

УДК 669. 054

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ СОЧЕТАНИЕМ ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО МЕТОДОВ ОЧИСТКИ

Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, В.Д. Вирич

*Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
61108, г. Харьков, Украина, ул. Академическая 1.*

Поступила в редакцию 12 января 2004 г.

В данной работе проведен анализ различных методов рафинирования цинка. Выполнен расчет процесса дистилляции цинка. Изложены результаты расчетов равновесных K_{0B} и предельных $K_{0\text{lim}B}$ коэффициентов распределения примесей в цинке при направленной кристаллизации из расплава. На основе этих расчетов и анализа бинарных диаграмм состояния выполнена классификация поведения примесей при направленной кристаллизации цинка в соответствии с расположением их в периодической системе элементов. Представлены результаты экспериментальных исследований по получению высокочистого цинка сочетанием дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава методом Чохральского. Показана возможность использования сочетания этих методов для получения из первичного цинка чистотой 4N, цинка классификации 6N с высоким (85...90) % выходом продукта такой чистоты.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокочистый цинк, коэффициенты разделения, вакуумная дистилляция, направленная кристаллизация, классификация примесей, масс-спектрометрия, элементный анализ.

По мере возникновения потребности в высокочистых марках цинка разрабатывались и усовершенствовались различные методы его получения. В настоящее время основными методами получения цинка высокой чистоты являются дистилляционные методы: дистилляция в вакууме, дистилляция в токе инертного газа, ректификация, а также кристаллизационный метод – зонная перекристаллизация и сочетание этих методов.

Вопросу получения чистого цинка методом вакуумной дистилляции посвящено много работ. Количество и объем работ по вакуумной дистилляции цинка значительно превосходят данные для любого другого металла [1–5]. Дистилляционный метод основан на различной летучести компонентов расплава. При дистилляции цинка рафинированным продуктом является его конденсат, при этом в кубовом остатке остаются труднолетучие примеси, а легколетучие вместе с основным металлом переносятся в зону конденсации. Для их удаления из конденсата необходимо подогреть подложки. Для более полного разделения легколетучих примесей в ННЦ ХФТИ еще в 60–е годы был разработан метод вакуумной дистилляции металлов с конденсацией паров на колонку с градиентом температуры [1; 3, с. 130 - 240]. В работе [1] приведены результаты получения цинка высокой чистоты с применением такого дистилляционного устройства. Там же показано влияние глубины и чистоты вакуума на степень очистки цинка.

Для получения высокочистых металлов, в частности цинка, часто используют комбинацию нескольких способов, основанных на разных физико-химических принципах разделения, каждый из которых удаляет не все, а только вполне определенные примеси. Цинк является одним из металлов, для глубокого рафинирования которых характерно сочетание предварительной дистилляционной или ректификационной очистки с последующей зонной перекристаллизацией [6 - 8].

Сравнение различных методов рафинирования цинка позволяет сделать вывод о том, что высокочистый металл, примерно одинаковой степени чистоты, удастся получать как дистилляцией в вакууме (чистота 99,99997 % [1], 99,99995 % [2]), так и ректификацией (99,9999...99,99995) % [6]. Однако эти способы дают низкий (30...60) % выход цинка такой чистоты. К тому же, дистилляция не позволяет проводить непрерывный процесс, а ректификация требует высоких температур ведения процесса, что приводит к возможному попаданию примесей из материала аппаратуры. К настоящему времени разработка этих методов не вышла за рамки лабораторных экспериментов. Наиболее чистый цинк ($1 \cdot 10^{-5}$ % по массе) получен сочетанием предварительной дистилляционной [8] или ректификационной ($2 \cdot 10^{-5}$ % по массе) [6] очистки с последующей зонной перекристаллизацией. В литературе нет сообщений о других кристаллизационных процессах очистки цинка, например, вертикальной направленной кристаллизацией или кристаллизацией из расплава методом Чохральского. Необходимо отметить, что кристаллизация из расплава методом Чохральского выгодно отличается от зонной перекристаллизации в контейнерах, т.к. в данном случае исключается контакт конечного продукта со стенками контейнера, а значит и поступление из него в слиток неконтролируемых примесей. Все это позволяет считать изучение комбинации дистилляционного и кристаллизационного методов получения высокочистого цинка весьма актуальным, заслуживающим внимания и требующим дальнейшего исследования.

Целью данной работы является получение высокочистого цинка комплексным методом, сочетающим предварительную дистилляцию в вакууме и направленную кристаллизацию из расплава методом Чохральского.

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ДИСТИЛЛЯЦИИ ЦИНКА

Важным моментом в разработке теоретических основ технологии рафинирования металлов является изучение коэффициентов разделения. Коэффициент разделения является одной из основных количественных характеристик эффективности удаления примесных элементов из основного металла. Наиболее простым для его оценки при молекулярном испарении в вакууме для идеальных растворов является следующее выражение [9, с. 52 - 54]

$$\alpha_i = \frac{P_A^0 \sqrt{M_B}}{P_B^0 \sqrt{M_A}}, \quad (1)$$

где P_A^0, P_B^0 - давления насыщенных паров индивидуальных основного и примесного элементов, M_A, M_B - атомная или молекулярная масса основного и примесного элементов.

