

УДК 546.8

## УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2024 г. О. П. Лазукина \*, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов

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

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

Поступила в редакцию 16.10.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

В статье рассмотрен уровень чистоты и примесный состав образцов ванадия, ниобия и тантала, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрен примесный состав массива элементов 5-й группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 5-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

**Ключевые слова:** Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые тугоплавкие металлы, ванадий, ниобий, тантал

**DOI:** 10.31857/S0002337X24020117, **EDN:** LHQKCP

### ВВЕДЕНИЕ

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

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов ванадия, ниобия и тантала Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным

анализа применен метод, использованный в [1–4] с аналогичным разбиением примесей на классы [7]:

- газообразующие и легкие р-элементы (класс «ГО и легкие»): H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;
- 13 р-элементов 13–16-й групп ПС (класс р-элементы) – Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;
- переходные металлы (класс ПМ) – 26 элементов 4–12-й групп ПС;
- щелочные и щелочноземельные металлы (класс ЩМ и ЩЗМ): 10 элементов 1- и 2-й групп ПС;
- редкоземельные металлы (класс РЗМ): 16 элементов 3-й группы ПС.

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

Примесь	Содержание ат. %	Примесь	Содержание ат. %
C	$1.5 \times 10^{-3}$	Cs	$<1 \times 10^{-5}$
Nb	$3 \times 10^{-4}$	I	$<1 \times 10^{-5}$
Mo	$4 \times 10^{-5}$	In	$<1 \times 10^{-5}$
Mg	$6 \times 10^{-6}$	Rb	$<1 \times 10^{-5}$
Cl	$5.5 \times 10^{-6}$	Rh	$<1 \times 10^{-5}$
Fe	$5 \times 10^{-6}$	Sr	$<1 \times 10^{-5}$
Ca	$4 \times 10^{-6}$	Tc	$<1 \times 10^{-5}$
H	$<2 \times 10^{-1}$	Y	$<9 \times 10^{-6}$
O	$<1 \times 10^{-2}$	Ti	$<8 \times 10^{-6}$
N	$<1 \times 10^{-3}$	P	$<6 \times 10^{-6}$
F	$<1 \times 10^{-4}$	Sc	$<6 \times 10^{-6}$
Se	$<6 \times 10^{-5}$	Si	$<6 \times 10^{-6}$
W	$<6 \times 10^{-5}$	Al	$<5 \times 10^{-6}$
Hg	$<4 \times 10^{-5}$	K	$<5 \times 10^{-6}$
Pd	$<4 \times 10^{-5}$	B	$<4 \times 10^{-6}$
Pt	$<4 \times 10^{-5}$	Na	$<4 \times 10^{-6}$
Os	$<3 \times 10^{-5}$	Co	$<3 \times 10^{-6}$
Ru	$<3 \times 10^{-5}$	Cr	$<3 \times 10^{-6}$
Sn	$<3 \times 10^{-5}$	Cu	$<3 \times 10^{-6}$
Te	$<3 \times 10^{-5}$	Hf	$<3 \times 10^{-6}$
Ag	$<2 \times 10^{-5}$	Mn	$<3 \times 10^{-6}$
Br	$<2 \times 10^{-5}$	Ni	$<3 \times 10^{-6}$
Ir	$<2 \times 10^{-5}$	Zn	$<3 \times 10^{-6}$
Re	$<2 \times 10^{-5}$	As	$<2 \times 10^{-6}$
Sb	$<2 \times 10^{-5}$	Th	$<2 \times 10^{-6}$
Tl	$<2 \times 10^{-5}$	U	$<2 \times 10^{-6}$
Ba	$<1 \times 10^{-5}$	Zr	$<2 \times 10^{-6}$
Bi	$<1 \times 10^{-5}$	Pb	$<9 \times 10^{-7}$

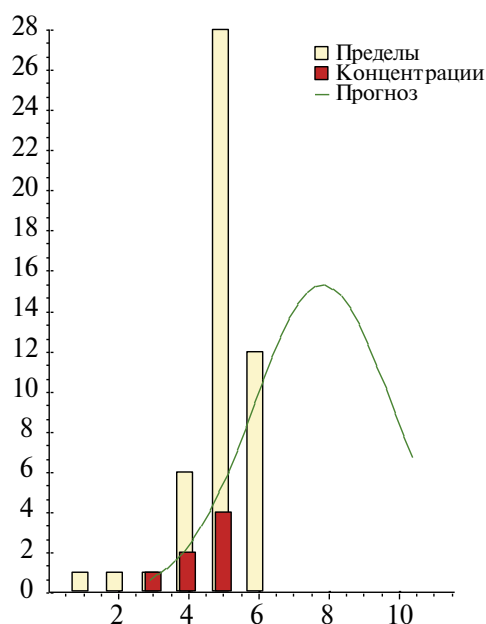


Рис. 1. Примесный состав образца тантала (а) и распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение  $-\lg x$  ( $x$ -концентрация примеси, ат. %), по оси ординат – число примесей, попавших в данный интервал (б).

