

Oczyszczanie bizmutu metodą topienia strefowego

1. WSTĘP

Bizmut, podobnie jak i większość metali, oczyszczany jest metodami rafinacji chemicznej lub elektrochemicznej, destylacji w wysokiej próżni i topienia strefowego. Materiałem wyjściowym do topienia strefowego jest zazwyczaj metal z zawartością zanieczyszczeń rzędu 10^{-4} % wag. Często jednak do badania efektów oczyszczania w procesie topienia strefowego wykorzystuje się materiał o stężeniu zanieczyszczeń na poziomie 10^{-3} , a nawet 10^{-2} % wag. Stwierdzone w takich przypadkach efekty oczyszczania mogą się znacznie różnić od uzyskiwanych dla bardziej czystych materiałów. Ostateczne ustalenie parametrów topienia strefowego powinno być dokonane na podstawie badań efektów oczyszczania bizmutu o możliwie niskim stężeniu zanieczyszczeń.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

Jedną z pierwszych prac dotyczących topienia strefowego bizmutu była praca Wernicka, Bensona i Dorsiego [1], którzy oczyszczali bizmut o początkowej zawartości zanieczyszczeń ok. 1000 ppm. Wsad umieszczony był w odpompowanej i zatopionej ampule ze szkła pyrex. W procesie stosowano grzanie indukcyjne. Prędkość przesuwania strefy wynosiła 44 mm/godz. Posługując się analizą spektralną stwierdzono oczyszczenie wlewka bizmutu od Ag, Cu, Pb, Sn, Ni, Mg, Ca i Fe.

Podobne efekty oczyszczania dla Ag i Pb stwierdził Żdanowicz [2], który topienie strefowe bizmutu prowadził w próżni, w łożdce kwarcowej;

stosował przy tym grzanie piecykami oporowymi. Długość strefy wynosiła ok. 40 mm, a prędkość przesuwu 20 mm/godz.

W większości prac dotyczących oczyszczania bizmutu stosowano grzanie piecykami oporowymi [6-12], a tylko w wyjątkowych przypadkach stosowano grzanie indukcyjne [5,12]. Zasadniczym celem tych prac było zbadanie zachowania się zanieczyszczeń podczas topienia strefowego oraz obliczenie efektywnych k_{ef} i równowagowych k_o współczynników rozdziału. Współczynniki te są parametrami charakteryzującymi sam materiał oraz efektywność oczyszczania metodami krystalizacyjnymi [18-20].

Efektywne współczynniki rozdziału mają np. według Geila [5] wartości: dla srebra $k_{ef} = 0,25$ i dla indu $k_{ef} = 0,19$. Wartości te zostały określone dla bizmutu o początkowym stężeniu zanieczyszczeń na poziomie 10^{-2} wag. Wartość efektywnego współczynnika rozdziału dla srebra według Sażina i współautorów [6] wynosi $k_{ef} = 0,04$ do $0,32$. Według tych autorów efektywne współczynniki rozdziału dla miedzi i srebra wzrastają, a dla cyny i ołowiu maleją wraz ze zmniejszeniem się ich stężenia w oczyszczanym bizmucie.

W tabelicy 1 przedstawione są obliczone przez Konowałowa i współpracowników [7] efektywne i równowagowe współczynniki rozdziału oraz wartości współczynnika dyfuzji D. Współczynnik dyfuzji D obliczono dla zanieczyszczeń w ciekłym bizmucie, w temperaturze nieco powyżej temperatury topnienia.

Tablica 1

Współczynnik	Wartości współczynnika dla zanieczyszczeń [7]					
	Ag	Pb	Cu	Tl	Ni	Cd
k_{ef} przy f=50 mm/godz.	0,55	0,72	0,57	0,69	-	0,50
k_o	0,008	0,024	0,013	0,025	0,041	0,005
$D \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	3,2	1,8	2,6	2,6	2,4	2,4

f - prędkość przesuwania strefy

Obliczone na tej podstawie przez Konowałowa i Pejzuajewa [8,9] optymalne warunki prowadzenia procesu topienia strefowego bizmutu są następujące: prędkość przesuwania strefy 15 - 130 mm/godz. i dwukrotne przejście strefy. Optymalna prędkość przesuwania strefy wyznaczona w innej pracy [10] wynosi 35 mm/godz. Aleksandrow i Udowikow [11], analizując wyniki prac własnych i danych z literatury stwierdzili, że większość pierwiastków można usunąć w procesie topienia strefowego, trudno jednak

usunąć takie zanieczyszczenia jak As, Se, Mg, Mn, Ir oraz Sb, który przesuwają się w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu strefy.