Расчетные значения α_i по формуле (1) при разных температурах для ряда примесей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные значения идеальных коэффициентов разделения примесей α_i при молекулярной разгонке цинка в вакууме

Состав молекул пара	Температура, К			
	700	800	900	1000
P ₄	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
* Σ S	$6,1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
Fr	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	-
Cs	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	-
Rb	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	-
Σ Se	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	-
As ₄	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	-	-
K	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Cd	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Na	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$
Zn	1	1	1	1
Σ Te	2,9	2,38	2,4	2,6
Mg	15	9,1	6,1	4,8
Li	$2,1 \cdot 10^2$	$9,7 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^1$
Sr	$5,3 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$
Ra	$2,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^2$
Σ Sb	$2,9 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$
Σ Bi	$7,8 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^2$
Ba	$2,6 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
Tl	$1,4 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^2$
Ca	$1,8 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^2$
Pb	$4,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$
In	$2,6 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^5$
Mn	-	$6,2 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^5$
Ga	-	$1,4 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$
Ag	-	$3,1 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^7$
Ni	-	-	$1,5 \cdot 10^{10}$	$8,6 \cdot 10^8$
Al	-	-	$2,4 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^8$
Sn	-	-	$3,2 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^8$
Cu	-	-	$1,5 \cdot 10^{10}$	$9,4 \cdot 10^9$
Au	-	-	-	$4,4 \cdot 10^{11}$

* Σ - сумма многоатомных молекул пара. Для P и As - наибольший вклад в давление пара дают приведенные в таблице молекулы этих элементов.

По величине коэффициента разделения рассматриваемые примеси можно разделить на легколетучие, для которых $\alpha_i < 1$ (верхняя часть таблицы от Zn), и труднолетучие, для которых $\alpha_i > 1$ (нижняя часть таблицы от Zn). В частности, по расчетным данным можно заключить, что ближайшими легколетучими примесями цинка являются натрий и кадмий, а ближайшими труднолетучими – теллур и магний. Для большинства примесей, кроме Cd, Te, Na и Mg, расчетная кратность очистки не менее 100 раз, что должно соответствовать значительному отделению цинка от этих примесей.

Для выявления взаимного влияния группы примесей, которые присутствуют в цинке, и с учетом других факторов, влияющих на процесс дистилляции, необходимо экспериментальное изучение коэффициентов разделения.

Температурные и временные режимы процесса перегонки цинка оценивали на основе результатов предварительных расчетов. Рассчитывали изменение содержания легколетучего примесного элемента (x_1/x_0) в зависимости от изменения массы (G_1/G_0) и изменение содержания малолетучего примесного элемента (x_K/x_0) в конденсате от степени перегонки (G_K/G_0) [10, 11]:

$$\frac{x_1}{x_0} = \left(\frac{G_1}{G_0} \right)^{\alpha_i - 1}, \quad \frac{x_K}{x_0} = \frac{1 - \left(1 - \frac{G_K}{G_0} \right)^{\alpha_i}}{\frac{G_K}{G_0}}, \quad (2)$$

где x_0 – начальное содержание примесного элемента; x_1 и x_K – содержание примесного элемента в остатке и конденсате, соответственно; G_0 – начальная масса рафинируемого металла; G_1 и G_K – масса металла в остатке и конденсате, соответственно. Для определения параметра α_i идеального двойного сплава использовали данные работ [12, с. 380 - 391; 13, с. 284 - 285].

В качестве примера на рис. 1 приведены расчетные зависимости $x_1/x_0 = f(G_1/G_0)$ и $x_K/x_0 = f(G_K/G_0)$ для Cd и Mg в Zn при заданных температурах. Графическое представление зависимостей (2) приведено с обратным значением параметра α_i , т.е. $\beta = 1/\alpha_i$. Расчеты показывают, что для легколетучих примесей с низким коэффициентом разделения α_i путем кратковременной отгонки нельзя добиться существенной очистки цинка от этих примесей. Так, для снижения содержания кадмия в 10 раз в расплаве цинка при 700 К (см. рис. 1а), необходимо отогнать примерно 30 % исходной загрузки. Аналогичная ситуация относительно труднолетучих примесей: при низкой доле перегонки они будут поступать в конденсат. Например, магний будет переходить в конденсат цинка уже после 70 % - ой перегонки расплава (рис. 1б).