## ВАНАДИЙ, НИОБИЙ И ТАНТАЛ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время 16 образцов элементов 5-й группы. 12 образцов поступили в 1974–1994 годах из АО «Гиредмет» (Москва), ОХМЗ «Гиредмета» (Подольск, Московская обл.), Верхне-Пышменского химико-металлургического завода (В-ПХМЗ, Свердловская обл.), ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), ИМЕТ РАН. 4 образ-

ца в 2009–2022 годах поступили из АО «Гиредмет», ФБГУ (Москва), АО «НИИ НПО «Луч» (Подольск, Московская обл.).

Большинство образцов прошли глубокую очистку методами электронно-лучевой бестигельной зонной плавки, электронно-лучевой плавки, индукционной зонной плавки и электропереноса. Для анализа образцов применялись методы искровой и лазерной масс-спектропии, кулонометрический,

**Таблица 1.** Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов элементов 5-й группы, ат.%

Образец	Организация, год	$N_x$	$N_y$	$-\lg Sum_x$	$-\lg Sum_p$	$\pm \Delta \lg Sum_p$	Основные классы примесей	$\lg Sum_K \pm \Delta \lg Sum_K$
V(1)	АО «Гиредмет» 2009	14	55	2.00	1.99	0.06	«ГО и легкие»	2.05*
Nb(1)	В-ПХМЗ 1987	14	52	1.75	1.43	0.84	«ГО и легкие»	1.43±0.85
V(2)	ННЦ ХФТИ 1980	18	54	2.83	2.61	0.37	«ГО и легкие» ПМ	2.82±0.42 3.01±0.70
Nb(2)	В-ПХМЗ 1987	20	49	2.01	2.01	0.01	«ГО и легкие»	2.02*
Ta(1)	АО «Гиредмет» 1982	8	11	2.09	2.28	1.37	ПМ	2.30±1.42
Ta(2)	АО «Гиредмет» 1991	7	46	2.74	2.75	0.11	«ГО и легкие»	2.82*
Nb(3)**	ННЦ ХФТИ 1974	4	25	4.31	3.90	1.13	ПМ	3.90±1.15

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

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

$-\lg Sum_x$  – ( $-\lg$ ) суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_p, \pm \Delta \lg Sum_p$  – оценка ( $-\lg$ ) суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность;

$-\lg Sum_K \pm \Delta \lg Sum_K$  – оценка ( $-\lg$ ) суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность.

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

\*\* В образце не определялись примеси класса «ГО и легкие».

реакционной газовой хроматографии, нейтронно-активационный и др.

**Ванадий.** На Выставке-коллекции 5 образцов ванадия. Наиболее чистыми являются образцы, поступившие из ННЦ ХФТИ (1980 г.) [5] и АО «Гиредмет» (2009 г.). Оценка суммарного содержания примесей, найденная в образцах как сумма классов примесей, составляет  $2.5 \times 10^{-3}$  ат. % ( $2.3 \times 10^{-3}$  мас. %) и  $1 \times 10^{-2}$  ат. % ( $7 \times 10^{-3}$  мас. %) соответственно. Определяющий вклад вносят примеси классов «ГО и легкие» и ПМ, уровень чистоты данных образцов по примесям металлов составляет 5N. Остальные образцы ванадия соответствуют уровню чистоты не выше 3N.

**Ниобий.** На Выставке-коллекции 6 образцов ниобия. Образец ННЦ ХФТИ (1974 г.) [5] характеризуется низким содержанием примеси Та –  $4 \times 10^{-5}$  ат. % ( $8 \times 10^{-5}$  мас. %). В образце не определялись примеси классов «ГО и легкие» и РЗМ. Оценка суммарного содержания примесей металлов из остальных классов составляет  $1.3 \times 10^{-4}$  ат. % ( $2.2 \times 10^{-4}$  мас. %). Определяющий вклад в

эту величину вносят примеси класса ПМ; уровень чистоты данного образца составляет 5N8. В двух образцах В-ПХМЗ (1987 г.) основной вклад вносят примеси кислорода и углерода –  $(5-9) \times 10^{-3}$  ат. % ( $(7-10) \times 10^{-4}$  мас. %)), содержание примеси Та в образцах –  $2 \times 10^{-5}$  и  $< 10^{-5}$  ат. % ( $4 \times 10^{-5}$  и  $< 2 \times 10^{-5}$  мас. %) соответственно. Уровень чистоты данных образцов по примесям металлов также 5N8. Остальные образцы ниобия соответствуют уровню чистоты 4N3–4N8.