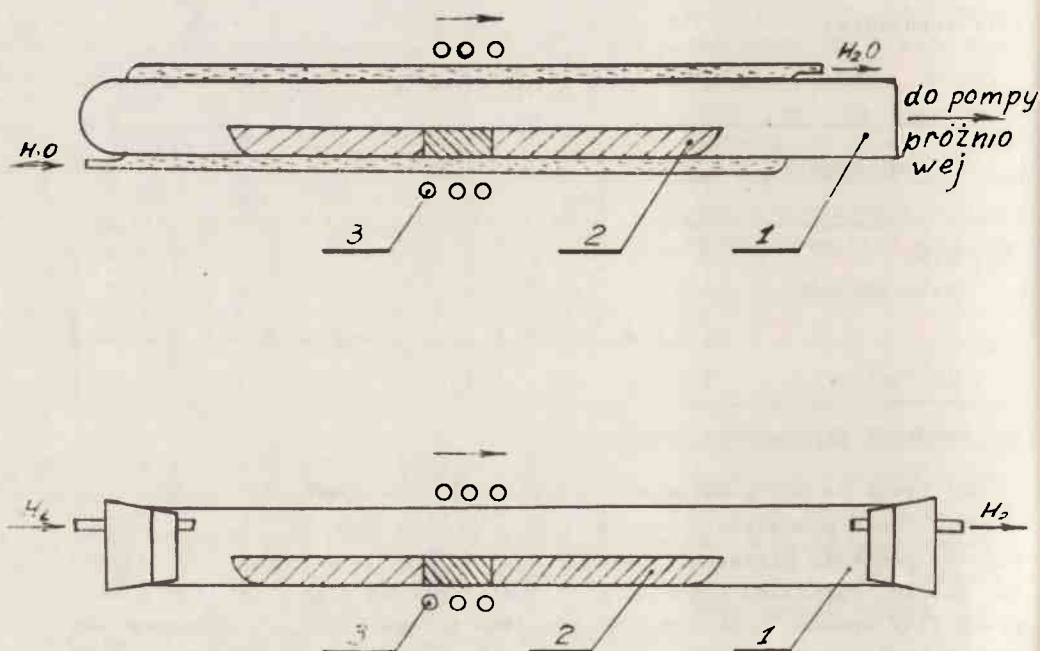
Zastosowanie grzania indukcyjnego przy beztyglowej metodzie topienia strefowego umożliwiło zdaniem Shuicli Otake i Naoshi Matsuno [12] otrzymanie bizmutu o najwyższej czystości. Stwierdzenie to oparte jest tylko na wynikach otrzymanych z pomiaru oporności resztkowej.

W dostępnej literaturze brak jest informacji dotyczących zachowania się takich zanieczyszczeń jak Si, P, S, które w sposób istotny mogą wpływać na własności samego bizmutu, jego stopów i związków półprzewodnikowych.

Celem tej pracy było określenie zachowania się wyżej wymienionych zanieczyszczeń oraz badanie efektów oczyszczania bizmutu w procesie topienia strefowego, z zastosowaniem grzania indukcyjnego.

3. APARATURA, METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Proces topienia strefowego bizmutu prowadzono na urządzeniu przedstawionym schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Schemat urządzenia do topienia strefowego bizmutu w próżni i gazach ochronnych: 1 - ampuła, 2 - łódka ze wsadem, 3 - cewka indukcyjna

Bismut w ilości 1 kg umieszczony był w łożkach kwarcowych o długości 500 mm. Proces prowadzono w próżni lub w atmosferze wodoru. Stosowano grzanie indukcyjne prądami o częstotliwości około 0,4 MHz. W niektórych przypadkach ampuła z łożką była chłodzona wodą. Do badań efektów oczyszczania stosowano bismut wyjściowy o różnym stopniu czystości.