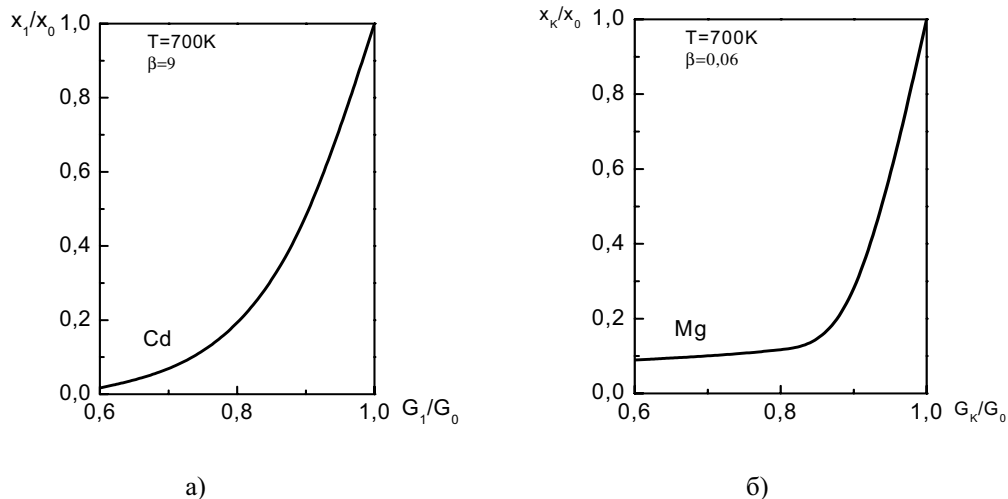


Рис. 1. Результаты расчета дистилляции цинка: а – зависимость степени очистки расплава цинка от кадмия от доли остатка ($T = 700 \text{ K}$, $\beta = 9$); б – зависимость степени очистки конденсата цинка от магния от степени перегонки ($T = 700 \text{ K}$; $\beta = 0,06$).

В дополнение к общему рассмотрению условий отгонки металлов представляет интерес математическое описание скорости отгонки в зависимости от свойств двойного сплава, площади поверхности и температуры. В работе [9] приведен математический анализ по Макулову некоторых зависимостей для случаев, когда применимо уравнение Ленгмюра. Там же приводится выражение для степени отгонки примеси в зависимости от времени t с низким ее содержанием. В случае идеальных растворов, подчиняющихся закону Рауля, коэффициент активности примеси γ можно считать равным единице:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot b \cdot p_B^0 \cdot \frac{F}{G_0} \cdot t, \quad (3)$$

где N_0 – исходное содержание примесного компонента; N_t – содержание компонента в момент времени t ; k – коэффициент Ленгмюра, равный $k = 5,833 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{M_B}{T}}$; $b = M_{\text{осн}}/M_B$; M_B , $M_{\text{осн}}$ – атомная или молекулярная масса примеси B и основы; p_B^0 – давление пара примесного элемента при данной температуре, мм рт. ст.; F – поверхность испарения, см^2 ; G_0 – начальная масса расплава, г; t – время, с.

Таким образом, содержание летучего компонента в сплаве при вакуумной отгонке убывает во времени по экспоненте. Чтобы снизить молярную долю летучего компонента в сплаве от N_0 до N_t по уравнению (3), нужна отгонка в течение времени:

$$t = \frac{G_0}{k \cdot b \cdot p_B^0 \cdot F} \ln \frac{N_0}{N_t}. \quad (4)$$

В табл. 2 приведен расчет временной зависимости степени очистки расплава цинка от кадмия, селена и цезия при разных температурах выдержки расплава в вакууме при $G_0/F = 20 \text{ г/см}^2$. Отметим, что в данном случае можно записать $G_0 = F \cdot h \cdot \rho$, где h – толщина слоя расплава в тигле, ρ – плотность основного вещества, откуда в уравнениях (3) и (4) можно использовать $G_0/F = h \cdot \rho$.

Таблица 2. Расчет временной зависимости степени очистки расплава цинка от кадмия, селена и цезия при разных температурах расплава в вакууме ($G_0/F = 20 \text{ г/см}^2$)

N_0 / N_t	Удаление Cd		Удаление Se ₂		Удаление Cs	
	t, мин		t, мин		t, мин	
	700 К	800 К	700 К	800 К	700 К	800 К
2	10	0,8	1,8	0,2	0,6	0,12
5	26	2	4	0,6	1,2	0,28
10	40	2,6	6	0,8	1,8	0,4
100	100	5,4	12	1,6	3,6	0,8

Из табл. 2 видно, что время заметного удаления кадмия измеряется десятками минут, а селена и цезия – единицами минут. Обращает на себя внимание значительная зависимость времени удаления легколетучих примесей от температуры. Так, при перегреве расплава цинка на 100 градусов выше его температуры плавления, время выдержки для той же кратности снижения содержания примеси уменьшается примерно в 10 раз, что можно использовать как технологический прием быстрого снижения содержания легколетучих примесей в исходном расплаве.

Для оценки времени дистилляции цинка вычисляли скорость его молекулярного испарения при разной температуре с помощью уравнения Кнудсена – Ленгмюра, которое выведено из основных уравнений кинетической теории газов [9, с. 52 - 54]:

$$W = 5,833 \cdot 10^{-2} p \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (5)$$

где W – скорость испарения металла; p – давление пара цинка при данной температуре, мм рт. ст., значения давлений брали из работы [12, с. 382], M – атомная масса цинка; T – температура, К.

Эти и другие расчетные данные учитывались при разработке усовершенствованного дистилляционного устройства и проведении экспериментальных исследований по эффективности очистки цинка дистилляцией в вакууме.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ И ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКА

Одним из способов получения высокочистых веществ является направленная кристаллизация (НК), особенно на завершающем этапе их очистки. Важным параметром процесса НК и оценки целенаправленного использования ее рафинирующего действия является равновесный коэффициент распределения (КР) примеси $K_{\text{ов}}$. Равновесные значения $K_{\text{ов}}$ определяются, как правило, из диаграмм состояния (ДС) основа - примесь или экстраполяцией на нулевую скорость кристаллизации экспериментально определяемых эффективных КР.