**Тантал.** На Выставке-коллекции 5 образцов тантала. Наиболее чистым является образец, поступивший из АО «Гиредмет» в 1991 г. Образец характеризуется низким содержанием примеси Nb –  $2.8 \times 10^{-4}$  ат. % ( $1.4 \times 10^{-4}$  мас. %) [5]. Оценка суммарного содержания примесей, найденная в данном образце как сумма классов примесей, составляет  $1.8 \times 10^{-3}$  ат. % ( $2.5 \times 10^{-4}$  мас. %). Определяющий вклад в эту величину вносят примеси класса «ГО и легкие» –  $1.5 \times 10^{-3}$  ат. % ( $1 \times 10^{-4}$  мас. %) и ПМ –  $3 \times 10^{-4}$  ат. % ( $1.5 \times 10^{-4}$  мас. %); уровень чистоты данного

**Таблица 2.** Интегральные характеристики примесного состава массива 6 наиболее чистых образцов элементов 5-й группы. Разложение на классы примесей, ( $-\lg$ ) концентрации, ат. %

Примеси	$\bar{X}$	$S_X$	$\bar{Y}$	$S_Y$	$N_X$	$N_Y$	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_Y$	$-\lg Sum$	$\pm \Delta \lg Sum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.52	1.06	5.16	0.92	85	292	2.53	2.41	2.20	0.27
:										
«ГО и легкие»	4.11	1.23	3.55	1.61	33	16	2.59	1.89	2.45	0.29
ПМ	4.74	0.95	5.20	0.84	36	106	3.54	3.60	3.33	0.28
ЩМ и ЩЗМ	4.87	0.55	5.29	0.55	16	35	4.62	4.39	4.31	0.23
<i>p</i> -элементы			5.33	0.75		69		4.12	>4.12	
РЗМ			5.26	0.80		66		4.17	>4.17	
Сумма классов примесей									2.39	0.25

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

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

$N_X$  – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

$N_Y$  – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg Sum_X$  – значение ( $-\lg$ ) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_Y$  – значение ( $-\lg$ ) средней суммы пределов обнаружения примесей;

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

образца по всем примесям металлов составляет 5N8. На рис. 1 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в данном образце. Образец АО «Гиредмет», поступивший в 1982 г., также характеризуется низким содержанием примеси Nb –  $7 \times 10^{-3}$  ат. % ( $3.5 \times 10^{-3}$  мас. %); уровень чистоты образца составляет 4N6. В остальных трех образцах содержание примеси Nb 0.03–0.1 ат. % (0.015–0.05 мас. %) и на порядки превышает содержание остальных примесей металлов; без учета примеси Nb уровень чистоты данных образцов тантала 4N4–5N8.

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений элементов 5-й группы: оксиды и хлориды ниобия и тантала, бромид тантала, оксихлорид ванадия, два элементоорганических соединения ванадия – трисизоропоксиванадат и этилбензолдиэтилбензолванадий. Образцы поступили в 1975–2007 гг. из АО «Гиредмет», Соликамского магниевого завода, ООО «ПРОМХИМПЕРМЬ», Верхне-Пышменского химико-металлургического завода, ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), НИИ Химии ННГУ.

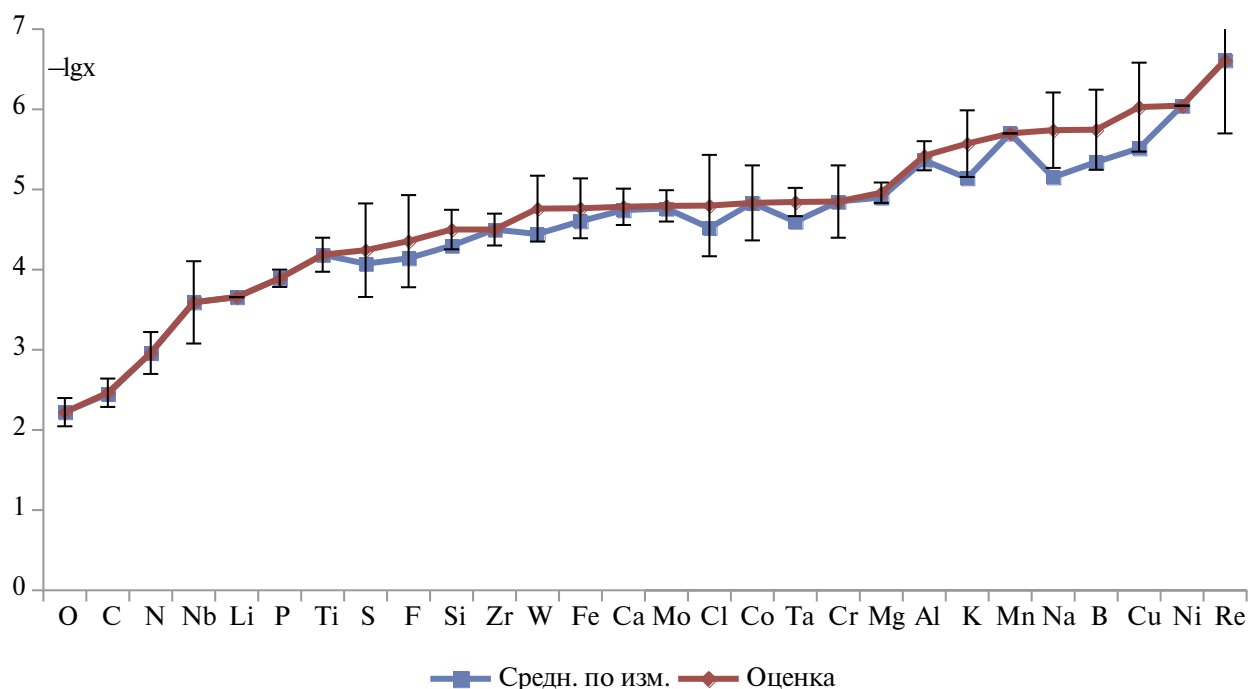
Особенности их примесного состава детально описаны в [5,8,9]. Уровень чистоты выставочных образцов данных соединений по металлам составляет 3N8–5N8.

