

УДК 546.47:543.7:54-484

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТОГО ЦИНКУ

Риган М.Ю., Шпирко Г.М., Гасинець С.М., Пісак Р.П.

*Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації
Інституту проблем реєстрації інформації НАН України,
88000, Ужгород, Замкові сходи, 4*

Дослідами встановлено, що присутні в цинку домішки впливають на властивості його сплавів та сполук. Особливі вимоги ставляться до цинку при одержанні напівпровідникових матеріалів, які застосовуються в оптоелектроніці, інфрачервоній, нелінійній оптиці і т.д. для одержання плівок і монокристалів застосовується додатково очищений цинк з мінімальною кількістю домішок [1-8].

Походження домішок в цинку залежить від природних мінералів та способів очистки.

Найважливішими мінералами цинку в природі є ZnS (цинкова обманка), ZnO (цинкіт), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (госларіт), $ZnCO_3$ (смітсоніт), $H_2Zn_2SiO_5$ (каламін). Значна кількість цинкових мінералів знаходиться в природі із свинцевими, мідними та залізовмісними мінералами.

Цинк в природі супроводжують In, Cd, Tl, Ag, Cu, S, Ge, As, Sb, Bi, Pb, Mn, Fe, Ni та ін. Крім наведених домішок в цинку містяться також Na, Al, Sr, Si, Sn, O, Ca та ін., яких він набув в процесах одержання та очистки із апаратури та навколишнього середовища. Згідно діаграм стану систем цинк-елемент [9, 10] домішки в цинку можна розділити на декілька типів.

До першого типу відносяться S, Se, Te, F, Cl, Br, I, P, As, O, C, які утворюють з цинком хімічні сполуки. Другий тип домішок утворює з цинком інтерметалічні сполуки. Наприклад, з магнієм відомі – $MgZn_2$ і Mg_2Zn_{11} , із залізом – Fe_5Zn_{21} , Fe_3Zn_{10} , $FeZn_{10}$, $FeZn_{15}$, $FeZn_3$, із кальцієм – $CaZn_{13}$, Ca_3Zn , Ca_7Zn_{20} , $CaZn_5$, $CaZn_{11}$, $CaZn_2$, із титаном – $TiZn_3$, $TiZn_2$, $TiZn_{15}$, із сріблом – $AgZn$, $AgZn_3$, Ag_5Zn_8 , із золотом – Au_3Zn , Au_4Zn . До третього типу відносяться Al, Cd, Tl, In, Pb, Mg, Cr, Li, Fe, Ni, Co, Sn, які утворюють з цинком обмежені тверді розчини.

Слід відмітити, що цинк не утворює необмежені тверді розчини ні з одним хімічним елементом.

Промисловістю випускаються різні марки цинку, які одержуються піро- та гідрометалургійними методами. Однак, всі вони містять значну кількість домішок і потребують подальшої очистки.

Дослідами встановлено, що за сумарним складом домішок цинк, одержаний гідрометалургійним способом, є чистішим, ніж – електротермічним [9].

Цинк, добутий електролізом, містить лужні і лужноземельні метали, а також Al, Mn, Cu, Cd, Ag, Tl, In, Fe, Ni, Co і Pb. Присутність в цинку Al і Mn пояснюється наявністю вкрапель електроліту в пористості або в міжкристалічні пори цинкового осаду. Більшість наведених домішок визначається ступенем забрудненості ними електроліту. Свинець попадає в цинк із нерозчинних свинцевмісних анодів і футеровки. Із аніонів у катодному цинку містяться фтор і хлор [10].

Хімічним рафінуванням із цинку видаляються Fe, Pb, Sn, As і Sb при використанні в якості рафінуючих присадок металів, які утворюють з домішками тугоплавкі фази (інтерметалічні фази, тверді розчини і т.д.). Для видалення із цинку As і Sb використовуються Na, Mg, Al, а також різні за складом суміші Mg і Al [11].

Електролітичне рафінування цинку показало, що цим методом можна очистити його від значної кількості домішок [12].

Одним із ефективних методів очистки цинку від домішок є ректифікація. Очищений цинк містить домішки в концентраціях 10^{-4} - 10^{-7} мас. % [13].