В большинстве случаев до области предельно разбавленных растворов линии ликвидуса и солидуса ДС не прямолинейны и величина k_{0B} зависит от концентрации примесного элемента. При предельном снижении содержания примесного элемента (область сверхчистого вещества) k_{0B} будет стремиться к своему постоянному предельному значению $k_{0 \text{ limB}}$. Предельный КР примеси $k_{0 \text{ limB}}$ является не зависящим от концентрации, однозначно определяемым параметром и, следовательно, наиболее точно описывающим распределение примеси при НК в области предельного значения содержания примесного элемента. Литературные данные по значениям $k_{0 \text{ limB}}$ для цинка отсутствуют.

Определение равновесных коэффициентов распределения примесей в цинке

Для расчета k_{0B} отдельных примесей в цинке использовали выражение, полученное в [14, с. 25 - 28]:

$$k_{0B} = 1 - \Delta H_{MA} (T_{MA} - T) / (R \cdot T_{MA} \cdot T \cdot x_{LB}), \quad (6)$$

где ΔH_{MA} – энтальпия плавления основного компонента; R – универсальная газовая постоянная; T_{MA} – температура плавления основного компонента; T – температура жидкого раствора; x_{LB} – концентрация примеси в жидкой фазе, мол. доли.

Для определения k_{0B} по формуле (6) из изученных ДС систем Zn - В [15, с. 166, 984; 16, с. 356] брали значения $\Delta T_D = T_{MA} - T$ и соответствующие им значения x_{LB} на линии ликвидуса ДС. Вычисленные значения k_{0B} приведены в табл. 3. Для расчетов использовали термодинамические параметры $\Delta H_{MZn} = 7,33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T_{MZn} = 693 \text{ К}$; $R = 8,31 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ [14, с. 206 - 207].

Таблица 3. Равновесные коэффициенты распределения примесей k_{0B} в цинке, полученные из ДС и теоретических расчетов значений k_{0B} по термодинамическим параметрам

Атомн. номер	Примесь, В	x_{LB} , мол. доли	T, К	ΔT_D , К	k_{0B}	$\Delta T_{th} / \Delta T_D$	δ , %
3	Li	0,04	677	16	0,25	1,025	2,5
12	Mg	0,03	679	14	0,13	1,017	1,7
13	Al	0,04	675	18	0,15	1,032	3,2
		0,113	656	37	0,37	1,048	4,8
25	Mn	0,015	690	3	0,63	1,007	0,7
28	Ni	0,003	692,1	0,9	0,45	0,998	0,2
29	Cu	0,017	698	-5	1,5	0,926	7,4
31	Ga	0,03	681	12,5	0,2	1,018	1,8
		0,05	673	20	0,25	1,02	2
32	Ge	0,027	683	10	0,38	1,019	1,9
47	Ag	0,02	705	-12	2,1	0,9983	0,2
48	Cd	0,02	684	8,5	0,21	1,0121	1,2
		0,05	673	20	0,25	1,0209	2,1
		0,735	539,5	153,5	0,51	1,2775	27,8
49	In	0,02	682,5	10,5	0,02	1,0164	1,6
		0,04	673	20	0,06	1,024	2,4
		0,952	417	376	0,12	1,653	65,3
50	Sn	0,019	683	9,4	0,08	1,01	1,0
		0,05	673	20	0,25	1,0209	2,1
51	Sb	0,014	686,7	5,25	0,3	1,0164	1,6
79	Au	0,017	697	-4	1,43	0,9951	0,5
82	Pb	0,016	690,8	2,2	0,75	0,99	1
83	Bi	0,006	689,5	3,1	0,06	0,9906	9,4

Расчеты показывают, что в цинке присутствуют примеси с $k_{0B} > 1$ и $k_{0B} < 1$. В цинке примесями с $k_{0B} > 1$ являются Cu, Ag и Au. Хотя значения k_{0B} этих примесей немного отличаются от единицы, при выборе метода направленной кристаллизации необходимо учитывать их перераспределение в кристаллизующую твердую фазу. По полученным значениям k_{0B} примесей в цинке, можно предположить эффективную очистку его от Li, Mg, Al, Ga, In, Cd, Sn, Sb, Bi др.

