискиным был изготовлен сплав на основе карбида вольфрама и кобальта «Редэлемит». В 1930 г. на Московском электрозаводе под руководством Г. А. Меерсона и Л. П. Малькова было создано производство и налажен выпуск твердого сплава «победит». Карбид вольфрама в этом производстве получали из вольфрама, восстановленного водородом.

На заводе редких элементов (руководитель В. Я. Рискин) было создано второе производство твердых сплавов, на котором вольфрам получали методом восстановления углеродом. В 1936 г. производство твердых сплавов было передано с электрозавода на завод редких элементов, который был реорганизован в Московский комбинат твердых сплавов.

При создании отечественного производства твердых сплавов советскими инженерами разработан ряд новых технологических процессов. К ним относится оригинальный метод введения кобальта в твердосплавные смеси путем вытеснения кобальта из растворов аммиака, разработанный В. Я. Рискиным, В. Д. Романовым и В. И. Третьяковым. Этот метод, успешно примененный в производстве, послужил основанием быстрого развития производства известного в свое время твердого сплава «РЭ-8», являвшегося одним из лучших советских твердых сплавов. Большое значение имели работы Г. Н. Левина и Ю. Р. Райхлина по новым высокопроизводительным методам восстановления

вольфрама углеродом, Б. Р. Райхлина и А. П. Обухова по индивидуальному прессованию взамен принятой за рубежом механической обработки заготовок, в дальнейшем также замененной на этот советский метод. Разработанный В. А. Ивансенем новый оригинальный метод получения изделий сложных форм получил все расширяющееся применение. В этой области важны работы по штампам и другим твердосплавным инструментам З. А. Гольдберга, А. М. Несина, А. С. Новгородова и др. Советская твердосплавная промышленность освоила производство всех видов современных твердых сплавов — наплавочных, литых, горячепрессованных и др. Во многих случаях на основе новых методов, приемов, разработанных советскими инженерами, были созданы технологии, из которых следует отметить технологию по пластификаторам для формирования металлокерамических смесей (Л. П. Мальков и Диллон), по наплавочным сплавам (Ю. Р. Райхлин), по литым сплавам (В. Д. Романов и Г. Н. Логвинович), по горячему прессованию (В. П. Львовская и В. А. Попов).

В области металлокерамических твердых сплавов советскими учеными проведены большие теоретические металлургические и рентгеноструктурные технологические исследования, широко освещенные в ряде монографий и статей в научных и технических журналах. К таким работам относятся исследования проф. Г. А. Меерсона, Я. С. Уманского, В. С. Раковского, В. И. Третьякова, чл.-корр. АН УССР Г. В. Самсонова, А. Н. Зеликмана, М. Ю. Бальшина, Г. С. Креймера, М. М. Бабича, Е. Н. Кисляковой и др.

В военные и послевоенные годы был разработан широкий ассортимент различных марок инструментальных твердых сплавов для различных отраслей применения. За разработку технологии производства высококачественных титано-вольфрамовых твердых сплавов группе исследователей и инженеров (Я. С. Уманский, Г. А. Меерсон, А. Е. Ковальский, Г. Н. Левин, Н. А. Сударникова) в 1948 г. присуждена Государственная премия. Большое значение имеют работы по усовершенствованию технологии производства и автоматизации производственных процессов, за которые была присуждена Государственная премия СССР работникам МКТС В. С. Кузнецову, Г. П. Гончаровой, К. И. Дмитриеву, А. П. Чернозубову и Н. П. Яковлеву.

Создание промышленности твердых сплавов послужило основой для развития ряда других производств. К ним относится производство инструментальных материалов исключительной твердости и стойкости на основе тугоплавких окислов, нитридов и силицидов, алмазно-металлических композиций, специальных металлокерамических изделий и т. д.

Изготовление тугоплавких металлов и твердых сплавов возродило на новом техническом уровне порошковую металлургию, зародившуюся в нашей стране еще в начале прошлого века в производстве изделий из платины по способу П. Г. Соболевского.

Теперь наша промышленность тугоплавких металлов и твердых сплавов стала родоначальницей новой техники и кузницей кадров для порошковой металлургии, успешно развивающейся в других отраслях промышленности. На основе экспериментальных и проектных работ, проводимых Гиредметом, строят новые и реконструируют действующие предприятия.

#### *Производство ферросплавов вольфрама и молибдена*

В Советском Союзе ферровольфрам был выплавлен С. С. Штейнбергом и Н. Н. Белоусовым в печи системы Штейнберга–Грамолина. Восстановление вольфрамита производилось углеродом. Сплав имел состав: 74% W; 6,2–0,6% С;

0,2–0,87% Mn; 1,4% Si. До 1927 г. таким способом было получено несколько сот тонн ферровольфрама. На ленинградском заводе «Электросплав» М. С. Максименко и И. К. Ясинский выплавляли ферровольфрам из вольфрамитовых концентратов, применяя в качестве восстановителя древесный уголь. Сплав содержал: 70,6–78,1% W; 0,4% C; 0,5–0,6% Mn; 0,4–0,5% Si. В. А. Боголюбов провел плавки ферровольфрама из вольфрамитовых и шеелитовых концентратов в печи мощностью 30 кВа. Работая на шлаках, содержащих 45–48% CaO; 40–45% Si; 8–10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, он получил сплав, содержащий 78–82% W; 0,7–1% C; 0,15–1,2% Mn; 1% Si при выходе вольфрама в сплав 95–98%.

В промышленном масштабе ферровольфрам в Союзе начали выплавлять в 1932 г. В 1936 г. В. П. Елютиным были проведены опыты по получению ферровольфрама внепечным методом с применением в качестве восстановителя смеси ферросилиция и алюминия.

Первые опыты получения ферромolibдена в Советском Союзе проведены в 1929 г. С. С. Штейнбергом и П. С. Кусакиным, которыми получен ферромolibден, содержащий 50–65% Mo, 4–6% C, 0,006–0,077% S при выходе молибдена 80–90%. Аналогичные опыты проведены в 1930–1931 гг. В. П. Елютиным. Разработанный им в лаборатории метод силикотермического восстановления молибдена был внедрен в промышленность в годы первой пятилетки.

### *Рений*

Рений, открытый в 1925 г. В. и И. Ноддак, относится к числу редчайших элементов земной коры. Его кларк равен 10<sup>-7</sup>%. Несмотря на ничтожное содержание рения в исходном сырье, в настоящее время в ряде стран его извлекают из различных промпродуктов и отходов цветных и редких металлов.

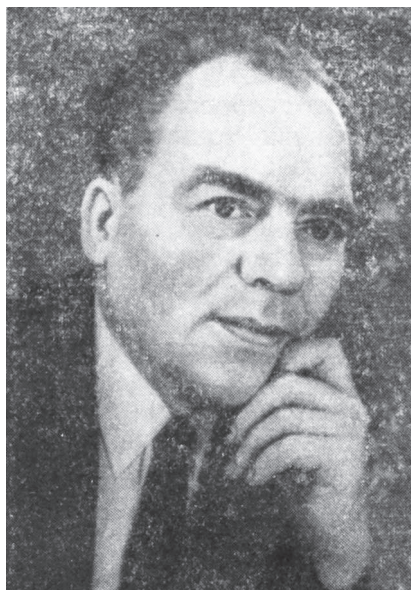
В СССР основными сырьевыми источниками рения являются молибденовые и медные концентраты и продукты их переработки. Меньшее значение имеют промышленные воды, образующиеся при флотации медно-молибденовых руд на обогатительных фабриках. Советскими геологами, обогатителями, химиками и металлургами проведен обширный цикл работ по выявлению сырьевой базы, по разработке методов извлечения рения и получению его в виде различной товарной продукции, включая металлический рений высокой чистоты.

Работы по извлечению рения из медно-молибденовых руд были начаты в Гиредмете, Институте неорганической химии и Институте металлургии и обогащения АН КазССР и лаборатории Балхашского завода. Закончились работы внедрением технологии в производство. В 1950 г. группа инженеров Балхашского завода и научных работников Гиредмета и ИМО АН КазССР была награждена Государственной премией (П. В. Бурдуков, В. И. Бибикина, О. А. Суворова, Ю. К. Победоносцев).

В Гиредмете и Институте стали и сплавов проведены работы по автоклавному выщелачиванию джезказганских руд. Под руководством В. И. Бибикиной разработано извлечение рения из растворов методами ионообмена и экстракции, а также получение металлического рения технической и высокой чистоты. Под руководством проф. С. И. Склярченко был разработан метод электролитического получения чистого рения и способ электролитического покрытия рением вольфрама и других металлов. В Гиредмете и Институте металлургии АН СССР разработаны методы получения компактных слитков рения металлокерамическими способами и плавкой в электронно-лучевых печах. В Гинцветмете проводят работы по извлечению рения из растворов методом экстракции.



И. Л. Лурье



А. Д. Ходыко



Б. И. Коган



И. А. Шлыгина

В Институте металлургии АН СССР под руководством чл.-корр. Е. М. Савицкого проведен обширный цикл работ по изучению диаграмм состояния и свойств сплавов рения с другими металлами. Можно отметить, что в области исследования сплавов рения советская наука занимает ведущее положение. В 1958 г. было проведено Всесоюзное совещание по рению в Москве, в 1960 г. — Международный симпозиум по рению в США (Чикаго) и в 1962 г. — второе Всесоюзное совещание по рению в Москве, что свидетельствует о большом интересе со стороны работников науки и новой техники к этому редкому металлу.

## РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

За последнее десятилетие в Советском Союзе организована и успешно развивается промышленность полупроводниковых материалов.

Заводы нашей страны выпускают в значительных количествах основные полупроводниковые элементы — германий, кремний, селен и теллур; в полупромышленном и меньшем масштабе производят антимонид индия, арсенид галлия, фосфиды индия и галлия, карбид кремния и другие полупроводниковые соединения. Кроме того, организовано производство ультрачистых металлов и различных элементов и реактивов специальной (полупроводниковой) чистоты.

### 1. Германий

Проблема организации в Советском Союзе отечественной германиевой промышленности была очень сложна и требовала для своего разрешения широких поисков сырьевых источников, разработки технологических методов извлечения германия из низкопроцентного сырья в химические концентраты, переработки их на чистую двуокись и методов получения ультрачистого монокристаллического германия с заданными электрофизическими свойствами.

По сырьевой проблеме германия значительные работы проводили в ВИМСе, Гиредмете, УкрГиредмете, ИГИ. Были детально обследованы все возможные сырьевые источники германия — руды цветных металлов, коксующиеся и энергетические угли, железные руды и отходы различных заводов и электростанций страны. Особое внимание уделяли определению германиеносности каменных углей союзных месторождений. В результате больших работ, проведенных главным образом организациями Министерства геологии, в настоящее время Советский Союз по выявленным запасам германия и разведанности в угольных месторождениях вышел на одно из первых мест в мире. Ввиду очень низкого содержания германия в цинковых рудах союзных месторождений ВИМС и Гиредмет вначале сосредоточили работы на извлечении германия из отходов коксохимического производства, в которых обнаружили наибольшую в то время концентрацию германия. В 1940 г. в Укрфилиале Гиредмета оборудовали полупромышленную установку для извлечения германия из фуссов коксохимических заводов Донбасса. Технологическая схема была разработана в ВИМСе под руководством И. В. Шманенкова. На этой установке в начале 1941 г. получили первые десятки граммов технической двуокиси, которые были переданы в Государственный Оптический институт (ГОИ) для исследования.

В Гиредмете в 1947 г. возобновили работы по проблеме германия, прерванные во время Великой Отечественной войны. В первую очередь обследовали возможные сырьевые источники германия — каменные и бурые угли, торф, сланцы и руды различных цветных металлов. Одновременно изучали и распределение германия в продуктах переработки этих материалов. Такое обследование потребовало разработки весьма чувствительного метода анализа на германий, что и было выполнено в Украинском филиале Гиредмета под руководством В. А. Назаренко. В результате работ Гиредмета в 1948 г. был выявлен новый сырьевой источник германиевого сырья — надсмольные воды коксохимических заводов.

Украинским филиалом и лабораторией германия Гиредмета была разработана очень простая технологическая схема извлечения германия осаждением дубовым экстрактом в форме таннидного комплекса (рис. 13).

Эта схема получения германиевого концентрата с успехом освоена нашей промышленностью. Простота предложенной схемы и отсутствие необходимости в каких-либо серьезных изменениях технологических схем, принятых на коксохимических заводах для извлечения аммиака и фенолов, значительно облегчили внедрение этой технологии в промышленность. Несмотря на очень низкую концентрацию германия ( $1,5-3,0$  г/м<sup>3</sup> или  $1,5 \cdot 10^{-4}-3,0 \cdot 10^{-4}\%$ ), надсмольные воды являлись и до сих пор еще являются важнейшим сырьевым источником для производства германия в Советском Союзе. Германиевые концентраты коксохимических заводов содержат 20–45% двуокиси германия. Таким образом, двумя несложными операциями достигается обогащение германием от исходного продукта не менее чем в 100 000 раз. Извлечение германия из надсмольной воды в концентрат очень высокое — 94–96%. Под руководством автора в Гиредмете был разработан метод получения из этих концентратов чистой двуокиси, а затем и элементарного германия. В июне 1948 г. в Гиредмете были получены первые сотни граммов поликристаллического германия по следующей технологической схеме:

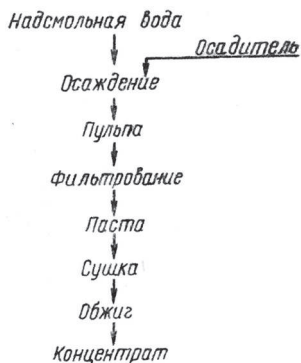


Рис. 13. Схема извлечения германия из надсмольных вод

1. Вскрытие концентратов крепкой соляной кислотой, отгонка и улавливание тетрахлорида германия.

2. Глубокая очистка тетрахлорида ректификацией.

3. Гидролиз тетрахлорида, промывка и сушка двуокиси германия.

4. Восстановление двуокиси водородом.

5. Рафинирование германия.

Высокие требования, которые предъявила радиотехническая промышленность к качеству металла, вызвала необходимость быстрого развития работ по кристаллофизическим методам рафинирования германия и получению монокристаллических слитков. Применение зонной плавки и вытягивания монокристаллов (по Чохральскому) потребовало решения ряда сложных вопросов конструкции и создания специальных лабораторных и промышленных аппаратов, пригодных для этих целей. Работы Гиредмета по получению монокристаллического германия высокой чистоты проводились в тесном контакте с Физическим институтом АН СССР, Физическим институтом АН УССР, ЛФТИ им. А. Ф. Иоффе, Институтом металлургии им. А. А. Байкова АН СССР и научно-исследовательскими институтами ведомств.

По мере организации заводских лабораторий они стали проводить большие научно-исследовательские и конструкторские работы, необходимые для развития германиевой промышленности Союза. В 1952 г. за выявление сырьевых ресурсов, разработку и освоение технологии производства нового вида промышленной продукции коллективу работников Гиредмета присуждена Государственная премия (Н. П. Сажину, И. В. Шманенкову, Н. М. Эльхонес, Г. А. Кац, В. П. Аверьяновой, А. Е. Цепюк, С. Т. Белову, Ф. Г. Корнееву, В. А. Назаренко, И. Б. Фрайману, А. С. Глушко).

В связи с растущей потребностью в германии в Гиредмете были проведены работы по его извлечению германия из зол энергетических углей. В. Н. Костин, группа сотрудников Гиредмета и КазНИИЭнергетики предложили способ

переработки таких продуктов в циклонных печах. Способ был проверен на полузаводской установке (рис. 14) в Институте энергетики АН Казахской ССР и внедрен в промышленность. Кроме Гиредмета и КазНИИЭнергетики, вопросами извлечения германия из зол энергетических углей занимаются в ИГИ, Институте металлургии АН СССР, ВТИ им. Дзержинского, НИИОгазе, Гипрогазоочистке, ЦКТИ, ИОНХ АН УССР, САИГИМС и др.

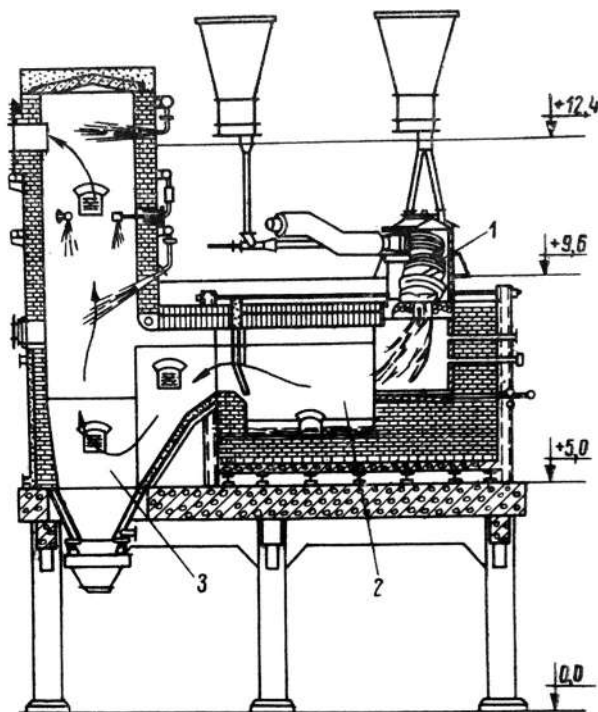


Рис. 14. Установка для циклонной плавки:

1 — циклонная печь; 2 — копильник шлака; 3 — пылевая камера

В ряде научно-исследовательских институтов проводятся работы по технологическим методам извлечения германия из железных руд.

В Институте металлургии АН СССР и Унипромеди расширяют работы по извлечению германия из руд и отходов заводов цветной металлургии и энергетических углей, главным образом с применением сульфидо-возгоночных процессов.

В результате обширных научно-исследовательских и конструкторских работ в настоящее время значительно усовершенствованы технологические схемы и аппаратное оформление процессов получения германия.

Созданы оригинальные процессы (непрерывное разложение германиевых концентратов, экстрактивная дистилляция, непрерывный гидролиз, экстракция органическими растворителями и сорбционное извлечение германия из технологических растворов), позволяющие получать двуокись германия, по качеству не уступающую требованиям современных мировых стандартов. Конструкторскими отделами институтов и заводов, производящих германий, разработаны аппараты, главным образом для кристаллофизических методов очистки германия



и получения монокристаллических слитков (многотрубные печи зонной очистки, печи Редмет-4, Редмет-8), которыми оснащены промышленные предприятия Советского Союза (рис. 15).



Рис. 15. Выращивание монокристаллов германия

За последнее время в Гиредмете разработан способ получения германия с минимальным содержанием кислорода, пригодного для изготовления счетчиков гамма-квантов и других приборов новейшей техники.

Особое внимание уделялось вопросам вторичного использования германиевых отходов, образующихся в процессе производства полупроводниковых приборов на предприятиях Министерства электронной промышленности. В результате проведенных Гиредметом научно-исследовательских работ и ряда организационных мероприятий на заводах, изготавливающих приборы, достигнут значительный возврат отходов, что обеспечило увеличение выпуска германия из вторичного сырья.

Большая и плодотворная работа коллективов геологических предприятий, научно-исследовательских и проектных институтов и заводов позволила организовать в СССР отечественную промышленность полупроводникового германия и обеспечить ее быстрое развитие.

Одновременно с расширением производства германия происходило улучшение его качества и снижение отпускных цен. Молодая германиевая промышленность Советского Союза полностью обеспечивала потребность нашей страны, выпуская более 70 различных марок германия.

С 1966 г. начал экспорт советского германия.

## 2. Кремний

Кремний, обладающий шириной запрещенной зоны 1,4 эв, как полупроводниковый материал имеет ряд преимуществ перед германием.

Рабочая температура приборов на основе кремния может достигать 180 °С вместо 80 °С для германия; кремниевые выпрямители могут работать при более высоких напряжениях; коэффициент полезного действия кремниевых солнечных батарей значительно (почти в 3 раза) выше германиевых.

Ценные свойства кремния вызвали сначала колоссальное развитие научно-исследовательских работ, а затем очень быструю организацию производства полупроводникового кремния во многих капиталистических странах — США, Англии, Франции, Японии, ФРГ и др. Организовать промышленность полупроводникового кремния в СССР было не менее сложно, чем германиевую, несмотря на то, что не требовались поиски сырьевых ресурсов кремния, так как он является вторым по распространенности элементом земной коры (кларк кремния — 27,6).

Для применения в полупроводниковой технике нужен монокристаллический кремний очень высокой химической чистоты, содержащий электрически активных примесей не более  $10^{-6}$  ат. %, и с определенным количеством несовершенств кристаллической решетки. Ввиду большого опыта коллектива института по получению монокристаллического германия Гиредмет был назначен головным институтом по разработке методов производства полупроводникового кремния. Большой объем научно-исследовательских работ по технологии полупроводникового кремния Гиредмет проводил в тесном контакте с Институтом металлургии АН СССР, ФИАН, ЛФТИ, Институтом полупроводников, ГЕОХИ, Институтом чистых реактивов, Институтом стали и сплавов и другими научно-исследовательскими институтами различных министерств.

Под руководством профессора Б. А. Сахарова в Гиредмете были опробованы методы цинкотермического восстановления кремния из хлорида, диссоциации тетраиодида кремния, субхлоридный, восстановление тетрахлорида кремния водородом и диссоциации силана. Наиболее детально отработали цинкотермический и водородный процессы, которые и были приняты при организации первых промышленных цехов. Дальнейшая работа Гиредмета и практика работы цехов показали большие преимущества водородного процесса.

Кроме детального изучения процессов очистки и тонкой ректификации тетрахлорида кремния, трихлорсилана и процесса их водородного восстановления, Гиредметом разработана и проверена на полузаводской установке аппаратура для всех этих процессов. Конструкторский отдел и отдел автоматизации института разработали аппараты для непрерывных, хорошо автоматизированных процессов ректификации и восстановления хлоридов, с успехом внедренные в производство. Разработаны также способы и аппаратура зонной очистки

полупромышленных кремниевых стержней, получения монокристаллов бестигельной зонной плавкой и производства монокристаллов методом Чохральского (рис. 16).

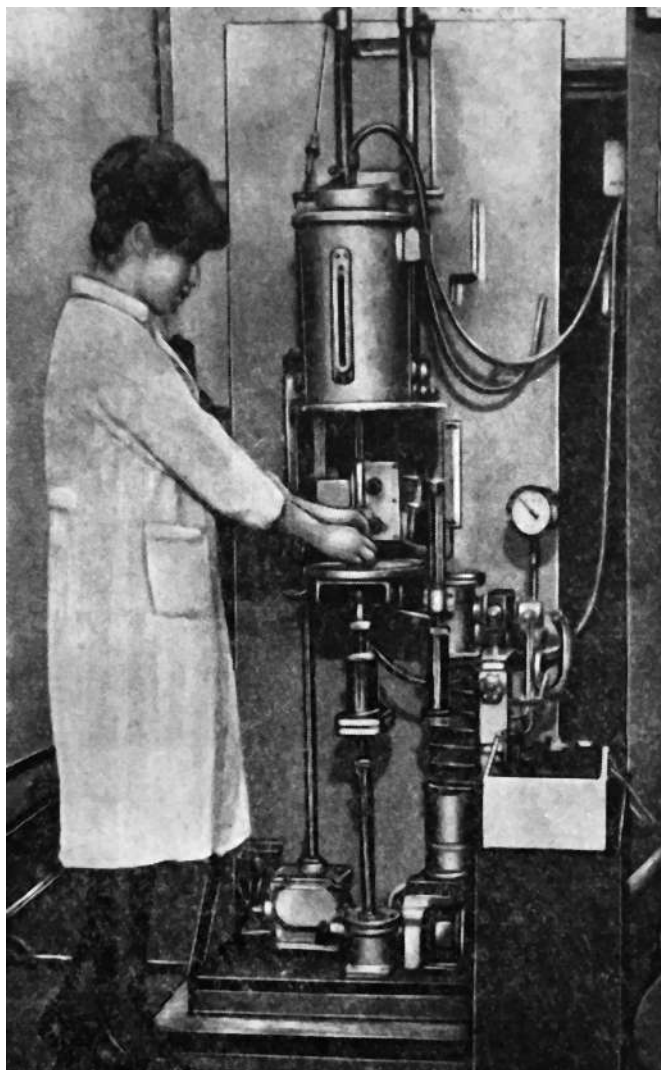


Рис. 16. Подготовка установки для выращивания монокристаллов

В последние годы в рационализации процессов производства полупроводникового кремния большое участие принимали коллективы исследовательских лабораторий и заводов, выпускающих монокристаллический кремний (рис. 17).

В связи с непрерывно повышающимися требованиями к качеству кремния, предъявляемыми радиоэлектронной и радиотехнической промышленностью, необходимы не только исследовательские работы по совершенствованию технологии производства, но также создание особых условий для работы в таких цехах. В настоящее время цехи по производству монокристаллического кремния,

оборудованные установками для кондиционирования и очистки воздуха, более похожи на операционные залы хирургических клиник, чем на обычные цехи заводов цветной металлургии (рис. 18). Различные марки монокристаллического кремния, выпускаемые предприятиями Советского Союза, не уступают, а некоторые сорта и превосходят торговые сорта полупроводникового кремния, производимого за рубежом.



Рис. 17. Установка для получения монокристаллов кремния

В таблице 3 приведены основные марки монокристаллического кремния, выпускаемые предприятиями СССР.

Указанные в таблице 3 марки кремния выпускаются промышленностью в любом количестве по утвержденным ценам. Кроме этого, монокристаллический кремний может поставляться по просьбе потребителя с другими параметрами, оговоренными в каждом конкретном случае.

За период с 1960 по 1965 г. молодая промышленность полупроводникового кремния интенсивно развивалась.

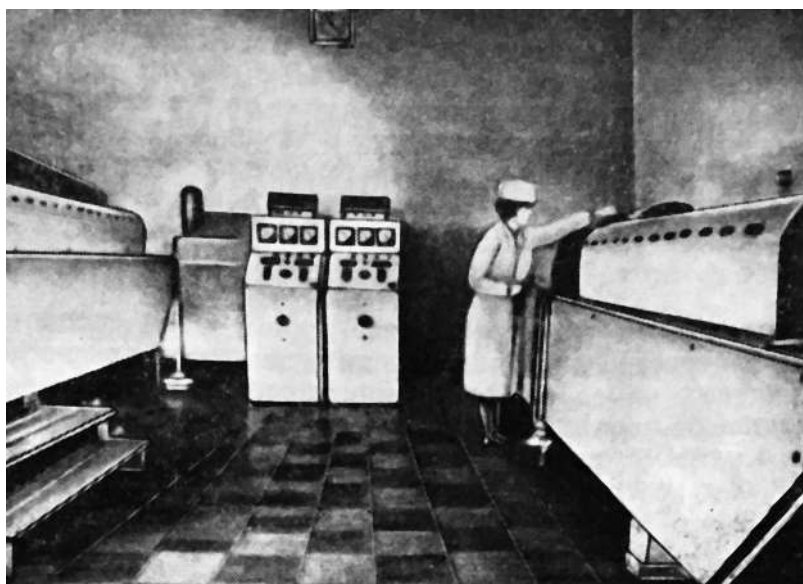


Рис. 18. Наблюдение за плавкой в одном из цехов завода, выпускающего полупроводниковый кремний

Таблица 3  
Основные марки монокристаллического кремния

Метод производства монокристаллического кремния	Тип проводимости	Удельное сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$	Разброс удельного сопротивления, % (не более)	Длина диффузии, мм (не менее)	Плотность дислокации, $\text{см}^{-2}$ (не более)
Выращивание по методу Чохральского из кварцевого тигля	Электронный или дырочный	0,005–1,0	$\pm 10$		
	То же	1–20 2–20	$\pm 10$ $\pm 10$		$2 \cdot 10^3$ 10
	Электронный	25–45 40–75 100–250	$\pm 15$ $\pm 20$ $\pm 20$	0,3 0,3 0,3	$5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$
Выращивание по методу бестигельной зонной плавки	То же	0,008–0,1 0,1–1,0	$\pm 10$ $\pm 15$		$5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$
	Электронный	1–50 60–100 100–250	$\pm 15$ $\pm 20$ $\pm 20$	0,1 0,1 0,1	$5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$
		2000		0,3	

### 3. Селен и теллур

Сырьевыми источниками селена и теллура в СССР являются шламы от электролитического рафинирования меди (основной источник) и шламы свинцовых камер сернокислотного производства.

Промышленное производство селена в нашей стране впервые организовано на Кыштымском медеэлектролитном заводе (КМЭЗ) в 1928 г. Там же в 1932 г. впервые был получен теллур. До 1931 г. работали два шламовых цеха — на Кыштымском медеэлектролитном заводе и на заводе «Красный Выборжец». Небольшое количество селена получали из шламов сернокислотного производства на заводе редких металлов. Позднее для удешевления производства переработка шлама была сконцентрирована на КМЭЗ. В 1934 г. в связи с расширением производства построили шламовый цех на Пышминском медеэлектролитном заводе, а в 1953 г. — на Норильском горно-металлургическом комбинате.

Развитие производства селена протекает параллельно с совершенствованием технологических процессов. Первая технологическая схема извлечения селена и теллура из шламов разработана и внедрена на Кыштымском, а затем на Пышминском заводах проф. Н. Н. Барабошкиным и А. И. Гаевым. Позднее (1947–1948 гг.) шламовый цех ПМЭЗ был реконструирован и переведен на технологию, предложенную институтом «Гинцветмет». Эта схема была доработана и внедрена в производство при активном творческом участии работников Гинцветмета и завода: бывшего директора Пышминского завода А. А. Молчанова, инженера А. И. Гаева и других. Работа по этой схеме обеспечила достижение высоких показателей извлечения селена из шламов (92–95%).

Дальнейшее совершенствование технологических процессов ведут в направлении разработки эффективного аппаратного оформления, принципиально новых технологических схем и процессов. Особенно интересны и перспективны автоклавные процессы, разработка которых сосредоточена в Карагандинском химико-металлургическом институте, и селенидно-теллуридные процессы, исследуемые в Ленинградском горном институте.

Большая работа по повышению извлечения теллура из шламов велась институтом «Гинцветмет» совместно с работниками шламовых цехов. Основное развитие производства селена и теллура в СССР началось в послевоенные годы.

Кроме расширения производства селена и теллура из медеэлектролитных шламов, организовано извлечение селена из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства, из металлургических пылей и сернокислотных шламов предприятий цветной металлургии и из отходов производства селеновых выпрямителей. Теллур извлекают из черного свинца и промпродуктов свинцового и медно-никелевого производства. Организация извлечения селена и теллура из указанных продуктов явилась результатом выполнения значительного количества научно-исследовательских и проектных работ, проведенных институтами «Гинцветмет», «ВНИИцветмет», «Унипромедь» и другими, а также кол лективами Усть-Каменогорского и Кировградского комбинатов, Чимкентского, Лениногорского, Щелковского и других заводов.

Разработаны и внедрены в промышленность технологические процессы получения селена и теллура высокой чистоты, основанные на применении процессов электролиза, экстракции, химической очистки, вакуумной дистилляции и зонной перекристаллизации. Отечественная промышленность выпускает селен чистотой 99,992 и 99,999% и теллур чистотой 99,99 и 99,999%. Работы по дальнейшему совершенствованию технологических процессов и повышению качества получаемых селена и теллура продолжаются.

На базе получения чистого селена создано крупное производство селеновых полупроводниковых выпрямительных элементов. Развивается производство полупроводников на основе теллура.

Расширение производства селена и теллура из медьэлектролитных шламов, привлечение новых сырьевых источников, повышение эффективности их переработки способствовали значительному увеличению объема производства селена и теллура.

#### 4. Полупроводниковые соединения

Полупроводниковые свойства некоторых соединений были известны давно. Примером этому может служить закись меди, которую с успехом применяли для изготовления «купроксных» выпрямителей около века назад. Значительный интерес представляли исследования вольт-амперных характеристик полупроводникового диода, образованного контактом стали с цинкитом (окись цинка), проведенные в Нижегородской радиолaborатории талантливым экспериментатором О. В. Лосевым. Исследования характеристики показали наличие на ней участка с отрицательным сопротивлением, что позволило изобретателю в 1924 г. построить первый в мировой практике радиоприемник с полупроводниковым усилителем «Кристалдин». Однако отсутствие разработанной теории твердого тела, а также бурное развитие радиоламповой промышленности отодвинули исследования полупроводников на второй план.