Bardziej szczegółowe warunki przykładowo wybranych procesów topienia strefowego przedstawiono w tablicy 2. Rozkład stężenia zanieczyszczeń we wlewkach topionych strefowo określono na podstawie wyników analizy próbek metodą spektrochemiczną [13] /tablica 3/ i metodą spektrometrii masowej [14] /tablica 4 i 5/.

Tablica 2

Parametry przykładowo wybranych procesów topienia strefowego wlewka bizmutu

Nr wlewka	Materiał wyjściowy	Parametry topienia strefowego
1	Bismut handlowy 99,99%	Atmosfera H ₂ , prędkość przesuwania strefy 8 cm/godz. 1-6 przejście - długość strefy 50 mm 7-11 przejście - długość strefy 25-30 mm
2	Bismut "czysty" po dwóch destylacjach	Wysoka próżnia, wodne chłodzenie ampuły, prędkość przesuwania strefy 5 cm/godz. 1-3 przejście - długość strefy 100 mm 4-5 przejście - długość strefy 70 mm 6-7 przejście - długość strefy 50 mm 8-13 przejście - długość strefy 30 mm
3	Bismut handlowy 99,99% po dwóch destylacjach	Wodne chłodzenie ampuły, prędkość przesuwania strefy 4 cm/godz. 1-4 przejście - długość strefy 50 mm atmosfera H ₂ , 5-7 przejście - długość strefy 50 mm 8-11 przejście - długość strefy 30 mm 5-11 przejście - topienie w wysokiej próżni

Na podstawie danych analizy spektrochemicznej można twierdzić, że już po jednym przejściu strefy /wlewk nr 1 wg tablicy 2/ wyraźnie przesuwają się zgodnie z kierunkiem ruchu strefy Pb, Cu, Ag, a po jedenastu przejściach strefy także Al i Au. Zachowanie się pozostałych pierwiastków nie może być określone przy tej metodzie analitycznej, ze względu na ich stężenie mniejsze od granicy wykrywalności lub z powodu rozbieżności wyników analiz.

Tablica 3

Rozkład zanieczyszczeń wzdłuż wlewka bizmutu po topieniu strefowym. Wyniki analizy spektrochemicznej. Wlevek nr 1 z tablicy 2

Rodzaj materiału	Odległość od początku wlewka %	Stężenie zanieczyszczeń, x 10 ⁻⁴ % wag.						
		Pb	Cu	Ag	Fe	Ni	Al	Au
Materiał wyjściowy	-	100	15	30	2	nz	1	nz
Po jednym przejściu strefy	1	50	5	20	8	nz	3	1
	50	70	5	20	1	nz	1	1
	98	300	300	300	2	nz	1	1
Po jedenastu przejściach strefy	1	1	nz	1	1	nz	1	nz
	20	1	nz	1	3	nz	2	1
	47	1	1	1	1	nz	1	1
	80	2	1	1	1	nz	1	1
	90	200	10	20	1	1	1	1
	98	300	300	300	300	1	10	4

Uwaga: nz - nie znaleziono

Tablica 4

Rozkład zanieczyszczeń wzdłuż wlewka nr 2 po topieniu strefowym. Wyniki analizy na spektrometrze mas