Необходимо отметить, что приведенные в табл. 3 значения k_{0B} определены по взятым из ДС значениям ΔT_D и x_{LB} , а поскольку $k_{0B} = f(\Delta T_D, x_{LB})$, то смещаясь в область более низких значений этих параметров (область высокочистого Zn), k_{0B} будут стремиться к своим предельным значениям $k_{0 \text{ limB}}$. При $T \rightarrow T_{MA}$ (предельный случай) уравнение (6) может быть записано по Хайесу и Чипмену [17] в виде:

$$k_{0 \text{ limB}} = 1 - \Delta H_{MA} \cdot \Delta T_{MA} / R \cdot T_{MA}^2 \cdot x_{LB}. \quad (7)$$

Из этой формулы определяли разность температур $\Delta T_{MA} = \Delta T_{th}$ (ΔT_{th} – теоретическая разность температур) по ранее определенным значениям k_{0B} (6). Также определялось отношение $\Delta T_{th} / \Delta T_D$. В идеальном случае это отношение должно быть равно единице, т.е. $\Delta T_{th} = \Delta T_D$. Однако наблюдается некоторое отклонение от этого условия. Величина отклонения δ может быть определена из выражения:

$$\Delta T_{th} / \Delta T_D = 1 \pm \delta. \quad (8)$$

В табл. 3 приведены значения этого отклонения в процентах. Видно, что в области малых концентраций примесей значения δ очень низкие т.е. разности температур ΔT_{th} и ΔT_D различаются между собой менее, чем на единицы процентов. Отсюда можно заключить, что рассчитанные по термодинамическим параметрам значения k_{0B} в цинке в области низких концентраций примесей близки к своим предельным значениям $k_{0 \text{ limB}}$, т.е. величина δ может служить критерием отклонения равновесных значений k_{0B} от теоретически определяемых по термодинамическим параметрам предельных значений $k_{0 \text{ limB}}$.

Определение предельных коэффициентов распределения примесей в цинке

Для определения $k_{0 \text{ limB}}$ в цинке и других металлах авторами [18] предложен упрощенный расчетный метод, заключающийся в математическом анализе линий ликвидуса ДС и теоретических расчетов определения $k_{0 \text{ limB}}$ по термодинамическим параметрам. Для расчетов $k_{0 \text{ limB}}$ отдельных примесей в цинке использовали полученное выражение:

$$k_{0 \text{ limB}} = 1 + \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2}, \quad (9)$$

где ΔH_{MA} , R , T_{MA} – термодинамические параметры, что и в (6), а q_{LB} – коэффициент регрессии аппроксимирующего уравнения линии ликвидуса ДС Zn – В, определяемый из выражения:

$$\left(\frac{d\Delta T_{MA}}{dx_{LB}^*} \right)_{x_{LB}^* \rightarrow 0} = -q_{LB}. \quad (10)$$

В табл. 4 приведены значения $k_{0 \text{ limB}}$ отдельных примесей, полученные из выражения (9). В последней колонке таблицы для сравнения представлены $k_{0 \text{ limB}}$ для Al и Li в цинке, определенные авторами в [19] по известному методу Кухаржа и др. [14, с. 34 - 42].

Таблица 4. Значения коэффициентов регрессии аппроксимирующих уравнений линий ликвидуса ДС систем Zn–В и расчетные значения $k_{0 \text{ limB}}$

Система	p_{LB}	q_{LB}	$k_{0 \text{ limB}}$	$k_{0 \text{ limB}}$ [19]
Zn – Ge	-0,0015	-3,6166	0,33	
Zn – Mg	0,0458	-4,8035	0,12	
Zn – Ga	0,1937	-4,4207	0,19	
Zn – Sn	0,1836	-5,0580	0,07	
Zn – Al	0,2875	-4,7623	0,13	0,1
Zn – Li	-0,7632	-4,2685	0,22	0,2

Классификация поведения примесей при направленной кристаллизации цинка

Ниже рассмотрены физико-химические особенности поведения примесей в цинке на основе анализа ДС цинк - примесь. В настоящее время изучено более 50 двойных систем различных элементов с цинком, из них частично построены только 33 диаграммы [7]. Цинк в жидком состоянии неограниченно растворяет, за исключением К, Na, Pb, Tl, Bi, U, почти все элементы периодической системы. В твердом состоянии растворимость затруднена. Это можно объяснить неблагоприятным значением размерного фактора, а также различием кри-

сталлических структур. Значительную растворимость имеют химические аналоги цинка (Cd и Hg) и ближайшие соседи по таблице Менделеева (Cu, Ag, Au, Li, Mg, Al). Неограниченных твердых растворов с химическими элементами цинк не образует. Растворимость всех остальных химических элементов в твердом состоянии оказывается ничтожно малой, не поддающейся экспериментальному определению.

Анализ ДС и данные по КР показывают, что возможно разделение систем цинк - примесь на две группы. Первая группа элементов, имеющие значения КР значительно меньше единицы ($k \leq 0,2$), которые будут эффективно оттесняться в жидкую фазу и очистка цинка от этих примесей будет значительной. Вторая группа примесей имеет КР близкие к единице ($k > 0,2$) и, следовательно, очистка цинка от этих примесей будет затруднена. В табл. 5 представлена классификация поведения примесей при направленной кристаллизации цинка с учетом их расположения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Под символом элементов указаны значения коэффициентов распределения $K_{ОВ}$ и $K_{ОlimB}$, вычисленные из диаграмм состояния и теоретических расчетов их значений по термодинамическим параметрам, а также литературные данные равновесных и эффективных значений КР. Незаполненные клетки соответствуют еще не изученным системам. Однако качественная оценка значений КР этих элементов в группах может быть дана по аналогии с изученными системами. Расхождение в классификации по данным физико - химических особенностей поведения примесей на основе ДС и расчетных значений КР по экспериментальными данными по закономерному распределению примесей в процессе кристаллизационной очистки цинка (Ni, Pb, Ge, Sb) указывает на сопровождающие очистку вторичные процессы, которые могут способствовать или препятствовать очистке.