Изучение элементарных полупроводников германия и кремния создало новое представление о явлениях электропереноса в твердом теле. Начиная с 1950 г. работами Института полупроводников под руководством А. Ф. Иоффе (В. П. Жузе, А. Р. Регель), Ленинградского ФТИ (Н. А. Горюнова, Д. Н. Наследов и др.) было показано, что полупроводниковыми свойствами обладает ряд интерметаллических соединений, в первую очередь соединения группы  $A_{III}B_{V}$ . Советскими и зарубежными учеными (Вельнер) было показано существование определенной закономерности основных полупроводниковых свойств соединений этой группы. Увеличение ширины запрещенной зоны возрастало с уменьшением порядкового номера входящих в состав компонентов. Наоборот, подвижность носителей тока возрастала с увеличением порядкового номера. Первым объектом исследования был антимонид индия. Физические исследования этого соединения показали концентрацию примесных атомов в пределах  $10^{13}$ – $10^{14}$  см, тем самым рассеяли сомнение о возможности иметь бинарные соединения полупроводниковой чистоты. Интересным оказалось наличие в этом соединении рекордно большой подвижности носителей тока, на два порядка превышающей подвижность в германии.

Постепенно в исследовательские работы по полупроводниковым соединениям включились другие институты: ИМЕТ, Гиредмет, ИПАН УССР, Томский технологический институт, Львовский политехнический, ИОНХ АН СССР, Институт физики АН АзССР, Львовский, Черновицкий, Воронежский, Ужгородский университеты и другие вузы. Развитию этих работ благоприятствовало освоение нашей промышленностью особо чистых исходных материалов и реактивов.

Получение полупроводниковых соединений связано с большими технологическими трудностями, чем получение элементарных полупроводников. Появилась необходимость не только соблюдать полупроводниковую чистоту и создать условия роста монокристалла, но также обеспечить постоянство состава расплава. Различная летучесть компонентов приводит к нарушению этого условия. Так, равновесное давление паров мышьяка над расплавом арсенида индия и галлия

равно 0,3 и 0,9 атм. Давление фосфора над расплавом фосфида галлия достигает 30 атм и над фосфидом индия — 50–60 атм. Кроме того, очистка соединений зонной плавкой проходит хуже из-за неблагоприятных коэффициентов распределения. Технологические трудности привели к поиску новых методов синтеза и новых конструкций аппаратуры.

Например, хорошие результаты были получены при кристаллизации фосфида галлия из растворов в расплавах галлия. Подобным же методом с одновременной подпиткой расплава фосфором получили фосфид индия. Для выращивания по методу Чохральского арсенидов галлия и индия применили обогреваемые заполненные ампулы с магнитным приводом для вращения и перемещения затравки. Были разработаны ампулы с диффузионным затвором и противодействием инертного газа. Исследуется выращивание из-под слоя флюса. Большие трудности преодолели при осуществлении бестигельной зонной плавки фосфида и арсенида галлия. Отсутствие огнеупорных материалов для контейнеров побудило многие институты разрабатывать методику получения чистейшего нитрида алюминия и изделий из него. Эти работы близки к завершению.

Для создания рациональной технологии получения соединений  $A_{III}B_V$  были проведены работы по получению некоторых физико-химических данных в Гиредмете, ИОНХе и других институтах. Были исследованы равновесные давления паров летучего компонента над линией ликвидуса в фосфидах галлия, индия и арсенида индия. Исследовали упругость пара мышьяка над стехиометрическим составом арсенида индия в зависимости от перегрева расплава. С помощью радиоактивных изотопов проведено детальное рассмотрение зависимости упругости пара легирующих добавок (In и Te) от их содержания в расплаве арсенида галлия. Разработаны методики выявления различных дефектов в монокристаллах арсенида галлия.

Эти исследования, проведенные в Гиредмете, ФТИ им. Иоффе и других институтах, позволили организовать полупромышленное производство арсенида галлия и антимонида индия на опытном заводе Гиредмета и на одном из заводов Главредмета Министерства цветной металлургии СССР.

Большой диапазон основных электрофизических параметров — ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда, масса электрона, которые можно получать в различных соединениях — позволил провести большое число работ по физике твердого тела. Было изучено влияние чистоты и совершенства структуры на подвижность носителей тока, зависимость подвижности носителей от концентрации примесей, энергию активации примесных уровней в соединениях, фоточувствительность как чистых, так и легированных соединений для различных длин волн. Большую и быстро расширяющуюся область применения нашли сульфид и селенид кадмия благодаря свойству резко менять электропроводность в зависимости от освещенности. Это свойство позволяет применять фотосопротивление в схемах без специального реле.

Значительный теоретический и практический интерес представляет соединение элементов четвертой группы — карбид кремния. Технология получения монокристаллического карбида кремния является объектом подробных исследований, проводимых в Гиредмете, ВНИИП и ЛЭТИ. Несмотря на большие трудности технологического процесса и его аппаратурного оформления, полученные результаты позволили организовать на опытном заводе Гиредмета производство монокристаллов карбида кремния. На основе полученных кристаллов изготавливают электролюминесцентные диоды, аналогичные диодам на фосфиде галлия,



тензодатчики, весьма стойкие к ядерному излучению, гамма-счетчики и другие приборы.

При производстве монокристаллов полупроводниковых соединений с успехом начинают применять методы газотранспортных реакций. Возможность получать совершенные структуры не только бинарных соединений, но и твердых растворов этих соединений сулит широкую перспективу развития этого метода. Опытный участок по получению эпитаксиальных слоев фосфида галлия на арсениде галлия методом транспортных реакций организован на опытном заводе Гиредмета. Технология получения соединений  $A_{II}B_{VI}$  подробно изучена в ИОНХе АН УССР, Харьковском институте кристаллов и в лабораториях нескольких вузов Украины.

Приведенные данные показывают, что изучение технологии и свойств полупроводниковых соединений получило в СССР широкое развитие. Сессия отделения физико-химии и технологии неорганических материалов АН СССР, проведенная в декабре 1966 г., подтвердила, что советские исследователи провели работы, имеющие большое научное и прикладное значение.

## МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

За последнее десятилетие в развитии техники очень четко выявились следующие основные тенденции: широкое использование разнообразных новых материалов (редких элементов, полупроводников, полимеров, тугоплавких металлов и сплавов, жаропрочных соединений) и непрерывное и быстрое повышение требований к чистоте применяемых веществ. После Второй мировой войны в дополнение к общепринятым категориям материалов, технически и химически чистых, прибавилась новая группа — вещества особо высокой чистоты, иногда называемые сверх- или ультрачистыми.

Эта группа веществ в настоящее время приобрела очень большое значение, без них практически невозможно развитие целого ряда областей новой и новейшей техники, например атомной энергетики, радиоэлектроники, авиационной и ракетной техники. В начале текущего столетия потребность в высокочистых веществах была очень незначительной, и, как правило, их производили в небольших количествах в научных лабораториях для исследовательских целей.

Первыми, наиболее заинтересованными потребителями чистых веществ были ученые, изучающие физические и химические свойства элементов и их соединений. Определение атомного и молекулярного веса, температур плавления, кипения и других физических констант было возможно только с веществами, которые содержали примеси ниже определенного предела. Ввиду недостаточной изученности методов глубокой очистки ряда веществ их практическое получение представляло очень сложную задачу.

Отсутствие достаточно чистых материалов нередко приводило к грубейшим ошибкам в определении физических констант. Так, до 1942 г., когда впервые был получен чистый уран, температуру его плавления считали равной 1850 °С, что оказалось на 720 °С выше действительной. Титан, цирконий и ниобий длительное время относили к наиболее хрупким металлам, и только после глубокой очистки от примесей кислорода, азота и водорода была установлена их удивительно высокая пластичность. Ценные полупроводниковые свойства германия были обнаружены только при получении его в ультрачистом состоянии.

Развитие в ряде стран химической и металлургической промышленности и связанная с этим организация большого числа заводских и учебных лабораторий потребовали производства значительных количеств чистых веществ в виде химических реактивов. До Второй мировой войны химические реактивы являлись наиболее чистыми веществами, выпускаемыми в промышленном масштабе. Однако даже лучшие марки реактивов наших заводов и иностранных фирм (например, фирм Мерка и Кальбаума) содержали не менее сотых и в редких случаях тысячных долей процента примесей.

Одной из первых областей технического применения чистых веществ была промышленность светящихся составов (люминофоров), которые сначала использовали в экранах рентгеновских трубок, светящихся стрелках часов, а позднее в экранах телевизоров. В качестве люминофоров для светосоставов постоянного действия, т. е. активированных радиоактивными соединениями, применяли главным образом сульфиды цинка и кадмия высокой степени чистоты. Примеси железа и меди в таких сульфидах, наиболее влияющих на светоотдачу экранов, не должны были превышать пяти-десятитысячных долей процента, что составляет менее 5 г примеси на тонну основного вещества.

Значительное количество редких и цветных металлов высокой чистоты потребовало развития промышленности жаропрочных материалов. Детальные исследования советских и иностранных ученых установили вредное влияние на жаропрочность ряда примесей и определили предельно допустимое содержание в жаропрочных сплавах различных элементов. Главнейшие из вредных примесей, например мышьяк, олово, свинец и висмут, могут присутствовать в количествах не более одной десятитысячной процента, т. е. менее грамма на тонну жаропрочного металла.

Создание атомной энергетики было важнейшим этапом в развитии промышленности чистых веществ. Атомная энергетика потребовала большое количество металлов и других материалов высокой степени чистоты. Уран и торий, применяемые в качестве ядерного горючего, бериллий, цирконий, висмут, кадмий и ряд других элементов должны подвергаться глубокой очистке от примесей элементов, имеющих большое сечение захвата нейтронов. К таким элементам относятся бор, литий, кадмий, часть редкоземельных элементов и др. Примесь бора в уране, поступающем в атомные реакторы, не должна превышать стотысячных долей процента, т. е. одной десятой грамма на тонну урана.

Цирконий, идущий на оболочки урановых стержней, также подвергают сложной очистке от примеси гафния, имеющего сечение захвата нейтронов, в сотни раз превышающее эту величину для чистого циркония. Применяемые в урановых котлах блоки графита делают из материала, подвергнутого специальной обработке для уменьшения примеси золы. В странах, развивающих атомную энергетику, организованы крупнопромышленные производства высокочистых урана и тория, а также ряда других чистых материалов, необходимых для этой важнейшей отрасли новой техники.

В настоящее время мировое производство чистого металлического урана оценивают в несколько десятков тысяч тонн в год. Организованы крупные производства циркония, бериллия и других редких металлов. Быстрота организации таких производств тем более поразительна, что до 1941 г. большинство таких металлов получали в лучшем случае в полупромышленном масштабе чистотой не более 99,9%, т. е. по терминологии металлургов не выше трех девяток. Организация крупных производств редких металлов чистотой более четырех девяток является блестящим успехом химии и металлургии послевоенных лет.

Промышленность разнообразных полупроводниковых приборов потребовала материалов еще более высокой чистоты, чем атомная энергетика. Например, примесь меди и никеля в важнейшем полупроводниковом материале — германии, идущем для производства диодов и триодов, не должна превышать одной десятиллионной процента. Это составляет миллиграмм на тонну, или один атом примеси на миллиард атомов германия.

Кроме исключительно высокой степени чистоты, материалы для полупроводниковых приборов должны обладать определенной кристаллической структурой. Развитие полупроводниковой техники показало, что необходимо получать полупроводниковые элементы, например германий, кремний и различные полупроводниковые соединения, в форме монокристаллов с минимальным количеством несовершенств кристаллической решетки (так называемых дислокаций и вакансий). Поэтому сложные технологические схемы получения полупроводниковых материалов, состоящие из нескольких химических и металлургических процессов, всегда заканчиваются кристаллофизическими способами получения монокристаллов (зонной плавкой или вытягиванием из расплава).

Для производства качественных монокристаллов со свойствами, однородными по всему объему кристалла, в промышленности применяют специальные электрические печи, снабженные автоматикой для регулирования тепловых полей и равномерного вытягивания кристалла из расплава или движения нагревающей зоны. За последнее время сконструированы печи для производства монокристаллов методом бестигельной зонной плавки, нагреваемые электронным пучком. В таких печах удается получать наиболее чистые полупроводниковые материалы.

Кроме радиоэлектроники, ультрачистые вещества в форме монокристаллов нашли широкое применение в одной из важнейших областей современной техники — в квантовой электронике. В 1960 г. был создан первый лазер (квантовый генератор), в котором основным рабочим элементом служил стержень из монокристалла искусственного рубина с небольшой примесью окиси хрома. Этот прибор дает строго параллельный пучок монохроматического света, состоящий из однородных световых волн.

Большие перспективы практического применения лазерных лучей вызвали во всем мире лавину исследовательских работ по созданию конструкций лазеров и по разработке новых материалов для квантовой электроники. В настоящее время кроме рубина в качестве лазерных монокристаллов применяют флюорит, фтористый барий, вольфрамат кальция, двуокись титана и ряд других чистых веществ. В качестве добавок вместо хрома вводят примесь редкоземельных элементов.

Большой интерес представляют лазеры и на полупроводниковых соединениях, например на арсениде галлия. Лучи лазеров весьма перспективны для передачи информации, для локации и управления на расстоянии, особенно при космической радиосвязи. Лазеры дают узкие световые пучки с огромной концентрацией энергии, способные резать самые твердые материалы, включая алмаз. Они находят применение в хирургии при операциях на сетчатке глаза и в других областях.

Советские ученые внесли большой вклад в теорию и практику квантовой электроники.

В 1964 г. членам-корреспондентам Академии наук Н. Г. Басову и А. П. Прохорову совместно с американским ученым Чарльзом Таунсом была присуждена Нобелевская премия за работы по квантовой электронике. В том же году за фундаментальные исследования, в результате которых были созданы полупроводниковые квантовые генераторы, группа советских ученых во главе с чл.-корр. АН СССР Б. М. Вулом была удостоена Ленинской премии.

Исключительно велика роль материалов высокой чистоты в военной технике. Широко применяют монокристаллы германия и кремния в радиолокационных приборах, монокристаллы фторида лития, бромидов и иодидов таллия — в приборах инфракрасной техники, редкие металлы и сплавы на их основе — в авиации и ракетной технике.

На примере материалов высокой чистоты особенно четко проявляется сложное и плодотворное взаимодействие науки и техники.

Ультрачистые и совершенные монокристаллы германия и другие полупроводниковые материалы нашли не только блестящее практическое применение, они очень резко повлияли на развитие одного из важнейших разделов теоретической физики — физики твердого тела. В связи с получением монокристаллических нитей («усов») чистого железа, кроме проверки теоретических расчетов по пределу прочности, наметилась

возможность резкого увеличения качества железных изделий. Прочность на разрыв лучших сортов стали не превышает 200 кг/мм<sup>2</sup>. Опытные образцы монокристаллических железных усов получены с прочностью выше 1000 кг/мм<sup>2</sup>. В ближайшие годы ожидается разработка технологических способов получения изделий из таких монокристаллов, что должно вызвать подлинную революцию в машиностроении и строительной технике.

В СССР было организовано промышленное производство большого числа разнообразных чистых и ультрачистых веществ, кроме химических реактивов, производятся чистые цветные, редкие и малые металлы, быстро развивается промышленность основных полупроводниковых материалов. В настоящее время к наиболее чистым материалам относятся полупроводниковые элементы — германий и кремний, а также часть металлов, применяемых в полупроводниковой технике — индий, галлий, таллий, сурьма, висмут, цинк, алюминий и золото.

#### Г а л л и й

Содержание контролируемых примесей, % (не более):

Алюминия . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	Свинца . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$
Висмута . . . . .	$1 \cdot 10^{-6}$	Селена . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Кадмия . . . . .	$1 \cdot 10^{-6}$	Серы . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Магния . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	Теллура . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Марганца . . . . .	$1 \cdot 10^{-6}$	Цинка . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Меди . . . . .	$4 \cdot 10^{-6}$	Фосфора . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$
Никеля . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$	Хрома . . . . .	$3 \cdot 10^{-6}$

Содержание примесей, гарантируемых технологией производства, % (не более): железа  $1 \cdot 10^{-4}$ , олова  $2 \cdot 10^{-4}$ , кремния  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Определение всех примесей производится спектральным методом анализа.

#### И н д и й

Содержание контролируемых примесей, % (не более):

Алюминия . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	Никеля . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$
Висмута . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Олова . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$
Галлия . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	Свинца . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Железа . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	Селена . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Кадмия . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Серы . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Магния . . . . .	$6 \cdot 10^{-5}$	Серебра . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$
Меди . . . . .	$8 \cdot 10^{-6}$	Теллура . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$

Содержание, % (не более): цинка  $5 \cdot 10^{-5}$  и таллия  $5 \cdot 10^{-4}$ .

### Таллий

Содержание контролируемых примесей, % (не более):

Меди . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$
Никеля . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$
Ртуту . . . . .	$4 \cdot 10^{-5}$

Содержание железа, мышьяка и цинка гарантируется технологией производства и должно быть менее  $1 \cdot 10^{-4}$  % каждое.

Таллий высокой чистоты должен быть спектрально чистым по алюминию, ванадию, германию, кальцию, кремнию, магнию, марганцу, молибдену, ниобию, титану и хрому (предельная чувствительность спектрального метода анализа  $3 \cdot 10^{-4}$  %), висмуту, галлию, индию, кадмию, олову, свинцу (предельная чувствительность  $1 \cdot 10^{-4}$  %).

### Сурьма

Содержание контролируемых примесей, % (не более):

Висмута . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$	Никеля . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$
Железа . . . . .	$2 \cdot 10^{-4}$	Селена . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Кадмия . . . . .	$2 \cdot 10^{-6}$	Серу . . . . .	$2 \cdot 10^{-4}$
Кремния . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$	Теллура . . . . .	$1 \cdot 10^{-5}$
Магния . . . . .	$6 \cdot 10^{-5}$	Серебра . . . . .	$3 \cdot 10^{-6}$
Меди . . . . .	$1 \cdot 10^{-5}$	Олова . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$
Цинка . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	Марганца . . . . .	$3 \cdot 10^{-6}$
Мышьяка . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$	Свинца . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$

Сумма контролируемых примесей должна быть не более  $1 \cdot 10^{-3}$  %.

### Висмут

Висмут высокой чистоты должен быть спектрально чистым по следующим примесям (предельная чувствительность спектрального метода анализа указана в %):

Бериллию . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$	Никелю . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$
Ванадию . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$	Олову . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$
Золоту . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$	Свинцу . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$
Кадмию . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$	Серебру . . . . .	$1 \cdot 10^{-5}$
Молибдену . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$	Хрому . . . . .	$3 \cdot 10^{-4}$

Содержание следующих примесей не должно быть более, %:

Меди . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Мышьяка . . . . .	$5 \cdot 10^{-7}$
Сурьмы . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Цинка . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$
Марганца . . . . .	$1 \cdot 10^{-7}$		

### Мышьяк

Содержание примесей в мышьяке допускается в следующих количествах, % (менее):

Теллура . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$	Железа . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Никеля . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Магния . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Свинца . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Сурьмы . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$

Висмута . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Селена . . . . .	$4 \cdot 10^{-5}$
Марганца . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Серы . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Хрома . . . . .	$5 \cdot 10^{-6}$	Кремния . . . . .	$6 \cdot 10^{-5}$
Цинка . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	Кальция . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$
Алюминия . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	Фосфора . . . . .	$6 \cdot 10^{-5}$
Меди . . . . .	$3 \cdot 10^{-6}$		

Технические требования периодически пересматривают и уточняют в соответствии с прогрессом техники производства и требованиями потребителей. Непрерывно повышающиеся требования к качеству материалов высокой чистоты ставят перед нашими учеными, химиками, металлургами, физиками и конструкторами ряд больших и сложных задач.

В развитии промышленности материалов высокой чистоты, кроме технологов, большую роль играли аналитики, разработавшие чувствительные методы определения микропримесей. Одной из важнейших задач, поставленных в настоящее время перед аналитиками, является дальнейшее повышение чувствительности этих методов и в первую очередь определение примеси газов (кислорода, азота и водорода) в металлах и полупроводниках. В связи с развитием промышленности материалов высокой чистоты перед химиками и металлургами стоит ряд больших и сложных задач. Пожалуй, можно согласиться с мнением некоторых ученых, считающих настоящим научным подвигом разработку технологических методов получения веществ с содержанием примесей ниже миллионных долей процента.

Наметившиеся тенденции в развитии радиоэлектроники, в частности миниатюризации приборов, требуют значительного усилия исследовательских работ по дальнейшему повышению чистоты не только конечных, но и промежуточных продуктов, необходимых для получения тонких полупроводниковых пленок. Большие работы должны быть проведены химиками по синтезу новых полупроводниковых соединений и по новейшим способам разделения и очистки веществ (экстракции, тонкой ректификации, транспортными реакциями и другими методами).



Г. Н. Милованов



Е. А. Пепеляева



В. М. Иоффе



Р. Ф. Макарова



И. Е. Вилькомирский



Г. Ф. Силина (Вальдман)





Ю.И. Блинов



Н.И. Ардашев



А.Я. Петровский



Т.А. Успенская



Доктор технических наук  
З. Ф. Андреева



М. Б. Рейфман



В. Я. Миллер



А. Т. Логвиненко



А. А. Беляев



Е. И. Маслова



Г. Д. Урываева



Б. Л. Пороженко

Развитие исследований в области технической кристаллографии требует резкого усиления конструкторских работ по аппаратурному оформлению процессов и по изысканию материалов, стойких в очень агрессивных средах при высоких температурах.

В области металлургии ультрачистых веществ, кроме повышения чистоты отдельных металлов и разработки способов получения различных сплавов (например жаропрочных, магнитных, сверхпроводящих и др.), будет уделено большое внимание процессам механической обработки таких металлов и сплавов без внесения малейших загрязнений в готовое изделие. В решении сложных задач по организации и развитию промышленности высокочистых веществ в нашей стране принимали участие ученые и инженеры самых различных специальностей. Большой вклад внесли работники ряда заводских лабораторий и цехов. Многообразие задач в области развития промышленности высокочистых веществ в нашей стране так велико, а решение их иногда столь сложно, что успех этого дела может быть обеспечен только при дружном и координированном взаимодействии ученых и инженеров самых различных специальностей: химиков, металлургов, физиков, кристаллографов, конструкторов, радиоэлектроников и многих других.

**ВАЖНЕЙШИЕ ЗАДАЧИ РАЗВИТИЯ В СССР  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ  
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Несмотря на исключительную сложность организации в СССР промышленности редких металлов, эта проблема была успешно разрешена. К 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции благодаря большому вниманию партии и правительства в СССР организована и развивается промышленность редких металлов и полупроводниковых материалов.

Предприятия редкометаллической промышленности, выпускающие широкий ассортимент разнообразной продукции, составляют в настоящее время большую и важную отрасль металлургической промышленности страны. Ассортимент продукции заводов редких металлов расширяется с каждым годом, удовлетворяя непрерывно растущие потребности различных отраслей народного хозяйства, без применения которых невозможно развитие ряда важнейших областей новой и новейшей техники.

Трудами геологов в Советском Союзе открыта и разведана мощная сырьевая база для большинства редких металлов. Без преувеличения можно утверждать, что в настоящее время у нас нет такого редкого элемента, для которого не было бы открыто сырьевого источника для его промышленного извлечения. Однако известные и хорошо разведанные месторождения ввиду низкого содержания ценного компонента или неблагоприятных географических условий не позволяют разрабатывать часть редких металлов с экономической выгодой. Геологическим организациям необходимо продолжать поисково-разведочные работы по таким редким элементам.

Хотя промышленность редких металлов Советского Союза в большинстве случаев принимает новые и достаточно совершенные технологические схемы, для успешного ее развития необходимо дальнейшее проведение исследовательских работ по усовершенствованию существующих методов и разработке новых способов по всем разделам технологии — от обогащения руд до механической обработки слитков. При рационализации производства редких металлов, как и в металлургии черных и цветных металлов, общим является стремление создать непрерывные, хорошо механизированные и автоматизированные технологические процессы.

В настоящее время еще сравнительно немногие технологические процессы редкоэлементной промышленности достигли такого совершенства. Поэтому предстоит большая работа по разработке и внедрению в производство непрерывных и автоматизированных процессов.

Наряду с хорошо освоенными автоматизированными процессами хлорирования и ректификации хлоридов в титановой промышленности аналогичные процессы в технологии редкоземельных элементов циркония, ниобия, тантала и других редких элементов нуждаются еще в тщательной опытной проверке и усовершенствовании аппаратуры. Удачный опыт непрерывных автоматизированных процессов экстракции редкоземельных элементов в ближайшее время должен быть использован и в технологии редких металлов. Непрерывно возрастающие требования потребителей к качеству редкоэлементной продукции, главным образом к повышению химической чистоты, вызывают необходимость развития в первую очередь исследовательских работ по более чувствительным и точным методам анализа.

Большое значение имеют разработки способов определения примесей кислорода, азота и водорода в тугоплавких редких металлах и повышения чувствительности определения микропримесей в чистейших металлах и полупроводниковых материалах. Для контроля технологических процессов на заводах промышленности редких металлов должны быть разработаны инструментальные методы анализа с использованием радиоактивных изотопов, получаемых при облучении материалов пучками нейтронов, гамма-квантов и другими методами ядерной физики, а также рентгено-спектральных, оптико-спектральных и других физических способов.

Повышение чистоты готовой продукции в ряде случаев потребует значительного изменения технологических схем и применения аппаратуры, изготовленной из коррозионностойкого материала.

В промышленности полупроводниковых материалов, как показал отечественный и зарубежный опыт, все операции с хлоридами необходимо проводить в аппаратуре, футерованной фторопластом. Для повышения чистоты редких металлов и сплавов на их основе большое значение будет иметь внедрение в промышленность плавильных агрегатов с применением нагрева электронным пучком и плазменными горелками. Для промышленности редких металлов значительный интерес представляют исследования по применению плазменных процессов в технологических способах получения металлов, окислов и других соединений. Применение автоклавных процессов при обработке первичного сырья редких металлов может дать значительные преимущества перед существующими технологическими способами.

При получении полуфабрикатов или готовых изделий из редких металлов или сплавов всё большее развитие будут приобретать методы обработки в атмосфере инертных газов или глубоком вакууме.

Пути развития в СССР промышленности отдельных редких металлов и полупроводниковых материалов на ближайшее пятилетие весьма разнообразны и зависят от расширения потребности в этих материалах, состояния сырьевой базы и степени совершенства применяемых технологических способов. Мы остановимся более подробно только на развитии титановой промышленности СССР.

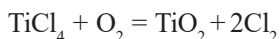
К важнейшим задачам по развитию советской промышленности металлического титана можно отнести:

1. Усовершенствование аппаратуры для обогащения титановых руд, главным образом для россыпных месторождений.
2. Совершенствование способа выплавки богатых титановых шлаков, в первую очередь в части конструкции плавильных агрегатов.
3. Дальнейшую рационализацию аппаратуры процессов хлорирования, конденсации и очистки тетрахлорида титана.
4. Усовершенствование аппаратуры периодического магнитоермического процесса.
5. Разработку непрерывного магнитоермического процесса.
6. Конструирование плавильных печей для более крупных слитков.
7. Усовершенствование методов механической обработки титановых сплавов.
8. Разработку способов рационального использования отходов титановых сплавов.

Ориентировочные расчеты показывают, что проведение таких мероприятий, кроме повышения качества, должно значительно снизить себестоимость

как титановой губки, так и полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов, что позволит резко расширить применение титана в ряде областей народного хозяйства.

Наряду с развитием магниетермического процесса следует продолжать работы по другим методам, особенно по электролитическим способам производства титана. Значительный интерес для развития титановой промышленности представляет разрабатываемый в Гиредмете и Институте металлургии АН СССР хлорный метод получения пигментной двуокиси титана. Этот технологический метод производства основан на реакции



при помощи которой можно создать высокопроизводительный непрерывный процесс производства пигментной двуокиси титана высокого качества. Очень ценным является возврат хлора на хлорирование исходного сырья — титановых шлаков. Применение этого метода на титановых заводах весьма рационально, так как создает возможность большей маневренности при колебаниях спроса на титановую губку.

Быстрое развитие в СССР промышленности редких металлов и полупроводниковых материалов требует усиления исследовательских работ в новых областях их применения. Для значительной части редких металлов масштабы существующих производств уже могут полностью обеспечить намечаемую потребность. Развитие этих предприятий рационально лишь в случае изыскания новых областей применения выпускаемой ими продукции. В решении этой важной задачи должны принять участие научно-исследовательские институты различных отраслей промышленности, Академии наук СССР и союзных республик.

\* \* \*

Советская промышленность редких металлов и полупроводниковых материалов встречает пятидесятилетний юбилей Великой Октябрьской социалистической революции значительными успехами. В Советском Союзе созданы и успешно работают многочисленные предприятия по добыче и переработке руд и концентратов редких металлов. На этих предприятиях выросли многочисленные кадры опытных производственников и исследователей. В ряде вузов созданы факультеты и кафедры, на которых готовят кадры специалистов по всем разделам химии и металлургии редких элементов и полупроводниковых материалов. Организованы крупные научно-исследовательские институты по изучению сырья и разработке технологии редких металлов. Большой коллектив специалистов уверенно развивает крупную промышленность редких металлов Союза — одно из прекрасных достижений Великого Октября.

## ЛИТЕРАТУРА

### К главе I

- Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. III. М., Металлургиздат, 1963.
- Филинд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких элементов (справочник). М., изд-во «Металлургия», 1964.
- Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., Металлургиздат, 1955.
- Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. М., изд-во «Металлургия», 1964.
- Сажин Н. П., Меерсон Г. А. Редкие металлы в новой технике. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Степанов И. С. Редкие металлы — материалы новейшей техники. М., ЦНИИЧЦМ, 1956.
- Степанов И. С. Редкие металлы и технический прогресс. М., изд-во «Металлургия», 1964.
- Сахаров Б. А. Современное состояние производства и потребления лития. Химическая наука и техника, 1956, № 5.
- Коган Б. И. Литий, области его освоенного и возможного применения. М., ВИНТИ, 1960.
- Перельман Ф. М. Перечень возможных и освоенных областей применения рубидия. М., ВИНТИ, 1959.
- Рейфман М. Б. Бериллий и его соединения. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Фролов В. А., Будкевич Р. В. Металлы будущего. М., изд-во «Советская Россия», 1960.
- Коган Б. И. Экономические очерки по редким землям. М., Металлургиздат, 1961.
- Коган Б. И., Названова В. А. Скандий. М., Академиздат, 1963.
- Цуканова З. С., Куперман И. Л. Применение редкоземельных металлов иттриевой группы, иттрия и самария в технике. М., Цветметинформация, 1964.
- Редкие и редкоземельные элементы в технике. Киев, изд-во «Наукова думка», 1964.
- Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. Сборник материалов совещания в Институте металлургии АН СССР. М., изд-во «Наука», 1964.
- Редкоземельные элементы в сталях и сплавах. Труды совещания. М., Металлургиздат, 1959.
- Бибикина В. И., Горнова З. А., Дарвойд Т. И., Касаткина Н. А., Никитина З. М., Постникова С. В., Резник П. А. Рассеянные металлы. М., ВИНТИ, 1959.
- Титан в промышленности. Сборник под ред. С. Г. Глазунова. Оборонгиз, 1961.
- Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий в химической промышленности. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. М., Металлургиздат, 1963.
- Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы. М., Металлургиздат, 1962.
- Рений. Труды Всесоюзного совещания по проблеме рения (26–27 мая 1958 г.). М., Академиздат, 1964.
- Металловедение и металлофизика сверхпроводников. Труды I совещания (25–27 мая 1964 г.). М., изд-во «Наука», 1965.
- Иоффе А. Ф. Полупроводники и их применение. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Сажин Н. П. Германий и его применение. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Эльхонес Н. М., Аверьянова В. П., Маслов В. Н. Германий и его соединения (области освоенного и возможного применения). М., ВИНТИ, 1959.
- Красюк Б. А., Грибов А. Н. Полупроводники — германий и кремний. М., Металлургиздат, 1961.
- Соловухов А. А., Сошникова Л. А., Езерницкий М. Е. Производство и применение селена и теллура. Химическая наука и промышленность, 1959, № 5.
- Чижигов Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М., изд-во «Наука», 1964.
- Сонгина О. А. Редкие металлы. М., Металлургиздат, 1963.
- Сажин Н. П. Металлы высокой чистоты. «Правда» от 13/IV — 1963 г.
- Сажин Н. П. Доклад на общем собрании АН СССР 5 февраля 1964 г. Вестник АН СССР, 1964, № 4.
- Клубничкин К. Ф., Аирафян. М. А. Редкие металлы на службе металлургии и машиностроения. Цветные металлы, 1965, № 12.
- Коган Б. И., Капустинская К. А. Редкие элементы — главные сверхпроводниковые материалы. Цветные металлы, 1966, № 1.
- Коган Б. И., Костыгов А. С. Редкоземельные элементы в лазерной технике. Цветные металлы, 1967, № 1.
- Новоселова А. В. Редкие металлы и их применение. М., изд-во «Знание», 1956.
- Двинин Ю. И., Щербакова В. А. Цветные металлы, 1966, № 8.
- Коган Б. И., Капустинская К. А. Бериллий в современной технике. Цветные металлы, 1967, № 7.
- Названова В. А., Коган Б. И. Цезий и рубидий на арене новой техники. Цветные металлы, 1967, № 4.