Характеристики примесного состава массива образцов элементов 5-й группы. В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов ванадия, ниобия и тантала Выставки-коллекции.

Обследованность данного массива образцов на примеси составляет 66.5% (общая) и 15% для примесей с измеренной концентрацией. В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов.

На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 28 примесей с измеренной концентрацией для данного массива образцов. Средняя концентрация отдельных примесей находится в интервале  $2.5 \times 10^{-7}$ – $6 \times 10^{-3}$  ат. %; наиболее высокие ее значения  $(6-10) \times 10^{-3}$  ат. % установлены для примесей кислорода, углерода и азота. Для 48 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале  $4 \times 10^{-7}$ – $4 \times 10^{-2}$  ат.

В табл. 2 приведены оценки ( $-\lg$ ) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наибо-



**Рис. 2.** Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 5-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации (оценки приведены с доверительными интервалами;  $X$  - средняя концентрация примеси, ат. %).

лее чистых образцов элементов 5-й группы. Уточненная оценка ( $-\lg$ ) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет  $2.39 \pm 0.25$ , что ниже, чем оценка, полученная без разбивки примесей на классы –  $2.20 \pm 0.27$ .

Примеси класса «ГО и легкие» вносят основной вклад в суммарное содержание примесей, равный  $3,5 \times 10^{-3}$  ат.%. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса ПМ составляет  $5 \times 10^{-4}$  ат.%, примесей класса ЩМ и ЩЗМ –  $5 \times 10^{-5}$  ат.%. Классы примесей р-элементов и РЗЭ представлены пределами обнаружения; верхняя граница содержания примесей для обоих классов составляет  $7 \times 10^{-5}$  ат.%. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в «типичном» образце 5-й группы равна  $4 \times 10^{-3}$  ат.% ( $1,5 \times 10^{-3}$  мас.%). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве 7 наиболее чистых образцов V, Nb и Ta составляет  $5,7 \times 10^{-4}$  мас.% (38% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты 5N4.

## СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 5-Й ГРУППЫ В РОССИИ И МИРЕ

**Разработка методов получения и глубокой очистки ванадия, ниобия и тантала.** Массив образцов ванадия, ниобия и тантала на Выставке-коллекции, поступивших в XX веке, представительно отражает достигнутый в СССР уровень разработок.

Были созданы технологии переработки концентратов, методы получения V, Nb, Ta и соединений, развиты методы их глубокой очистки (ректификация галогенидов, электролитическое рафинирование, электронно-лучевая вакуумная плавка, электронно-лучевая бестигельная зонная плавка, индукционная зонная плавка и электроперенос, высокотемпературный отжиг в вакууме и др.), позволявшие получать комплексным применением нескольких методов продукты чистотой до 5N-5N8 по примесям металлов [5,10–25].

Глубокая очистка пентахлоридов ниобия и тантала ректификацией позволила снизить содержание примесей до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мас.% [14]. Уровень чистоты образцов  $NbCl_5$

**Таблица 3.** Некоторые производители продукции из ванадия, ниобия и тантала в России (указаны отдельные виды продукции – наиболее чистые марки)

АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» <a href="https://заводы.рф/factory/evraz-vanadiy-tula">https://заводы.рф/factory/evraz-vanadiy-tula</a>	$V_2O_5 - 3N8$
АО «Уралредмет», Верхняя Пышма (Свердловская обл.) <a href="http://www.uralredmet.ru/plavka.html">http://www.uralredmet.ru/plavka.html</a>	$V - 2N5-3N$
ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО СМЗ), Соликамск, Пермский край <a href="https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/">https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/</a>	$NbCl_5, TaCl_5 - 3N-3N5$ $Nb_2O_5$ для оптики и электроники – $3N5$ $Ta_2O_5$ для оптики и электроники – $4N$
АО «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ), Глазов, Удмуртия <a href="http://www.chmz.net/product/">http://www.chmz.net/product/</a>	$Nb$ слиток – $3N$ $Ta$ слиток электронно-лучевой плавки – $3N2$
ООО «Лаб-3», Москва, Зеленоград <a href="http://www.lab-3.ru/">http://www.lab-3.ru/</a>	$V, Nb, Ta - \text{до } 4N$
ООО «Ланхит», Москва <a href="http://lanhit.ru/">http://lanhit.ru/</a>	$V_2O_5 - 4N5$ (мет. прим.) Галогениды и другие соединения $Nb$ и $Ta$ чистотой до $4N-5N$ (мет. прим.): $NbCl_5, NbBr_5 - 3N-5N, Nb_2O_5 - 4N-4N8$ $TaCl_5 - 4N-4N5, Ta_2O_5, TaBr_5 - 3N-4N, TaI_5 - 4N$
ООО ГК «СпецМеталлМастер», Москва <a href="https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/">https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/</a>	$V$ электролитический - $\sim 3N-3N5$ $Nb$ слиток электронно-лучевой плавки – $4N$ $Nb$ порошок – $3N$ $Ta$ слиток – $3N6$
ООО «ДалХМ» Нижний Новгород <a href="https://dalchem.com/ru/prodlist/element">https://dalchem.com/ru/prodlist/element</a>	Металлорганические соединения $V$ и $Nb$ 98% Хлориды $V$ и $Nb$ чистотой до $2N$
ООО «Компонент-реактив», Москва, <a href="http://www.component-reaktiv.ru/">http://www.component-reaktiv.ru/</a>	$Ta$ ХЧ – $3N$
АО «Химико-металлургическая компания» (АО «ХМК»), Подольск (Московская обл.) <a href="https://hmkmet.ru/">https://hmkmet.ru/</a>	$V - 2N6$ $Nb - 2N8$ $Ta - 2N6$
АО «НИИ НПО «Луч», Подольск, Московская обл., <a href="http://sialuch.com/product-detail/tppt/">http://sialuch.com/product-detail/tppt/</a>	$Nb - 4N5$ (образец Выставки-коллекции, поступил в 2022 г.)
АО «Гиредмет», Москва <a href="https://giredmet.ru/ru/production_cat/production-technologies/">https://giredmet.ru/ru/production_cat/production-technologies/</a>	$Nb - 3N$ Высокочистые галогениды $Ta$
АО «ВНИИХТ», Москва <a href="https://vniiht.ru/production/ligatory-tugoplavkih-metallov/">https://vniiht.ru/production/ligatory-tugoplavkih-metallov/</a>	$Nb$ (технич.) $Ta$ (технич.)

и  $TaCl_5$ , прошедших очистку данным методом и представленных на Выставке-коллекции, по примесям металлов составляет  $5N6$  и  $4N8$  соответственно.

Разработан метод получения особо чистых металлических тантала и ниобия восстановлением водородом из пентахлоридов, прошедших очистку ректификацией. Уровень чистоты ниобия, полученного водородным восстановлением из пентахлорида, составил  $5N8$  по примесям металлов [15].

Электролитическим рафинированием фтортанталата калия в расплаве галогенидов щелочных металлов получены порошки тантала с содержанием металлических примесей  $10^{-5}$ – $10^{-7}\%$ , а примесей внедрения –  $10^{-4}$ – $10^{-5}\%$  [16].

С использованием особо чистых реагентов разработаны методы получения порошков гидридов ниобия и тантала. Уровень чистоты гидридных порошков ниобия не менее  $4N4$  [17].

**Таблица 4.** Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 5-й группы и их соединений, производимых в настоящее время в России и мире, в сравнении с образцами Выставки-коллекции

Элемент	V	Nb	Ta
Зарубежные фирмы	5N 6N*	5N 6N	5N 6N
Россия	4N 4N5	4N5 5N	4N 4N5
Выставка-коллекция	5N 5N8	5N8 5N6	5N8 4N8

\*Соединения.

Вакуумтермическим рафинированием электролитических порошков ниобия и тантала получены образцы с содержанием отдельных примесей металлов не выше  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мас.%, примесей внедрения не выше  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мас.% [18].

Методами электронно-лучевой плавки и зонной плавки получены монокристаллы ниобия и тантала чистотой  $\geq 5N$  [19]. Образец тантала чистотой 5N8 представлен на Выставке-коллекции и описан выше.