Дальнейшие исследования позволят уточнить представленную классификацию, а также более детально установить физико-химические особенности поведения отдельных примесей в процессе кристаллизационной очистки цинка. Приведенная классификация поведения примесей в цинке позволяет качественно оценить возможности кристаллизационной очистки и планировать распределения примесей в процессах направленной кристаллизации для неизученных систем цинк – примесь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО МЕТОДОВ РАФИНИРОВАНИЯ ЦИНКА

Материалы и метод контроля чистоты

Исходным материалом для рафинирования служил чистый первичный цинк марки ЦВ00 с содержанием основных нормированных примесей, не более: Pb, Fe, Cu, Sn, Al, Bi, Ni, Sb – 0,00001 % каждой; As - 0,0005 %; Cd – 0,002 % с массовой долей цинка не менее 99,997 % [20]. Основной, лимитирующей чистоту, примесью в цинке является кадмий. Поэтому основное внимание уделяли очистке цинка от этой примеси.

Для исключения попадания фоновых примесей в рафинируемый цинк в процессах очистки использовали высокочистые вспомогательные материалы и оснастку. Так тигель и конденсатор изготавливали из высокочистой марки графита МПП-7, а нагреватель, детали теплового узла и экраны - из спектрально чистого графита, соответствующего ТУ 48-20-90-82. Содержание (сумма) регламентируемых примесей в таком графите составляет $\leq 6,2 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Для проведения процесса направленной кристаллизации использовали высокочистые кварцевые тигли (ТУ 21-23-238-88) с низким содержанием примесей (масс. %): Cu – $1 \cdot 10^{-6}$; Ti – $1 \cdot 10^{-5}$; Ca – $8 \cdot 10^{-5}$; Al – $1 \cdot 10^{-5}$; Ni – $5 \cdot 10^{-6}$; Na – $5 \cdot 10^{-6}$; Cr – $5 \cdot 10^{-6}$; Pb – $5 \cdot 10^{-6}$; Mn – $1 \cdot 10^{-6}$; Fe – $5 \cdot 10^{-5}$; B – $1 \cdot 10^{-6}$. В качестве инертной среды при кристаллизации цинка из расплава использовали газообразный аргон высшего сорта, соответствующий ГОСТу 10157-88 с объемной долей аргона не менее 99,995 %.

Количественное содержание примесей в исходном и рафинированном цинке определяли методом лазерной масс-спектрометрии на промышленном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 с применением стандартных образцов. Анализатор ЭМАЛ-2 (завод изготовитель – НПО “Электрон”, г. Сумы) выполнен по классической схеме Маттауха-Герцога [21] с фокусировкой по углам и энергиям, с использованием лазерно-плазменного источника ионов. Для ионизации объектов исследования применен серийный квантовый генератор ИЛТИ-203, работающий в режиме модуляции добротности с длиной волны излучения 1060 нм и энергией в импульсе 20 МДж. Частота следования импульсов 50 Гц при длительности импульса 10 нс. Ионы регистрировали на фотопленку УФ-4 при вакууме в камере ионного источника $5 \cdot 10^{-5}$ Па и в масс - анализаторе $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Предел обнаружения газообразующих примесей (C, N, O) ограничен фоном остаточных газов в ионном источнике, а также зависит от свойств анализируемого материала. Ввиду того, что исследования по влиянию фона остаточных газов в ионном источнике на определение концентраций этих примесей на цинковых образцах не проводились, а измеренные содержания ($\sim 10^{-4}$ атом. %) близки к уровню фона, содержания по углероду, кислороду и азоту в работе не приводятся.

Процедура эксперимента, результаты и их обсуждение

Для получения высокочистого цинка применяли дистилляцию его в вакууме с последующей кристаллизацией из расплава методом Чохральского.

Известно, что спектр примесных элементов в металлах, которые рафинируют, практически всегда содержит легколетучие и труднолетучие примеси (см. табл. 1). К тому же возможны поверхностные загрязнения ра-

Табл. 5. Классификация поведения химических элементов при направленной кристаллизации цинка с учетом их расположения в периодической системе элементов.

Очистка цинка от данных примесей эффективна ($\kappa \leq 0,2$)

Очистка цинка от данных примесей затруднена ($\kappa > 0,2$)

П	Li	Be																											
	0,2	0,35**	0,1**																										
е	Na	Mg																											
		0,12	0,12**																										
р	K	Ca	Al																										
			0,1	Ga	Co	Fe	Cr	V	Ti	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	In	Sn	As												
и			0,25**	0,19	0,1**	0,2**	0,15**	0,2**	0,2**	0,06*	0,02**	0,06*	0,07	<<1**															
				0,2	0,1**	0,2**	0,15**	0,2**	0,02**	0,02**	0,02**	0,07	<<1**																
о	Rb																												
д	Cs	Ba																											
ы																													
Группы	Ia	IIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX

*- равновесные значения коэффициентов распределения примесей – $K_{0\text{в}}$ (табл. 3);

**- литературные данные равновесных значений КР и полученных экспериментальным путем [7; 13, с. 284 - 285];

без пометок – значения предельных коэффициентов распределения примесей – $K_{0\text{лнв}}$ (табл. 4).