## К главе II

- Глебова В. И.* Пути и этапы развития промышленности редких элементов в СССР. Редкие металлы, 1932, № 1–2.
- Башилов И. Я.* Редкие элементы и их использование. М., изд-во Института прикладной минералогии, 1930.
- Башилов И. Я.* Введение в технологию редких элементов. М., Госхимтехиздат, 1932.
- Башилов И. Я.* Научно-исследовательская работа по редким элементам за 15 лет. Редкие металлы, 1932, № 45.
- Башилов И. Я.* Направление научно-исследовательских работ в Гиредмете. Редкие металлы, 1934, № 4.
- Милованов Г. Н.* Редкие металлы, 1932, № 1–2.
- Краснопольский И. М.* От проблемы к промышленности. Редкие металлы, 1932, № 3.
- Федоровский Н. М.* К истории института прикладной минералогии. Труды ВИМ, М., Государственное технологическое горно-геологическое изд-во, 1933.
- Фрумкин.* Редкие металлы, 1934, № 2.
- Либман З. П.* Редкие земли в промышленности. Редкие металлы, 1936, № 6.
- Раковский В. С.* Основные проблемы производства прессованных твердых сплавов. Редкие металлы, 1932, № 1–2.
- Боголюбов В. А.* Получение ферровольфрама из шеселита и вольфрамита. Материалы I Всесоюзной конференции по ферросплавам. ОНТИ НКТП СССР, 1932.
- Научно-исследовательские институты тяжелой промышленности. ОНТИ НКТП, М., 1935.
- Сажин Н. П.* Развитие металлургии редких и малых металлов в СССР. М., Металлургия СССР, т. I, 1958.
- Вернадский В. И.* Очерки геохимии. Избр. сочинения, т. I, Академиздат, 1954.
- Ферсман А. Е.* Геохимия, т. IV, Госхимтехиздат, 1939.
- Ферсман А. Е.* Редкие элементы в свете современной науки. Редкие металлы, 1932, № 4–5.
- Шербаков Д. И.* Редкие и малые металлы Средней Азии. Редкие металлы, 1934, № 4.
- Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, М., 1950.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М.* Ловозерский щелочной массив. Изд. АН СССР, М., 1959.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. I и II, изд-во «Наука», М., 1964.
- Месторождения редких и малых металлов. Сборник под ред. акад. А. Е. Ферсмана. М., Академиздат, 1939.
- Степанов И. С., Либман Э. П.* Промышленность редких металлов СССР — живое воплощение идей пятилеток. «Цветные металлы», 1947, № 5.
- Стахеев И. С.* 25 лет научно-исследовательской деятельности Иргиредмета. Сборник научных трудов Иргиредмета, вып. 7, М., Metallurgizdat, 1958.
- Савицкий Е. М.* Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М., изд-во АН СССР, 1957.
- Самсонов Г. В., Константинов В. М.* Тантал и ниобий. М., Metallurgizdat, 1959.
- Серебренников В. В.* Химия редкоземельных элементов. Т. I. Томск, изд-во Томского университета, 1959. Т. II, изд-во Томского университета, 1961.
- Серебренников В. В., Алексеенко А. А.* Курс химии редкоземельных элементов. Томск, изд-во Томского университета. 1963.
- Зелкман А. Н.* Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. М., Metallurgizdat, 1960.
- Михеева В. И.* Гидриды переходных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Тананаев И. В., Николаев п. С., Лукьянычев Ю. А., Аленчиков И. Ф.* Химия фтористых соединений антанидов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Козин Л. Ф.* Физико-химические основы амальгамной металлургии. М., изд-во «Наука», 1964.
- Горощенко Я. Г.* Химия ниобия и тантала. Киев, изд-во «Наукова думка», 1965.

## К главе III, разделу I

- Орган М. Ф.* Механическое обогащение руд. М., ОНТИ, 1937.
- Розов Б. И., Недоговоров Д. И.* Обогащение молибденовой руды. Редкие металлы». 1936, №6.
- Белаи Ф. И., Завьялов Н. С.* Обогащение шеселитовой руды Пешковского месторождения. Редкие металлы, 1937, № 5–6.
- Белаи Ф. Н.* Снижение содержания фосфора в лопаритовом концентрате. Труды Кольского филиала АН СССР, М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Митрофанов С. И.* Селективная флотация. М., Metallurgizdat, 1958.
- Класен В. И., Мокроусов В. А.* Введение в теорию флотации. М., Госгортехиздат, 1959.

Белаи Ф. Н. Кислотная депрессия и активация при флотации окисленных руд. Известия АН СССР, ОТН, вып. 11, 1958.

Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотации. М., Госгортехиздат, 1961.

Полькин С. И. Флотации руд редких металлов и олова. М., Госгортехиздат, 1960.

Соломин К. В. Обогащение песков россыпных месторождений полезных ископаемых. М., Госгортехиздат, 1961.

Полькин С. И., Гладких Ю. Ф., Быков Ю. А. Обогащение руд тантала и ниобия. М., Госгортехиздат, 1963.

Некоторые вопросы теории и практики обогащения. Л., Труды Механобра, 1962.

Фишман М. А., Соболев Д. С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. Т. IV. М., Госгортехиздат, 1963.

Технология добычи и обработки руд. Научн. труды Ирриедмета. Вып. 12. М., изд-во «Недра», 1965.

Черняк А. С. Химическое обогащение руд. М., изд-во «Недра», 1965.

Богатов А. Д., Зубынин Ю. Л., Доломанова М. Г., Ильин А. К., Иовлев Н. С. Опыт работы струйных концентратов. Цветные металлы, 1966, № 5.

Олофинский В. Ф., Зайцева С. П. Научная секция по электрообогащению руд. Цветные металлы, 1966, № 10.

Богатов А. Д., Зубынин Ю. Л. Обогащение на струйных желобах. М., изд-во «Недра», 1965.

Комаров О. К. К физико-химическому анализу результатов восстановительного обжига рутинизированного ильменита. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. XVI, М.

Петров Г. И. Количественный минералогический анализ лопаритовых руд. Сборник научных трудов Гиредмета. Вып. 1, 1941.

Комовский Г. Ф., Ложникова О. Н. Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1954.

Технология добычи и обработки руд. Научные труды Ирриедмета. Вып. 12. М., изд-во «Недра», 1965.

Научные труды Гиредмета, т. X, XIII. М., Metallurgizdat, 1963, 1964.

### К главе III, разделу 2

Богомилский Е. П., Матусевич Ш. И. Рационализация процесса производства вольфрамового ангидрида. Редкие металлы, 1936, № 5–6.

Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Metallургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1956.

Меерсон Г. А., Хавский Н. Н., Шатино К. Я., Надольский А. П. Исследования по переработке вольфрамовых концентратов. Сборник научных трудов Минцветмета им. М. И. Калинина, № 33. М., Metallurgizdat, 1960.

Остроушко Ю. А. и др. Литий, его химия и технология. М., Атомиздат, 1960.

Бурксер Е. С., Фельдман Р. В., Лисянская Э. М. Редкие металлы, 1932, № 1–2.

Соболев М. Н., Лотов В. В., Асосков А. М. О методах переработки Завитинского сподумена. Редкие металлы, 1932, № 3–6.

Спицын В. И. Редкие металлы, 1933, № 5.

Сажин Н. П., Пепеляева Е. А. Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония. Доклад на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Сборник «Исследования в области химии и metallургии». М., Изд-во АН СССР, 1955.

Зеликман А. Н., Беляевская Л. М., Крейн О. Е., Петров В. М. Обжиг молибденитовых концентратов в кипящем слое. Сборник «Применение в СССР процессов обжига в кипящем слое», М., НТО ЦМ, 1960.

Зеликман А. Н., Беляевская Л. М., Вольдман Г. М., Просенкова Т. М. Обжиг гранулированного молибденитового концентрата в кипящем слое. Цветные металлы, 1966, № 2.

Резниченко В. А., Раппопорт М. Б., Ткаченко В. А. Metallургия титана. Исследование электроплавки титановых шлаков. М., Академиздат, 1963.

Сафронов Е. К., Ивановский Г. Ф. Производство циркония. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.

Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин П. Е. Производство ферросплавов. М., Metallurgizdat, 1951.

Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Metallургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1964.

Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Зарембо Ю. П., Чирков И. В. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. М., Атомиздат, 1960.

Горощенко А. Г. Физико-химические основы переработки редкоземельных титано-ниобатов сернокислотным методом. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Масленицкий И. Н. Автоклавный процесс извлечения вольфрама из концентратов. Цветные металлы, 1939, № 4–5

Стицын В. И. Хлорирование окислов и природных соединений. М., изд. Института прикладной минералогии, 1931.

Уразов Г. Г., Морозов И. С., Шманцарь М. Г. Журнал прикладной химии, 1937, т. 10, № 1.

Лучинский Г. П. Четыреххлористый титан. М., Оборонгиз, 1939.

Черепнев А. А. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. М., Metallurgizdat, 1940.

Гвоздева О. М., Мастерова А. П., Кабышев А. С. Хлорирование лопаритовых концентратов. Сборник научных трудов Гиредмета. М., Metallurgizdat, 1959.

Беренгард А. С., Вилькомирский И. Е., Кожемякин В. А. Исследование процесса хлорирования лопаритового концентрата. Цветные металлы, 1962, № 4.

Меерсон Г. А., Зеликман А. Н., Беляевская Л. М., Цейтина Н. А., Кириллова Г. Ф. Исследование процессов хлорирования карбидов титана и ниобия, сложного титано-ниобиевого карбида и некоторых других соединений. Титан и его сплавы. Вып. V. Metallurgia и химия титана. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Беренгард А. С., Орехов В. П., Петрова К. В., Рузинова Е. А. Хлорирование цирконового концентрата в кипящем слое. Научные труды Гиредмета. Т. XIII. М., Metallurgia, 1964.

Нисельсон Л. А. Разделение и очистка галогенидов циркония и гафния, ниобия и тантала методами, основанными на различии в летучести. Разделение близких по свойствам металлов. М., Metallurgizdat, 1962.

Морозов И. С. Физико-химические основы применения хлора в металлургии редких и цветных металлов. Автореферат докторской диссертации. М., 1962.

Серяков Г. В., Мастерова А. П., Рязанова Н. М., Седых Т. С., Кайтеров В. Ф. Улавливание твердых хлоридов из парогазовой смеси, образующейся при хлорировании титановых шлаков хлоридами натрия и калия. Научные труды Гиредмета. Т. VI. М., Metallurgizdat, 1962.

Галицкий Н. В. К вопросу о тепловом балансе шахтной электропечи для хлорирования титановых шлаков. Сборник «Титан и его сплавы». Вып. V. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Морозов И. С., Топтыгин Т. Я. Растворимость хлоридов алюминия, ниобия и тантала в хлориде титана. ЖНХ, 1957, № 8.

Заварицкая Т. А., Пустовалова С. С. Состав и свойства растворенных в  $TiCl_4$  продуктов его гидролиза. Цветные металлы, 1958, № 10.

Сажин Н. П., Евдокимов В. И. Важное направление технического прогресса. Газета «Правда» от 18 сентября 1962 г.

Новиков Г. И. Исследование в области химии хлоридов некоторых редких металлов при высоких температурах. Автореферат докторской диссертации. М., 1965.

Амирова С. А. Исследование обжига и хлорирования в расплаве ванадийсодержащих соединений. Автореферат докторской диссертации. Л., 1965.

Беренгард А. С., Ерохина О. И., Тверсков В. А. Полупромышленные исследования процессов хлорирования цирконового концентрата в шахтной электропечи и очистки четыреххлористого циркония. Научные труды Гиредмета. Т. VI. М., 1962.

Беренгард А. С., Орехов В. П., Петрова К. В., Рузинова С. А. Хлорирование цирконового концентрата в кипящем слое. Научные труды Гиредмета. Т. XIII. М., 1964.

Руднева А. В., Модель М. С., Уколова Т. П. Твердые растворы в высокотитановых шлаках. Титан и его сплавы. Вып. II. Metallurgia титана. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Кожемякин В. А., Беренгард А. С., Филатова Н. А. Хлорирование титано-цирконовых концентратов. Научные труды Гиредмета. Т. X, М., 1963.

Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П. Metallurgia титана. М., изд-во «Metallurgia», 1964.

Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М., изд-во «Наука», 1966.

Сажин Н. П. Развитие в СССР хлорной металлургии редких металлов. Цветные металлы, 1967, № 7.

Добаткин В. И., Аношкин Н. Ф., Андреев А. Л., Бочвар Г. А., Мусатов М. И., Тетюхин В. В., Чистяков Е. П. Слитки титановых сплавов. М., изд-во «Metallurgia», 1966.

Лекалова Л. И., Распопин В. Г., Денисов С. И., Боровских В. В. Материальный и тепловой баланс печи для выплавки титановых шлаков. Цветные металлы, 1967 № 5. Курумчик Х. А., Яценко А. П. Комплексное использование медно-ванадиевых кеков титанового производства. Цветные металлы, 1967. № 4.

Сандлер Р. А., Стрелец Х. Л., Гармата В. А., Родякин В. В., Арутюнов Э. А., Петрунько А. Н., Соколов И. И. Влияние скорости поступления  $TiCl_4$  в реактор на показатели магнетермического процесса. Цветные металлы, 1964, 10.

### К главе III, разделу 3

- Плаксин И. Н., Юхтанов Д. М. Гидрометаллургия цветных металлов. М., Metallurgizdat, 1949.
- Плаксин И. Н., Татару С. А. Гидрометаллургия с применением ионитов. М., Metallurgizdat, 1964.
- Рябчиков Д. И. Применение ионообменного процесса к извлечению, разделению и очистке редких металлов. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Николаев А. В. Экстракция неорганических веществ органическими растворителями. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Ласкорин Б. Н. Сорбционные и экстракционные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов. Разделение близких по свойствам металлов. М., Metallurgizdat, 1962.
- Пепеляева Е. А., Беляевская В. В., Козлова В. К., Лаубе Л. Г., Денисова Н. Д. Разделение циркония и гафния ионообменным методом. Научные труды Гиредмета, т. X. М., Metallurgizdat, 1963.
- Чуфарова И. Г., Петунина Н. И. Экстракция тантала, ниобия и титана органическими растворителями. Труды Института химии УФАН АН СССР, вып. 10, 1966.
- Заозерский И. Н., Андреева З. Ф. Современные методы разделения редких земель. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.
- Андреева З. Ф., Мищенко Т. В., Бреденфельд Н. В., Рождественская О. Н. Трилон Б в ионообменном выделении редчайших лантанидов. Сборник научных трудов Гиредмета, т. I. М., Metallurgizdat, 1959.
- Склярченко С. И., Краузе И. Э., Морозова В. А. Сравнительная оценка электрохимических методов получения иттербия. Труды Гиредмета, т. I. М., Metallurgizdat, 1959.
- Нисельсон Л. А. Применение ректификации для разделения и глубокой очистки веществ. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., изд-во «Наука», 1966.
- Сажин Н. П., Пепеляева Е. А. Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония. Доклад на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Сборник «Исследования в области геологии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Житкова Т. Ф., Киндяков П. С., Вайсенберг А. И. Исследование процесса разделения ниобия, тантала и титана экстракцией циклогексаном. Там же.
- Химия редких и рассеянных элементов, т. I. М., изд-во «Высшая школа», 1965.

### К главе III, разделу 4

- Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. М., изд-во «Металлургия», 1964.
- Сажин Н. П., Колчин О. П., Сумарокова Н. В. О процессах восстановления окислов ниобия углеродом. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1961, № 6.
- Колчин О. П., Сумарокова Н. В., Берлин И. К. Исследование карбидного способа получения пластичных ниобия, тантала и сплавов ниобия с танталом. Труды Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Склярченко С. И., Дружинина О. С., Соминская З. М. Кальциетермический метод получения металлического рут依дия и цезия. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П. Металлургия титана. М., изд-во «Металлургия», 1964.
- Вакс А. Ш., Пепеляева Е. А. Получение металлического циркония. Труды Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Меерсон Г. А., Каплан Г. Е., Силина И. Ф., Соколов Д. Д. Технология получения изделий из чистых бериллия и окиси бериллия для их применения в ядерных реакторах. Доклады советской делегации на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Вилькомирский И. Е., Силина Г. Ф., Беренгард А. С., Семакин В. И. Получение бериллия высокой чистоты хлоридным методом. Атомная энергия, 1961, т. II, № 3.
- Иоффе В. М., Горелик С. М., Буров В. М. Применение жидкого катода при получении иттрия, самария, гадолиния. Научные труды Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Сажин Н. П., Иоффе В. М., Корнеев Ф. Г., Ардашев Н. И., Иванова Д. Н., Горячкин С. В. К вопросу получения ториевой пудры для электровакуумной промышленности. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Клочихина Т. П., Климчак А. С. Электролитическое получение циркония и некоторых лигатур, содержащий цирконий. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Каплан Г. Е., Силина Г. Ф., Остроушко Ю. И. Электролиз в металлургии редких металлов. М., Metallurgizdat, 1963.
- Баймаков Ю. В., Ветюков М. М. Электролиз расплавленных солей. М., изд-во «Металлургия», 1966.

### К главе III, разделу 5

- Рейфман М. Б., Грибов А. И., Дмитриев В. Н., Лосикова М. А. Получение титана иодидным методом. Цветные металлы, 1961, № 5.
- Емельянов В. С., Быстров П. Д., Евтюхин Л. И. Исследование иодидного метода рафинирования циркония. М., Атомная энергия, вып. I, 1956.
- Синельников И. Д. и др. Рафинирование бериллия и других металлов конденсацией на нагретых поверхностях. Сборник докладов советских ученых. Труды II Женевской конференции по мирному использованию ядерной энергии. М., Атомиздат, 1959.
- Заборнюк Г. Ф., Зеленцов Т. И., Рапорин А. С., Соколов Б. Г. Электронная плавка металлов. М., изд-во «Металлургия», 1965.
- Шманенков И. В., Эльхонес Н. М. и др. Германий. Основы металлургии. Т. IV, М., Metallurgizdat, 1967.
- Беляев А. И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М., Metallurgizdat, 1965.
- Козин Л. Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1964.
- Беляев А. И. Химические транспортные реакции и их применение для получения чистых металлов и полупроводниковых материалов. Известия АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 1.
- Касаткина Н. А., Никитин В. М., Уварова Э. С., Константинова М. И. Поведение примесей при очистке индия методами кристаллизации из расплава. Труды Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Дарвойд Т. И., Вигдорович В. Н. Об очистке таллия кристаллизационными методами. Изд. АН СССР, Металл и топливо. Вып. 3, 1961.
- Сажин Н. П., Вигдорович В. Н., Дулькина Р. А., Нашельский А. Я. Физико-химические особенности поведения примесей. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. Т. I, вып. 8. 1965.
- Иванов В. Е., Папиров И. И., Тихинский Г. Ф., Амоненко В. М. Чистые и сверхчистые металлы. М., изд-во «Металлургия», 1965.
- Девярых Г. Г. Гидридный метод получения элементов особой чистоты. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., изд-во «Наука», 1966.

### К главе III, разделу 6

- Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1955.
- Уманский В. С. Карбиды твердых сплавов. М., Metallurgizdat, 1947.
- Раковский В. С., Андерс Н. Р. Основы производства твердых сплавов. М., Metallurgizdat, 1951.
- Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы. М., Metallurgizdat, 1962.
- Бальшин М. Ю. Порошковая металлургия. М., Машгиз, 1948.
- Самсонов Г. В., Уманский В. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М., Metallurgizdat, 1957.
- Борок Б. А. Гидростатическое прессование металлических порошков. Сборник трудов конференции по порошковой металлургии. Ярославль, 1956.
- Сажин Н. П. Двадцать пять лет Гиредмета. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I. Технология, М., Metallurgizdat, 1959.
- Колчин О. П., Чувлева Н. П. Получение пластичного ниобия металлокерамическим методом. Там же.
- Смелянский М. Я., Бояришинов В. А., Гуттерман К. Д., Ткачев Л. Г., Пишевский В. П. Дуговые вакуумные печи и электронные плавильные установки. М., Энергоиздат, 1962.
- Мороз Л. С., Чечулин Б. Б., Буталов Л. В., Шульгина С. М., Горячев А. П. Титан и его сплавы. Т. I. Технически чистый титан. Л., Судпромгиз, 1960.
- Строев А. С., Иванов А. М., Овсепян Е. С. Дуговая плавка молибдена в вакууме. Сб. «Применение вакуума в металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Меерсон Г. А., Каплан Г. Е., Силина Г. Ф., Соколов Д. Д. Технология получения изделий из чистых бериллия и окиси бериллия для их применения в ядерных реакторах. Доклады советской делегации на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Заборнюк Г. Ф., Зеленцов Т. И., Ронкин А. С., Соколов Б. Г. Электронная плавка металла. М., Metallurgizdat, 1965.
- Павлов И. М., Крутин А. В., Чернышев В. Н., Боголюбов В. С., Липецкий Т. В. Устройства для обработки металла давлением в вакууме и в инертных средах. М., Сборник трудов МИСиС и МЭИ, 1965. № 36.
- Павлов И. М., Бурханов С. В., Шор Э. Р., Осипов Э. С., Чиненов А. М. Исследование сопротивления деформации при холодной прокатке ленты из сплавов ВТ-14, ВТ-15 и ВТ-16. Цветные металлы, 1966, № 4.

Соловьев В. Я., Изотов В. М. Обработка давлением ниобия и его сплавов. М., Цветметинформация, 1965.

Прокатка в вакууме тугоплавких металлов и биметаллов. М., Цветметинформация, 1966.

Добаткин В. И., Аношкин Н. Ф., Андров А. Л., Бочвар Г. А., Мусатов М. П., Петицин В. В., Чистяков Е. П. Слитки титановых сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1966.

Кишкин С. Т., Глазунов С. Г., Хорев А., Рубин Ю. Л., Шилина Э. М. Применение высокотемпературной термомеханической обработки при производстве прессованных труб из титанового сплава ВТ-15. Изв. АН СССР, Металлы, 1966, № 3.

Павлов И. М., Крупин А. В., Соловьев В. Я., Изотов В. М., Чернышев В. В. Горячая прокатка ниобия, ванадия, тантала в вакууме. Цветные металлы, 1965, № 3.

Борисов А. А., Щеканов В. И., Герцин М. А., Александров А. А. Прокатка тугоплавки металлов в инертной контролируемой атмосфере. Цветные металлы, 1967, 5.

#### К главе III, разделу 7

Научные труды Гиредмета. Т. I. М., Metallurgizdat, 1941; т. II, М., Metallurgizdat, 1959; т. III, Metallurgizdat, 1961; т. X, М., Metallurgizdat, 1963; т. XIII, М., Metallurgizdat, 1964; т. XXII, М., Metallurgizdat, 1967.

Анализ минерального сырья. Л., Химиздат, 1956.

Методы определения и анализа редких элементов. Сборник под ред. акад. А. П. Виноградова. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов. М., Госгортехиздат, 1961.

Сборник унифицированных методов анализа ниобия, тантала, пятиоксида ниобия, пятиоксида тантала и оксифторниобата калия. М., Цветметинформация, 1964.

Методы анализа веществ высокой чистоты. Сборник под ред. акад. А. П. Виноградова. М., изд-во «Наука», 1965.

Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу (дополнение к русскому переводу). М., Химиздат, 1957.

Назаренко В. А. Изучение механизма цветных реакций германия с гидроксилсодержащими органическими соединениями. Автореферат докторской диссертации. М., 1960. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М., Госгеолгиздат, 1948.

Комовский Г. Ф., Ложникова О. Н. Люминесцентный анализ при изучении руд и минералов. М., Химиздат, 1945.

Полуэктов Н. С. Экспрессные методы анализа при помощи фотометрии пламени в цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1958.

Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Химиздат, 1959.

Бусев А. И., Тишова В. Г., Иванов В. И. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М., изд-во «Химия», 1966.

Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. М., изд-во МГУ, 1965.

Редкоземельные элементы. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Добкина В. М. Применение диэтилдитиокарбаминатов к определению минимальных примесей в чистых металлах. Гиредмет, 1950. Труды комиссии по аналитической химии. Т. XI. М., изд-во «Наука», 1965.

Редкие металлы. 1937, № 5–6, с. 23.

Изв. АН СССР, Серия физическая, т. XIX, 1955, № 2, с. 179.

Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Metallurgizdat, 1960.

Материалы 10 Всесоюзного совещания по спектроскопии. Т. II, 1958.

Заводская лаборатория, 1957, № 5; 1956, № 1; 1962, № 6. ЖАХ, 1964, т. XIX, вып. 5. Труды комиссии по аналитической химии, 1965, т. XV, с. 80. ЖАХ, 1966, т. XXI, вып. 6.

Меламед Ш. Г., Земскова М. Г. Атлас спектров редкоземельных элементов. М Гиредмет, 1963.

Заводская лаборатория, 1940, т. IX, с. 276; 1935, т. IV с. 487; 1945 т. XI, № 2–8, с. 137; 1945, т. XII, № 6, с. 517.

Получение и анализ веществ особой чистоты. М., изд-во «Наука», 1966.

#### К главе IV, разделу 1

Лисянская М., Иванова Т. В. Полузаводские опыты получения солей лития из сподумена. Редкие металлы, 1933, № 3.

Соболев М. Н., Лотов В. В., Асосков А. М. О методах переработки завитинского сподумена. Редкие металлы, 1932, № 3, 4–6.

Корнеев Ф. Г., Каплан Г. Е., Ардашов Н. И. Вопросы практики получения металлического лития электролизом. М., Metallurgizdat, 1947.

Склярченко С. И., Дружинина О. С. Получение гидроокиси и чистого фторида лития. Труды Гиредмета. Т. I. М., Metallurgizdat, 1959.

Шамрай Ф. И. Литий и его сплавы. М., Изд-во АН СССР, 1952.

Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В., Набойщикова Т. И., Ковда Г. А., Щелкова С. А., Алексеева Р. Н., Маковецкая М. А. Литий, его химия и применение. М., Атомиздат, 1960.

Сборник «Редкие щелочные элементы...». Новосибирск, Химико-металлургический институт СО АН СССР, 1960.

Плющев В. Е., Шахно И. В. Рубидий и цезий, области применения и методы получения. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.

Склярченко С. И., Дружинина О. С., Соминская З. М. Кальциетермический метод получения металлического рубидия и цезия. Труды Гиредмета. Т. I. М., Metallurgizdat, 1959.

Перельман Ф. М. Рубидий и цезий. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Стицын В. И. Создание советского бериллиевого производства. Редкие металлы, 1933, № 5.

Стицын В. И., Шостак Н. З. Химия редких элементов. Вып. 2. АН СССР, 1955.

Новоселова А. В., Семенов К. Н. Хлорирование ВеО четыреххлористым углеродом. ЖНХ, 1958, № 9.

Беренгард А. С., Глушкова М. Т. Исследование реакции хлорирования окиси бериллия. Сборник научных трудов Гиредмета, Т. I. М., Metallurgizdat, 1959.

Меерсон Г. А., Каплан Г. Е., Силина Г. Ф., Соколов Д. Д. Технология получения изделий из чистых бериллия и окиси бериллия для применения в атомных реакторах. Сборник докладов советской делегации на Женевской конференции по испытанию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Рейфман М. В. Бериллий и его соединения. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.

Вилькомирский И. Е., Силина Г. Ф., Беренгард А. С. Получение бериллия высокой чистоты хлоридным методом. Атомная энергия. Т. II, вып. 3, 1961.

Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Вертина Л. Э. Бериллий, химическая технология и металлургия. М., Атомиздат, 1960.

Синельников И. Д., Иванов В. Е., Амоненко В. М., Бурлаков В. Д. Рафинирование бериллия и других металлов конденсацией на нагретых поверхностях. Сборник докладов советских ученых. Труды Женевской конференции по мирному использованию ядерной энергии. Ядерные, горные и реакторные материалы. М., Атомиздат, 1959.

Иванов В. Е., Шмелев В. М. Плавка и литье бериллия. Там же.

Ничков И. Ф., Распопин С. П., Бибииков Л. Г. Электролитическое выделение бериллия из хлоридно-фторидных растворов. Цветные металлы, 1966, № 1.

#### К главе IV, разделу 2

Бурксер К. С., Александров Г. П. Хлорирование как метод выделения редких земель из советских минералов. Редкие металлы, 1933, № 4.

Заозерский И. Н., Процеров И. П. Получение фторидов редких земель из ловчоррита аммиачным способом. Редкие металлы, 1937, № 5–6.

Заозерский И. Н., Процеров П. И., Тер-Шмаонов Г. А., Груздев Ю. Н., Попов А. В. Редкие земли и получение их из минералов Кольского полуострова. М., Труды ТСХА, т. 2. Вып. I. 1936.

Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I. Технология. М., Metallurgizdat, 1959.

Кожмяко Г. П., Котляров Р. В. Применение комплексобразующих агентов при разделении р. з. э. методом фракционированного осаждения двойных сульфатов. Там же. Иоффе В. М., Горелик С. М., Бузов В. М. Применение жидкого катода при получении иттрия, самария, гадолиния. Там же.

Иоффе В. М., Багаева В. М. Получение сплавов медь–церий и медь–лантан методом электролиза. Там же.

Александрова Л. П., Крусс В. В. Новые способы получения полирита. Там же.

Сенявин М. М. Ионный обмен и ионообменная хроматография в аналитической химии и технологии неорганических веществ. Сборник «Ионный обмен и его применение», Л., Изд-во АН СССР, 1959.

Виноградов А. П. Использование редкоземельных элементов. Сборник «Редкоземельные элементы». М., Изд-во АН СССР, 1958.

Клишаев В. М., Сенявин М. М. Выделение спектрально чистого церия из природных смесей методом экстракции. Сборник «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955.

Склярченко С. И., Краузе И. Э., Морозова В. А. Сравнительная оценка электрохимических методов получения иттербия. Сборник «Редкоземельные элементы», М., Изд-во АН СССР, 1958.

Күцев В. С., Смагина Е. М., Моржеедова Р. И. Неорганическая химия, 1963, № 5, с. 1049.

*Смагина Е. И., Куцев В. С., Моржеедова Р. И.* О зависимости между термодинамическими условиями образования и строением твердых растворов. Труды Федоровской научной сессии, 21-26/V 1962 г., Л.

*Куцев В. С., Смагина Е. И., Моржеедова Р. И.* Метод рентгеновской съемки веществ, разлагающихся на воздухе. Заводская лаборатория, 1963, № 5.

*Савицкий Е. М.* Сплавы редкоземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

*Савицкий Е. М.* и др. Физико-химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия. Успехи физических наук, 1963. Т. 79, вып. 2, с. 263–293.

*Корпусов Г. В., Цыганкова Г. В., Горячева Е. Г.* Экстрагирование лантанидов теноилтрифтороацетоном и смесью его с ТБФ. Цветные металлы, 1964, 7.

#### К главе IV, разделу 3

*Сырокомский В. С., Шарова А. К.* Исследование содержания рассеянных редких элементов галлия, индия, галлия и германия в полупродуктах и отходах цветной металлургии Урала. Цветные металлы, 1938, № 11.

*Бибилова Б. И., Горнова З. А.* Обследование продуктов и отходов Челябинского цинкового завода на содержание рассеянных элементов. Цветные металлы, 1940, № 5–6.

*Резник П. А., Миронова З. В.* Получение концентрата галлия из отходов алюминиевого производства. Цветные металлы, 1940, № 12.

*Либман Э. П.* Требования промышленности к качеству минерального сырья. Вып. 61. Галлий и рений. М., Гостеолиздат, 1948.

*Плаксин И. Н., Юханов Д. М.* Гидрометаллургия. М., Металлургиздат, 1949.

*Бенеславский С. И.* Перспективы комплексного использования бокситов. Цветные металлы, 1957, № 1.

*Резник П. А., Иванова В. В.* Методы извлечения галлия из отходов и полупродуктов производства алюминиевой промышленности. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. 1, 1959.

*Резник П. А., Иванова Р. В.* Адсорбция галлия на активной двуокиси марганца. Там же.

*Бибилова В. И., Василевская И. И.* Изучение упругости пара окислов рассеянных элементов. Там же.

*Сажин Н. П., Касаткина Н. А., Резник П. А., Дарвойд Т. И., Никитина З. М., Бибилова В. И., Постникова С. В.* Методы получения индия, галлия, таллия и рения высокой чистоты. Там же.

*Еремин Н. И.* Получение галлиевого концентрата из алюминатных растворов. Изв. вузов. Цветная металлургия. Вып. 1, 1960.

*Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т.* Галлий. Киев, Гостехиздат УССР, 1963.

*Гурович Н. А., Чижиков Д. М., Денисова Г. М.* Гидролиз растворов серноокислого индия. ЖПХ. Т. 19, вып. 5; 1956.

*Виноградова М. А.* Свинцово-цинковые руды как источник получения кадмия и рассеянных элементов. Кн.: «Исследования по обогащению и технологии полезных ископаемых». М., 1961, с. 131–133.

*Погорелый А. Д., Береславцева Л. Ф.* Глубокая очистка индия от свинца. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1958, № 5.