Pierwiaszek	Zawartość zanieczyszczeń x 10 ⁻⁴ % wag.						
	Mat. wyjściowy	Odległość od początku wlewka w %					
		6	18	50	84	90	96
1	2	3	4	5	6	7	8
Li	nz	0,0005	0,0003	0,0015	-	0,012	nz
B	0,002	0,0008	-	0,02	-	0,0073	0,006
Na	3,16	0,035	2,28	3,8	5,52	0,26	0,17
Mg	0,049	0,012	0,065	0,14	0,25	0,36	0,15
Al	0,20	0,03	0,11	0,17	0,5	2,0	0,5
Si	0,35	0,002	0,69	0,21	0,94	2,22	1,04
P	0,14	0,006	0,066	0,102	0,19	0,23	0,068
S	1122,5	0,5	0,76	23,5	2760,0	2738,0	11580,0
Cl	0,48	0,34	0,58	3,81	6,48	2,06	2,45
K	9,86	1,02	4,63	6,65	18,08	8,3	2,28
Ca	0,59	0,112	0,49	1,41	1,32	2,2	1,44
Ti	nz	nz	nz	0,054	-	-	-
V	nz	nz	nz	0,028	nz	nz	nz
Cr	0,05	0,09	0,1	0,2	0,7	0,35	0,4
Mn	nz	nz	0,065	0,08	nz	0,13	nz
Fe	1,46	0,47	0,29	2,6	1,3	1,35	2,03
Ni	0,28	0,025	0,044	0,13	7,3	3,8	33,15
Co	nz	nz	nz	0,063	nz	nz	nz
Cu	0,27	0,041	0,18	2,21	6,0	3,7	5,8
Zn	0,01	0,05	0,17	0,51	1,33	1,12	1,44
Ga	0,93	0,07	0,35	0,64	0,9	0,41	0,99
As	0,12	nz	nz	0,12	nz	nz	0,16
Se	0,27	nz	nz	nz	1,0	0,41	4,4
Ag	12,46	nz	0,58	1,6	12,0	32,5	666,0

1	2	3	4	5	6	7	8
Cd	nz	0,36	0,18	0,44	6,2	1,4	1,36
In	0,02	2,85	0,11	7,2	1,18	40,5	93,15
Sn	1,95	0,21	nz	7,4	nz	1,47	2,18
Sb	0,69	nz	nz	0,47	nz	nz	0,29
Te	1,18	nz	0,17	0,26	8,0	3,9	9,02
Ba	nz	nz	nz	nz	nz	nz	nz
Au	nz	nz	nz	nz	6,0	nz	3,3
Pb	290	1,12	3,93	6,71	790	5200	2960

Tablica 5

Rozkład zanieczyszczeń wzdłuż wlewka nr 3 po topieniu strefowym. Wyniki analizy na spektrometrze mas

Pier- wia- stek	Zawartość zanieczyszczeń x 10 ⁻⁴ wad.							
	Mat. wyjś- ciowy	Odległość od początku wlewka w %						
		12	26	50	74	82	88	94
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	-	-	-	-	-	-	0,0052	-
B	-	0,018	-	-	0,01	-	0,73	0,051
F	59	11	3,0	16	9	1,3	130	42
Na	2	0,12	0,018	0,03	0,23	0,023	2,4	0,26
Mg	0,0076	0,073	0,029	0,031	0,056	0,015	0,95	0,11
Al	0,11	0,18	0,021	0,078	0,073	0,053	1,7	0,31
Si	1,0	1,5	0,28	0,65	0,88	?	16	24
P	0,04	0,39	0,054	0,18	0,16	0,25	0,3	0,5
S	56	5,8	1,9	4,3	3,8	9,0	53	11
Cl	24	28	21	20	32	7,1	315	41
K	42	0,12	0,025	0,034	0,091	0,04	1,6	0,14
Ca	0,05	0,18	0,0085	0,033	0,059	0,026	2	0,12
Ti	-	-	-	-	0,038	-	1,1	0,059
Cr	1,0	0,16	0,21	0,63	0,31	0,23	3,5	0,31
Mn	0,02	0,02	0,017	0,05	0,009	0,3	1,3	0,06
Fe	8,0	1,4	1,0	3,4	3,5	5,9	3,5	2,6
Co	-	0,066	0,064	0,29	0,039	-	20	-
Ni	0,56	0,35	0,23	1,1	0,24	12,0	43,0	0,53
Cu	0,042	0,32	0,13	0,15	0,27	0,48	17,0	3,4
Zn	0,083	0,48	0,082	0,14	0,35	0,63	22,0	2,9
Ga	-	0,029	-	-	0,023	-	1,4	-
Cd	-	-	-	-	0,2	-	-	-
As	0,12	-	-	-	-	0,069	-	-
Ag	-	-	-	-	-	0,1	3,3	-
In	29,0	0,21	0,3	0,58	0,24	0,49	5,7	0,43
Sn	-	-	-	-	-	-	14,0	19,0
Sb	0,36	-	0,17	0,75	0,86	-	-	-
Pb	14,0	-	-	-	-	-	-	15,0

4. Dyskusja wyników i wnioski

Zasadnicze informacje na temat zachowania się zanieczyszczeń w procesie topienia strefowego bizmutu uzyskano w tej pracy na podstawie wyni-

ków analiz próbek metodą spektrometrii masowej [14]. Wykaz pierwiastków, które według danych z literatury i badań własnych przesuwają się zgodnie z kierunkiem ruchu strefy, przedstawiony jest w tablicy 6.