Применением зонной плавки при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па и метода электропереноса получен ванадий чистотой 5N по примесям металлов; содержание примесей С, О, N  $< 10^{-3}\%$  [20]. Уровень чистоты ниобия, полученного водородным восстановлением хлорида ниобия и затем подвергнутого зонному рафинированию в вакууме  $\sim 10^{-6}$  Па, составил 5N8; содержание примесей С, О, N и Н по оценочным данным  $\sim 2 \cdot 10^{-4}\%$  [22]. Данные образцы ванадия и ниобия представлены на Выставке-коллекции и описаны выше.

Применение зонной плавки при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па с последующей высокотемпературной обработкой в среде кислорода при  $\sim 10^{-2}$  Па и в сверхвысоком вакууме  $\sim 10^{-8}$  Па позволило получить монокристаллы тантала с суммарным содержанием примесей  $< 10^{-4}$  ат.% [23].

Зонной перекристаллизацией тантала в высоком вакууме, в разреженной среде кислорода и в сочетании с электропереносом были получены совершенные монокристаллы тантала чистотой 5N [24].

Восстановлением фтортанталата калия металлическим натрием с дальнейшим элект-

ронно-лучевым переплавом получены образцы тантала чистотой до 5N5 [25].

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения особо чистых V, Nb, Ta и их соединений; при этом уровень их чистоты, достигнутый в XX веке, не превзойден [26–42].

Развиваются технологии извлечения редких металлов из различных видов вторичного сырья: шлаков, металлических отходов, лома твердых сплавов и др. [26–29]. Показаны возможности повышения чистоты извлеченных металлов методами электролитического рафинирования и электронно-лучевой плавки.

Разработана технология производства оксидов ванадия, вольфрама и молибдена высокой чистоты из техногенного сырья. Применение сорбционного разделения на ионообменных смолах соединений ванадия, молибдена и вольфрама позволит получать товарные продукты высокого качества [30].

Развиваются методы получения конденсаторных порошков ниобия и тантала. Тенденция развития технологии производства конденсаторов требует получения нанопорошков чистотой до 4N7 [31]. Из отходов производства высокочистых монокристаллов танталата лития восстановлением парами магния получены танталовые порошки чистотой  $\sim 4N$  [29]. Магнийтермическим восстановлением пентаоксида тантала после его экстракционной очистки получен танталовый порошок чистотой  $> 4N$  [32,33]. Тантал, полученный цинкотермическим восстановлением его пентахлорида, содержит металлические примеси по  $\leq 10^{-3}\%$  каждой, Nb –  $(1-2) \times 10^{-3}$ , O<sub>2</sub> – 0.2 мас.% [34]. Восста-

новлением фтортанталата калия металлическим натрием получены порошки тантала с суммарным содержанием примесей Fe, Ni, Cr, Zr, Ca, Si, Mg, Nb <0.013 мас.% и кислорода 0.15–0.5 мас.% [35].

Многokратным электронно-лучевым переплавом получены слитки ниобия с заданным интервалом соотношения удельных электросопротивлений 350–750 ед. при температурах 300 и 4.2К, суммарным содержанием ГО-примесей ( $\Sigma$  С, N, O, H) <0.005 мас.% и примесей ПМ <0.04 мас.% [40].

Разработана технология высокочистых соединений ниобия и тантала, включающая экстракционное разделение и их глубокую очистку, синтез ниобата и танталата лития, выращивание монокристаллов, а также переработку отходов ниобата и танталата лития, образующихся в процессах резки монокристаллов на пьезопластины и механической обработки [41]. Для получения монокристаллов оптического качества суммарное содержание регламентируемых примесей, главным образом в исходном пентаоксиде ниобия, не должно превышать  $3 \times 10^{-3}$  мас.% [42].

Максимальный уровень чистоты по металлам – 6N – достигнут в настоящее время за рубежом для соединений элементов 5-й группы, относящихся к двумерным (2D) материалам (кристаллы  $V_2NiSe_4$ ,  $NbReS_4$ ,  $NbTe_4$ ,  $WTaSe_4$ ,  $TaS_3$  и др.) [43].

**Производство ванадия, ниобия и тантала в России и за рубежом.** Максимальный уровень чистоты V, Nb и Ta, выпускаемых зарубежными фирмами, в настоящее время составляет 5N; для соединений – 5N–6N; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 3N–4N [43–48].

В конце прошлого века в СССР на ряде предприятий выпускались металлы 5-й группы и их соединения чистотой до 5N [49]. В настоящее время уровень чистоты 4N–5N достигнут для выпускаемых соединений V, Nb и Ta. Металлы производят чистотой до 3N–4N.

АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» является в России основным предприятием по выпуску пентаоксида ванадия и феррованадия раз-

личных марок. В настоящее время доля производства ванадийсодержащих материалов АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» на Российском рынке составляет 70%. Разработана технология производства высокочистого оксида ванадия чистотой 3N8 [50,51].