*Гецкин Л. С.* Исследования в области производства цинка и сопутствующих ему элементов в ГДР. Цветные металлы, 1957, № 3.

*Левин И. С., Заболоцкий Т. В.* Отделение индия от цинка и сопутствующих им элементов экстракцией. М., Изд-во АН СССР, 1961, т. 139, № 1.

*Бибилова В. И., Горнова З. А.* и др. Рассеянные металлы. Области освоенного и возможного применения. М., ВИНТИ, 1959.

*Бибилова В. И., Василевская И. И.* Изучение кинетики окисления сульфида индия, таллия и германия. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I, М., Металлургиздат, 1959.

*Скляренко С. И., Ардашев Н. И., Иванова Д. Н., Пеляш Л. М., Поздняк Л.* Получение металлического индия из сульфидно-щелочной ванны. Там же.

*Дружинина О. С., Мякинкова Г. П., Галкина Н. Е., Шершакова И. Н.* Электрохимический метод рафинирования индия в ванне с диафрагмой и непрерывной очисткой электролита. М., Сборник научных трудов Гиредмета, т. VI. 1962.

*Касаткина Н. А., Никитина З. М., Уварова Э. С., Константинова Л. И.* Поведение примесей при очистке индия методами кристаллизации из расплава. Научные труды Гиредмета. Т. VI, М., Металлургиздат, 1962.

Материалы совещания по вопросам производства и применения индия, галлия и таллия. Ч. I. Информация, 2 (13). Гиредмет, 1960.

*Нижник А. Т.* Амальгамный метод получения редких рассеянных металлов. ДАН СССР, 1961, № 2.

*Козин Л. Ф.* Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата, изд-во «Наука», 1964.



Коган Б. И., Славаковский И. М. Галлий в новейшей технике. Цветные металлы, 1964, № 7.  
Козловский М. Т., Заботин П. И., Илющенко В. М. и др. Применение амальгамного метода к извлечению таллия из пылей Чимкентского завода. Цветные металлы, 1958, № 1.  
Бибикова В. И., Дарвойд Т. И. Получение солей таллия из сульфидной руды. Там же. Башилова Н. И. О полихроматах таллия. Т. 141. ДАН СССР, 1961, № 5.  
Дарвойд Т. И., Видорович В. Н., Иорданская Н. А. Об очистке таллия кристаллизационными методами. Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1961, 3.  
Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Metallургия редких металлов. М., изд-во «Металлургия», 1964.  
Заблодкин В. Л. Поведение индия и германия при переработке клинкера. Цветные металлы, 1964, 6.

#### К главе IV, разделу 4

Титано-магнетиты. Сб. трудов ВИМСа. М., ОНТИ НКТП СССР, 1935.  
Беленький Е. Ф., Раскин И. В. Химия и технология пигментов. Изд. 3-е. М., Госхимтехиздат, 1960.  
Елютин В. П., Паолов Ю. А., Левин Б. Е. Производство ферросплавов. М., Metallургияздат, 1951.  
Бардин И. П., Резниченко В. А. Исследование по металлургии титана. Сборник «Металлургия СССР за 40 лет». М., Metallургияздат, 1958.  
Рапопорт М. Б. Разработка технологии производства титановых шлаков. Труды ВАМИ. Т. 43, 1958.  
Руднева А. В., Модель М. С., Уколова Т. П. Твердые растворы в высокотитановых шлаках. Титан и его сплавы. Вып. 2. Metallургия титана. М., Изд-во АН СССР, 1959.  
Резниченко В. А., Рапопорт М. Б., Ткаченко В. А. Metallургия титана. Исследование электроплавки титановых шлаков. М., Академиздат, 1963.  
Огурцов С. В., Резниченко В. А. Изучение кинетических особенностей процесса восстановления магнем. Титан и его сплавы. Вып. IV. М., Изд-во АН СССР, 1960.  
Сажин Н. П. Двадцать пять лет Гиредмета. Труды Гиредмета. Т. I. Технология. М., Metallургияздат, 1959.  
Огурцов С. В., Резниченко В. А., Дедков А. И. К вопросу о стандартизации, интенсификации и автоматизации магнетермического процесса. Сборник «Титан и его сплавы». Вып. VIII. Metallургия титана. М., Изд-во АН СССР, 1962.  
Дедков А. И. Восстановление TiCu магниевым конденсатом при низких температурах в вакууме. Сборник «Титан и его сплавы». М., Изд-во АН СССР, 1962.  
Агеев Н. В., Резниченко В. А., Уколова Т. П., Модель М. С. О низших окислах титана. Титан и его сплавы. Вып. II. Metallургия титана. М., Изд-во АН СССР, 1959.  
Липкес Я. М., Аверцева К. Н., Копцева И. Н. Изучение характера процесса конденсации паров магния и хлористого магния, образующихся в процессе вакуумной сепарации реакционной массы. Титан и его сплавы. Вып. VI. Metallотермия и электрохимия титана. М., Изд-во АН СССР, 1961.  
Сергеев В. В., Качановский И. С. Вакуумная сепарация титановой реакционной массы. Труды ВАМИ, М., 1963, № 51.  
Савин В. Д., Резниченко В. А. Изучение кинетики и механизма восстановления TiCl<sub>4</sub> натрием. Сборник «Титан и его сплавы». Вып. IX, М., Изд-во АН СССР, 1963.  
Шубин В. А. Исследование восстановления четыреххлористого титана натрием. Автореферат кандидатской диссертации. М., Минцветмет, 1958.  
Аркадьев А. Г., Пьянков В. А., Стрелец Х. Л., Форсблом Г. Ф. Разработка схемы автоматического регулирования процесса магнетермического восстановления титана. Цветные металлы, 1959, № 1.  
Стрелец Х. Л., Жолобов В. В., Иванов Д. И., Ильичев В. А., Рапопорт М. В., Чернин В. Н. Титан. Основы металлургии. Т. III. М., Metallургияздат, 1963.  
Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П. Metallургия титана. М., изд-во «Металлургия», 1964.  
Титан и его сплавы. Сборник статей. Вып. II. Metallургия титана, 1959. Вып. IV. Metallургия титана, 1960. Вып. V. Metallургия и химия титана, 1961. Вып. VI. Metallотермия и электрохимия титана, 1961. Вып. VIII. Metallургия титана, 1962. Вып. IX. Metallургия и химия титана, 1963. М., Изд-во АН СССР.  
Научные труды Гиредмета. Сборник статей, т. I, 1959, т. VI, 1962, т. XV, 1966. М., Metallургияздат.  
Мурач Н. Н., Мусиенко В. Г. Алюмотермия титана. М., ЦИИИ ЦМ, 1958.  
Мишенев М. А., Крамник В. Ю., Цаболов Ю. А., Немерюк Ю. Г., Мовсесов Е. Г. Плавка ильменитовых концентратов различных месторождений на богатый титановый шлак. Сборник «Титан и его сплавы». Вып. IX. Metallургия и химия титана. М., Изд-во АН СССР, 1963.  
Крамник В. Ю. Плавка ильменитового концентрата на богатый титановый шлак. Цветные металлы, 1960, № 5.  
Мовсеев Э. Е., Быстренин А. Н., Куликова Г. П., Гармата В. А. Применение корреляционного анализа и ЭВМ при изучении процесса выплавки титанового шлака. Цветные металлы, 1965, № 9.

- Форсблом Г. В., Сандлер Р. А. Влияние некоторых технологических параметров на показатели процесса магнитермического восстановления. Цветные металлы, 1960, № 10.
- Сергеев В. В., Власов В. В., Сандлер Р. А. О качестве титановой губки, получаемой магнитермическим способом. ЖПХ, 1959, № 9.
- Лукашенко Э. Е., Крамник В. Ю., Гармата В. А., Сергеенко С. Н. Разработка и освоение способа магнитермического восстановления тетрахлорида титана в реакторах без вставного реакционного стакана. Сборник «Титан и его сплавы», вып. VI. Металлургия титана. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Бирюкова Л. В., Нерославская Л. Л. Влияние хлористых солей титана на качество губчатого титана. Цветные металлы, 1958, № II.
- Романов В. Н. Особенности проектирования цехов титано-магниевого производства. Строительная промышленность, 1958. № 3.
- Казаин А. А., Хромов А. Д. Исследования по электрохимии титана. Металлургия СССР за 40 лет, М., Metallurgizdat, 1958.
- Готиенко В. Г., Иванов А. И. Электролиз  $TiCl_4$  в расплавленных хлористых солях. Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 1960, № 4.
- Олесов Ю. Г., Устинов В. С., Рубцов А. Н., Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование отходов промышленных сплавов титана. Цветные металлы, 1966, № 5.
- Родякин В. В., Гармата В. Л., Соколов И. И., Сандлер Р. А., Арутюнов Э. А., Власов В. А., Устинов В. С., Андреев А. Е. Качество титановой губки, получаемой при использовании различных видов магнезита. Цветные металлы, 1965, № 8.
- Мороз Л. С., Чечулин Б. Б., Полин И. В., Бутаков Л. В., Гулькин С. М., Горячев А. П. Титан и его сплавы. Л., Судпромгиз, 1960.
- Корнилов И. П. Исследования в области металлохимии титана. Сборник «Титан и его сплавы». Вып. X. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Глазунов С. Г., Молчанова Е. К. Диаграммы состояний сплавов титана. М., Оборонгиз, 1954.
- Еременко В. Н. Титан и его сплавы. Изд. 2-е. Киев, изд-во АН УССР, 1960.
- Глазова В. В. Легирование титана. М., изд-во «Металлургия», 1966.
- Ливанов В. А., Мусатов М. И., Калачев В. А. Распределение легирующих компонентов в титановом слитке, полученном методом плавки с расходуемым электродом. Труды Московского авиационно-технического института. Вып. 50, 1961.
- Марков В. Ф., Гитман Е. Б., Белякова Е. П. Электролиз  $TiCl_3$  в расплавленных солях. Украинский химический журнал, 1961, № 1.
- Арутюнов Э. А., Кушкин Б. Н., Петрунько А. Н., Родякин В. В., Смольская И. Я. Сепарация магнитермической реакционной массы в аппарате с нижним конденсатором. Цветные металлы, 1966, № 6.
- Рейфман М. Б., Грибов А. И., Дмитриев В. Н., Лосикова М. А. Получение титана иодидным методом. Цветные металлы, 1961, № 5.
- Лозичный Н. В., Волынский Б. М., Тарантуле А. Н., Сморгунев Б. А. Применение электронной машины для централизованного управления в производстве титановой губки. Цветные металлы, 1966, № 10.
- Петров В. И., Малыгин В. М., Пьянков В. А., Соколов И. И. Разработка стандартного процесса получения титановой губки. ЖПХ, 1965, № 6.
- Сандлер В. Н., Власов В. В. Известия вузов. Цветные металлы, 1966, № 2.
- Вихорев А. Ф., Андреев А. Е., Родякин В. В. Цветные металлы, 1966, № 6.
- Добаткин В. И., Аношкин Н. Ф., Мусатов М. И. Зональная ликвидация в слитках титановых сплавов. Цветные металлы, 1965, № 7.
- Фалькевич Э. С., Арутюнов Э. А., Люкевич В. А. Определение качества титановой губки по ее твердости. Цветные металлы, 1966, № 8.
- Власов В. В., Стрелец Х. Л. Формирование структуры губчатого титана. Цветные металлы, 1966, 12.
- Коган Б. И., Камочкина Т. И. Ванадий в титановых сплавах. Цветные металлы, 1965, № 10.
- Олесов Ю. Г., Устинов В. С., Рубцов А. Н., Сучков А. Б., Дрозденко В. А. Гидрирование отходов сплавов титана. Цветные металлы, 1967, № 2.
- Применение титана в народном хозяйстве СССР. (Сборник докладов участников Всесоюзного семинара). М., ин-т «Цветметинформация», 1967.
- Металлургия титана. Сборник трудов института титана. М., изд-во «Металлургия». 1967.

#### К главе IV, разделу 5

- Вакс А. Ш., Пепеляева Е. А. Белый циркон для эмалировочной промышленности. Научные труды Гиредмета. Т. I. М., Metallurgizdat, 1959.
- Вакс А. Ш., Пепеляева Е. А. Получение двуокиси циркония. Там же.
- Вакс А. Ш., Пепеляева Е. А., Ведяшкина Л. А. Получение металлического циркония. Там же.

*Александров Г. П.* Украинский химический журнал, т. II, кн. 4, 1936.

*Игнатенко С. М., Венедиктов Л. М., Рейфман М. Б.* К вопросу о получении порошкообразного металлического циркония из советских руд. Редкие металлы, 1936, № 5.

*Елютин В. П., Григораиш Р. Н.* Качественная сталь и ферросплавы. Сборник трудов Института стали М., Оборонгиз, 1939.

*Емельянов В. С., Быстров П. Д., Евстюхин А. И.* Исследование иодидного метода рафинирования циркония. Атомная энергия. Т. I. Вып. I и III, 1959.

*Сафронов Е. К., Ивановский Г. Ф.* Химическая наука и промышленность, 1956, т. I, № 5, с. 505–511.

*Сафронов Е. К., Назаров А. С.* Термическая стойкость тетраоксида циркония. М., Труды Гиредмета, 1963, т. X, с. 200–208.

*Сажин Н. П., Пепеляева Е. А.* Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония. Доклады советской делегации на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Исследования в области геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955.

*Сафронов Е. К., Нехамкин Л. Г., Козлова В. К., Лаубе Л. Г., Зайцев Л. М., Атанов И. Г.* Серноокислые соединения циркония для дубления кожи. Кожевенная промышленность. Применение соединений циркония в производстве кожи, серия IX, 1966, информация Гиредмета № 2 (38).

*Беренгард А. С., Ерохина О. И., Тверсков В. А.* Полупромышленные исследования процессов хлорирования цирконового концентрата в шахтной электропечи и очистке четыреххлористого циркония. Научные труды Гиредмета. Т. VI, М., Металлургиздат, 1962.

*Беренгард А. С., Орехов В. П., Петрова К. В., Рузинов Е. А.* Хлорирование цирконового концентрата в кипящем слое. Научные труды Гиредмета. Т. XIII. М., изд-во «Металлургия», 1963.

*Ключихина Т. П., Климчак А. С.* Электролитическое получение циркония и некоторых лигатур, содержащих цирконий. Научные труды Гиредмета. Т. I. М., Металлургиздат, 1959.

*Андреев В. В. и др.* Коррозионная стойкость циркония и его сплавов. Редкие металлы и сплавы. Труды I Всесоюзного совещания по сплавам редких металлов. М., Металлургиздат, 1960.

*Пепеляева Е. А. и др.* Разделение циркония и гафния ионообменным методом. Научные труды Гиредмета. Т. X, с. 172, М., Металлургиздат, 1963.

*Кожемякин В. А., Филатова Н. А., Хазанова Т. А.* Использование галлоидных соединений циркония и гафния для их разделения. Там же.

*Корнилов И. И.* Металлиды и взаимодействие между ними. М., изд-во «Наука», 1964.

*Щепочкин Б. В., Сажин Н. П.* Взаимодействие  $\text{NaF}$  и  $\text{ZrF}_4$  в водном растворе. ЖНХ, 1963, т. VIII, 5.

*Ягодин Г. А., Чекмарев А. М. и др.* Сборник «Экстракция». Вып. 2. М., Металлургиздат, 1962.

*Нисельсон Л. А., Столяров В. И.* Относительная летучесть  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  выше их точки плавления. ЖНХ, т. IX, вып. 12, 1964.

#### К главе IV, разделу 6

*Соболев М. Н., Большаков К. А.* Получение феррованадия из ванадата кальция силикотермическим путем. Редкие металлы, 1932, № 4–5.

*Соболев М. Н.* Выделение ванадия из титано-магнетитов урана. Редкие металлы, 1932, № 3.

*Козлов В. С.* Опытная ванадиевая установка на заводе им. Войкова. Редкие металлы, 1932, № 3.

*Брицке Э. В., Шманенков И. В., Тагиров К. Х.* Проблема титано-магнетитов. Труды ИПМ, М., 1932.

*Соболев М. Н., Красильников Н. С.* Извлечение ванадия из основных мартеиновых шлаков содовым методом. Редкие металлы, 1934, № 6.

*Самарин А. М., Елютин В. П.* Сборник трудов Московского института стали, М., ОНТИ, 1935.

*Белянкин Д. С., Лапин В. В.* Ванадий в передельных бессемеровских шлаках Чусовского завода. Изв. АН СССР, ОТН, 1946, № 11.

*Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин Б. Е.* Производство ферросплавов. М., Металлургиздат, 1954.

*Поляков А. Ю., Руднева А. В.* Исследование предельных ванадиевых шлаков. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 4.

*Поляков А. Ю., Самарин А. М.* Извлечение ванадия из чугунов с высоким содержанием фосфора. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 6.

*Самарин А. М., Поляков А. Ю., Левенец Н. П., Побегайло В. М.* Разработки рациональной технологии передела керченских чугунов. Изв. вузов по черной металлургии 1959, № 1.

*Поляков А. Ю.* Основы металлургии ванадия. М., Металлургиздат, 1959.

*Макунин М. С., Поляков А. Ю., Самарин А. М.* Свойства ванадия, полученного вакуумным угле-термическим методом. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, № 2.

Белов С. Т., Синельникова В. А., Князева А. Г., Сафронов Е. К. Рафинировка ванадия иодидным методом. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. VI. М., Metallurgizdat, 1962.

Амирова С. А. Исследование обжига и хлорирование в расплаве ванадийсодержащих соединений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, Л., 1965.

Лазарев Б. Г., Лазарева Л. С., Мацакова А. А., Овчаренко О. Н. О сверхпроводимости  $VsGa$ . Металловедение и металлофизика сверхпроводников. М., изд-во «Наука», 1965. Ефимов Ю. В., Барон В. В., Савицкий Е. М., Гладышевский Е. И. Влияние легирования на критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние и период кристаллической решетки соединения. Там же.

#### К главе IV, разделу 7

Меерсон Г. А., Зубкова Ф. М. Цветные металлы, 1939, № 8.

Кишменко Н. Г., Сырокомский В. С. Заводская лаборатория, 1947, № 9.

Спицын В. И., Лапцкий А. В. ЖПХ, 1942, т. XV, № 4; 1953, т. XXVI, № 2.

Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий в химической промышленности. Химическая наука и промышленность, 1956, № 5.

Колчин О. П., Сумарокова Н. В., Чувелева Н. П. Атомная энергия, 1957, № 12.

Киндяков П. С., Вайсенберг А. И., Якоби Н. М., Антонова Г. Т., Боровекан Т. И., Беренгард Л. С. Разработка методов получения чистых соединений ниобия и тантала из продуктов хлорирования рудных концентратов. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.

Мурач Н. Н., Вайсенберг А. И., Лету Н. С., Колчина Л. А., Гордон Г. В. Хлорный метод переработки танталитовых концентратов. Там же.

Вайсенберг А. И., Колчина Л. А., Гордон Г. В. Разработка метода извлечения тантала из оловянных шлаков. Там же.

Житкова Т. Ф., Киндяков П. С., Вайсенберг А. И. Исследование процесса разделения ниобия, тантала и титана экстракцией циклогексаноном с целью получения пентаоксида ниобия высокой чистоты. Там же.

Колчин О. П., Чувелева Н. П. Разработка методики получения порошкообразного ниобия натриетермическим способом. Там же.

Гвоздева О. М., Житкова Т. Ф., Рубайлова К. М. Получение фтористых соединений ниобия из концентратов пирохлора. Там же.

Колчин О. П., Чувелева Н. П. Получение пластичного ниобия металллокерамическим методом. Там же.

Зив Е. Ф. и Вайсенберг А. И. Ниобий и тантал, требования промышленности к качеству химического сырья. Вып. 49, М., Госгеолтехиздат, 1959.

Сажин Н. П., Колчин О. П., Сумарокова Н. В. Металлургия и топливо. Изв. АН СССР, 1961, № 6.

Вайсенберг А. И., Житкова Т. Ф., Иванов А. М. Опробование инжекторной колонны для экстракции ниобия и тантала циклогексаноном. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. VI. М., Metallurgizdat, 1962.

Колчин О. П., Чувелева Н. П., Сумарокова Н. В., Филипенко В. В., Меньшиков В. А., Кадышевский В. С., Беликов Н. И., Абрамович Э. Б. Получение порошка ниобия и его сплавов из компактных металлов и сплавов гидрированием. Цветные металлы, 1966, № 6.

Колчин О. П., Филипенко В. В., Нижарадзе К. С., Абрамович Э. Б., Сумарокова И. В., Меньшиков В. А. Получение карбида ниобия с низким содержанием азота. Там же, № 9.

Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. Сплавы ниобия. М., изд-во «Наука», 1964.

Металловедение и металлофизика сверхпроводников. Труды I совещания по металловедению и металлофизике сверхпроводников 25–27 мая 1964 г. М., изд-во «Наука», 1965.

Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М., Metallurgizdat, 1959.

Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев, изд-во «Наукова думка», 1965.

Колчин О. П., Сумарокова Н. В., Вальдман М. А. Кинетика совместного карботермического восстановления ниобия и вольфрама. Цветные металлы, 1966, № 4.

#### К главе IV, разделу 8

Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов, М., Metallurgizdat.

Богомольская Е. П., Матусевич М. И. Рационализация процесса производства вольфрамового ангидрида. Редкие металлы, 1936, № 5–6.

Масленицкий И. Н. Автоклавный процесс извлечения вольфрама из концентратов. Цветные металлы, 1939, № 5–6.

Меерсон Г. А., Хавский Н. Н., Шатице К. Я., Надольский А. П. Исследования по переработке вольфрамовых концентратов. Сборник научных трудов Минцветмета им. М. И. Калинина, № 33. М., Metallurgizdat, 1960.

Зеликман А. Н., Беляевская Л. М., Крейн О. Е., Петров В. М. Обжиг молибденитовых концентратов в кипящем слое. Сборник «Применение в СССР процессов обжига в кипящем слое», НТО ЦМ, 1960.

Айрапетян Г. М. Кислотный способ переработки молибденсодержащих оттонов. Промышленность Армении, 1958, № 3.

Строев А. С., Иванов А. М., Овсенья Е. С. Дуговая плавка молибдена в вакууме. Сборник «Применение вакуума в металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1958.

Борок Б. А. Гидростатическое прессование металлических порошков. Сборник трудов конференции по порошковой металлургии. Ярославль, 1956.

Раковский В. С. Основные проблемы производства твердых сплавов. Редкие металлы, 1932, № 1–2.

Рискин В. Я. Пути создания новых твердых сплавов в свете современной кристаллохимии. Редкие металлы, 1933, № 3.

Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов. М., Металлургиздат, 1947.

Раковский В. С., Андерс Н. Р. Основы производства твердых сплавов. М., Металлургиздат, 1951.

Третьяков В. И. Металлокерамические твердые сплавы. М., Металлургиздат, 1962.

Штейнберг С. С., Кусакин П. С. Опыт с получением ферросплавов. Цветные металлы, 1930, № 11.

Высокотемпературные покрытия. Труды семинара по жаростойким покрытиям. М.–Л., изд-во «Наука», 1967.

Петров М. А., Масленицкий Н. П., Давыдова А. Д. Экстракционные выделения Мо и W из кислых растворов. Цветные металлы, 1967, № 3.

Меерсон Г. А., Михайлова В. Г. Переработка шеелитового концентрата азотной кислотой в обогреваемой шаровой мельнице. Цветные металлы, 1967, № 4.

Шапиро К. Я., Воин-Карачевская И. В., Кулакова В. В. Кислотно-экстракционная переработка вольфрамо-молибденового сырья. Цветные металлы, 1967, № 6.

Петров В. М., Зеликман А. Н. Изучение обжига в кипящем слое некондиционных молибденитовых концентратов. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1960, № 2.

Хряцнев С. В., Козловская Э. М. Полупромышленные испытания хлорно-содового выщелачивания бедных молибденсодержащих продуктов. Цветная металлургия, 1967, № 2.

Боголюбов В. А. Получение ферровольфрама из шеелита и вольфрамита. Материалы I Всесоюзной конференции по ферросплавам. М., ОНТИ НКТП СССР, 1932.

Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин Б. Е. Производство ферросплавов. М., Металлургиздат, 1951.

#### К главе IV, разделу 9

Лебедев К. Б., Рений. М., Металлургиздат, 1963.

Савицкий Е. М., Тилкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения. М., изд-во «Наука», 1965.

Сатпаева Т. А. Минералогические особенности месторождений типа медистых песчаников. Изд-во АН КазССР, 1958.

Вишневская Я. М., Зак С. Ш., Поплавко Е. М. О ренийносных свинцово-медных рудах Джезказганского месторождения. Геология рудных месторождений, 1961, № 6.

Зеликман А. Н., Петров В. М., Егорычев К. Е. Сборник «Рений». М., изд-во «Наука».

Зеликман А. Н., Бибилова В. И., Петров В. М., Постникова С. В. и др. Там же.

Бибилова В. И., Марунова К. В., Корякина А. В., Петров В. И. Там же.

Самсонов Г. В., Оболончик В. А., Наишпор В. С. и др. Там же.

Соминская З. М., Никитина А. А. Там же.

Бибилова В. И., Ильченко В. В., Семенова З. А. Там же.

Поплавко Е. М. Там же.

Гецкин Л. С. Исследования в области производства цинка и сопутствующих ему элементов в ГДР. Цветные металлы, 1957, № 3.

Тронеv В. Г. Рений. Химическая наука и промышленность. 1956, 1, № 5.

Кронман Е. С. Рений. ГОКТП, 1932.

Бибилова В. И. Рений в пылях молибденового цеха Балхашского завода. Цветные металлы, 1946, № 4.

Фельдман Э. П. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Вып. 61. Галлий и рений. М., Госгеолгиздат, 1948.

Лебедев К. Б., Тюрехадияева Т. Ш. Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, Алма-Ата, 1963, № 3.

Суворова О. А., Маркина Г. Д. Вестник Казахского филиала АН СССР, 1946, № 5.

Скляренко С. И., Соминская З. М. Сборник «Рений», Изд-во АН СССР, М., 1961.

Суворова О. А. Там же.

Данилова Г. П., Мальцев М. В., Поплавко Е. М., Владимирская Т. М. Там же.

Скляренко С. И., Лавров И. И., Шмагин Ю. П. ЖПХ, 1961, 34, № 6.  
 Савицкий Е. М., Тылкина М. А. Механические свойства литого рения. Труды Института металлургии АН СССР. Вып. I. М., Изд-во АН СССР, 1957.  
 Савицкий Е. М., Копецкий М. В., Пекарь А. П., Новосадов М. И. Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1961, № 6.  
 Савицкий Е. М. Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1957.  
 Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Жданов Л. Л. и др. Сборник «Исследования по жаропрочным материалам». Т. 9. М., Изд-во АН СССР, 1962.  
 Соминская З. М., Никитина А. А. Там же.  
 Зеликман А. Н., Барышников Н. В. Вопросы радиоэлектроники. Серия электроника, вып. 8. 1962.  
 Зеликман А. Н., Передереев А. В., Никитина Л. Н. Труды Гиредмета, XIX, М., изд-во «Металлургия», 1966.  
 Бибилова В. И., Ильченко В. В., Семенова З. А. Там же.  
 Бибилова В. И., Барышникова С. М., Цориева Н. С., Сокова Л. П. Там же

#### К главе V, разделу 1

Иоффе А. Ф. Полупроводники в современной физике. М., Изд-во АН СССР, 1957.  
 Шапко Ю. М. Металлургия полупроводников. М., Metallurgizdat, 1960.  
 Уэй Я. А. Введение в химию полупроводников. М., изд-во «Высшая школа», 1965.  
 Зильберминц В. А. Германий в углях Донецкого бассейна. Минеральное сырье, 1936, № 6.  
 Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Труды ВИМСа. Вып. 141. ГОНТИ, 1939.  
 Кострикин В. И. Германий в смолистых отходах процесса коксования. ЖПХ, 1939, 12, № 10.  
 Ратынский В. М. Накопление германия в углях. Докл. АН СССР, 1943, т. 40, № 5.  
 Катченко А. Ф. К вопросу о концентрации германия в углях. Докл. АН СССР, 1948, т. 61, с. 857.  
 Тронеv В. Г., Чибарева М. Е. О летучести германия в токе газов. Журнал неорганической химии, вып. 10, 1956, № 1.  
 Жукова А. С. К геохимии германия. Труды ИМГРЭ. Вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1959.  
 Барышников Ф. А., Соловьев В. А., Коврижных Ю. П. О взаимосвязи между петрографическим, минеральным составом и содержанием германия в некоторых углях. Труды Института горного дела СО АН СССР. Вып. 3, 1960.  
 Васильев П. П. Методические указания по изучению закономерностей распространения германия в углях. М., изд-во ИГД АН СССР, 1960.  
 Винаров И. В., Целик И. Н., Орлова А. И. К вопросу о выщелачивании германия водой из углей. Укр. хим. журн., 1960, 26, № 3.  
 Манская С. М., Дроздова Т. В., Кравцева Р. П., Тобелко К. Н. К биогеохимии германия. Геохимия, 1961, № 5.  
 Ломашев И. П., Лосев Б. И. Германий в ископаемых углях. М., Изд-во АН СССР, 1962.  
 Бабаджан А. А., Жуковский В. М., Бутузова Л. В., Ветренко Е. А. Термодинамический анализ поведения германия в процессе пироселекции. Цветные металлы, 1965, № 4.  
 Сажин Н. П. Двадцать пять лет Гиредмета. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I. М., 1959, с. 7–27.  
 Бибилова В. И., Василевская И. И. Изучение кинетики окисления сульфидов индия, таллия и германия. Научные труды Гиредмета. Т. I. Metallurgizdat, 1959.  
 Шарова А. К., Чуфарова И. Г., Виттих М. В., Шостак Ф. Т. Выделение германия из разбавленных растворов методом ионного обмена. Изд-во СО АН СССР, 1959, № 8.  
 Маслов В. Н., Грановский Ю. В., Самыгин В. Д. Выращивание монокристаллов германия из-под расплава солей и окислов. ЖПХ, 1959, т. XXXII.  
 Вопросы металлургии и физики полупроводников. (Труды 3 совещания по полупроводниковым материалам). М., Изд-во АН СССР, 1959.  
 Надеждин Д. С., Ковалева И. Б. Адсорбция германия из раствора на двуокиси марганца. Цветные металлы, 1965, № 11.  
 Шпирт М. Я., Юровский А. З., Сендульская Т. И. О соединениях германия, образующихся в процессе сжигания углей. Цветные металлы, 1966, № 3.  
 Шманенков И. В., Эльхонес Н. М., Ишмаева С. А., Локишина Л. И., Аверьянова В. П., Кац Г. А. Основы металлургии. Т. IV, ч. 1, М., Metallurgizdat, 1966.  
 Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии. (Из материалов совещания по полупроводниковым материалам, 1954 г.). М., Изд-во АН СССР, 1955.  
 Петров Д. А., Колачев В. А. Использование процессов кристаллизации для получения ультрачистых веществ. ЖФХ, 1956, т. 30, вып. 10.

*Окунев А. И.* Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. М., ЦИИНцветмет, 1960. *Шманенков И. В., Старостина К. М., Терентьева А. П.* Бокситы как возможное сырье для некоторых редких элементов. Геология месторождений редких элементов. Вып. 6. М., Гостеолтехиздат, 1952. *Калашиников С. Г., Львова Е. Ю., Остробородова В. В.* Электрические свойства германия с примесью цинка. Журнал технической физики, 1957, т. XXVII, вып. 9. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, изд-во «Наука и техника», 1965. *Окунев А. И.* Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. ЦИИНцветмет, М., 1960. *Калашиников С. Г., Львова Е. Ю., Остробородова В. В.* Электрические свойства германия с примесью цинка. Журн. техн. физики, т. XXVII, вып. 9, 1957. *Болтакс Б. И.* Диффузия в полупроводниках. Физматгиз, М., 1961. *Петров Г. И., Андреев В. М., Андреева Л. И.* О влиянии физических свойств двуокиси германия на ее восстановление. Цветные металлы, 1964, № 9. *Губенко А. Я.* Легирование германия мышьяком и галлием для туннельных диодов. Цветные металлы, 1964, № 8. *Вехов В. А., Витуховская Б. Т., Доронкина Р. Ф.* Изменение растворимости двуокиси германия в воде. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1964, № 4.