финируемого металла в виде окислов, субокислов и металлических соединений как индивидуального, так и примесных элементов, летучесть которых отличается от летучести чистых компонентов. При расплавлении рафинируемого металла эти загрязнения скапливаются на поверхности зеркала расплава в виде окисной пленки, которая значительно снижает при дистилляции скорость перегонки основного металла, а легколетучие составляющие пленки попадают в дистиллят. В связи с этим ставилась задача разработки устройства, позволяющего проводить в одном цикле рафинирования очистку металла, в частности цинка, от легколетучих и труднолетучих примесей с более высокой производительностью и выходом годного продукта. Для рафинирования исходного цинка использовали разработанное на основе расчетов процесса дистилляции и описанное в [11, 22] дистилляционное устройство.

Цинк в количестве 2,5 кг с исходным содержанием примесей $3 \cdot 10^{-3}$ масс.%, что соответствует марке цинка ЦВ00, дистиллировали в выполненном из высокочистых марок графита устройстве. Камеру установки вакуумировали и в процессе рафинирования поддерживали давление в ней не выше 10^{-2} Па. На первом этапе рафинирования осуществлялась очистка от легколетучих примесей (Na, K, S, P, As, Se, Cd и др.) и легколетучих окислов труднолетучих примесей. После замены основного конденсатора на дополнительный без нарушения герметичности камеры, цинк подвергался однократной дистилляции с долей перегонки до 95 %. При этом цинк испаряли при 450...470 °С, а конденсировали при 380...390 °С. Труднолетучие примеси (Fe, Ni, Co, Si, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Tl, Sb, Bi, Li, Sn, Mn и др.) оставались в остатке расплава в тигле. Устройство позволяет получать до 2,3 кг дистиллята с суммарным содержанием примесей $< 1,5 \cdot 10^{-4}$ масс.% и производительностью 0,5 кг/ч. Такое устройство успешно применяли также для дистилляции других металлов, например, кадмия и теллура.

Дистиллированный цинк в дальнейшем подвергали кристаллизации из расплава методом Чохральского. Процесс кристаллизации цинка из расплава методом Чохральского осуществляли на установке выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений с высокой точностью регулирования температуры расплава. В кварцевый тигель повышенной чистоты загружали предварительно дистиллированный цинк. Количество загрузки составляло до 2,5 кг. Отдельно выплавляли затравку цинка в алундовой лодочке. Затравление и кристаллизацию цинка проводили в атмосфере высокочистого аргона, дополнительно очищенного с применением не распыляемых геттеров, при давлении до 150 кПа. Камеру установки предварительно откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Па. Для интенсификации процесса очистки тигель и растущий кристалл вращали в противоположных направлениях со скоростью 5 и 10 об/мин соответственно. Скорость вытягивания кристалла составляла 0,2 мм/мин. Диаметр кристаллов составлял 40...60 мм. Доля кристаллизации $g = 0,7 \dots 0,9$.

В табл. 6 приведено содержание примесей в исходном цинке, после дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава методом Чохральского.

Таблица 6. Химический состав исходного и рафинированного цинка дистилляцией в вакууме и кристаллизацией из расплава

Марка, продукт	Цинк не мене	Примесь $\cdot 10^5$ % масс.						
		Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	As	Al
ЦВ00 (пасп.)	99,997	1	200	1	1	1	50	1
ЦВ00 (анализ)	99,998	< 0,9	130	3	0,6	< 0,6	< 0,1	0,2
дистиллят	99,9998	< 0,9	14	< 0,09	< 0,1	< 0,6	< 0,1	< 0,03
кристалл	99,99997	< 0,9	1,3	< 0,09	< 0,1	< 0,6	< 0,1	< 0,03

Как видно из табл. 6, представленные в ней элементы после дистилляции, за исключением кадмия, находятся ниже предела чувствительности используемого масс-спектрального анализа. После кристаллизации из расплава содержание кадмия снижается до уровня $1,3 \cdot 10^{-5}$ %, что согласуется с расчетным значением равновесного КР кадмия в цинке. В рафинируемом цинке также находятся ниже предела чувствительности (чувствительность анализа приведена в скобках) такие примеси, как: Mg, Si, P, S ($1 \cdot 10^{-6}$ %); Cl, K, Ca ($2 \cdot 10^{-6}$ %); Sc, Ti, V, Cr, Mn ($3 \cdot 10^{-6}$ %); Ni, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Nb, Rh, In ($4 \dots 9 \cdot 10^{-6}$ %).

ВЫВОДЫ

Выполнены расчеты процесса дистилляции цинка в вакууме, на основе которых разработана модель дистилляционного устройства для получения высокочистого цинка и других металлов.

Изложены результаты расчетов равновесных K_{0B} и предельных $K_{0 \text{ лимб}}$ коэффициентов распределения примесей в цинке при направленной кристаллизации из расплава. На основе этих расчетов и анализа диаграмм со-

стояния выполнена классификация поведения примесей в цинке при направленной его кристаллизации в соответствии с их расположением в периодической системе элементов.