Поведінка домішок при очистці цинку кристалізаційними методами описана в [14]. Виявлено, що найбільш ефективно цинк

очищується в процесі кристалізації від Cu, Ag і Ni. На основі проведених дослідів робиться висновок про попередню очистку цинку від Pb і Sn іншими методами. Вирішення вищезгаданих проблем у видаленні деяких домішок наведено в [15]. Дослідники перевели цинк в його хлорид і потім очищали зонною перекристалізацією. Встановлено, що даним методом $ZnCl_2$ ефективно очищається від Pb, Sn, Ag, Cu, Co, Ni і Fe.

В даній роботі експериментальні дослідження проводили на цинку марки А2 промислового виробництва.

На основі вищенаведених даних нами розроблена ефективна методика очистки цинку від домішок, яка ґрунтується на використанні кислотного травлення, вакуумної дистиляції та кристалізаційних методів.

Хіміко-спектральним методом з використанням концентрування домішок встановлено, що між паспортними і експериментальними даними є істотні відмінності. Вміст Pb, Fe, Mg, Sn, Sb і Bi за даними аналізу на півпорядку, а в деяких елементів і на порядок вище за паспортні дані. Експериментально доведено наявність у досліджуваному цинку Al, Na, Co, Si, Mn, Cr, Ag, As.

Хімічним, рентгенівським і мікроструктурним дослідженнями поверхні цинку марки А2 виявлена фаза чорного кольору. В подальшому встановлено, що дана фаза являє собою елементарний вуглець.

Кислотним травленням ($HCl+H_2O$ у співвідношеннях 1:1-0,5) із цинку видаляються поверхневі оксиди та лікваційні домішки. Максимальний ефект очистки цинку від вуглецю досягнуто при травленні поверхневого шару товщиною 1-3 мм. Очевидно, вуглець є механічною домішкою і попадає в цинк із графітових електродів, або при розливі в графітові форми. Після кислотної обробки вуглецю в цинку експериментально не виявлено (табл.).

Щоб зменшити окиснення цинку в процесі відгонки оксиду цинку і частково цинку, реактор промивали інертним газом аргоном. Для осадження і розділення цинку і оксиду цинку використовували градієнтний

конденсатор. Вміст кисню в оксиді цинку вираховували після визначення вмісту цинку [16]. Концентрація зв'язаного кисню у цинку марки ОСЧ 11-4 становить $6 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Хімічним методом в цинку марки А2 виявлені також сірка і селен в концентраціях $6 \cdot 10^{-3}$ і $3 \cdot 10^{-5}$ мас. % [17, 18].

Сумарний вміст домішок у цинку марки А2 за паспортними даними складає $2,4 \cdot 10^{-3}$, а експериментальними – $2,4 \cdot 10^{-2}$ мас. % (табл.).

Вакуумну дистиляцію проводили при температурах 500-850°C через кожні 50°C. експериментально встановлено, що оптимальна температура дистиляції знаходиться в межах 500-700°C. нижче наведеної температури процес випаровування відбувається повільно, а вище – інтенсивно. Маса завантаженого цинку складала 0,4-1,4 кг, площа дзеркала металу – 12,3 см², залишок після дистиляції – 10 % від маси.

Максимальна температура градієнтного конденсатора становила 600, мінімальна – 20-30°C. Як перший, так і другий відгони цинку мають темно-сірий колір із-за інтенсивного поглинання залишку кисню із вакуумної системи. В залишку після дистиляції виявлено підвищений вміст Fe, Ni, Co, Pb, Si, Mn, Cu, Ag, Ga і Cd.

Ймовірно, що в залишку крім бінарних оксидів Cr_2O_3 , FeO, NiO і ін. можуть утворюватися і потрійні сполуки - $CdCrO_4$, $CdAl_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $AgAlO_2$ та ін. У відгонах крім оксидів можливе утворення сульфідів, хлоридів, арсенідів, інтерметалічних фаз, твердих розчинів та ін.

Зонна плавка цинку проводилась при швидкостях руху розплавленої зони 0,3-8 мм/год і довжині зони – 15-30 мм у вакуумованих (0,1 Па) кварцових ампулах різної конфігурації.

Дослідами встановлено, що проходи зони зі швидкістю до 0,3-2,8 мм/год є більш ефективними, ніж при швидкостях 4-8 мм/год. Перетворення цинку із полікристалічного в монокристалічний відбувається за 2 проходи розплавленої зони. В таблиці наведено результати очистки цинку при 2 і 5 проходах зони.

Таблиця. Результати визначення домішок у вихідному цинку марки А2 після кислотної обробки (1), двократної дистиляції (2) і зонної перекристалізації (3, 4).