#### К главе V, разделу 2

*Мурач Н. П.* Элементарный кремний высокой чистоты. Химическая наука и промышленность, 1956, № 1, 5. *Шашиков Ю. М.* Металлургия полупроводников. М., Metallurgizdat, 1960. *Красюк Б. А., Грибов А. И.* Полупроводники германий и кремний. М., Metallurgizdat, 1961. Кремний. Сборник статей под ред. проф. Д. А. Петрова. М., изд-во ИЛ, 1960. *Петров Д. А., Жукова Л. К.* Вопросы металлургии полупроводников. Изд-во АН СССР, *Иноземцева И. А.* Там же. *Нисельсон Л. А., Петрусевич Н. В.* ЖНХ, 1961, т. VI, 3. *Вакс С. А., Серяков Г. В., Нисельсон Л. А., Сидорина Л. С.* ЖНХ, 1961, т. VI, 3. *Нисельсон Л. А., Серяков Г. В.* ЖНХ, 1960, т. V, 5. *Нисельсон Л. А., Войтович В. А.* ЖНХ, 1962, т. VII. *Шашиков Ю. А., Шушлебина Н. Я.* Труды Гиредмета. Т. XIII, М., Metallurgizdat, 1964. *Шашиков Ю. М., Шушлебина Н. Я.* Изв. АН СССР, Неорганические материалы. Т. I. Вып. 5, 1965. *Шашиков Ю. М., Гришин В. П.* ДАН СССР, 1965, № 4. *Шашиков Ю. М.* Сборник «Итоги науки». Металлургия, М., изд-во ВИНТИ, 1964. *Туровский Б. М., Никитин В. М.* Неорганические материалы, 1966, т. 2, вып. 12. Изв. АН СССР. *Туровский Б. М.* ЖФХ, 1962, т. 36, № 8. *Милювидский М. Г., Лайнер Л. В.* Заводская лаборатория, 1962, № 2. *Лайнер Л. В., Туровский Б. М.* Неорганические материалы, 1966, т. 2, вып. 8. Изв. *Сафронов Е. К., Кричевский И. Р., Ивановский Г. Ф.* ДАН СССР, 1958. *Клещевникова С. И., Румянцева Е. И., Покровский Я. Е.* ЖТФ, 1957, т. 27. *Антитин П. Ф., Сергеев В. В.* Там же.

#### К главе V, разделу 3

*Гавв А. И.* Извлечение благородных и редких металлов из шламов. Свердловск, Metallurgizdat, 1940. *Юхтанов Д. М.* Производство селена и теллура. М., Metallurgizdat, 1955. *Кудряцев А. А.* Химия и технология селена и теллура. М., изд-во «Высшая школа», 1961. *Чижигов Д. М., Счастливый В. П.* Селен и селениды. М., изд-во «Наука», 1964. *Чижигов Д. М., Счастливый В. П.* Теллур и теллуриды. М., изд-во «Наука», 1966. *Новоселова А. В., Пашилкин А. С., Мельков А. А., Гольденберг А. Э.* Получение чистого теллура возгонкой. Известия вузов. Химия и химич. технология, 1958, № 6. *Сошникова Л. А., Езерницкая М. Е.* Сборник трудов Гинцветмета, 1962, № 9. *Гецкин Л. С., Моргулис Е. В.* Цветные металлы, 1963, № 7. *Грейвер Т. Н.* Сборник техн. Информ. института Гипроникель, т. 4–5, Л., 1958. *Грейвер Т. Н.* Научн. доклады вузов. Металлургия, 1958, № 2. *Баймаков А. Ю., Петрова З. И., Дмитриева Л. М.* Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1959, № 16 (141). *Дожитое Л. В., Ванюков А. В., Шайкин П. В.* Очистка теллура методом зонной плавки. Цветные металлы, 1967, № 1. *Кабанова Л. М., Топляков Б. В.* Извлечение селена и теллура из бедных растворов цементацией на меди. Цветные металлы, 1964, № 7.

#### К главе V, разделу 4

- Блюм А. Н., Марковский Н. П., Регель А. Р. Изв. АН СССР. Серия физическая, 1952. 16, 2, 139.
- Блюм А. Н., Рябцова Г. П. ФТТ, 1959, 1, 761.
- Борщевский А. С., Горюнова Н. А., Тахтарева Н. К. ЖТФ, 1957, 27.
- Бурдян И. И., Коломиец Б. Т. ЖТФ, вып. 8, 1959, 1.
- Емельяненко О. В., Наследов Д. Н. ЖТФ, 1958, 28, 177.
- Наследов Д. Н., Слободчиков С. В. ЖТФ, 1958, 28, 4.
- Сирота Н. Н., Олеханович Н. М. ДАН СССР, 1961, 136, № 3.
- Амирханов Х. И., Баширов Р. И., Гаджалиев М. М. ФТТ, 1961, 3, № 12.
- Карамышева А. Ф. Датчики э. д. с. Холла на основе мышьяковистого индия. Вестник электропромышленности, 1962, № 1.
- Горюнова Н. А., Федорова Н. И., Соколова В. Н. ЖТФ, 1958, т. 28.
- Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М., изд-во «Высшая школа», 1965.
- Марина Л. И., Нашельский А. Я., Якобсон С. В. ЖФХ. 1962, т. 36.
- Марина Л. И., Нашельский А. Я., Вигдорovich В. Н., Баканов Д. Д. ЖФХ, 1964, т. 38.
- Марина Л. И., Нашельский А. Я., Якобсон С. В. Труды Гиредмета. Т. XIII, М., изд-во «Металлургия», 1964.
- Калюжная Г. А., Полушина И. К., Третьяков Д. Н. ЖНХ, 1964, т. 9.
- Нашельский А. Я., Островская В. З. Труды Гиредмета. Т. VI, М., Metallurgizdat, 1962.
- Угай Я. А., Гордин В. Л. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1.
- Вигдорovich В. Н., Нашельский А. Я. Порошковая металлургия, 1963, № 2.
- Сажин Н. П., Маслов В. Н. ДАН СССР, 1965, т. 260.
- Сажин Н. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Е., Столяров О. Г. ФТТ, 1966, т. 8, 5.
- Дьяконов Л. И., Кситова Е. М., Маслов В. Н., Сахаров Б. А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1.
- Ильин Ю. Л., Ясное Д. А. Рост кристаллов, Т. 6. М., изд-во «Наука», 1965.
- Борщевский А. С., Калюжная Г. А., Смирнова А. Д., Тахтарев Н. К. Материалы 1 научной технической конференции Кишиневского политехнического института. Кишинев, 1965.
- Маслов В. Н., Шафоратов И. П. Кристаллография. Т. 10, 1965.
- Вигдорovich В. Н., Нашельский А. Я., Островская В. З., Бугрова Г. Н. Труды Гиредмета. Т. VI, М., Metallurgizdat, 1962.
- Хилсум К., Роуз-Инс А. Полупроводники типа Аш<sub>2</sub>В<sub>3</sub>. Под ред. Н. П. Сажина и Г. В. Захваткина. М., изд-во ИЛ, 1963.
- Виноградова К. И., Голованов В. В., Наследов Д. Н. Физика твердого тела. Т. 1, 1959, № 3, с. 403–406.
- Голованов В. В. ЖТФ, 1957, XXVII, вып. 4, стр. 651–656.
- Виноградова К. И., Голованов В. В., Наследов Д. Н. Физика твердого тела. Т. 4, вып. VI, 1962, № 6, с. 1673–1674.
- Виноградова К. И., Голованов В. В., Наследов Д. Н. Физика металлов и металловедение, 1963, т. 16, № 3, 385–393.
- Миргаловская М. С., Машкова Л. И. ЖНХ, вып. 5, 1960, № 7, с. 1551–1554.
- Миргаловская М. С. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 1, вып. III, 1965, № 3, с. 340–342.
- Дашевский М. Г., Миргаловская М. С. ДАН, т. 150, № 2, с. 297, 1963.
- Дашевский М. Г., Миргаловская М. С., Лазарев В. Б. Сборник «Поверхностные явления в расплавах и возникающая в них твердая фаза». Нальчик, 1965, с. 579.
- Адлер Ю. П., Ивлева В. С., Селянинова В. И., Кроль Л. Я. Научные труды Гиредмета, 1964, т. XIII, с. 246.
- Шестакова Н. А., Гуревич М. А., Ивлева В. С. Кристаллография, 1964, т. 9, 752.
- Гуляева А. С., Ивлева В. С., Иглицин М. И. Физика твердого тела, 1966, т. 8, 2472.

#### К главе VI

- Сажин Н. П. Чистые металлы. БСЭ, т. 47, 2 изд. М., 1957.
- Сажин Н. П., Дулькина Р. А. Получение металлического висмута высокой чистоты. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве. М., И-во АН СССР, 1955.
- Сажин Н. П., Касаткина Н. А., Резник П. А., Ларвойд Т. И., Никитина З. М., Бибикина В. И., Постникова С. В. Методы получения индия, галлия, таллия и рения высокой чистоты. Сборник научных трудов Гиредмета. Т. I, М., Metallurgizdat, 1959.
- Бибикина В. И., Постникова С. В., Олейникова К. В. Методы получения рения высокой чистоты. Сборник «Рений», Изд-во АН СССР, 1961.



*Сажин Н. П.* Требования промышленности к качеству металлов высокой чистоты и материалов для полупроводниковой техники. Методы определения и анализы редких элементов. Изд-во АН СССР, 1961.

*Сажин Н. П.* Методы получения металлов высокой чистоты. Основы металлургии. Т. I, ч. 2. М., Металлургиздат, 1961.

*Дарвойд Т. И., Вигдорович В. Н., Иорданская Н. А.* Об очистке таллия кристаллизационными методами. Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1961, № 3.

*Беляев А. И.* Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М., Московский институт стали и сплавов, 1965.

*Сажин Н. П., Вигдорович В. Н., Дулькина Р. А., Нашельский А. Я.* Физико-химические особенности поведения примесей при кристаллизационной очистке висмута. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1, 8.

*Касаткина Н. А., Вигдорович В. Н., Никитина З. М., Уварова Э. С., Константинова Л. И.* О поведении примесей при очистке индия кристаллизационными методами. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, т. 1.

*Новоселова А. В., Пащинкин А. С., Поповкин Б. А.* К вопросу о поведении примеси селена при вакуумной дистилляции теллура. ЖНХ, 1958, № 9.

*Новоселова А. В., Пащинкин А. С., Меньков А. А., Гольденберг А. Э.* Получение чистого теллура возгонкой. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1958, № 6.

*Шефталъ Н. Н.* Выращивание монокристаллов и технический прогресс. Природа, 1964, № 3, 4.

*Сажин Н. П.* Рекорды чистоты. Газета «Известия» от 10/VI–1965 г.

*Сажин Н. П.* Вещества высокой чистоты в науке и технике. Химическая промышленность, 1965, № 12.

*Фульман Н. И., Сократова А. А., Шкуратова Л. И.* О получении металлов высокой чистоты амальгамным рафинированием. Цветные металлы, 1966, № 6.

Физические свойства особо чистых металлов и полупроводников. Ташкент, изд-во «ФАН», УзбССР, 1966.

*Иванов В. Е., Петров И. И., Тихинский Г. Ф., Амоненко В. М.* Чистые и сверхчистые металлы. (Получение методом дистилляции в вакууме). М., Изд-во «Металлургия», 1965.

*Курдюмов Г. М.* Сверхчистые. «Химия и жизнь», 1966, № 10.

*Десятых Г. Г.* Некоторые проблемы глубокой очистки веществ. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., изд-во «Наука», 1966.

#### К главе VII

*Ломако П. Ф.* Пятилетка цветной металлургии. Экономическая газета, 1966, № 23.

*Сажин Н. П.* Исполнинский фундамент индустрии. «Красная звезда», 28/XI–1964.

*Сажин Н. П.* Опережающее развитие производства редких металлов — важный фактор технического прогресса. Цветные металлы, 1966, № 6.

Труды Гиредмета, т. XV. Автоматизация и управление технологическим процессом. М., изд-во «Металлургия», 1966.

*Береза В. Г.* Цветная металлургия Казахстана за 50 лет. Цветные металлы, 1967, № 1.

Основы металлургии, т. IV. М., изд-во «Металлургия», 1967.

*Белов А. Ф., Квасов Ф. И.* Развитие производства легких сплавов за 50 лет Советской власти. Цветные металлы, 1967, № 7.

*Сажин Н. П.* Развитие в СССР хлорной металлургии редких металлов. Цветная металлургия, 1967, № 7.

# ДОКЛАДЫ, ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ СССР НА МЕЖДУНАРОДНУЮ КОНФЕРЕНЦИЮ ПО МИРНОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

*Н.П. Сажин, Р.А. Дулькина*

### Получение металлического висмута высокой чистоты

Для энергетических реакторов, работающих с жидкометаллическими охладителями, требуется висмут высокой чистоты.

Получаемый на металлургических заводах висмут содержит различные примеси в количестве от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  % каждый.

Чтобы сделать его пригодным для целей атомной энергетики, оказалось необходимым разработать специальные методы очистки от вредных примесей, в частности от серебра.

В настоящей работе изучены два метода: гидрометаллургический и кристаллофизический.

### Гидрометаллургическое рафинирование

Гидрометаллургическое рафинирование заключается в растворении металла в кислоте, очистке раствора и гидролизе висмутовых солей.

Наше исследование по изучению возможности применения гидрометаллургических методов для очистки висмута посвящено вопросу очистки азотнокислых висмутовых растворов от серебра.

Серебро, являясь более благородным металлом, должно выделяться из растворов при цементации его металлическим висмутом.

Несмотря на то, что процесс цементации достаточно широко применяется в металлургической практике, разработанной теории этого процесса еще нет. Практически почти все вопросы, связанные с проведением цементации, должны выясняться опытным путем.

Имеющиеся в литературе работы по цементации металлов из растворов их солей показывают, что скорость цементации и полнота осаждения зависят от целого ряда факторов, как, например, кислотности раствора, температуры, исходного содержания основного металла и др. [1].

Данных об условиях цементации серебра из растворов в литературе не имелось, поэтому вопрос этот детально изучен в настоящем исследовании. Изучалась зависимость степени осаждения серебра из растворов азотнокислого висмута от следующих факторов:

- 1) кислотности раствора,
- 2) крупности цементирующего металла,
- 3) концентрации Ag в растворе,
- 4) концентрации висмута в растворе.

В результате изучения влияния различных факторов на степень осаждения серебра из растворов азотнокислого висмута металлическим висмутом были установлены оптимальные условия цементации. Было выяснено, что цементацию следует проводить при комнатной температуре. Кислотность раствора в пределах от 5 до 25% не влияет на степень осаждения серебра. Серебро может

Цементация серебра из растворов азотнокислого висмута

Количество очищаемого раствора, мл	Содержание Ag в очищаемом растворе		Введено активного серебра		Общее содержание Ag в растворе, г	Количество металла, ВЗЯТОГО: для. цементации, г	Активность осадочного цементного серебра, имп/мин	Активность раствора после цементации, имп/мин	Количество висмута в основной соли, г	Содержание Ag в металле, %
	г/л	г	г	имп/мин						
50	1,2	0,06	0,0009	4164000	0,0609	0,15	4 252 000	840	6,25	$2,1 \cdot 10^{-4}$
50	0,6	0,03	0,0009	4436000	0,0309	0,15	Не измерялась	785	6,25	$8 \cdot 10^{-5}$
50	0,38	0,019	0,0009	2 328000	0,0199	0,13	2 300 000	2408	13,94	$1,4 \cdot 10^{-4}$
50	0,39	0,020	0,0009	2764 000	0,0209	1,00	Не измерялась	412	13,94	$2,1 \cdot 10^{-4}$
50	0,39	0,020	0,0009	2 820000	0,0209	3,00	То же	108	13,94	$5,5 \cdot 10^{-6}$
50	0,04	0,002	0,0009	4016000	0,0029	3,00	3 900000	235	5,0	$3,6 \cdot 10^{-6}$

быть полностью осаждено при крупности цементирующего металла от —80 до +120 меш.

При оптимальных условиях осаждения серебро может быть почти полностью выделено на металлическом висмуте при любом начальном его содержании в пределах от 0,2 до 5 г/л.

Содержание висмута в растворе не должно превышать 450—200 г/л; в противном случае возможно выпадение основной соли и прекращение процесса цементации.

При оптимальных условиях цементаций были проведены две серии опытов по очистке азотнокислых висмутовых растворов от серебра двумя способами:

1) перемешиванием раствора с цементирующим металлом и

2) путем фильтрования раствора через колонку (рис. 1). Колонка заполнялась металлическим висмутом, измельченным до крупности 80 меш в смеси с битым стеклом. Высота слоя металла в колонке составляла 140 мм, диаметр 32 мм.

Фильтрование производилось со скоростью 1,5 л/час. Фильтруемый раствор содержал  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л Ag.

Контроль степени очистки производился методом радиоактивных индикаторов.

Данные по анализу металла, полученного из очищенных растворов, представленные в таблицах 1 и 2, подтверждены как химическим, так и спектральным анализом.



Рис. 1 Эскиз колонки для фильтрования азотнокислых висмутовых растворов от серебра:  
1. раствор  
2. металл, смешанный со стеклом  
3. стеклянная вата

#### Фильтрование растворов азотнокислого висмута через колонку

Количество пропущенного через колонку раствора, л	Содержание серебра в металле, полученном из растворов	
	колонка № 1	колонка № 2
1	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
2	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
3	$8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
4	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
5	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
6	$8 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
7	$8 \cdot 20^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
8	$8,2 \cdot 20^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$

Результаты исследований по очистке растворов азотнокислого висмута от серебра методом цементации показали, что упомянутым методом достигается очистка до содержания Ag в металле порядка  $10^{-6}\%$ .

На основании проведенного исследования предложена схема гидрометаллургического рафинирования, состоящая из следующих операций:

- 1) растворение металла в азотной кислоте;
- 2) осаждение основной массы серебра соляной кислотой;

- 3) удаление остатков серебра и других благородных металлов цементацией азотнокислого раствора металлическим висмутом;
  - 4) гидролиз очищенного раствора;
  - 5) сушка, прокатка и восстановление основной соли.
- В результате применения такой схемы получен металл следующего качества (%):

Содержание серебра . . . . .	$3 \cdot 10^{-6}$
свинца . . . . .	$3 \cdot 10^{-3}$
сурьмы . . . . .	$1 \cdot 10^{-4}$
железа менее . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$
меди . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$
селен+теллур+мышьяк . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$
марганца . . . . .	$5 \cdot 10^{-3}$
кобальта . . . . .	$5 \cdot 10^{-3}$
цинка . . . . .	$1 \cdot 10^{-3}$

### Рафинирование висмута кристаллофизическими методами

Методы получения чистых металлов кристаллизацией из расплава основываются на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах в процессе кристаллизации. В зависимости от поведения примеси последняя может концентрироваться в одной из фаз, что приводит к очистке от данной примеси второй фазы.

Исследования по применению многократной кристаллизации металлов для очистки их от примесей весьма многочисленны. Имеется также ряд работ по кристаллизации висмута из расплава, коротко освещающих поведение при этом некоторых примесей [3, 4, 5, 6, 7, 8].

В данном исследовании изучено поведение ряда примесей при кристаллизации висмута методом вытягивания металла из расплава (по Чохральскому) и методом зонной плавки. Изучались степень очистки и распределение примесей вдоль длины получаемых при кристаллизации образцов.

Контроль степени очистки производился методом радиоактивных индикаторов. Применялись:  $Zn^{65}$ ,  $Sb^{124}$ ,  $Cu^{64}$ ,  $Ag^{110}$ ,  $Fe^{59}$  и Sn-смесь 113 и 123.

### Кристаллизация висмута по методу Чохральского

Проведение опытов по вытягиванию кристаллов висмута производилось в печи (рис. 2).

Металл расплавлялся в графитовом тигле. Вытягивание производилось при температуре 278—280° С. Изучалась степень очистки висмута от примеси серебра, цинка, сурьмы, железа, олова и меди.

Результаты опытов представлены в таблицах 3, 4, 5 и 6. В каждом из представленных в таблицах опытов металл вытягивался один раз.

При проведении опытов по очистке висмута методом вытягивания наблюдалось образование окисной пленки, которая при вытягивании из расплава оставалась в тигле. Данные таблиц показали, что в ней, в основном, концентрируются все примеси. Так, например, в опыте по очистке от цинка активность очищаемого металла составляла 4814 имп/мин, активность пленки — 4452 имп/мин. То

же наблюдается и в других опытах. При очистке от сурьмы в опыте 1 активность металла составляла 30 740 имп/мин, активность пленки — 22 620 имп/мин.

Опыты по очистке от олова, железа и меди показали такие же результаты. Вдоль длины вытянутого кристалла оставшиеся примеси распределяются таким образом, что низ кристалла — 25% от веса) является наиболее загрязненным. Верх кристалла, составляющий ~ 75% от веса, очищается при однократной кристаллизации от изученных примесей в среднем:

от цинка.....	8—15 раз
сурьмы.....	6—40
олова.....	10—20
железа.....	10—30
меди.....	10—30

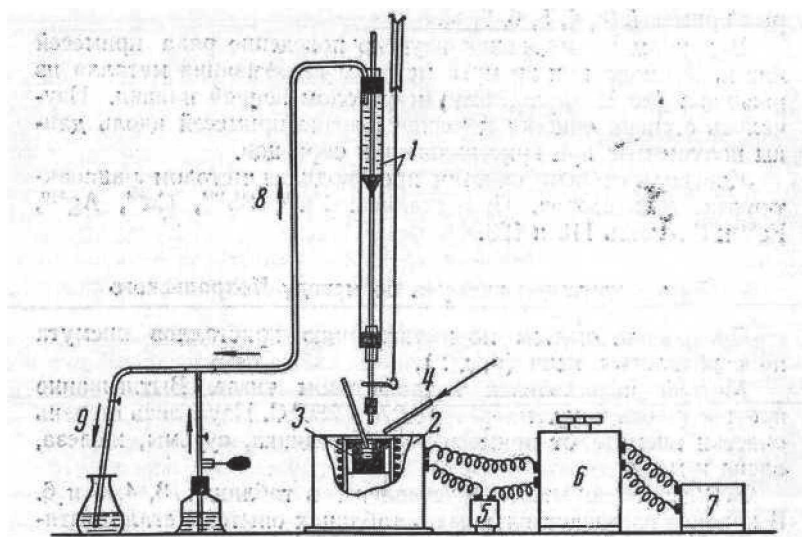


Рис. 2. Схема установки для вытягивания кристаллов висмута:  
 1 — подъемное приспособление; 2 — нагревательная печь; 3 — графитовый тигель с металлом;  
 4 — подача  $\text{CO}_2$ ; 5 — ваттметр; 6 — латр-1; 7 — стабилизатор напряжения; 8 — подача масла;  
 9 — спуск масла

### Зонная плавка

Зонная плавка осуществлялась в кольцевых лодках, установленных на вращающихся горизонтальных тарелках, скорость вращения которых можно изменять в широких пределах. Каждая лодка с тарелкой движется, проходя через ряд электрических печей, обеспечивающих создание соответствующего количества расплавленных зон. Длина зоны 1—2 см.

Металлический висмут расплавлялся в графитовом тигле и выливался в лодку для кристаллизации. После застывания металл подвергался зонной плавке с установленной скоростью передвижения зоны. Для обеспечения более глубокой очистки эта операция производилась несколько раз.

Таблица 3  
Вытягивание кристалла из висмутосодержащего  $5 \cdot 10^{-3} \% \text{Ag}$

№ опыта	Вес металла, г	Активность вытягиваемого металла в пересчете на 1 Г, имп/мин	Скорость вытягивания, см/час	Активность 1 Г вытянутого кристалла, имп/мин		Степень очистки кристалла <sup>1</sup>	
				верх	низ	верх	низ
1	18	8720	4,2	20	173	436	50
2	25	7 636	4,1	35	157	218	48
3	26,6	7 630	3,5	39	111	195	68
4	21	7 600	2,5	292	424	26	17

<sup>1</sup> Степень очистки показывает, во сколько раз уменьшилось содержание примеси в кристалле.

Таблица 4  
Вытягивание кристалла из висмута, содержащего  $1 \cdot 10^{-4} \% \text{Ag}$

№ опыта	Вес металла, г	Активность вытягиваемого металла в пересчете на 1 г, имп/мин	Скорость вытягивания, см/час	Активность 1 г вытянутого кристалла, имп/мин		Степень очистки кристалла	
				верх	низ	верх	низ
1	28,7	375	3,8	20	45	12	8
2	40,7	190	2,5	5	25	38	8
3	25,0	350	1,7	10	23	35	15
4	29,4	334	4,2	5	37	67	9

Т а б л и ц а 5  
Вытягивание кристалла из висмута, содержащего  $1 \cdot 10^{-5} \% \text{Ag}$

№ опыта	Вес металла, г	Активность вытягиваемого металла в пересчете на 1 г, имп/мин	Скорость вытягивания, см/час	Активность отрезков вытянутого кристалла, в пересчете на 1 г, имп/мин		Степень очистки кристалла	
				верх	низ	верх	низ
1	19,2	336	3,1	174	231	1,9	1,4
2	21,6	330	3,2	163	217	2,0	1,5
3	15,6	331	2,0	92	150	3,5	2,0
4	21,0	298	3,0	121	168	2,4	1,7
5	16,6	312	4,8	157	230	2,0	1,3
6	33,0	320	10,0	300	330	Не очистился	

Сводная таблица по очистке висмута от примесей цинка, сурьмы, олова, железа и меди методом вытягивания из расплава

	№ опыта	Навеска металла, г	Активность исходного металла, имп/мин		Количество введенной примеси, %	Активность отрезков кристалла в пересчете на 1 г имп/мин				Активность всего остатка, имп/мин
			всей навески			I верх	II середина	III середина	IV низ	
Очистка от цинка	1	40,5	2138	53	$1,6 \cdot 10^{-4}$	18	15	—	16	1391
	2	17,0	4814	280	$4,4 \cdot 10^{-4}$	11	13	—	30	4 452
	3	25,0	7 050	282	$4,5 \cdot 10^{-4}$	10	16	—	7	6400
	4	16,0	602	37	$5 \cdot 10^{-5}$	2	3	—	5	499
Очистка от сурьмы	1	21	30740	1450	$1,8 \cdot 10^{-4}$	187	148	82	25	22 620
	2	21,5	13669	802	$8 \cdot 10^{-5}$	190	130	67	30	12 528
	3	44,0	12136	274	$3,4 \cdot 10^{-5}$	160	40	11	8	11105
Очистка от олова	1	29,5	1654	56	$4 \cdot 10^{-4}$	5	—	5	20	1377
	2	27,5	4533	166	$1,3 \cdot 10^{-3}$	9	—	10	47	3888
	3	29,0	3 474	125	$1 \cdot 10^{-3}$	6	—	4	49	2804
	4	21,0	3460	161	$5 \cdot 10^{-4}$	22	—	48	—	2058
	5	19,0	1312	70	$2 \cdot 10^{-4}$	17	—	19	—	919
Очистка от железа	1	26,0	950	26	$5 \cdot 10^{-4}$	2	—	2	4	751
	2	36,0	4100	114	$2 \cdot 10^{-3}$	6	—	6	Не активный	3 447
	3	21,0	2010	91	$1,4 \cdot 10^{-3}$	5	—	2	3	1322
	4	19,0	471	25	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3	—	2	5	350
Очистка от меди	1	21,5	18 656	746	$3 \cdot 10^{-3}$	10	19	39	692	14157
	2	21,0	2199	105	$4 \cdot 10^{-4}$	2	10	27	65	1815

1 Отрезки кристаллов пронумерованы по направлению движения лодочки.

При проведении опытов по зонной плавке также наблюдалось образование окисной пленки на поверхности металла, в связи с чем по окончании плавки металл промывался кипящим пергидролем, соляной кислотой и 2—3 раза водой<sup>7</sup> Затем кристалл делился на 4 части и анализировался.



Т а б л и ц а 7  
Очистка висмута от примесей зонной плавкой. Скорость движения зоны  
плавления 1,1 см/час

	№ опыта	Навеска исходного металла, г	Активность исходного металла, имп/мин		Количество введенной примеси, %	Количество кристаллизации	Активность отрезков кристалла в пересчете на 1 имп/мин				Активность промывных вод, мг/мин
			всей навески	1 г			I	II	III	IV	
Очистка от цинка	1	24,8	161 919	6529	$1,3 \cdot 10^{-2}$	6	96	343	650	18417	11240
	2	17,6	114910	6529	$1 \cdot 10^{-2}$	2	121	221	7 655	9 523	24442
	3	28,3	20 000	707	$3 \cdot 10^{-8}$	6	80	146	91	272	15 753
	4	27,7	2 971	107	$5 \cdot 10^{-4}$	6	14	29	33	46	2108
Очистка от сурьмы	1	19,2	15093	781	$1 \cdot 10^{-4}$	3	639	382	361	169	5 002
	2	17,6	13885	781	$1 \cdot 10^{-4}$	3	745	602	398	90	2817
	3	15,3	8 659	566	$1 \cdot 10^{-4}$	6	817	311	366	172	2390
Очистка от меди	1	20,5	716	36	$4 \cdot 10^{-4}$	2	4	Неактивный То же		137	Без отмывки То же
	2	40	1450	36	$4 \cdot 10^{-4}$	2	10			300	
Очистка от серебра	1	23,7	4768	201	$1 \cdot 10^{-4}$	1	30		8	509	Без отмывки То же
	2	11,8	2 532	214	$1 \cdot 10^{-4}$	2	7	Не активный То же	8	714	
	3	17,5	3198	190	$4 \cdot 10^{-4}$	3			6	660	

Результаты опытов представлены в таблице 7.

Опыты таблицы 7 показали, что методом зонной плавки, также может быть достигнута очистка висмута от примесей.

Распределение примесей вдоль длины кристалла происходит таким образом, что все примеси, кроме сурьмы, концентрируются в одном конце кристалла, сурьма же в другом. Таким образом, наиболее чистой является середина кристалла. Степень очистки зависит от исходного содержания примесей в металле и количества кристаллизаций, которым подвергается металл.

## Выводы

1. Изучен способ очистки растворов азотнокислого висмута от примеси серебра цементацией.
2. Предложена гидрометаллургическая схема получения висмута высокой чистоты с применением метода цементации серебра на металлическом висмуте.
3. Изучено поведение ряда примесей при рафинировке висмута кристаллофизическими методами.
4. Установлена возможность получения висмута высокой степени чистоты по Чохральскому и методом зонной плавки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин и Н. А. Суворовская, Цветные металлы, № 3, (1948).
2. Д. А. Петров и А. А. Буханова, Журн. физия, химии, 28, 1, (1954).
3. В. Chalmers, Canad. Journ. of Phys, 31, 1, (1953).
4. J. Czachralski. Z. fur phys, Chern., 92, 219, (1918).
5. Pfann u. Olcen, Phys, rev., 89, 1, (1953).
6. W. Zimmerman, Science, 19, 3091, 411, (1954).
7. Pfann, Journ. of Met, 53, 747, (1952).
8. G. K. Teal a. J. B. Little, Growth of Germanium Single Crystals. Phys, rev., 78, 5, (1950) .

## ОТДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ ОТ ЦИРКОНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ

*Н. П. Сажин, Е. А. Пепеляева*

Для использования циркония в энергетических реакторах необходимо очищать цирконий от сопутствующей примеси гафния, так как гафний обладает большим сечением захвата нейтронов.

Вопросу получения металлического циркония и исходных материалов высокой чистоты, не содержащих гафний и примеси других элементов, за последнее время уделяется большое внимание.

Разделение циркония и гафния является одной из сложных проблем химии, так как близость химических свойств этих элементов затрудняет полное разделение их за одну операцию<sup>8</sup>.

До последнего времени проблема разделения циркония и гафния с практической точки зрения не была актуальной. Исследования производились преимущественно в научных целях, так как при применении циркония и его соединений в самых различных областях техники присутствие гафния в цирконии в качестве постоянной примеси не влияло.

В настоящее время интерес к вопросу разделения гафния и циркония возрос, препараты циркония, содержащие 1—2% гафния, уже не являются «химически чистыми», требуется цирконий, содержащий лишь тысячные доли гафния.

Методы разделения циркония и гафния можно классифицировать так:

1. Дробная кристаллизация солей циркония и гафния [1, 2].
2. Дробное осаждение [3].
3. Селективная экстракция [4].
4. Хроматографическая адсорбция и ионный обмен [5, 6, 7],
5. Фракционированная перегонка [8].

Многие методы разделения гафния и циркония испытывались в Советском Союзе (Н. С. Полуэктов, Д. И. Рябчиков, Л. Г. Лаубе и др.); в ряде случаев были достигнуты хорошие результаты по получению и чистого циркония и гафния с минимальным содержанием циркония (И. В. Винаров, В. К. Козлова, Ц. Б. Фрид и др.).

В настоящем докладе излагается метод отделения гафния от циркония дробной кристаллизацией двойной фтористой соли циркония (гафния) и калия, разработанный Н. П. Сажиним, А. Ш. Вакс, Е. А. Пепеляевой и др.

Метод дробной кристаллизации солей циркония и гафния исследовался и раньше [1, 2]. Предпосылкой для его применения послужил разработанный в 1950 г. А. Ш. Вакс и Е. А. Пепеляевой довольно простой способ разложения циркониевого минерала—циркона и бадделейта [9]. Разложение

осуществляется спеканием с кремнефтористым калием и хлористым калием с получением фторцирконата калия в качестве конечного продукта.