Представлены результаты экспериментальных исследований по получению высокочистого цинка сочетанием дистилляции в вакууме и кристаллизации из расплава методом Чохральского. Показана возможность использования такого комплексного метода для получения из исходного цинка чистотой 4N, цинка классификации выше 6N с высоким (85...90 %) выходом продукта такой чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.М. Амоненко, А.А. Круглых, И.И. Папилов. Получение цинка высокой чистоты и метод ее контроля. //ФММ. – 1961, № 11. – С. 633 – 635.
2. К.Я. Бреган, Н.П. Грудинкина. Получение цинка высокой чистоты и его аттестация. //Измерительная техника. – 1961, №5. – С. 23 – 24.
3. В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1965, 170 с.
4. Б.И. Александров, В.И. Удовиков. Получение кадмия и цинка высокой чистоты методом вакуумной дистилляции. //Изв. АН СССР, Металлы. – 1973, № 2. – С. 17 – 25.
5. Е.О. Бережной, Л.Ф. Козин. Изучение очистки цинка от металлов – примесей при дистилляции. 2. Экспериментальное изучение коэффициентов разделения цинка и металлов – примесей. //Высокочистые вещества. – 1994, № 2. – С. 67 – 72.
6. В.Н. Черняев, В.Б. Зернов, Л.Г. Поведская, С.А. Ершова, И.И. Клофач. Исследование глубокой очистки кадмия и цинка ректификацией и зонной перекристаллизацией. //Журн. прикл. химии. – 1966. – Т. 39, № 6. – С. 1259 – 1266.
7. В.Н. Вигдорович, А.А. Селин. О поведении примесей при очистке цинка и кадмия кристаллизационными методами. Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. Вып. 11. Химическая серия. М.: Московский институт электронной техники, 1972. – С. 54 – 73.
8. Б.Н. Александров. Зонная очистка цинка и кадмия. //ФММ. – 1961. – Т. 11, № 4. – С. 588 – 595.
9. В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия, 1969, 203 с.
10. А.И. Кравченко. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примесей. //Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерно – физические исследования. – 1990. – Вып. 1. – С. 29 – 30.
11. Г.П. Ковтун, А.И. Кравченко, А.П. Щербань. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники. //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2001, № 3. – С. 6 – 8.
12. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М.: Изд – во АН СССР, 1961, 396 с.
13. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. Межфазовые коэффициенты распределения. М.: Наука, 1992, 399 с.
14. И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л. Кухарж. Кристаллизация из расплавов. Справ. изд. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1987, 320 с.
15. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. Металлургиздат, 1962, 1480 с.
16. А. Е. Вол, И.К. Каган. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. IV. Справочник. М.: Наука, 1979, 576 с.
17. A. Hayes, J. Chipman. //Trans. AIME. – 1939. – V. 135. – P. 85.
18. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Дашенко, А.И. Кондрик. Определение предельных коэффициентов распределения примесей в металлах при направленной кристаллизации. Сб. докл. 9-го Межд. симп. “Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы и сплавы”. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст», 2003, с. 62 – 64.
19. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Дашенко, А.И. Кондрик. Определение предельных коэффициентов распределения примесей $k_{0 \text{ limB}}$ в кадмии и цинке. //Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. – 2002, № 1. – С. 151 – 155.
20. ГОСТ 3640 – 94. Цинк. Технические условия.
21. А.И. Борискин, В.М. Еременко, И.С. Лялько, А.С. Брюханов, О.Д. Смяян, Ю.А. Быковский. Аналитические и аппаратные характеристики прибора ЭМАЛ-2. //Приборы и системы управления. – 1983, №1. – С. 26 – 29.
22. Устройство для рафинирования металлов дистилляцией в вакууме. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань. Патент на полезную модель № 1246. Украина. Заявлено 31.07.2001; Опубл. 15.05.2002. Бюл. № 5, 3 с.

OBTAINING HIGH - PURITY ZINC COMBINING THE DISTILLATION AND CRYSTALLIZATION PURIFICATION METHODS

G.P. Kovtun, A.P. Shcherban, V.D. Virich

National Science Center 'Institute of solid-state physics, materials science and technologies'
61108, Kharkiv, Ukraine, Academic 1, street.

In the present work the analysis and comparison of different purification methods of zinc have been made. The calculation the distillation process of zinc has been made. The calculation results of the equilibrium k_{0B} and the limiting $k_{0 \text{ limB}}$ segregation coefficients of admixtures in zinc under direction crystallization from the melt have been proposed. On the basis of these calculations and analysis of binary constitutional diagrams the behaviour classification of admixtures in zinc under directional crystallization with conformity to a periodic elements system has been made. The experimental results obtaining high-purity zinc combining the distillation in vacuum and the crystallization from the melt by Czochralski method have been presented. It has shown the opportunity of use combination these methods for getting from primary zinc cleanliness 4N the zinc of classification 6N with high (85...90) % yield such purity.

KEY WORDS: high-purity zinc, segregation coefficients, vacuum distillation, directional crystallization, classification of admixtures, mass – spectrometry, element analysis.