Tablica 6

Zgodnie z kierunkiem ruchu strefy przesuwają się zanieczyszczenia wg pracy:

[1]	[2]	[3 i 4]	[5]	[6]	[7]	[11]	Praca własna
Mg						Li Na Mg Al	Li B F Na Mg Al Si P S Cl
Ca						K Ca	K Ca Ti Cr
Fe					Mn	Mn Fe Co	Mn Fe Co
Ni Cu		Cu		Cu	Ni Cu	Ni Cu Zn Ga	Ni Cu Zn Ga
Ag	Ag	Ag	110 Ag 114 In	Ag	Ag	Ag	Ag
Sn Pb Au	Pb	Pb		Sn Pb	Pb	In Sn Pb Au Se Te Tl Cd	In Sn Pb Au Se Te Tl Cd

W ramach tej pracy stwierdzono, że zgodnie z kierunkiem ruchu strefy przesuwają się również takie zanieczyszczenia jak: B, F, Si, P, S, Cl, Ti i Cr. Na temat zachowania się tych zanieczyszczeń brak było danych w literaturze. Podobnie jak w innych pracach stwierdzono, że bizmut bardzo efektywnie oczyszcza się od takich zanieczyszczeń jak Ni, Cu, Ag i Pb, nawet jeżeli stężenie tych pierwiastków jest rzędu 10^{-2} % wag. Natomiast takie zanieczyszczenia jak Si, P, Cl, K, Cr, Ti i F przesuwają się zgodnie z kierunkiem ruchu strefy mało efektywnie. Bardzo trudno jest obniżyć ich stężenie do poziomu niższego od 1×10^{-4} % wag. Wymaga to stosowania bardzo dużej ilości przejść strefy.

Szczególnie cenne są informacje dotyczące zachowania się siarki, która jest głównym zanieczyszczeniem pozostającym w bizmucie po oczyszczeniu metodą destylacji w wysokiej próżni. W poprzedniej naszej pracy [15] wykazano, że siarkę można usunąć w procesie destylacji prowadzonym w temperaturze wyższej niż 900°C. Wyrzewanie bizmutu w temperaturze np. 550°C [12] tylko nieznacznie wpływa na poprawę czystości, gdyż mogą wtedy odparować tylko zanieczyszczenia o bardzo dużej prężności par, np. arsen.

W wyniku naszych badań potwierdzone zostały znane [11] trudności z usuwaniem Sb. Według przedstawionych danych analitycznych antymon gromadził się w środkowej części wlewka, pomimo że teoretycznie [16,17] powinien przemieszczać się w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu strefy. Takie zachowanie się Sb w badanych przez nas procesach topienia strefowego bizmutu można tłumaczyć jedynie skomplikowanym oddziaływaniem tego pierwiastka z innymi zanieczyszczeniami. Na uwagę zasługuje także zachowanie się arsenu. Niewielkie ilości tego zanieczyszczenia, jakie pozostają po destylacji /na poziomie $1-2 \times 10^{-4}$ % wag./, prawdopodobnie odparowują podczas topienia strefowego prowadzonego w wysokiej próżni.

Żelazo należy także do pierwiastków bardzo trudnych do usunięcia przy tej metodzie oczyszczania. Na podstawie wyników analitycznych można sądzić, że zanieczyszczenie to wykazuje pewną tendencję do przesuwania się zgodnie z kierunkiem ruchu strefy, ale wymagana jest duża ilość przejść strefy.