Сочетание фторсиликатного метода разложения циркона и дробной кристаллизации позволяет отделить гафний от циркония в простом технологическом процессе с применением недорогих материалов.

### Получение фторцирконата калия из цирконового концентрата

Цирконовый концентрат, измельченный до — 200 меш. (с содержанием ~ 60%  $ZrO_2$ ), смешивается с кремнефтористым калием и хлористым калием (хлористый калий способствует более полному разложению циркона).

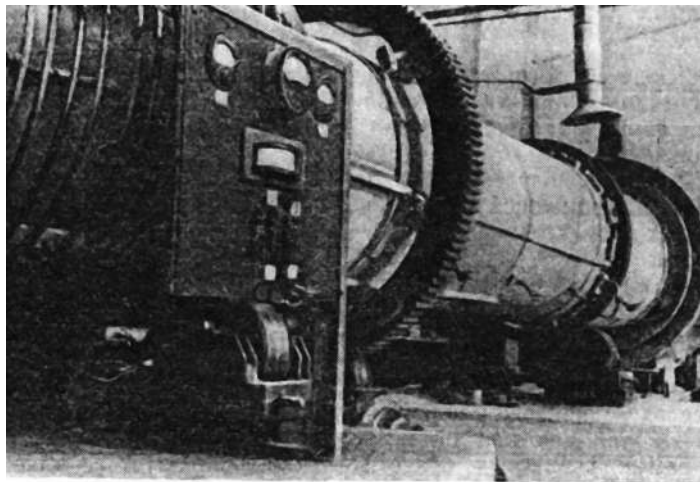


Рис. 1. Печь для разложения циркона.

Полученная шихта спекается во вращающейся печи (рис. 1) при 650—700° С. Такая температура является оптимальной, что подтверждается кривой зависимости степени разложения циркона от температуры спекания (рис. 2).

При спекании с кремнефтористым калием циркон разлагается с образованием фторцирконата калия и двуоксида кремния по схеме:  $ZrO_2 \cdot SiO_2 + 2KF \cdot SiF_4 \rightarrow K_2ZrF_6 + 2SiO_2$ .

Разложение циркона составляет 97,0—98,0%.

Спек, выходящий из печи, представляет обкаганнные и слегка оплавленные гранулы в основном размером 0,5—10 мм (рис. 3 и 4).

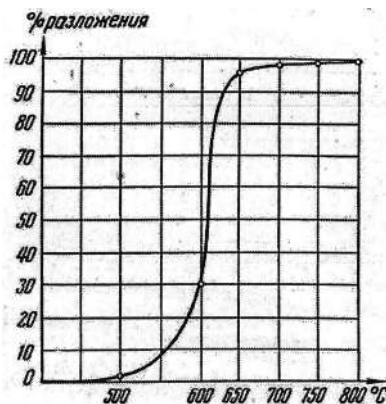


Рис. 2. Зависимость разложения циркона от температуры спекания.

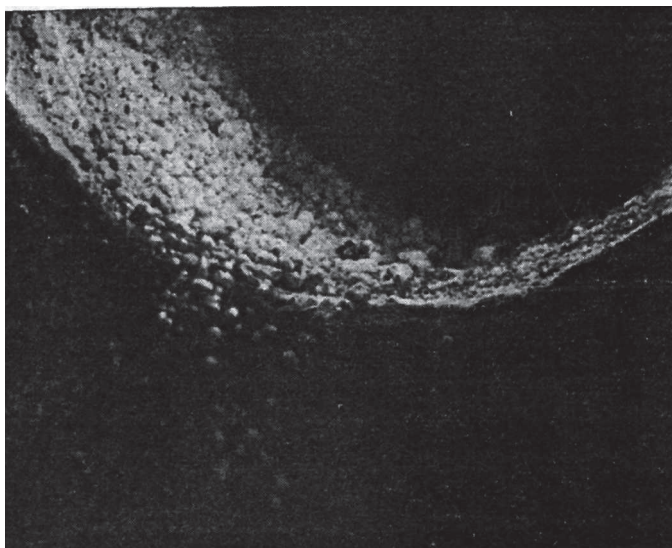


Рис. 3. Спек, выходящий из вращающейся печи.

Спек измельчается до крупности — 100 меш.

Содержание циркония в спеке составляет 13,0—14,0% Zr, что соответствует 40,0—43,0 %  $K_2ZrF_6$ .

Измельченный спек для перевода фторцирконата калия в раствор выщелачивается слабой соляной кислотой (1% HCl по объему) и промывными водами от промывки нерастворимого остатка предыдущей партии.

Выщелачивание производится при нагреве до 85° С и перемешивании в течение 1,5—2,0 часа при отношении  $T : Ж = 1 : 7$ .

По окончании выщелачивания производится отстаивание.

Осветленный раствор фторцирконата калия сливается в аппарат для кристаллизации, а осадок промывается водой при нагревании до 80°С. Осветленная промывная вода используется на выщелачивание новой партии спека.

Раствор фторцирконата калия охлаждается, при этом кристаллизуется  $K_2ZrF_6 + 1,5—2,5\% K_2HfF_6$ ). Кристаллы отжимаются и промываются водой.

Фторцирконат калия, получаемый из цирконового концентрата приазовского месторождения, имеет следующий химический состав (в %): Zr + Hf 31,89—32,00; K 27,2 — 27,6; F 39,9—40,05; Fe 0,044—0,045; Ti 0,041—0,042; Si 0,06—0,07; Cl 0,006— 0,008; Hf 1,5—2,5 (по отношению к цирконии).

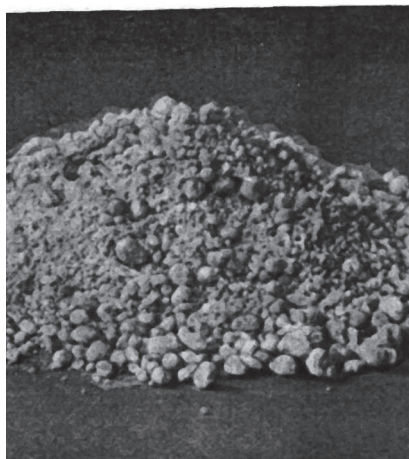


Рис. 4. Неизмельченный спек.

## Отделение гафния от циркония дробной кристаллизацией фторцирконата калия

Фторцирконат калия, получаемый из цирконового концентрата, содержит до 2,5% гафния (по отношению к цирконю).

Для отделения гафния от циркония использован метод дробной кристаллизации, основанный на различной растворимости  $K_2ZrF_6$  и  $K_2HfF_6$ . Растворимость соли фторгафниата калия выше растворимости соли фторцирконата и поэтому при дробной кристаллизации происходит накопление гафния в маточном растворе и уменьшение содержания его во фторцирконате калия.

Разработано несколько методов, позволяющих за несколько операций провести полное разделение циркония и гафния.

Успешное разрешение вопроса получения фторцирконата калия из цирконового концентрата и простота проведения процесса дробной кристаллизации, не требующей (кроме дистиллированной воды) никаких реагентов, позволили использовать этот метод получения циркония, очищенного от гафния.

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные по отделению гафния от циркония и установлению условий дробной кристаллизации фторцирконата калия.

При проведении дробной кристаллизации фторцирконат калия растворялся в дистиллированной воде при определенных концентрации  $K_2ZrF_6$  и температуре раствора, затем раствор охлаждался для выделения кристаллов, которые вновь перекристаллизовывались (растворимость  $K_2ZrF_6$  при  $100^\circ C$ —250 г в литре, при  $19^\circ$  — 16,3 г).

Устанавливались условия и число кристаллизаций, обеспечивающие максимальное отделение гафния и выход очищенного фторцирконата калия.

Было достигнуто вполне удовлетворительное отделение гафния после 16—18 кристаллизаций: получен фторцирконат калия, содержащий тысячные доли процента гафния.

При кристаллизации из водных растворов, т. е. при применении для растворения при каждой кристаллизации воды, выход очищенного фторцирконата калия небольшой: после 16 кристаллизаций ~10% от исходного. Достигнуть более высокого выхода (около 80%) удалось при использовании для растворения маточных растворов после кристаллизации предыдущей партии; степень отделения гафния при этом не ухудшилась.

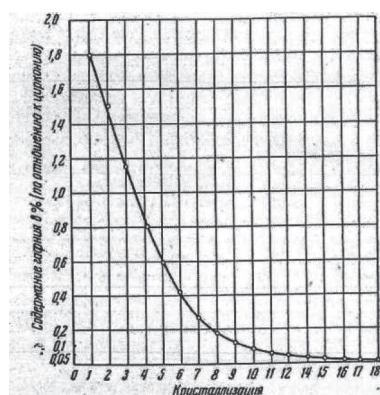


Рис. 5. Отделение гафния от циркония дробной кристаллизацией фторцирконата калия.

Дробная кристаллизация с применением маточных растворов предыдущей партии проводилась следующим образом. В аппарат из нержавеющей стали (используемый и для растворения фторцирконата калия и для кристаллизации его) заливается маточный раствор от перекристаллизации предыдущей партии и загружается фторцирконат калия в отношении  $T: Ж = 1 : 7$  (0,5 моля  $K_2ZrF_6$  в литре). Производится растворение при нагреве до 80—90°, после чего раствор охлаждается, при этом выделяются кристаллы фторцирконата калия.

По окончании кристаллизации маточный раствор сливается, на кристаллы заливается маточный раствор от предыдущей партии и производится следующая кристаллизация.

Аналогичным, образом производится нужное, число кристаллизаций, причем при двух последних на растворение заливается дистиллированная вода. Первые и вторые маточные растворы, наиболее богатые гафнием, выводятся из цикла кристаллизации и упариваются до 1/5—1/6 объема.

Выделенные кристаллы, возвращаются на кристаллизацию путем присоединения их к исходному фторцирконату калия при первой кристаллизации новой партии; из раствора после отделения кристаллов осаждается аммиаком гидроокись циркония с содержанием ~6 % Hf (по отношению к цирконию), которая используется для получения концентрата и двуокиси гафния методом ионного обмена или экстрагированием растворителями. После 16—18 кристаллизаций содержание гафния во фторцирконате составляет менее 0,01% (по отношению к цирконию). Определение гафния производилось спектральным дуговым методом; чувствительность метода 0,003%. Результаты опытов по отделению гафния от циркония дробной кристаллизацией фторцирконата калия представлены на рис. 5.

Фторцирконат калия, очищенный от гафния дробной кристаллизацией, имеет следующий химический состав (в %): Zr 32,08—32,21; K 26,89—27,24; F 40,0—40,2; Fe 0,02—0,03; Ti 0,014—0,017; Si 0,033—0,036; Hf — < 0,01 (по отношению к цирконию).

Выход очищенного от гафния фторцирконата калия составляет около 80 %.

### Получение двуокиси циркония, очищенной от гафния

Двуокись циркония обычно получается из гидроокиси циркония прокаливанием. Для осаждения гидроокиси циркония из раствора фторцирконата калия применялся 25%-ный раствор аммиака.

Фторцирконат калия растворялся в дистиллированной воде при температуре 50—60° С (из расчета 25—30 г  $K_2ZrF_6$  в литре<sup>9</sup>); аммиаком, взятым с избытком 150% против теоретически необходимого, осаждалась гидроокись циркония путем вливания раствора фторцирконата калия в аммиак. После осаждения и отстаивания маточный раствор сливался, а гидроокись отмывалась дистиллированной водой от фтористых солей с периодической (2—3 раза) добавкой аммиака из расчета — 0,5%  $NH_3$ . Отмытая гидроокись циркония отжималась, просушивалась и прокаливалась при 900° до двуокиси циркония.

При осаждении гидроокиси циркония из фторцирконата калия были выявлены следующие особенности. Установлена необходимость при осаждении вливать раствор фторцирконата калия в аммиак для того, чтобы осаждение происходило все время при избытке осадителя. Осаждение при приливании аммиака к раствору фторцирконата калия, наряду с гидроокисью циркония  $Zr(OH)_4$ , приводит к образованию гидроокиси циркониила  $ZrO(OH)_2$  в виде мелкодисперсного осадка, а также в виде коллоида. При этом не достигается полного осаждения циркония и крайне затрудняется промывка осадка гидроокиси.

Другой особенностью является поведение примесей железа и титана. При осаждении аммиаком железо и титан, находясь в виде комплексных аммонийно-фтористых солей, почти не осаждаются, и содержание этих примесей в получаемой двуокиси циркония значительно ниже, чем в исходном фторцирконате калия, что подтверждается данными следующей таблицы.

Таблица 1

Содержание (в %) примесей железа и титана в исходном фторцирконате калия и двуокиси циркония

Исходный фторцирконат калия		Полученная двуокись циркония	
Fe	Ti	Fe	Ti
0,032	0,012	0,006	0,005
0,032	0,012	0,006	0,005
0,031	0,012	0,004	0,005
0,033	0,017	0,005	0,005
0,030	0,012	0,004	0,005

Анализ чистой двуокиси циркония дал такое содержание примесей (в %):  $\text{HfO}_2$  менее 0,01;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,005—0,006;  $\text{TiO}_2$  менее 0,005;  $\text{MnO}_2$  0,001—0,002;  $\text{WO}_3$  менее 0,001;  $\text{CoO}$  менее 0,0001;  $\text{NiO}$  менее 0,0003;  $\text{CuO}$  0,0013—0,0015;  $\text{Ag}_2\text{O}$  менее 0,0003;  $\text{CdO}$  менее 0,00003;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,004—0,006;  $\text{V}_2\text{O}_5$  менее 0,00001;  $\text{K}_2\text{O}$  0,008—0,01.

### Выводы

1. Получена чистая двуокись циркония с содержанием  $\text{HfO}_2$  менее 0,01 % из фторцирконата калия, очищенного от гафния.
2. Отделение гафния от циркония осуществлялось дробной кристаллизацией фторцирконата калия. Этот метод может быть применен при получении фторцирконата калия из циркона (бадделеита) спеканием с кремнефтористым калием.

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. de Boer, A. E. van Arkel, Z. anorg. allg. Chem. 141, 284, (1924).
2. D. Coster, G. Hevesy, Американский патент (17, 04, 1928).
3. E. M. Larsen, W. C. Fernelius, L. L. Quill, Inorganic Synthesis, vol III, N. Y., (1950).
4. W. Fischer, W. Chalybaeus, Z. anorg. allg. Chem. 255, 277, (1947).
5. G. F. Seaborg, K. Street, J. Am. Chem. Soc. 70, 4268, (1948).
6. R. S. Hansen, K. Gunnar, A. Jacobs, C. R. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 72, 5043, (1950).
7. Л. Н. Комиссарова, Кандидатская диссертация, (1953).
8. E. Larsen, J. Chem. Educ. 28, 529, (1951).
9. А. Ш. Вакс, Е. А. Пепеляева, Авторское свидетельство № 12453 (23, 02, 1950).



**РУКОПИСИ АКАДЕМИКА  
Н.П. САЖИНА**



• „Очистка шпорилов кремния от примесей“ Богкарев Д. П., Розентауз В. М., Меркин И. Б., Борисова Ю. А., (1,5 листа).

• „Очистка тетраэдогидра кремния от примесей“ Рейзерман И. Б., Хрищук В. М., Павлова И. П., Прокофьева Н. К. (1 лист)

• „Получение чистка высокой чистоты ионизуемой в вакууме“ Богкарев Д. П., Осипова В. Ф. (4,5 листа)

• „К вопросу очистки чистки многократной перекристаллизацией“ Богкарев Д. П., Грозницкая С. А., (0,7 листа)

• „Исследование структуры монокристаллов кремния“ Мильвудский М. Т., Головин Б. И.

• „Исследование структуры монокристаллов кремния“ Мильвудский М. Т., Головин Б. И.

Перечень статей для сборника "Перспективы науки"  
по металлам высокой чистоты

1. Поведение примесей в процессах получения  
металлического индия высокой чистоты  
Касакина Н.А., Казитина З.М., Уварова Э.С., Марунова А.С. О, 8 листа
- Распределение примесей при зонном плавлении  
и выжигании таллит -  $\text{Bi}$   
Зарвойд М.И., Ифдаская Н.А., Уварова Э.С. О, 6 листа
- Поведение примесей в процессе получения  
металлического галлия высокой чистоты.  
Резник П.А., Алексеев И.И. О, 6 листа
- Получение переноса алюминия высокой чистоты  
методом эвтектики  
Бибикова В.И., Марунова К.В. О, 8 листа
- ~~Получение алюминия~~ ~~методом~~ ~~эвтектики~~ ~~методом~~  
Получение солей фелита высокой чистоты  
Бибикова В.И., Игнатов В.В. О, 5 листа

Ин. лаб. №13 Бибикова

В.И.И.

Цифра лив. мѣрѣ	<del>1.5</del>
Всего лив. мѣрѣ	1.5
<hr/>	
Учену ливену мѣрѣ	2.5
	0.5
<hr/>	
	3.0
	<hr/>
	3 3.5
	<hr/>
	6

После обработки деталей конструктивно  
вращающиеся пары они в ближайшем году  
должны по-прежнему задерживать более значитель-  
ные и менее производимые изделия  
периодическим восстановлением  
действий.

Порядок изготовления Вольфрама,  
полученный восстановлением Вольфрама  
из хорошо очищенной Вольфрамовой  
акрида, после обработки металлами  
техническими сплавами, даёт качественный  
кованый металл, пригодный для производства тру-  
бы (Брассов, сталь и др.)

Для металлокерамической обработки достижим  
дополнительным образом <sup>металло</sup>режда турбинной  
(катр. окислов, цинков и цинково-цинковых  
металлов и др. элементов), что позволяет  
получать качественный Вольфрам чистотой  
99,995% и выше.

Восстановление окислов турбинной  
является наиболее трудным методом  
обработки металлов, применяемых в др.  
для получения технических свойств  
металлов, которые дальнейшей рафини-  
ровкой могут превратиться в металлы  
высокой чистоты.

Этот метод может быть применен для

части угля, болшыкеры маных и некото-  
рых редких металлов.

Оригинальным вариантом этого метода  
является разработанный К. Голке [ ]  
способ получения шодли восстановле-  
нием пачнокиси шодли карбидом шодли  
<sup>в вакууме,</sup>  
по реакции:  $N_2O_5 + 5N_2C = 7N_2 + 5CO$ .

Для приведения этой реакции к действию  
применяется карбид шодли, который  
примешивают в порошок и смешивают с  
пачнокисью шодли в соотношении по приведен-  
ной реакции. Порошки смеси прокаливают  
в вакууме при температуре около 1600°.

Для полного удаления углерода в  
виде CO в состав смеси вводят неболь-  
шое количество пачнокиси шодли. В  
последующих операциях металлокера-  
мической обработки г.о.б.р. в вакуумной  
печи сварки, количество пачнокиси уда-  
ляют, т.к. окислы шодли улетучиваются  
в вакууме при такой температуре  
плавки. При этом способе <sup>Коллонтаев</sup> получения  
шодли высокой степени чистоты.

Металлотермические восстановители  
применяются в производстве титана, циркония,  
гафния, тантала, ниобия, урана и др. метал-  
лов.

Восстановление двуокиси титана как-  
то в вакууме или в инертном газе проис-  
ходит для получения порошка, микронных  
частиц и титана.

Восстановление оксидов магния  
имеют в промышленности промисленно  
способ для получения титана и  
титана.

Защитными технологиями процессом  
судящие <sup>металлургическая</sup> ~~урака~~ <sup>судящие</sup> ~~судящие~~ магний-  
кальций-ферритные ~~восстановление~~  
судящие феррита, которые ~~проис-  
ходят~~ в герметически закрытых аппара-  
тах "бомбах". Для получения ~~урака~~,  
имеющихся в атомной энергетике, ~~судящие~~  
то получают специально отобранными  
ферритами и релаксированными  
атомы или кальция.

Для всех металлов металлургического  
процесса ~~судящие~~ получают техни-  
ческие металлы, обычно закрытые метал-  
лы восстановлены; они подвержены  
дальнейшей рафинировке. По ряду  
технических металлов могут быть ~~судящие~~  
судящие ~~судящие~~ <sup>технологический</sup>  
рафинированы: например ~~судящие~~  
металлы, полученные в ~~судящие~~ <sup>судящие</sup>



— 15 —

~~охлаждения~~  
или (фтористая) азотистая азотистая смесь  
из фтористого азота.

Рафинирование металлов производится  
быстро физическими методами  
сепарации; реже применяют  
метод гидрометаллургии.

Наиболее изобретенный метод окислительного  
рафинирования, при котором примеси  
металла окисляются в растворимую  
или в виде шлака,  
высвобождают в осадок. Для удаления  
остатков примесей.

Для удаления этих остатков очень  
важна концентрация примесей. Необходи-  
мо поддерживать <sup>очень</sup> высокую концен-  
трацию примесей в металле. При этом  
они могут быть получены <sup>очень</sup> высокой  
температурой металлов.

Во многих случаях рафинирование  
металлов включает несколько техноло-  
гических операций: переплав, рафиниро-  
вание жидкого металла состоит  
из следующих основных процессов:  
1) удаление примесей меди и железа  
(в форме  $Si_3N_4$  и  $Fe_3C$ ) обработкой флюсом.  
2) удаление серы или сернистых  
примесей; 3) окисление вредных веществ

перу расклеванный металл для  
удаления в основном шлак ферросилици-  
да, сульфидов, селена и теллура; в удалении  
ферросилицида серида и зольца цинкованисса  
и ошуга металла от свинца и цинка,  
экспрированными газодразными агентами.

Металлический свинец, подвернутий такой  
рафинированне содержит не более 99,99%  
основного металла и не более 0,001% сумми  
ферросилицида As, Sb, Se и Te.

Карбоновые процессы рафинирования  
применяют например в промышленности  
для получения чистого свинца.

Процесс рафинирования основан на  
образовании свинца:  $Pb + 4CO \rightleftharpoons Pb(CO)_4$

Процесс обработки свинца осуществляется  
чистого свинца (температура 50-80°) свинца  
проходящий свинца нагретого с образованием  
карбоната свинца; температура 180-200°  
свинец идет в обратном направлении  
с образованием чистого свинца в форме  
карбоната свинца.

В настоящее время применяются окисло-  
восстановительные процессы по получению чистого  
свинца из руд свинца (карб. и др.)

Во последние годы. Бонны, Лувр и в прочее. лекции трех месяцев поучилась врид-зрени Ваг-Архивы подвидный врезисса расформирование. Двух врезисса ~~температуру~~ применяют для получения Тарма, Тугана, цирконии, газония, вандона и поучилась в новую кристали

Удобны расформирование замощения в адредати паралии ниде в вакууме отжиганого металла (~~температура~~ <sup>однако</sup> ~~на~~ ~~технич-~~ски ~~метало~~); образующийся летучий водный металл разлагается за счет на <sup>наимеленной</sup> ~~карикативном~~ <sup>превращение</sup> элементе (жир), на контро-рей осаждаются жирный, тождный металл.

Пл.оф. врезисса анализ на адредатной реакциях:  $Me + 4H \rightleftharpoons Me_4H$

Три образованы летучих подвидов отжиганных металлов большею частью при помощи технич-ского металла не ~~применяют~~ ~~упрощаются~~; ~~кадр.~~ в худшем случае отжиг при помощи окислов и сульфидов, не ~~влияющих~~ ~~на~~ ~~свойства~~ ~~металла~~ ~~и~~ ~~в~~ ~~отжиганных~~ ~~температурных~~ ~~условиях~~

На рис. 2 дана ~~применяется~~ ~~схема~~ ~~устройства~~ ~~вакуумной~~ ~~аппаратуры~~ для отжиги подвидных сплавов Тугана и цирконии. Отжиганный металл помещается ~~равно-~~мерно по высоте аппарата, между его



Итоговый процесс <sup>обитывающей</sup> ~~дальше~~ <sup>в</sup> ~~большую~~ <sup>кислоту</sup> от  
 бранных металлов и образующих летучих  
 подерживающих соединений, а также от бранных  
 кинорифа и азота. <sup>кислоты</sup> ~~Электрический~~ <sup>кислоты</sup> ~~металлический~~  
~~содержимый~~ <sup>содержимый</sup> <sup>0,45%</sup> ~~содержимый~~ бранных  
 кинорифа и азота, <sup>в</sup> ~~содержимый~~ <sup>содержимый</sup> <sup>0,01%</sup> ~~содержимый~~  
 бранных металлов, с содержанием <sup>содержимый</sup> ~~содержимый~~  
 бранных кинорифа и азота менее 0,01%.

Электрохимические металлы бранных металлов  
 как для бранных металлов так и для их растворимых  
 веществ (электролитический растворитель).

Электрохимический водный раствор получен  
~~металлы~~ медь, кадмий, никель, цинк, титан,  
 литий и др. металлы; Электрохимический раствор  
 лития, калия, натрия, аммония, цинка,  
 бранных металлов, титана, цинка, калия,  
 бранных металлов. Электрохимический раствор  
 бранных металлов могут преводити  
 также в водных растворах или со-  
 лях металлов.

} 2 ст. пори раферишор  
индис. маса  
Турция вода - 1/2 равной пори

Формата в студио.

Развеси на 3 ст. жана  
Технич. вода

(20 20)

Кучар гургузса. худ. Везирчеми

на кои келер пори сави

Сржаи отодукилор спрецилор

Заман в илге кий. мах).

С асриш тегилор

Види на мопе и на сави сави

Зерини сави. Канга

Зерини Кемини

Chaston J.C. Metals of high purity.  
Met. Progress, v. 69, 191, p. 64-67 [1956]

Н. П. Варнин. Металлы высокой чистоты.

В последние десятилетия металлы высокой чистоты приобретают все большее значение в современной технике.

В настоящее время без таких металлов совершенно невозможно развитие многих важнейших областей новейшей техники, например атомной энергии, производства полупроводниковых приборов и разнообразных сверхточных измерительных приборов и машиностроения.

Эти потребности предъявляют новые, иногда совершенно новые требования к качеству различных металлов.

Атомная энергетика применяет металлы (уран, торий, бериллий и др.) очень высокой чистоты по принципам Штендера, обладающих большим сечением захвата нейтронов; напр. принцип бора в металлическом уране не допускает превращений  $10^{-5}$  -  $10^{-6}\%$ , т.е. сотых и тысячных долей процента, что составляет менее 0,1 гр. бора в тонне урана.

Металлы, применяемые в полупроводниковой технике, по ряду принципов требуют еще большей степени чистоты.

## Вставка I

Контр. 2

Несовершенство этой технической классификации можно установить, во первых, по возможности определения содержания основного вещества, которое для большинства металлов производится вычитанием из 100% сумми определенных примесей.

Таким образом, эта величина будет тем ближе к действительной, чем выше достигнутая чувствительность и точнее междоу анализа примесей и чем больше количество их будет определено в этом металле.

Объект определяют, конечно, не все возможные примеси, а только наиболее вредные; поэтому, вычисленные таким образом содержания основного металла будет всегда несколько выше действительных.



Примесь мышьяка, меди и никеля в монокристаллическом германии, идущем на производство приборов, должна быть менее  $10^{-4}\%$ , т.е. не превышает 1 микрограмма на токму.

В результате таких повышенных требований, в последние годы возникла новая по степени чистоты группа металлов - металлы особо высокой чистоты, называемые чаще ультрачистыми или сверхчистыми.

В настоящее время принято всякого рода деление чистых металлов на три группы: технически-чистые, химически (и спектрально) чистые и особо чистые. В технически чистых металлах содержание основного вещества (обычно не превышает  $99,9\%$ ; как правило) в химически и спектрально-чистых (чистые  $99,99$  как правило) и в особо-чистых (не чистые  $99,999$  <sup>Виды I</sup> В Европе в эту ультрачистую техническую классификацию часто не укладываются металлы чистые и даже сверхчистые по отдельной примеси или по группе примесей: например, металлургическая сульфидная марганца  $SuO$ , содержание менее  $10^{-4}\%$  золота и благородных металлов, т.е. высоко чистым по этим примесям, по сумме других

примесей и подкладку дари под раздел  
технически чистого металла. Меркантиль-  
ский уклон сверхнормы по примесям  
~~в~~ годовых, бор, мунд и кадмий и  
~~др. вредных металлов~~, по сумме их  
вредных для атомной энергии при-  
месей <sup>иногда</sup> ~~в~~ подкладку под категорию  
технически чистого металла.

В тех случаях можно заговорить  
о металле сверхчистой чистоты только  
по группе определенных примесей, а  
не по содержанию основного вещества.

В металлах, применяемых в полупроводни-  
ковой технике, часто ограничивают содер-  
жание не только вредных примесей, но  
и общее содержание всех примесей;  
поэтому <sup>процент</sup> содержание основного веще-  
ства составляет иногда по термино-  
логии металлургов чист, силь и дари  
во всем диапазоне, т.е. все такие металлы  
могут быть отнесены к группе особо-чистых  
металлов.

Следует отметить, что самые чистые метал-  
лы до сих пор вращены только в виде  
редких неочищенных децималей <sup>наду</sup> ~~иногда~~  
двухсот (99,99%); большинство <sup>химически</sup> "чистых"  
металлов не превышаете трех



рнание / например ультрафиолетового серпантина /  
 количества атомов примесей, содержа-  
 щихся в одном куб. сантиметре вещества.

В табл. 1 дано сравнение  
 различных степеней обогащения метал-  
 лы металлов при уменьшении содержа-  
 ния примесей в пределах, достигающих  
 в настоящее время для металлов полупро-  
 водниковых металлов

Табл. 1

Количество атомов основного металла в 1 атоме примеси	Всего в процент		грамм на тонну
Сто	1,0	-	10000 /10кгр/
десять	0,1	$1 \cdot 10^{-1}$	1000 /1кгр/
десять сотых	0,01	$1 \cdot 10^{-2}$	100
сто тысяч	0,001	$1 \cdot 10^{-3}$	10
миллион	0,0001	$1 \cdot 10^{-4}$	1
десять миллионов	0,00001	$1 \cdot 10^{-5}$	0,1
сто миллионов	0,000001	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01 /10мггр/
миллиард	0,0000001	$1 \cdot 10^{-7}$	0,001 /1мггр/
десять миллиардов	0,00000001	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0001 /0,1мггр/

При составлении этой таблицы для  
 упрощения атомы все примеси и основ-  
 ного металла приняты одинаковыми.

Для металлов с близкими атом-

или весьма такой допущение для сравнительно небольшую ошибку: например, для примеси кобальта (ат.в. 58,94) в никеле [ат.в. 58,69] или празодима [ат.в. 140,92] в цезии [ат.в. 140,13] ошибка от такого допущения будет менее 0,5%.

Для примесей, атомный вес которых значительно отличается от атомного веса основного металла, необходимо произвести соответствующие весовые пересчеты, приравняв их отношению <sup>атомн.</sup> атомных весов.

Как уже указывалось функции вращающей массы полупроводниковых материалов комиссия атомов примесей, следовательно в 1 куб. см. Таким образом удобны для функции и радиотехники, чем обычно применяются, т.к. содержание примесей в полупроводниковых материалах очень мало и контролируется м. обр. измерением плотности носителей тока. Все характеристики носителей тока в области рабочих температур могут быть не только примеси, но также содержание инертных примесей и дефекты решетки, могут с некоторым приближением сказать, что для материалов с проводимостью значительно отличающейся от собственной, плотность

состояния тока определяются коэффициентом  
механических агентов турбины, распределен-  
х в поперечном сечении мажоранты.  
или один агент турбины <sup>в зоне проводимости</sup> или один агент  
или или одну "дырку", что имеет место  
состояние или состояние V и III группы  
физической системы, распределенных в  
состоянии или состоянии, то состояние  
состояния тока будет соответствовать  
или агенту в состоянии V и III  
состоянии.

В таблице 2 приведены концентрации  
турбины состояния V или III группы,  
распределенные в агентах турбины и  
соответствующие этим концентрациям  
состояние состояния тока или состояние  
~~состояние~~ агента турбины в 1 см<sup>3</sup> состояния.

Табл. 2

Распределение агентов V или III группы <sup>в зоне проводимости</sup> в состоянии турбины	Состояние состояния тока в 1 см <sup>3</sup> .
10 <sup>-4</sup>	4,46 · 10 <sup>-16</sup>
10 <sup>-5</sup>	4,46 · 10 <sup>-15</sup>
10 <sup>-6</sup>	4,46 · 10 <sup>-14</sup>
10 <sup>-7</sup>	4,46 · 10 <sup>-13</sup>

Из сравнения табл. 1 и 2 следует, что ультрачистый германий, содержащий 1 атом примеси на сто миллионов атомов германия, т. е. 0,01 ат. пр. или  $1 \cdot 10^{-6} \%$ , с точки зрения физических свойств еще очень чистый металл, т. к. в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $4,46 \cdot 10^{14}$  атомов примеси.

Производство металлов высокой чистоты в настоящее время для многих металлов стало уже лабораторным делом и характеризуется промышленными или полупромышленными масштабами.

Для организации таких производств в ряде стран государством были проведены <sup>широкие</sup> ~~большое~~ исследования по разработке и изучению значительного числа разнородных технологических методов получения чистых металлов.