АО «Уралредмет» (Верхняя Пышма, Свердловская обл.) выпускает ванадий чистотой 2N5–3N, полученный методом электронно-лучевой плавки, и лигатуры на основе ванадия и ниобия [52].

Тантал и ниобий в России производят в основном из лопаритовых руд Лавозерского месторождения. Рядом предприятий – ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО СМЗ), АО «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ; Глазов, Удмуртия), НПК «Российские редкие металлы» (Санкт-Петербург) – освоены технологии переработки лопаритового концентрата.

На ОАО СМЗ из лопаритового концентрата получают оксиды, хлориды ниобия и тантала чистотой 3N–4N [50,53]. Пентаоксиды ниобия и тантала частично направляются на Ульбинский металлургический завод (Усть-Каменогорск, Казахстан), где производят широкий спектр ниобиевой и танталовой продукции, в том числе слитки ниобия и тантала чистотой до 3N и 4N5 соответственно [54].

АО ЧМЗ производит слитки ниобия и тантала чистотой 3N–3N2 и другую продукцию из данных металлов [50,55]. Для производства ЧМЗ закупает исходное сырье в виде пентаоксидов ниобия и тантала. На предприятии освоена технология азотнокислого вскрытия лопаритового концентрата, создан опытно-промышленный участок по его переработке. ЧМЗ сможет выпускать пентаоксиды ниобия и тантала для собственных нужд и внешних потребителей [56].

Ряд научно-производственных организаций, предприятий и институтов России (ООО «Ланхит», ООО «Лаб-3», ООО ГК «СпецМеталлМастер» и др.) производит V, Nb, Ta и их соединения чистотой 2N6–5N [57–65] (табл. 3).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, а затем в России были разработаны методы получения элементов 5-й группы и их соединений чистотой до 5N–5N8, выпускалась продукция чистотой до 5N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N–4N5 [4,5].

В настоящее время в России выпускаются соединения элементов 5-й группы чистотой до 4N–5N. Чистота металлических ванадия, ниобия и тантала не выше 4N5 (табл. 3 и 4).

Чистота образцов элементов 5-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, для наиболее чистых образцов превышает достигнутый тогда уровень зарубежных фирм. Структура примесного состава образцов свидетельствует о преобладающем вкладе в суммарное содержание примесей класса «ГО и легкие».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080109>
4. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты титана, циркония и гафния (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) / Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 10. С. 1155–1163. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2310007X>
5. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
6. Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92(8). P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
7. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
8. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
9. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
10. Федоров В.Д. Разработка технологий получения чистых соединений редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 284–295. [http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let\\_2001/go,286/](http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,286/)
11. Паршин А.П., Коцарь М.Л., Верклов М.М. Металлургия урана, редкоземельных элементов и редких металлов // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сб. тр. 2001. С. 264–272. [http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let\\_2001/go,264/](http://elib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,264/)
12. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. М Ниобий и тантал. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
13. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с. <https://reallib.org/reader?file=468129&pg=1>