Większość spotykanych w bizmucie zanieczyszczeń tworzy z nim mieszaniny eutektyczne z ograniczoną rozpuszczalnością lub bez rozpuszczalności w stanie stałym [16, 17]. Takie oddziaływanie bizmutu z innymi pierwiastkami sprzyja powstawaniu mikrosegregacji we wlewkach topionych strefowo. Tendencja do tworzenia mikrosegregacji w pewnym stopniu została potwierdzona wynikami analiz wykonanych metodą spektrometrii masowej [14]. Z tego właśnie względu nie można było obliczyć wartości efektywnych współczynników rozdziału zanieczyszczeń na podstawie analiz wykonanych po jednym przejściu strefy.

Na zakończenie można przedstawić następujące wnioski:

1. Okazuje się, że oczyszczanie bizmutu do wysokiej czystości nie jest sprawą tak prostą, jak by wynikało to ze znanej literatury.
2. Najwyższą czystość można uzyskać biorąc do topienia strefowego materiał wyjściowy o możliwie niskim stężeniu /np. $1+5 \times 10^{-4}$ % wag./ zanieczyszczeń P, Si, Cl, K, Cr, Ti, F, S, Sb i Fe. Obniżenie stężenia tych zanieczyszczeń o rząd wielkości wymaga dużej ilości przejść strefy /dużo więcej niż 10/.
3. Najłatwiejsze do usunięcia są zanieczyszczenia Ni, Cu, Ag i Pb. Stężenie początkowe tych zanieczyszczeń nie ma tak dużego znaczenia i nie limituje procesu oczyszczania.

4. Efekty oczyszczania mogą być uzależnione także od wzajemnego oddziaływania zanieczyszczeń. Problem ten nie jest w pełni wyjaśniony i wymaga wielu dodatkowych badań.

LITERATURA

1. I.H.Wernick, K.E.Benson and D.Dorsi: J.Met. July, 1957, 996.
2. W.Zdanowicz: Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia, 1958, 5 /25/
3. B.N.Aleksandrow: F.M.M. 1962, 14, 5, 732-736.
4. B.N.Aleksandrow, U.J.Udowikow, L.E.Usenko: Izv., AN SSSR, Metally, 1969, 6, 92-100.
5. W.Geil, Ziegenbalg S.: Reinstoffe Wissenschaft und Technik, Berlin, 1963, 245-246.
6. N.P.Sazin, N.N.Wigdorowicz, R.A.Dulkina, A.I.Naselskij: Izv.AN SSSR, Nieorganiczeskije Materialy, 1965, 1, 8, 1258-1266.
7. E.J.Konowałow, S.I.Pejzulajew, G.P.Pinczuk, I.E.Larinowa, L.J.Kondratiewa: Z.Analit. Chimi, 1963, 18, 5, 624-633.
8. E.J.Konowałow, S.I.Pejzulajew, I.E.Larinowa, L.J.Kondratiewa, G.P.Pinczuk: Izv. AN SSSR, Metally, 1966, 3, 84-89.
9. E.J.Konowałow, S.J.Pejzulajew: Z.Analit. Chimi, 1967, 22, 5, 737-740.
10. W.A.Szowga, N.N.Wigdorowicz, J.U.Samson: Izv. AN SSSR, Metally, 1970, 5, 101-109.
11. B.N.Aleksandrow, U.J.Udowikow: Izv. AN SSSR, Metally, 1973, 1, 57-62.
12. Shuichi Otake, Naoshi Matsuno, Jap. J.Appl.Phys. 1171, 10, 9, 1135-1139.
13. W.Sokołowska: Spektrograficzne oznaczanie zanieczyszczeń w bizmucie wysokiej czystości. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP nr 55, Warszawa, czerwiec 1971.
14. M.Miłosz, Z.Patryas: Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń w bizmucie i chromie. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP, Warszawa, wrzesień 1974.
15. M.Kusowski, S.Pełczyńska, H.Bliźniak, H.Mogielnicki - w druku.
16. M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1958.
17. Francis A.: Shunk, McGraw-Hill Book Co, New York, tłumaczenie na ros. Moskwa, "Metalurgia", 1173.
18. W.G.Pfann, Zone Melting, New York, London, 1958.
19. L.Burris, C.M. Stockmann and Y.D.Dillon.Trans.AIME, 1955, 203, 1017.
20. J.A.Burton, R.C.Prim and W.P.Slichter, J.Chem.Phys. 1953, 21, 1987.