Современные технологические методы получения металлов высокой чистоты можно подразделить на следующие основные группы:

- а) химические методы / <sup>многочисленные</sup> ~~разнообразные~~ методы восстановления металлов, рафинирования их в жидком состоянии /
- б) электрохимические / электролитические металлы из водных растворов, или флотация

нов солей, рафинирование сплавов руды  
железа /

б) физические методы / вакуумная рекристалли-  
зация металлов, кристаллофизические способы  
рафинирования и др. /

<sup>Фиг. 13</sup>  
~~Для получения~~ металлов особо высокой  
чистоты применяют обычно старые техно-  
логические схемы, включающие исклю-  
чительно разнородные методы. Получение  
ультрачистых металлов для приборостро-  
ительных приборов (германий, индий и др.)  
всегда заканчивается одним из кристалло-  
физических методов, <sup>в частности,</sup> ~~в~~ зонной плавкой.

Как правило, при всех способах получе-  
ния металлов высокой чистоты применяют  
исходные продукты, тщательно очищенные  
от большинства примесей.

Для очистки исходных веществ применяют  
какой-либо из основных <sup>химических</sup> способов получе-  
ния этих соединений. К таким спосо-  
бам относятся: а) многократное кристалли-  
зование.

б) осаждение металла в форме трудно-  
растворимого соединения.

в) осаждение примесей.

г) фракционная дистилляция летучих  
соединений металла, напр. хлоридов.



9/ Интеграция

с важной обмен, получивший бо́льшую репутацию в связи с успехами в области производства качественных и необходимых материалов.

Вплоть до получения очень твердых соединений приходится комбинировать несколько способов; например, скрепление полимеров и полиэфиров многократной кристаллизацией какой-либо соли металла.

Хорошая очистка исходных продуктов позволяет <sup>(в ряде случаев)</sup> значительно упростить и сократить технологические схемы; поэтому, на всех производствах металлов высшей чистоты этой стадии химической очистки уделяется очень большое внимание.

Основными источниками загрязнений при такой очистке являются полимеры, содержащиеся в реакциях, <sup>а также</sup> полимеры, которые могут поступать из материала (или фугеровки) аппаратуры.

Поэтому анализ реактивов ~~необходимо~~ даст возможность с достаточной точностью определить количество полимеров, попадающих в получаемые соединения; значительно снизить уровень внимания на качество производства материала аппаратуры.

При <sup>применении</sup> работе в ферродоровой, стекланной или сварочной пещерах в райварии перешодят процессы боя, кристализации, шлокования и тепло-электрических процессов, а также автоматизации и др. Эти же процессы могут походить в самых чистых реактивных металлах\* т.е. в которой они образуются или транспортируются. Эти современные <sup>высокой</sup> требования к чистоте металлов, давая плановую пещера оказывают небезразличной для ряда процессов, т.е. могут загрязнять <sup>свой</sup> ~~реактивную~~ процессу железа или никеля, содержащихся в металле по старым определениям в виде "судов".

В настоящее время шведские промышленные предприятия осуществляют производство чистых реактивов высокой чистоты, в которых содержание отдельных примесей не превышает  $1 \cdot 10^{-5}$  и даже  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Применение таких реактивов позволит получить качественные металлы высокой чистоты. К сожалению, ассортимент таких реактивов еще довольно ограничен и далеко не покрывает всей потребности промышленности; значительная часть реактивов

-11-

Позтому омицати на фторидних, вилучаючих чистих металів.

За последние годы, как в СССР, так и за рубежом наблюдается резкое увеличение работ по применению новых материалов для химической аппаратуры, а также по улучшению качества известных материалов. По данным технической литературы в США освоено производство ряда новых материалов для химической аппаратуры (т. обр. разнородных фторированных органических веществ), а также искусственно кварца, в котором содержание вредных примесей не превышает  $1 \cdot 10^{-6} \%$ .\*)

В качестве исходных продуктов для получения чистых металлов обычно служат оксиды, сульфиды, фториды или комплексные фтористые соли; значительно реже применяются другие соединения.

Получение на первой стадии производства чистых химических соединений получают затем на восстановлении химическими или электрохимическими методами.

Расширением спектра химических методов получения чистых металлов.

---

\*) В обычной кварцовой стекле содержание таких примесей составляет не менее  $2 \cdot 10^{-3} \%$ .

Восстановление окислов титана в водо-  
родеи применяются для получения сер-  
манит, вольфрама, молибдена, ванадия и  
железа; рений восстанавливают в водо-  
родеи из перфтората калия.

Металлический серманит восстанавливают  
водородом из смеси двуокиси; восстановле-  
ние производят в графитовых лодочках,  
помещенных в трубку из титана с наружным  
обогревом; обычно применяют сварочные  
трубки.

Для уменьшения потерь от улетучивания  
титанового окисла серманит ( $\text{TiO}$ ) восстанов-  
ление всегда производят в 2 стадии:

сначала при  $600^\circ$ , а затем при  $800-900^\circ$ .

При температуре выше  $960^\circ$  порошок  
серманита в титановой печи превращается  
в слитки.

Для получения титанового серманита, исклю-  
чительно применяют для <sup>печи</sup> лодочки особо очищен-  
ный графит, т.к. титановый обиток графита  
при восстановлении может поглотить в  
серманит и снизить его качество.

Кроме того, чрезвычайно важна роль  
очищенного технического водорода, применяе-  
мого на восстановление.

При соблюдении этих условий получение германит высокой чистоты; однако такой метод еще не изобретен для получения германитовой техники без дополнительной рафинировки, которая ~~позволяет~~ <sup>позволяет</sup> применять в кристаллографических методах.

Восстановление водородом в настоящее время является также единственными технологическими методами, применяемыми в крупном промышленном масштабе для получения <sup>чистой</sup> вольфрама и молибдена.

Восстановление вольфрама и молибдена аммиаком (или вольфрамовой кислотой) <sup>одно</sup> производится в том водородом в стальных печах, помещенных в горизонтальную трубчатую печь. На рис. 1 представлены общий вид печи, применяемой на московском электроламповом заводе.

Материалом для труб таких печей, работающих при температуре до 850-900°, является хромоникелевый ферросплав, обладающий достаточной жаростойкостью.

Для обжига труб используют никромовый сплав, нанесенный на трубу по технологии или погружением

поэтому относятся к гидрируемой, вытесняе-  
мым чистые металлы.

За последние годы, как в СССР, так и за рубежом,  
наблюдается резкое увеличение работ по изуче-  
нию новых материалов для химической  
аппаратуры, а также по улучшению каче-  
ства известных материалов. По данным  
технической литературы в США широко  
производится группа новых материа-  
лов для химической аппаратуры  
(м. обр. разнородных фторированных  
органических полимеров), а также искусствен-  
ного кварца, в котором содержание гид-  
рируемых примесей не превышает  $1 \cdot 10^{-6} \%$ .\*)

В качестве исходных продуктов для  
получения чистых металлов обычно служат  
окислы, хлориды, фториды или комплекс-  
ные фтористые соли; значительно реже  
применяются другие соединения.

Получение на первой стадии гидролиза  
чистых соединений соединений получают  
затем на восстановлении химическими  
или электрохимическими методами.

Расширением спектра химических  
металлов получают чистые металлы.

---

\*) В обычных кварцевом стекле содержание  
таких примесей составляет не менее  $2 \cdot 10^{-3} \%$ .

в базах электростанции кладки.

Для уменьшения числа точек аэрирования и для уменьшения теплопотери в одной кожухе размещается несколько труб.

Для сохранения постоянства температуры руды печи и для компенсации колебаний напряжения в сети печи ~~XXXXXX~~ оборудуются автоматическими регуляторами температуры.

Наиболее <sup>выгодными</sup> являются <sup>кладки</sup> трубчатые из металлургии, а в заводских помещениях.

Для обеспечения постоянной скорости продвижения <sup>по трубе печи</sup> лодонок с окислами вольфрама фирменными механическими устройствами тонкатым, расположенным у загрузочных концов каждой трубы.

Производительность горизонтальных трубчатых печей с периодическим продвижением лодонок зависит от числа, длины и диаметра труб и вместимости лодонок, а также от скорости продвижения лодонок и <sup>толщины</sup> слоя  $W_{0.2}$ .

За последние годы в ряде стран интенсифицируют непрерывно действующие, вращающиеся катанки печи для восстановления водородом вольфрамово-ванадиевых

10.1.60

Современные способы обработки магнезиального  
става производства титана и магни-  
товых концентратов.

1. Историческая справка. Начало работ по технологии титана в Германии. Выбор метода переработки магнезиальных концентратов. Эффективный титан (более 30% <sup>по объему</sup> всех продуктов). Необходимость его рациональной переработки. Организация в Германии лабораторий титана (1940г.). Разработка различных методов <sup>(капитальный опыт, опытный)</sup> переработки, и магнезиальных концентратов. Выбор магнезиального метода. Отказ от галена. Начало переработки проверки на опытной установке. Начало работ с магнезиальными концентратами. Факторы фактора для химии. Промышленность. Работы по переработке боксита по Т.О. процедура. Рост химии управления, со и пр. и времени химии химии. Материалы по концентрату. <sup>отлично было видно с со. переработка по ч. пили</sup> упр. титан. <sup>Первый опыт по титану был</sup> магнезиальных концентратов в лаборатории Край. <sup>он был очень</sup> Германия 1951г. ~~Титан~~ Титан как основной границей лавинной <sup>опытного завода</sup> и титана. <sup>тиремно</sup> Е.н. Богданов (1951г. 2008г. 1961г.)





Иссл. работы В.А.М., инж. метаморфизмы, Минерало-  
гическая Заводская фабрика и завод ТЭЦ.  
материал заводской.

Плавка фиксированный шихты. <sup>2</sup> Дескод  
сметно сметный. Качство и анализ  
Витражира. Давление задачи. Непрерыв-  
ная пресса. Софий и др.

2. Получение ТЭЦ и шихтованным  
Богар и анализ. Витражира.  
И.П. Различные методы шихто-  
вания. Управление с тм?  
Конденсационная смесь. Формирование  
конденсаты и др. Качство тетра-  
хлорида. Различные анализы;  
хлорирование в реакторе и др.
3. Очистка тетрахлорида. Качство  
тетрахлорида. Очистка от V  
и Se методом сорбции. Реакци-  
онизация. Сложности с реактор-  
ными <sup>кислоты</sup> анализами. Сер 1954г.  
Качство очищенного технического  
тетрахлорида.

"Получение особо чистого германия  
и монокристаллических слитков"

А. Введение . . . . . 2 стр.

Б. Получение монокристаллического германия с проводимостью близкой к собственной

1. Основные параметры и области применения . . . . . 2 стр.

2. Методы выращивания монокристаллов с заданными свойствами

а) Влияние чистоты иск. материалов 2 стр.

б) Влияние газовой атмосферы 1 стр.

в) Влияние термических условий и скорости роста 3 стр.

г) Влияние геометр. формы слитка 3 стр.

В. Получение легированных монокристаллов германия

1. Особенности легирования различными примесями (As, Sb, Ga?) 3 стр.

2. Обеспечение однородности эл. физ. параметров. 4 стр.

3. Влияние термических условий выращивания на эл. физические параметры и совершенство кристаллической решетки. 5 стр.

4. Автоматизация аппаратуры и различные приспособления 5 стр.

30 стр.  
~ 1,5 п.л.

Современные разработки магнетермического  
способа производства титана и титановых  
концентратов.

1. Усовершенствованная работа по технологии титана в Шридеши.  
Выбор метода переработки магнезио-  
вых концентратов. Все титан-белые 80%  
всех продуктов класифицированы. Необходимо  
наиболее рациональной переработки этого  
продукта. Изучение различных условий  
печи при магнетермическом титане. Французские  
лаборатории титана. Выбор наиболее  
термического метода. Французские и немецкие  
документы, хранящиеся в библиотеке Шридеши  
Проверка магнетермического метода  
на опытной <sup>базе</sup> магнезио-завода Шридеши.  
Привлечение ВИАМ и других организаций  
(С.И. Мухомов). Внешение попытки  
в печь, которая не могла <sup>бы</sup> удовлетворить  
требованиям <sup>при переработке</sup> магнезио-  
вого концентрата. Изучение условий  
работы с магнезио-белыми  
концентратами. Изучение условий  
и технологии к-рв. Работы по  
получению бензола по  $TiO_2$  продукту.

восстановлении шихта с, со и др. и  
улучшение процесса обработки Feld и др.  
Магнетит по Губернаторским указаниям.  
Великие трудности автораторского оформления  
этих проектов восстановления и улучшения  
процесса. Первые шаги по планке  
инженерского конструктора в лабора-  
тории И.В. Криво. (Литература 1951г.)  
цукра и чугуна с сдв. 0,2-0,3% Ti  
Плавки в дуговой печи в вакуумной  
печи на сырой базе Шрифтита.  
Бит. цукра с содержанием от 45 до 85% TiO<sub>2</sub>.  
Усовершенствование плавки на сырой базе  
Шрифтита. Улучшение этих работ.  
Перевод сырой базы Шрифтита  
в дуговую печь (Литература 1955г.)  
- задержка с расширением работ по  
Турани. Возобновление работ по Турани  
плавкам началось только в 1954г.  
К концу 1954г. Шрифтита была принята  
двухстадийная температурная  
схема производства Турани из шихты  
Турани концентратов. Схема I.  
Подготовка восстановления Сев. Минерала  
в 1953г. Ранние работы Шрифтита и РМД  
составлении схемы восстановления.

Появление правительства от Эдуарда  
1854г. Широкий размах работ по  
миру. Докладом в эту работу  
красн. Индия и ЮВА, ВИАМ,  
и др. международный СССР, Индия,  
и др. ~~и др.~~ <sup>и др.</sup> исследовательских  
и организационных организаций. Слово же  
имен Гурьевский в августе 1854г. Подоль-  
ский химико-металлургический завод -  
настаивает отныне завод по производству  
железа металлургическими методами.

## 2. Рассмотрение совершенного состояния отдельных этапов технологической схемы.

### а. Плавка металлургических к-ров на болгарский грановитный шлак.

Первые плавки на Загорском  
серебряном заводе.

Результат. 65% гр было очень плохо  
~~тогда качество~~ и сделано большое затру-  
нение при хлорировании. Получены  
первые слитки с болгарским шлаком.

Получены первые валки 80%  
шлаков. Французский завод отдал  
4500-4700 кг. Совершенное  
состояние плавки в дуговых  
электропечах. Плавка на шлаке

Днепропетровская туго-машинная завод,  
Сортно. Функция и конструкция - 1:1. Машинер  
и 4000 кв. м. Расход электроэнергии  
на плавки смазочных и мафизит, и - 126  
3500 - 3700 кг/час. Качество плавки - 80-85%  
Работы В.А.И. и др. мафизит, запорочная плавка  
Дальнейшие работы по расходу электроэнергии  
плавки и - 126. Уменьшение плавки прижимных  
и - 126. Снижение расхода эл. энергии  
Уменьшение концентрации плавки. Необ-  
ходимый процесс / туго завода в Софиев.

Б. Усовершенствование работы тугоплавких  
машин и повышение ТЭУ.  
Результаты этого опыта.

Аппаратура. МЭП. Увеличение  
производительности 67% в 1954. до  
147% <sup>в сутки</sup> в 1959. Возвращение увеличи-  
ли производительности до 20 и более  
до 257%.

~~Дальнейшие работы~~

Другие способы усовершенствования.  
Усовершенствование в режиме. Точность  
производительности (с кв. метра до 87%  
ТЭУ в сутки). Необходимая дальней-  
шая уменьшение этого расхода.

Усовершенствование в химическом смысле  
~~не усовершенствование~~

Конденсация Tilly. Основные трудности в  
нашем работе, т.к. для нас была совершенно  
ли отсутствием на стадии изготовления.

Современная система конденсации.  
Технические камеры, описанные конденсаторы  
и трубки холодильника.

Трудности переработки оседающего отсепарированного  
Фарра. Удаление примесей диеокси-  
скало завода, - добавка NaCl и азотная  
Tilly. Необходимая работа по очистке  
тетраоксида от  $SO_2$  и  $FeCl_3$  в колонне  
или сеп. аппарата с NaCl.

### в. Очистка тетраоксида

Камера тетраоксида, предназначенная на  
Очистка от V и Al (металл <sup>очищенный</sup> сульфид  
и сернистый газ). Техническая и  
техническая аппаратура. (Схема 2)

Увеличение производительности аппаратуры  
Камера рециркулируемого  
тетраоксида.

Необходимо дальнейшее очищение  
от примесей в органических соеди-  
нениях. Выходим из оседающего  
оксида.



Редкие металлы - основа  
развития новой техники.

Несмотря на большие достижения  
экономической жизни и быстрый  
развитие производства металличе-  
ских материалов в ряде случаев  
<sup>существенно</sup> замечательных некоторых металлов,  
роль редких металлов в  
развитии современной  
техники не только не умень-  
шилась, а наоборот, резко возрастает.

Разделение редких металлов  
в различных группах периодиче-  
ской системы В.И. Менделеева,  
определяет различия в разном  
разре их физических и химиче-  
ских свойствах: например температура  
плавления (комбинация от 29° (от галлия)  
<sup>редких металлов</sup> до 3000° (от вольфрама)).

Специфические свойства редких  
металлов выявляются постепенно  
по мере совершенствования

в технически метало, а затем и  
в упорочислом состоянии.

~~На примере титана, алюминия и никеля  
металлургия добывает в основном  
или приносит на металлургич. стан-  
циях металлы.~~

Недостатком титана являются метал-  
лы <sup>иногда</sup> придают и грубые  
свойства в отношении их фун-  
кционных свойств. ~~Выводы~~ При  
высокой и низкой температуре  
считались очень прочными ме-  
таллами и титаном и титаном  
отлича от приносит кинорита,  
аэра и воздуха внавила их  
увеличивающе пластичности.

Хорошим примером того, какие  
навыки, иногда совершенно  
несоответственные свойства ред-  
ких металлов обнаружи-  
ваются при их детальном  
исследовании металлур-  
гии. Эти металлы, по внеш-  
нему виду очень похожи  
на железо, обладают совершен-  
но необыкновенной коррозион-  
ной стойкостью против

## Раставка

Ароматная эфирная, кроме  
основных масел —  
эфир и терпены, присутствует  
значительное количество  
бензольных родных и  
увесных масел (лимон,  
бергамот, цитрон, грейф,  
фенхон, анисовый,  
кадурия и др.)

морской воды; трудно  
наверно, что в этих отно-  
шении Турция не удовлетворяет  
Вневедомому мнению -  
иначе. Амтские отряды  
показали, что турки техни-  
чески лучше, но в отношении  
и в отношении Бит действенно  
морской воды и ветра приори-  
тет не координированы  
и даже не турками Бит.

Также ценные сведения тур-  
ки начинают широко использо-  
вать в Турции, в частности  
в строительстве морских  
судов, авиационных прибо-  
ров, турбоприводов для  
морской воды и др.

Всегда лучше читать  
свой Авиационный техни-  
ка каталог до последнего  
выпуска приращивания  
т. др. славянских  
технических материалов (авиаци-  
онных и других) начинают

**ФОТОГРАФИИ ИЗ ЛИЧНОГО АРХИВА  
Н. П. САЖИНА**



1935 г. Н. П. Сажин среди сотрудников группы сурьмы и ртути



На отдыхе



Сажинские чтения, 1970 г.



Рабочий кабинет

## ГИРЕДМЕТУ 90 ЛЕТ

АО «Гиредмет» является уникальным материаловедческим комплексом, состоящим из научно-исследовательского института, конструкторской части и проектной организации. Таким образом Гиредмет держится на таких трех китах: наука, конструирование и проектирование.

Государственный институт редких и малых металлов создан постановлением Президиума ВСНХ СССР № 628 от 6 сентября 1931 года.

Этим решением были определены и основные задачи вновь созданного института:

- ◆ изучение минерального сырья, содержащего редкие элементы;
- ◆ изучение разведанных запасов, добыча и обогащение редкоэлементных руд;
- ◆ изучение и создание методов комплексной разработки редкоэлементного сырья с получением полуфабрикатов и готовой продукции в виде металлов, их соединений и сплавов;
- ◆ координация и плановое руководство всеми научно-исследовательскими работами по редким элементам в промышленности.

Первым директором института стала видный ученый и талантливый организатор Вера Ильинична Глебова.



Директор института Ю.Н. Пархоменко (в центре) с группой ведущих сотрудников

В сжатые сроки институтом были решены вопросы создания промышленной базы получения редких металлов, таких как ванадий, ниобий и тантал, соединения бериллия и др. В самое короткое время объектами исследований и разработок института стало более 30 элементов Периодической системы.

Большой организаторский и научный вклад в развитие института и его исследовательской деятельности внесли директора: М. Э. Авраменко, А. П. Зефирин, В. Н. Костин, Б. А. Сахаров, Э. П. Бочкарев и другие видные ученые.

В течение почти 30 лет бесменным научным руководителем сложнейших работ по технологии сурьмы, титана, ниобия, циркония, индия, германия, высокочистым элементам, сплавам, методам анализа был заместитель директора по научной работе Герой Социалистического труда академик АН СССР Н.П. Сажин.

Обладая огромной научной эрудицией, Н.П. Сажин проводил техническую политику, позволившую институту в короткие сроки выполнить задания правительства по организации новых производств наукоемкой редкометаллической продукции.

Невозможно переоценить достижения института в области разведки месторождений, переработки сырья и получения в 1944 г. первого советского чистого металлического урана. Эту работу осуществил большой коллектив ученых института, во главе которого была уникальная женщина З.В.Ершова. Технологии уранового производства, разработанные ею не устарели и сейчас.

Огромная роль в развитии исследований института в области полупроводниковых материалов, и особенно их сложных соединений, принадлежит члену-корреспонденту АН СССР Б.А. Сахарову.

Уже в годы предвоенных пятилеток институт создал собственную промышленную базу и обеспечил устранение зависимости государства от импорта многих редкометаллических соединений.

В годы Великой Отечественной войны институт был эвакуирован за Урал, где в тяжелых условиях обеспечивал фронт стратегическими материалами.

В послевоенные годы на институт легла ответственность в обеспечении редкими металлами (в том числе и высокочистыми) быстро развивающихся наукоемких отраслей, таких как — атомная, специальная металлургия, авиация, ракетно-космическая техника, энергетика, электроника, медицина, транспорт и другие.

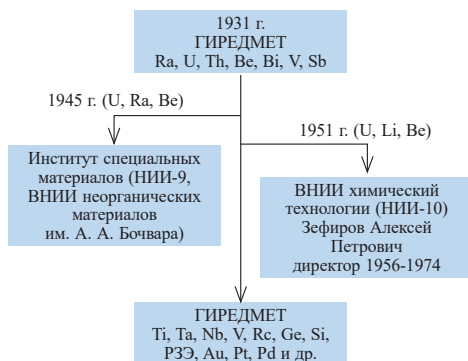
В 1958 году приказом Госплана СССР № 431 в состав института вошли: Государственный специальный проектный институт (ГСПИ-1), Специальное конструкторское бюро по конструированию оборудования для производства редких металлов (СКБРМ), два опытных технологических завода (ОХМЗ г. Подольск, и ПОЗ г. В. Пышма) и опытный машиностроительный завод (Геоприборцветмет). Институту было присвоено название: Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (Гиредмет).

Став научным центром редкометаллической и полупроводниковой



Вера Ильинична Глебова

#### История становления ГИРЕДМЕТ





промышленности, комплексной научно-исследовательской, конструкторской и проектной организацией, институт получил и четко в дальнейшем реализовывал уникальную возможность проводить работы — от поиска и обогащения сырья, разработки технологий и специального технологического оборудования до создания промышленного производства редких металлов и полупроводников. Коллективом института было спроектировано, реконструировано и построено более 25 промышленных предприятий — титановых, редкометаллических и полупроводниковых, более 200 опытных участков и производств. Сфера научных исследований института в этот период составляет уже около 50 элементов Периодической системы. По разработкам

института промышленностью выпускались и продолжают выпускаться более 1500 видов редкометаллической и полупроводниковой продукции. Для их производства конструкторским коллективом института было создано специальное технологическое оборудование, оснащенное современными средствами контроля и автоматизации. Были разработаны и внедрены в производство уникальные методики высокочувствительных и точных методов анализа, методы получения высокосовершенных кристаллов и высокочистых редких металлов, их сплавов и соединений, полупроводниковых материалов — от элементарных полупроводников до сложных полупроводниковых соединений.

Значительный вклад в решение научных разработок на высоком профессиональном уровне внесли ученые: Елютин А.В., Карпов Ю.А., Мильвидский М.Г., Чистов Л.Б., Титов А.А., Патрикеев Ю.Б., Освенский В.Б., Иванов Л.С., Митин В.В., Белогорохов А.И., Орлов А.Ф., Жвирблянский В.Ю., Ниссельсон Л.А., Назаров Ю.Н., Марков А.В., Боев Э.И., Шленский А.А., Фомин С.С. и многие другие.

Учитывая важность научных разработок Гиредмета, их соответствие мировому уровню, наличие высококвалифицированных научных кадров и уникальной опытно-экспериментальной базы, Правительством Российской Федерации от 14 июня 1997 г. № 880 институту был присвоен статус Государственного научного центра Российской Федерации (ГНЦ РФ).

Институт готовит кадры высшей научной квалификации. Ученые Гиредмета преподают в высших учебных заведениях и возглавляют ведущие кафедры таких профильных ВУЗов, как МИСиС, МИТХТ, МХТИ и др. Ученые Гиредмета введены в состав научных и диссертационных советов крупнейших институтов Российской академии наук.

Ученые Гиредмета являются членами редакционных коллегий ведущих научных журналов: «Кристаллография», «Физика и техника полупроводников», «Неорганическая химия», «Химические технологии», «Заводская лаборатория — Диагностика материалов», «Неорганические материалы», «Материалы электронной техники», «Цветные металлы» и др.



1980г. Министр цветной металлургии П.Ф.Ломачко на выставке Гиредмета. (слева направо) А.А.Клушин, Э.П.Бочкарев, П.Ф.Ломачко, В.С.Матвеев.

Гиредмет, являясь разработчиком уникальных технологий получения редких металлов, полупроводников и высокочистых материалов, обеспечивает стратегическую безопасность Российской Федерации в базовых и социально значимых отраслях экономики, в том числе, в оборонной промышленности.

В настоящее время институт успешно решает научные и прикладные проблемы по 3 приоритетным направлениям и 10 критическим технологиям, утвержденным Президентом России.

Созданные институтом новые материалы и технологические решения, включая уникальное специальное технологическое оборудование, постоянно демонстрируются на международных выставках и салонах. 41 разработка института за последние 5 лет была отмечена высокими наградами: дипломами и медалями. Сотрудники института постоянно публикуют результаты исследований в международных изданиях и в докладах на международных форумах. Новизна разработок защищается патентами, на технические решения оформляется «ноу-хау». Правительство России, отмечая новизну и практическую значимость разработок института, неоднократно присуждало коллективам сотрудников Государственные и другие премии.

Гиредмет плодотворно сотрудничает со странами ближнего и дальнего зарубежья.

Для Казахстана разработан проект аппаратурно-технологической схемы получения моносилана из шлаков, отходов фосфорного производства. Проведена конструкторская разработка и изготовление нестандартного технологического оборудования. На ближайшее время, после монтажа, ожидается его испытание в производственном цикле.

Институт вместе с Китайской Народной Республикой успешно реализовал проект по пуску завода поликристаллического кремния. Было подписано соглашение на разработку ТЭО по строительству еще одного завода поликристаллического кремния.

Институт по контракту с Индией проводил научно-исследовательские, проектные работы и технико-экономические расчеты при строительстве интегрированного химико-металлургического комплекса по производству титановых шлаков, чугуна, ферротитана, титановой губки и диоксида титана.

## РУКОВОДИТЕЛИ

6 сентября 2021 года Гиредмету исполнилось 90 лет. Хочется вспомнить о руководителях института, ведь среди них были выдающиеся ученые, талантливые организаторы, чью роль в истории, по крайней мере одной, отдельно взятой организации, трудно переоценить. Вспомнить или представить себе каждого из 14 директоров и немного те вехи, которыми были отмечены периоды их руководства.

На одном из заседаний Объединенного научно-технического совета института профессор И. В. Шманенков полушутливо резюмировал: «Гиредмет — это, пожалуй, единственная научная организация, которая произошла естественным путем — от женщины». Женщиной, которой Гиредмет обязан своим рождением, была Вера Ильинична Глебова.

*Из БСЭ: Вера Ильинична Глебова (17(29)10.1885, Самара, — 16.12.1938 г., Москва), советский ученый в области химии и минералогии, доктор естественных наук (1913). Член ВКП(б) с 1904 г. Окончила Лозаннский университет в Швейцарии (1911). Участница Великой Октябрьской социалистической революции и Гражданской войны. В 1921-1930 гг. на руководящей работе в системе ВСНХ СССР. В 1922 г. организовала при научно-техническом отделе ВСНХ Бюро по исследованию и промышленному применению редких элементов (БЮРЭЛ) — первую в СССР научно-исследовательскую организацию по редким элементам. Внесла большой вклад в освоение месторождений редких элементов в восточных районах страны. Возглавляла директораты радиевой (1925) и химической (1926) промышленности Центрального управления государственной промышленности ВСНХ. По предложению В. И. Глебовой в 1931 г. основан Государственный научно-исследовательский институт редких элементов ВСНХ СССР (Гиредмет); в 1931-1934 гг. была его директором.*

Даже из скупых энциклопедических данных виден масштаб государственного мышления этой женщины. Не погрешив против истины, можно утверждать, что образование специализированного института по редким металлам было целью жизни и лебединой песней Веры Ильиничны, к началу 30-х гг. уже



В. И. Глебова



А. П. Зефирков

не самого здорового человека. Состояние здоровья не позволило В.И.Глебовой дольше трех лет возглавлять Гиредмет. Но уже первые шаги ее детища показали его силу и возможности, если уже в 1935 году страна позволила сократить импорт соединений ванадия, развернуть работы по извлечению из сложного по химическому составу сырья ниобия и тантала.

Вторым директором Гиредмета, сменившим В. И. Глебову, стал Василий Александрович Норкин. Он возглавлял институт с 1935 по 1937 год. Очевидно, В. А. Норкин был способным организатором, если после Гиредмета его направили в другой институт заместителем директора по административно-хозяйственной работе. Гиредмет же в этот период обжа-



Ф.Г. Корнеев

вался опытным заводом, на котором на первых порах осуществлялось усовершенствование методов получения металлического бериллия и его солей, разрабатывал способы обогащения руд, создавал технологическую схему вскрытия лопаритового концентрата газообразным хлором и т.д.

С 1937 по 1941 г. Гиредметом руководил его третий директор Михаил Эммануилович Авраменко. Вероятно, и этот руководитель был скорее организатором, а не научным лидером. По некоторым «эксклюзивным» данным, работник Госконтроля. Институт же творческой деятельностью обеспечил прекращение с 1939 г. импорта висмута в страну, искал источники сырья и технологические способы извлечения индия и галлия как попутных компонентов цинкового и алюминиевого производств, опытно-промышленные способы получения солей лития, рубидия и цезия и многое другое, в том числе добился уникальных результатов в работе над атомным проектом СССР, по получению урана. В 1941 г. впервые присуждавшейся Государственной премией была отмечена работа Гиредмета по получению электролитной сурьмы. В этом же году вышел в свет первый сборник научных трудов Гиредмета. В военные годы (1941–1944 гг.) руководство института было поручено Георгию Авраамовичу Ковде. На его долю выпала сложная задача частично эвакуировать Гиредмет (часть лабораторий была отправлена в Новосибирск и другие пункты страны, часть осталась в Москве для работы прежде всего над урановой проблемой), а затем вновь собрать институт в Москве. Можно предположить, что из-за такого «рассеяния» Гиредмета в этот период фигурирует фамилия еще одного директора, Василия Алексеевича Горлова. Впрочем, причина – это лишь догадка. Гиредмет же обеспечивал нужды фронта легирующими металлами, светосоставами, многими стратегическими материалами. В 1943 г. Гиредмет возобновил свою деятельность в столице.

В 1944 г. к руководству Гиредметом пришел Алексей Петрович Зефиров, который был директором института до 1947 года.

*Из БСЭ: Алексей Петрович Зефиров (род. 12(25).3.07 г., Гомель, советский специалист по химии и металлургии редких и благородных металлов, член-корреспондент АН СССР (1968 г.). Окончил Московский институт цветных металлов и золота (1932 г.). Занимался инженерной, научно-исследовательской*

*и педагогической деятельностью. Профессор (1958 г.) Московского инженерно-физического института; заведовал кафедрой в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева. Награжден орденами и медалями.*

Период руководства Гиредмета А.П. Зефириным характеризуется началом постановки работ по приобретающим все большее значение для атомной энергетики, радиоэлектроники и других новых для народного хозяйства отраслей редким металлам (в том числе ультравысокой чистоты), полупроводниковым материалам и композиционным сплавам.