14. *Нисельсон Л.А., Титов А.А.* Ректификационные методы разделения и очистки редких металлов. // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 59-69.
15. *Нисельсон Л.А., Елютин А.В., Абрамов В.В.* Исследования восстановления тантала и ниобия водородом из пентахлоридов. // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 151-164.
16. *Елютин А.В., Карцев В.Е., Ковалев Ф.В.* Электролитическое рафинирование ниобия и тантала в хлоридно-фторидных расплавах. Часть III // Цв. металлы. 1996. № 7. С. 45-53.
17. *Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С.* Разработка оксидно-полупроводниковых конденсаторов на основе ниобия // ГИРЕД-МЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников. Юбилейный сб. М.: ЦИНАО, 2001. С. 291-306.
18. *Орлов В.М.* Исследование и разработка материалов на основе тантала и ниобия для электронной техники: автореф. дис. докт. техн. наук. Санкт-Петербург. 2000. 38 с.
19. *Елютин А.В., Вайсенберг А.И., Колчин О.П.* Исследования по технологии ниобия, тантала и ванадия // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 127-150.
20. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
21. *Девярых Г.Г., Бурханов Г.С.* Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
22. *Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д.* Получение высокочистого ниобия методом зонной плавки // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика и техника высокого вакуума. Харьков: Изд-во ХФТИ АН УССР, 1974. Вып. 2 (3). С. 18-19.
23. *Shields J.A., Goods S.H., Gibaba R., Mitchell T.E.* Deformation of High Purity Tantalum Single Crystals at 4.2 K // Mater. Sci. Eng. 1975. V. 20. № 11. P. 71-81.
24. *Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Еленский В.А., Пилипенко Н.Н.* Зонная перекристаллизация тантала // XI Всерос. конф. «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Тез. докл. Нижний Новгород. 2000. С. 53-55.
25. *Михалюк К.А., Магвайр Д.Д. мл., Кочак М.Н., Хьюбер Л.Е. мл.* Высокочистый тантал и содержащие его изделия, подобные мишеням для распыления: Патент РФ № 2233899. 1999. (Заявка РСТ: US 99/27832 (24.11.1999). [https://patents.s3.yandex.net/RU2233899C2\\_20040810.pdf](https://patents.s3.yandex.net/RU2233899C2_20040810.pdf)
26. *Гончаров К.В., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Садыхов Г.Б.* Исследование процесса очистки сернокислотных ванадатных растворов от марганца и других примесей // Цв. металлы. 2017. № 2. С. 62-67. <https://doi.org/10.17580/tsm.201702.10>
27. *Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Кашеков Д.Ю., Олюнина Т.В.* Особенности процессов извлечения ванадия из отвального шлама известково-сернокислотной технологии переработки конвертерных шлаков // Металлы. 2020. № 4. С. 3-11. eLIBRARY ID: 46682318
28. *Панов В.С., Ракова Н.Н., Колобов Г.А.* Технологии вторичных тугоплавких редких металлов. Обзор U // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2014. № 1. С. 41-48.
29. *Орлов В.М., Киселев Е.Н., Крыжанов М.В.* Переработка отходов производства монокристаллов танталата лития с получением танталовых конденсаторных порошков // Тр. КНЦ. 2015. Вып. 5(31). С. 178-182.
30. Проект «Создание импортозамещающего производства оксида ванадия высокой чистоты для глубокой переработки углеводородного сырья» <https://pp218.ru/labs/075112021053/>
31. *Трецёв С.Ю., Старостин С.П., Михайлова С.С., Канунникова О.М., Пушкарев Б.Е., Гильмутдинов Ф.З., Собенникова М.В., Ладьянов В.И., Лебедев В.П.* Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 4. С. 609-615.
32. *Нечаев А.В.* Инновационная технология магнийтермического получения высокочистого металлического тантала: автореф. дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург. 2011. 19 с.
33. *Нечаев А.В., Копырин А.А., Сибилев А.С., Смирнов А.В.* Получение танталового по-

- рошка магнийтермическим методом // Тр. КНЦ. 2015. Вып. 5(31). С. 176–178.
34. *Елютин А.В., Медведев И.А., Никитин А.Е.* Получение тантала высокой чистоты цинко-термическим восстановлением его пентахлорида // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 2. С. 27–32.
35. *Колосов В.Н., В. М. Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю.* Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1023–1027.
36. *Небера А.Л.* Физико-химические основы получения нанокристаллических порошков тантала и разработка способа получения из них порошков конденсаторного класса: автореф. дис. канд. техн. наук. Москва. 2016. 22 с.
37. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Докл. Академии наук. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185. <https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
38. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Кальциетермические порошки ниобия // Тр. КНЦ РАН. Сер. Технические науки. 2023. Т. 14. № 2. С. 140–144.
39. *Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М., Котляров В.И., Воробьева Н.С., Мискарьянц Д.В.* Способ получения порошков ниобия: Патент РФ. № 2610652. 2014.
40. *Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Цаплева А.С.* Способ получения слитков ниобия высокой чистоты: Патент РФ. № 2783993. 2022.
41. Технология высокочистых соединений ниобия и тантала // <http://chemi-ksc.ru/m-osnovnoe/gotovye-tehnologii/454-tehnologiya-vysokochistykh-soedinenij-niobiya-i-tantala>
42. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В.* Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с. [https://rio.ksc.ru/data/documents/28\\_palatnikov\\_17.pdf](https://rio.ksc.ru/data/documents/28_palatnikov_17.pdf)
43. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/2d-materials>  
<https://www.americanelements.com/>
44. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
45. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
46. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
47. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
48. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) [http://intl-lab.org/search\\_frame.asp](http://intl-lab.org/search_frame.asp)
49. <https://ochv.ru/>
50. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24–20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
51. <https://заводы.рф/factory/evraz-vanadiy-tula>
52. <http://www.uralredmet.ru/plavka.html>
53. <https://www.smw.ru/product/redkometalnaya/>
54. <http://www.ulba.kz/ru/>
55. <http://www.chmz.net/product/>
56. Чепецкий механический завод освоил технологию переработки лопаритового концентрата для производства тугоплавких металлов. 06.08.2020. <http://www.chmz.net/press/news-chmz/detail.php?ID=10953>
57. <http://www.lab-3.ru/>
58. <http://lanhit.ru/>
59. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/>
60. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
61. <http://www.component-reaktiv.ru/>
62. <https://hmkmet.ru/>
63. <http://sialuch.com/product-detail/tppt/>
64. [https://giredmet.ru/ru/production\\_cat/production-technologies/](https://giredmet.ru/ru/production_cat/production-technologies/)
65. <https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/>