Калейдоскоп директоров института наконец-то зафиксировал в стоп-кадре на целое десятилетие, с 1947 по 1957 гг., Федора Григорьевича Корнеева. Стране, восстанавливающей разрушенное войной хозяйство, нужна была стабильность. А Гиредмет, как отмечают многие, это капля страны, в которой отражается все. Не следует пытаться перечислить хотя бы часть из того, что делал институт в это время, но необходимо упомянуть отмеченные Государственной премией СССР в 1950 г. работы по электролитическому получению легких редких металлов (в составе авторского коллектива и Ф.Г.Корнеев), в 1951 г. – разработку оригинальной технологии получения индивидуальных РЗЭ. В 1948 г. впервые в Советском Союзе, в цехе ОХМЗ был начат выпуск монокристаллического германия. Ф.Г.Корнеев был и в числе авторского коллектива, получившего в 1952 г. еще одну Государственную премию уже по германиевой тематике. Начались работы по полупроводниковому кремнию.

Страна тем не менее открывала новую страницу своей истории. И, конечно, это вновь отразилось на Гиредмете. Метеором пронесся на его директорском небосклоне в 1957–1958 гг. Николай Дмитриевич Кужель, ставший затем директором ОХМЗ. В 1958 г. вошел в строй Пышминский опытный завод.

1958–1961 годы Крупнейшая веха в истории Гиредмета. Не складывается впечатления, что идея объединения научной организации с проектным институтом и ее реализация принадлежали лишь только что назначенному новому директору Гиредмета. Но где бы ни витала эта идея, воплотил ее и возглавил коллектив комплексного Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности Владимир Николаевич Костин, который руководил Гиредметом в течение 3 лет. С объединением научных сотрудников, проектировщиков и конструкторов Гиредмет стал крупнейшим в мире институтом подобного профиля. И обрел нынешний свой адрес по Б. Толмачевскому переулку, заняв здание, освобожденное нашим Министерством.

В 1961–1963 гг. институт возглавлял Серафим Михайлович Мельников. С.М. Мельников был в числе авторского коллектива Гиредмета, удостоенного в 1961 г. Ленинской премии за разработку производства титана и ее промышленное внедрение.

Отдавая должное руководителям Гиредмета, нельзя не вспомнить Николая Петровича Сажина. **Из БСЭ:** *Сажин Николай Петрович [2(14).3.1897, Екатеринбург, – 23.2.1969, Москва], советский металлург, академик АН СССР (1964 г., чл.-корр. 1953), Герой Социалистического Труда (1967 г.). В 1931 г. окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева. С 1933 г. в институте «Гиредмет» (с 1941 г. — научный руководитель института). Профессор МХТИ (с 1949 г.). Председатель секции химии и технологии полупроводниковых материалов Совета по физике и химии полупроводников АН СССР (1964–1969 гг.).*

Основные труды в области технологии редких металлов, чистых веществ и полупроводниковых материалов. Государственные премии (1946, 1952г г.),

Ленинская премия (1961 г.). Награжден 2 орденами Ленина и другими орденами, а также медалями.

После того, как в 1941 г. Н. П. Сажин стал научным руководителем Гиредмета, в институт директорами могли приходиться научные работники, администраторы, хозяйственники, но стиль Гиредмета был непоколебим. Научное руководство Н.П.Сажина обеспечивало курс, высочайшую результативность деятельности, особую атмосферу Гиредмета, характеризовавшуюся творческим поиском, товариществом, если угодно, человеческой теплотой.

На десятилетие (1963-1973 гг.) у руля института стал Борис Андреевич Сахаров. **Из БСЭ:** Сахаров Борис Андреевич [15(28)3.14, Петербург, - 12.4.73, Москва], советский химик металлург, член-корреспондент АН СССР (1970 г.). В 1934-1936 гг. работал в Гиредмете. По окончании (1944) МИТХТ им. М. В. Ломоносова служил в Советской Армии. С 1953 г. снова в Гиредмете (с 1963 г. - директор). Профессор МИТХТ (с 1963 г.). В 1966-1973 гг. вице-президент Международной комиссии по шахматной композиции ФИДЕ.

Основные труды по полупроводниковым материалам и металлам высокой чистоты. Ленинская премия (1964 г.). Награжден 6 орденами, а также медалями.

В 1964 г. за работу в области полупроводников авторский коллектив Гиредмета, в составе которого был и Б.А. Сахаров, удостоен Ленинской премии. В 1972 г. разработка теории и методов анализа полупроводниковых материалов и реактивов высокой чистоты была удостоена Государственной премии.

По случаю 40-летия института Гиредмет был награжден орденом Октябрьской Революции – вторым после ордена Ленина государственным знаком отличия.

Самый долговременный директор Гиредмета (1973–1999 гг.) – Эллин Петрович Бочкарев, член-корреспондент АН СССР, лауреат Ленинской премии, кавалер орденов Октябрьской Революции, Трудового Красного Знамени. В 1987 г. в государственном реестре открытий под номером 341 было зарегистрировано открытие сотрудниками Гиредмета явления образования суперпозиционных твердых растворов в полупроводниковых соединениях (в соответствующем дипломе фамилии авторов: М.Г. Мильвидского, В.Б. Освенского, В.В. Карагаева, А.П. Вевиорского, В.Т. Бублика – от МИСиС). На период руководства институтом



Н. П. Сажин



Б. А. Сахаров

Э.П. Бочкарева пришлось и годы относительного благоденствия института, и трудные времена т.н. перестройки, и тяжелейшие – перехода на новые экономические условия. Несмотря ни на что, Гиредмет выжил.

Александр Вячеславович Елютин, 13-й директор института, с 1999 по 2006 гг. Следует привести некоторый его послужной список. Доктор технических наук, академик РАН, профессор. Около 400 научных трудов, в т.ч. монография, около 170 изобретений и патентов. Награды: ордена «Знак почета» (1974 г.), Трудового Красного Знамени (1981 г.), Дружбы народов (1986 г.), медали. Государственная премия, 1976 г.; премия Совета Министров СССР, 1986 г.; премия Правительства РФ, 1998 г.; Государственная премия РФ, 2002 год. Кредо А.В. Елютина – воспитание молодой смены.

Многое для Гиредмета сделал Пархоменко Юрий Николаевич, возглавлявший наши институт с 2006 по 2013 гг. На время его руководства пришли тяжелейшие годы кризисных явлений в экономике страны, преодоление которых позволило институту занять достойное место в атомной отрасли. Под его руководством значительно расширены работы по нанотехнологиям и международному сотрудничеству, начал функционировать Центр коллективного пользования (ЦКП) научным оборудованием, активизированы работы по выполнению заданий ФЦП. В настоящее время профессор, доктор физико-математических наук, лауреат премии Правительства Российской Федерации Ю.Н. Пархоменко осуществляет научное руководство институтом Гиредмет.

Булатов Марат Фатыхович работал в должности директора АО «Гиредмет» с 2013 по 2014 гг. Под руководством М.Ф. Булатова проведена подготовка к перемещению института на новую производственную площадку по адресу Электродная ул., д.2.

В 2015 году директором АО «Гиредмет» назначен Евгений Павлович Маянов. Под его руководством осуществлен



Э.П. Бочкарев



А.В. Елютин



Ю.Н. Пархоменко

масштабный проект – переезд Института на площадку НИИГрафит. Ведется техническое перевооружение научно-производственных подразделений. Отремонтированные помещения Центра коллективного пользования полностью соответствуют Новому облику научного предприятия Госкорпорации «Росатом». Своевременно завершены все работы в рамках федеральной целевой программы «СМ».

Осуществляется оптимизация организационной структуры Института, направленная на объединение вспомогательных функций Гиредмет и НИИГрафит.

Особое внимание Маянов Е.П. уделял научно-исследовательским работам по новым продуктам и нанотехнологиям.

В 2020 году Андрей Иванович Голиней вступил в должность директора АО «Наука и инновации» - управляющей организации АО «НИИГрафит», АО «Гиредмет», АО «ВНИИХТ». Под его руководством сформировался единый химико-технологический кластер, в который были включены АО «НИИГрафит», АО «Гиредмет», АО «ВНИИХТ». Современное развитие АО «Гиредмет» направлено на построение качественно новой и соответствующей мировому уровню системы научных и прикладных исследований и разработок, которые позволили бы обеспечить высокую конкурентоспособность услуг и продукции института, а также сохранить наиболее значимые направления фундаментальных и прикладных исследований, тем самым обеспечив условия для непрерывного развития. Сегодня в институт приходят специалисты, которые мыслят по-новому, обладают новыми компетенциями в науке, менеджменте и коммерции, и готовы к инициированию и созданию новых прорывных разработок, сохраняя и развивая при этом творческий потенциал специалистов и научных школ. На базе Гиредмет формируется российский научный центр в области технологий редких металлов и материалов, который будет следовать не только высоким стандартам, но и задавать эти стандарты.



М.Ф. Булатов



Е.П. Маянов



А.И. Голиней



## ГИРЕДМЕТ СЕГОДНЯ



*«90 лет со дня основания Института АО «Гиредмет» — не просто славная дата из истории головного НИИ отрасли, эта дата символизирует девяностолетний юбилей отечественной науки редкоземельных металлов.*

*Развитие собственного производства по разработке новых материалов на основе редких и драгоценных металлов, их соединений и сплавов, высокочистых веществ, полупроводниковых и наноматериалов, начало которому в Советской России было положено в далеком 1931 году, и в наши дни продолжает оставаться приоритетной задачей национальной экономики.*

*Институт «Гиредмет» является фундаментом отрасли и демонстрирует органичное сочетание фундаментальной и прикладной науки, обеспечивающее создание и развитие перспективных научных направлений и практическую реализацию исследовательских разработок и проектно-конструкторских решений.*

*Ключевым фактором успеха АО «Гиредмет» является непрерывное совершенствование применяемых нами технологических решений, чаще всего эксклюзивных, нетиповых и всегда современных. Накопленный нами опыт и специализированные знания, позволяют обеспечить инновационное развитие базовых отраслей российской экономики, продвижения наукоемкой продукции на рынки. Необходимо придать новый импульс стратегии развития института АО «Гиредмет», сохраняя глубокие традиции, созданные несколькими поколениями ученых и научных работников. Совместными усилиями институт и дальше будет гордо нести имя одного из лучших ученых — академика Н.П. Сажина».*

**Директор АО «Гиредмет» А.И. Голиней**

## КЛЮЧЕВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ АО «ГИРЕДМЕТ»

### 1. Полупроводниковые материалы

- Технологии роста монокристаллов  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$
- Технология получения фоточувствительных структур CdHgTe (КРТ)
- Технология получения полированных пластин  $A^3B^5$  класса «epi-ready»
- Технологии термоэлектрических материалов

В институте разработана технология получения монокристаллов арсенида галлия. Нелегированный арсенид галлия с высоким удельным сопротивлением является базовым материалом для производства дискретных приборов и интегральных схем СВЧ-диапазона для использования в различных отраслях, в том числе: сотовой и спутниковой телефонии; оптоволоконных линий связи; автомобильных радаров.

Легированные кристаллы арсенида галлия используются в оптоэлектронике для производства приборов, применяемых в: системах считывания, записи и передачи данных; системах дистанционного управления; сигнальных и информационных системах.

Среди материалов, применяемых для решения многообразных задач современной электроники и полупроводниковой техники, одно из главных мест занимают полупроводниковые соединения элементов III и V групп периодической таблицы, в том числе активно используемые в инфракрасной опто- и микроэлектронике — арсенид галлия, арсенид индия.

Для получения указанных материалов используют метод выращивания монокристаллов по способу Чохральского на ориентированную затравку из-под слоя жидкого флюса (LEC).

Производственные мощности лаборатории обеспечивают возможность проведения исследовательских и опытно-промышленных работ при получении монокристаллов полуизолирующего и легированного GaAs диаметром до 100 мм в объемах до 150-250 кг в год с параметрами по ТЗ заказчика, а также арсенида индия InAs диаметром до 100 мм в объемах до 80 кг/год.



Выращивание монокристалла GaAs методом Чохральского. Работа проводится под руководством С.Н. Князева — начальника лаборатории высокотемпературных полупроводниковых соединений  $A^3B^5$

Лаборатория низкотемпературных полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  занимается выращиванием монокристаллов антимонида индия (InSb) и антимонида галлия (GaSb) методом Чохральского. АО Гиредмет является единственным в России производителем этих соединений.

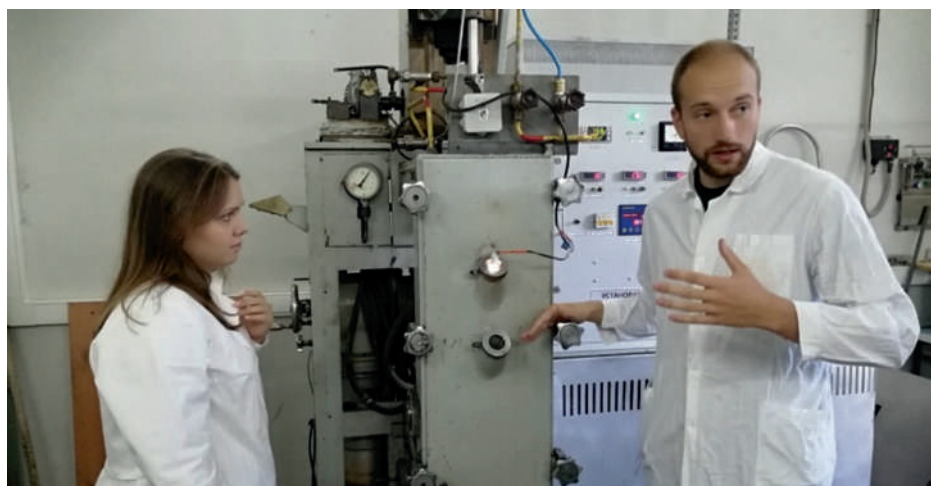
В отличие от зарубежных производителей, которые используют при выращивании метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (LEC), специалисты лаборатории получают монокристаллы антимонидов индия и галлия оригинальным двухстадийным методом Чохральского. Технические решения этого метода были разработаны и запатентованы сотрудниками лаборатории.

В настоящее время коллективом лаборатории разработана технология получения монокристаллов антимонидов индия и галлия диаметром более 50 и 75 мм.

Продолжаются работы по увеличению диаметра монокристаллов с сохранением их основных электрофизических и структурных параметров. Впервые в России получены монокристаллы InSb диаметром 100 мм.



Выращенный в лаборатории высокотемпературных полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  монокристалл GaAs



Выращивание монокристаллов InSb и GaSb методом Чохральского под руководством Р.Ю. Козлова — начальника лаборатории низкотемпературных полупроводниковых соединений  $A^3B^5$



Внешний вид растущего кристалла InSb методом Чохральского



Выращенный в лаборатории низкотемпературных полупроводниковых соединений A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> монокристалл InSb массой ~ 5 кг

Лаборатория термоэлектрических материалов располагает комплексом современного технологического и измерительного оборудования, необходимого для решения следующих задач материаловедческого профиля:

- синтез композиционного материала (методы сплавления компонентов, твердотельных реакций, включая механохимический синтез и индукционное сплавление);
- получение нано- и микропорошков (механоактивационная обработка в высокоэнергетической шаровой мельнице, сверхбыстрая закалка расплава — спиннингование или центробежное динамическое распыление);
- работа с нанопорошками в защитной атмосфере с контролем содержания кислорода и влаги;
- консолидация порошков (искровое плазменное спекание, горячее прессование, экструзия);
- измерение термоэлектрических свойств при температурах до 900 °С;
- структурные исследования (рентгеновская дифрактометрия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, прецизионное измерение плотности) на базе Научно-исследовательского центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» (МИСиС).

Основные направления работ связаны с созданием высокоэффективных термоэлектрических материалов низко- (до 300 °С) и среднетемпературного (до 600 °С) диапазона, таких как твердые растворы халькогенидов висмута и сурьмы Bi-Sb, теллурид германия GeTe, теллурид свинца PbTe, антимонид цинка ZnSb, силицид магния Mg<sub>2</sub>Si.

Для завершения технологического цикла и получения товарной продукции в АО «Гиредмет», а именно, полированных полупроводниковых пластин с качеством поверхности «Epi-ready», то есть пригодных для эпитаксиального наращивания, было создано подразделение — лаборатория обработки полупроводниковых материалов, занимающееся разработкой технологии и запуском научно-производственной линии изготовления пластин из выращенных в институте монокристаллов полупроводниковых соединений A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>.

Технологический маршрут изготовления полированных пластин включает полтора десятка разнообразных операций механического, химического, химико-механического характера, большинство из которых проводятся в особых чистых помещениях.



Проведение процесса компактирования объемных наноструктурированных термоэлектрических материалов методом искрового плазменного спекания на установке SPS-511S



Готовые слитки и пластины халькогенидов  $Bi$  и  $Sb$ , полученные научными сотрудниками лаборатории термоэлектрических материалов

Технические требования на полированные пластины  $A^3B^5$  ( $GaAs$ ,  $InAs$ ,  $InSb$ ,  $GaSb$ ) имеют различную природу и определяются дальнейшим их использованием. Для их достижения разработаны определённые технологические подходы, которые выполняются в ходе последовательного прохождения по технологическому маршруту.

Для функционирования научно-производственной линии имеется полупромышленное, лабораторное и контрольно-измерительное оборудование ведущих мировых производителей, основные и вспомогательные материалы, разработаны приспособления и оснастка. Ведётся завершающий этап её комплектования.



Полировка полупроводниковых пластин в чистой зоне (лаборатория обработки полупроводниковых материалов в чистой зоне)



Обработка пластин на ультразвуковой линии отмывки в лаборатории обработки полупроводниковых материалов в чистой зоне

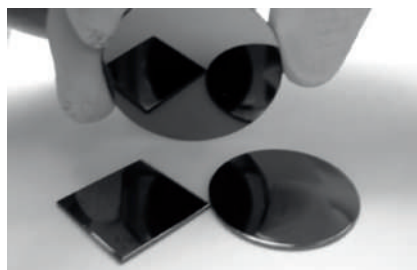


Пластины антимонида индия и арсенида галлия подготовленные в лабораториях АО «Гиредмет» для процесса эпитаксии (epi-ready)

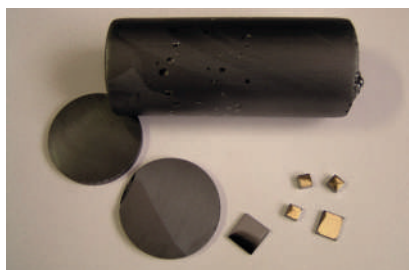
В институте разработана технология получения высокоомных кристаллов и пластин на основе соединений группы  $A^2B^6$  с новыми функциональными характеристиками:

- монокристаллических элементов CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdSe для детекторов ионизирующих излучений, фотоприемных устройств, матричных ИК-фотоприемников;
- рентгеночувствительных элементов на основе ZnSe, позволяющих значительно увеличить чувствительность томографических приборов и снизить дозу облучения пациентов.

Эти материалы используются для производства детекторов в следующих областях: спектроскопия, радиационный контроль, медицинское оборудование, экологический мониторинг, астрофизика и космические исследования, ядерная физика.



Эпитаксиальные структуры КРТ для фотоприемников среднего и дальнего ИК диапазонов спектра



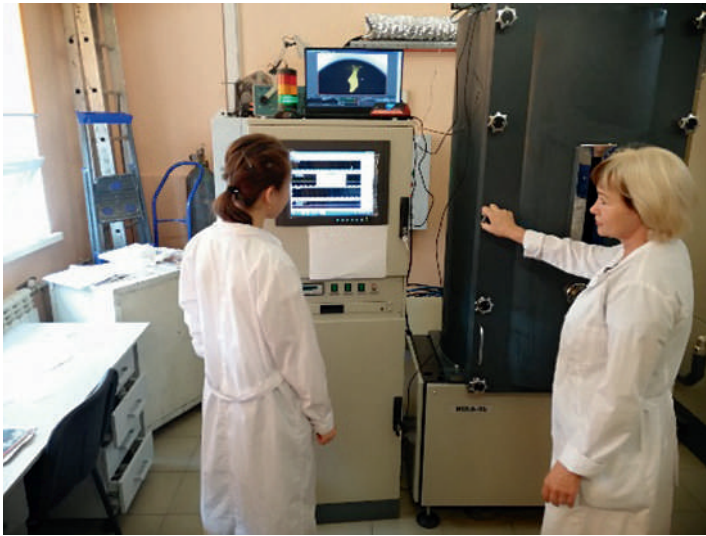
Детекторы ионизирующих излучений CdTe и CdZnTe

## 2. Оптические материалы и материалы для фотоники

- Технологии получения монокристаллических сцинтилляторов на основе неорганических материалов с РЗМ
- Технология синтеза монокристаллов  $Ga_2O_3$
- Технологии изготовления материалов и элементов ИК оптики и фотоники на основе галогенидов серебра и таллия
- Технологии детекторных элементов на основе TlBr
- Технологии ИК градиентных линз

Группа специалистов лаборатории технологий получения веществ особой чистоты (руководитель О.В. Юрасова, к.т.н.) в августе 2021 года вырастила самый крупный в мире монокристалл ортосиликата лютеция, активированного церием ( $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ ) для применения в качестве сцинтилляторов в детекторах гамма-излучения позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ).

Выращивание осуществлялось методом Чохральского, то есть введением заправки в расплав, а затем вытягиванием кристалла вверх. Ввиду высоких требований к данной работе, подготовка к проведению первого синтеза, настройка и подбор рабочих параметров заняли около года. В итоге специалисты получили кристалл с рекордными параметрами: диаметр составляет 75 мм, высота более 15 см, вес 5 кг. Характеристики полученного кристалла соответствуют всем требуемым параметрам качества — высокой плотностью и световыходом, коротким временем затухания и хорошей радиационной стойкостью.



Выращивание монокристаллов ортосиликата лютеция методом Чохрального в лаборатории технологий получения веществ особой чистоты



Самый крупный в мире монокристалл ортосиликата лютеция, активированного церием ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ), полученный в лаборатории технологий получения веществ особой чистоты под руководством к.т.н. О.В. Юрасовой



В институте разработаны методы глубокой очистки и выращивания монокристаллов галогенидов серебра и таллия, используемых для создания разнообразных оптических приборов:

- пирометры для дистанционного измерения и регулирования температуры;
- устройства для обнаружения и пеленгации объекта;
- наземные и космические приборы для прогнозирования погоды;
- инфракрасные спектрометры для исследования состава веществ;
- оптические элементы мощных газовых СО и СО<sub>2</sub>-лазеров (окна, полупрозрачные зеркала, линзы);
- акустооптические ячейки для управления лазерным пучком;
- радиаторы счетчиков излучения для регистрации частиц высоких энергий;
- неохлаждаемые детекторы х- и γ-излучений, работающие при комнатной температуре;
- волоконно-оптические приборы лазерной хирургии (волокна из галогенидов серебра) и передачи высокоэнергетического излучения в труднодоступные места.



Монокристалл КРС-11  
и КРС-13 (AgCl-AgBr) для  
волоконной оптики



Монокристаллы КРС-5  
(твердый раствор  
TlBr-TlI)

### 3. Особо чистые соединения редких и редкоземельных металлов

- Технологии порошков РЗМ и их соединений высокой чистоты
- Технологии сложных химических соединений для ВТСП (высокотемпературной сверхпроводимости)
- Технологии получения нанокристаллических оксидов РЗМ
- Технологии дистилляции и ректификации Li
- Разделение и аффинирование драгоценных металлов из их концентратов

Основное направление исследований связано с разработкой технологий синтеза и очистки неорганических соединений, получением веществ особой чистоты.

Разработана технология получения более 170 галогенидов 48 элементов периодической таблицы для:

- металлургии;
- микроэлектроники, волоконной оптики и оптоэлектроники;
- ядерной энергетики;

- катализаторов в основном органическом синтезе, синтезе элементоорганических соединений и т. д.

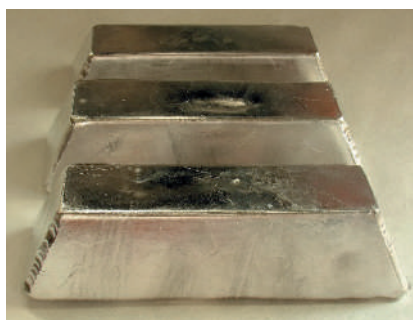
Технологические схемы включают различные физико- химические методы очистки: дистилляция, ректификация, зонная плавка, направленная кристаллизация.



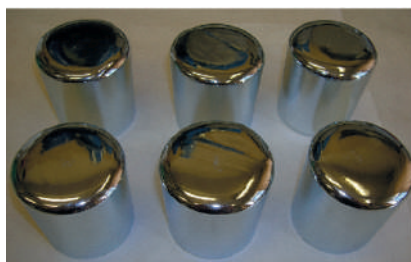
Образцы получаемых материалов

В лаборатории разрабатываются способы получения различных соединений редких металлов высокой степени чистоты от 99,9 % до 99,999999 % (3N-8N) содержания основного вещества — оксидов, нитратов, галогенидов, гранатов, легкоплавких сплавов и диффузных припоев.

Одна из важнейших задач — переработка вторичного сырья рассеянных элементов: полупроводниковых приборов АЗВ<sup>5</sup> (арсенида галлия и индия, фосфида галлия и индия); промышленных катализаторов и специальных сплавов (рений); вторичного сырья галогенидов (галлий).



Индий марки Ин-00 из отходов сплавов



Галлий марки 7N, полученный из отходов полупроводникового производства с последующей дозированной разливкой с точностью до 0,1 г

#### 4. Технологии получения редких и редкоземельных металлов, сплавов и порошков на их основе

- Технологии сферических порошков тугоплавких металлов
- Технологии порошков на основе РМ и РЗМ
- Технологии сплавов и лигатур на основе РМ и РЗМ
- Технологии металлов высокой чистоты

Разработанные в институте тончайшие приемы разделения и очистки, положенные в основу промышленного производства редких металлов, позволяют получать продукты чистотой 6-8N:

- редкоземельные металлы и скандий для металлургии, атомной промышленности, медицины, оптики, сельского хозяйства, для производства постоянных магнитов, люминофоров, сверхпроводников и конструкционной керамики, магнито-оптических запоминающих устройств, лазеров;
- тугоплавкие металлы Ti, Ta, Nb, V, Zr, Hf, их соединения и сплавы для легирования чугуна и стали, производства жаропрочных и коррозионностойких материалов, атомной и авиационной техники, производства конденсаторов и медицинской промышленности, судостроения и электротехники;
- рений для производства суперсплавов для авиации, получения высокооктанового бензина и для приборостроения;
- Ga, In, Tl для электроники, солнечной энергетики, для получения светодиодов, оптических и лазерных материалов.



Износостойкие материалы на основе карбида кремния



Износостойкие покрытия на основе нитрида титана

На фотографиях приведено оборудование лаборатории тугоплавких металлов для получения лигатур при температурах свыше 3000 °С.



Работа сотрудника лаборатории Д.В. Коротаева на классификаторе для сфероидизации порошков металла (Ta, Ti, Nb, Mo и т.д.)



Дуговая печь для плавки лигатуры (NiSc, Sc, Ta и др.)



Индукционная печь для плавки тугоплавких металлов РЗМ

## 5. Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья, металлов и материалов

- Анализ элементного и изотопного состава
- Фазовый (структурный) анализ
- Анализ химического состава ОСЧ веществ
- Анализ гранулометрического состава дисперсных материалов
- Минералого-петрографический анализ минерального сырья
- Разработка и аттестация методики измерения и стандартных образцов химического состава
- Химические технологии переработки минерального сырья

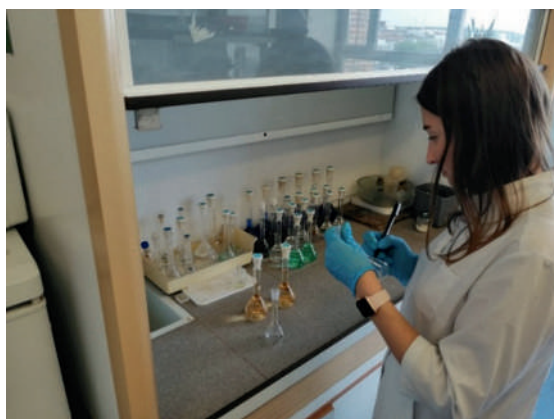
Испытательный аналитико-сертификационный центр «Гиредмет» (ЦКП ИАСЦ ГИРЕДМЕТА) располагает уникальным комплексом современного аналитического оборудования, предназначенного для диагностики (исследования) состава материалов (в т.ч. наноматериалов) на основе редких, цветных, благородных металлов, высокочистых веществ и полупроводниковых материалов.-

#### **Направление деятельности ИАСЦ**

- выполнение поисковых, технологических и инновационных проектов;
- расширение возможностей имеющегося уникального и дорогостоящего аналитического оборудования;
- расширение услуг для предприятий металлургического комплекса России;
- оказание методической и консультационной помощи аналитическим лабораториям;
- развитие ЦКП в качестве международного аналитико-сертификационного центра;
- расширение обучающих функций ЦКП.



Проведение анализа образцов на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) начальником ИАСЦ Е.С. Кошель



Процесс химической подготовки проб для атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой анализа (ISP-OES). Работу проводит ведущий инженер-технолог Л.Ю. Межевая



Проведение анализа газообразующих примесей методом инфракрасной спектроскопии ведущим научным сотрудником А.В. Бабкиным



Начальник ИАСЦ Е.С. Кошель проводит обучение инженера-технолога 2-й категории Н.А. Коротковой Подготовка проб для ISP-OES, ISP-MS, AAS

## **6. Подготовка специалистов**

Институт активно проводит работы по интеграции научного и образовательного потенциала научных организаций и высших учебных заведений, созданию исследовательской и учебной базы, учебных специализированных программ, созданию условий для подготовки и переподготовки высококвалифицированных научных и научно-педагогических кадров, активизации участия в исследованиях молодых ученых, аспирантов и студентов, совместному осуществлению инновационной деятельности в научной и образовательной сферах.

Одним из приоритетных направлений работ института является объединение процесса обучения с решением научно-исследовательских и производственных задач, возможность расширения спектра квалификационных знаний молодых специалистов, получение практических навыков профессиональной деятельности. Эти задачи решаются в активном взаимодействии с профильными кафедрами Московского института стали и сплавов, Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Таким образом институт «Гиредмет» является ведущей и координирующей научно-исследовательской и проектной организацией материаловедческого и химико-технологического профиля, специализирующейся на разработке новых материалов на основе редких и драгоценных металлов, их соединений и сплавов, высокочистых веществ, полупроводниковых и оптических материалов, наноматериалов.

Разработанные институтом технологии успешно внедрены на десятках предприятий России и зарубежья, работающих в сфере микроэлектроники, атомной энергетики, приборостроения, авиа- и ракетостроения, СВЧ техники, ИК оптики, сверхпроводниковой техники и прочих, а также в области добычи и переработки минерального сырья, содержащего РМ, РЗМ и драгоценные металлы. Всё это определило формирование особого характера и бренда нашего института, с которыми он достойно пережил непростые периоды кризисных явлений в экономике страны, и сегодня активно и прагматично встраивается в новые условия.

Сегодня в АО «Гиредмет» органично сочетаются фундаментальная и прикладная науки, традиции десятилетиями формировавшихся научных школ и проектные офисы вновь рождающихся технологий и разработок, что создаёт широкие возможности для доведения перспективных научных разработок до практической реализации и проектно-конструкторских решений с последующим внедрением на промышленных предприятиях.

## СОДЕРЖАНИЕ

Поздравления руководства с юбилеем АО «Гиредмет» .....	3
Воспомяная о Н.П. Сажине. По материалам газеты «Менделеевец» от 14 марта 1967 года №8 (980) .....	5
Научных труды академика Н.П. Сажина. ....	7
Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. Историко-технический очерк под общей редакцией И.А. Стригина, 1967 г. ....	7
Доклады, представленные СССР на международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, 1955. .	138
Получение металлического висмута особой чистоты. Н.П. Сажин, Р.А. Дулькина, 1955 г. ....	138
Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония. Н.П. Сажин, Е.А. Пепеляева. ....	147
Рукописи научных работ Н.П. Сажина, 1956-1960 гг. ....	153
Фотографии из личного архива Н.П. Сажина, 1937-1970 гг. ....	197
Гиредмету 90 лет .....	199
Руководители .....	203
Гиредмет сегодня. А.И. Голиней. ....	209
Ключевые направления научно-технологического развития АО «Гиредмет» .....	210
Полупроводниковые материалы .....	210
Оптические материалы и материалы для фотоники. ....	215
Особо чистые соединения редких и редкоземельных металлов. ....	217
Технологии получения редких и редкоземельных металлов, сплавов и порошков на их основе .....	219
Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья, металлов и материалов .....	220
Подготовка специалистов. ....	222