Домішки	Вміст домішок, мас. %					
	До очистки		Після очистки			
	Паспортні дані	Результати визначення	1	2	3	4
Мідь	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Свинець	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Залізо	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Кадмій	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Магній	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Олово	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Нікель	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Сурма	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Вісмут	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Алюміній		$9 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Натрій		$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-
Індій		$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-
Кобальт		$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-
Кремній		$6 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-
Марганець		$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	-
Хром		$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	-	-
Срібло		$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-
Миш'як		$9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-
Селен		$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-
Сірка		$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-
Кисень		$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-
Вуглець		$9 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-

З одержаних даних видно, що зонною плавкою цинк очищається від присутніх в ньому мікродомішок. Найбільший ефект очистки досягнуто від Co, Fe, Ag, Mn, Ga, концентрація яких знаходиться нижче межі виявлення (табл.).

В результаті використання вищенаведеної методики сумарна кількість домішок в цинку понижена з $2 \cdot 10^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{-5}$ мас. %. Очищений цинк одержаний у вигляді монокристалу з мінімальною кількістю структурних дефектів.

Література

1. Риган М.Ю., Качер І.Є., Дурдинець Л.М. Синтез високочистих тіо- і селеноалюмінітів в цинку // Тези доп. Х наук.-техн. конф. "Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки". – Ужгород, 2000. – С. 79.
2. Риган М.Ю. Синтез високочистих тіо- і селеноалюмінітів цинку // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2000. – Вип. 5. – С. 21-23.
3. Дурдинець Л.М., Качер І.Є., Довгошей Н.І., Риган М.Ю. Изучение возможности синтеза

- соединений и получения пленочных материалов на их основе // Вопросы атомной техники. Серия "Чистые материалы, полупроводники и сверхпроводники". – Харьков. – 1998. – Вып. 6 (7). – С. 220-221.
4. Качер І.Є., Попович Н.І., Довгошей Н.І., Риган М.Ю., Палко А.І., Томашпольский Ю.Я. Технологические особенности получения пленок тиогаллата цинка // Вопросы атомной техники. Серия "Чистые материалы, полупроводники и сверхпроводники". – Харьков. – 1998. – Вып. 7 (8). – С. 222-223.

5. Kacher I.E., Dovgoshej N.I., Tomaschpolski Yu.Ya., Rigan M.Yu., Remeta E.Yu., Svitlinets V.P., Popovich N.I. Peculiarities of preparation and main optical properties of zink-tetratiogallates films // Int. Workshop an advanced Technologies of Multicomponent solid films and structures. – Uzhgorod (Ukraine), 1994. – P. 41-43.
6. Риган М.Ю., Стасюк Н.П. Некоторые вопросы синтеза шихты и роста кристаллов $ZnGa_2S_4$ и $ZnGa_2Se_4$ // В кн. “Получение и свойства сложных полупроводников” / Под ред. Ворошилова Ю.В. и др. – К.: УМКВО, 1991. – С. 62-69.
7. Терещенко П.Т., Онопко В.В., Довгошей Н.И., Качер Н.И., Риган М.Ю., Стасюк Н.П. Получение и некоторые свойства пленок $AgAlSe_2$ и $Zn(Cd)Al_2Se_4$ // Тез. докл. I Всес. конф. по физике и химии соединений внедрения. – Ростов-на-Дону, 1990. – С. 112.
8. Guskov V.N. $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$ solid solutions // Int. Meeting. Clusters and nanostructured Materials. – Uzhgorod (Ukraine), 2006. – P. 153.
9. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. – М.: Metallurgia, 1982. – С. 352.
10. Хан О.А., Фульман Н.И. Новое в электроосаждении цинка. – М.: Metallurgia, 1979. – С. 80.
11. Копылов Н.И., Сычев А.П., Михайлова Г.М. и др. Ликвационное и химическое рафинирование электролитического цинка. – М.: Цветинформация, 1976. – С. 28.
12. Делимарский Ю.К., Самоделов А.П. Электрохимическое рафинирование цинка в расплавленных солях // Укр. хим. журн. – 1973. – т. 39, № 5. – С. 494-496.
13. Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Металлургия цинка и кадмия. – М.: Metallurgia, 1969. – С. 488.
14. Касаткина Н.А., Вигдорович В.Н., Никитина З.М. и др. О поведении примесей при очистке цинка кристаллизационными методами // Изв. АН СССР. Metallurgia и горное дело. – 1964. – № 1. – С. 78-84.
15. Физика и химия соединений $A^{IV}B^V$ / Под ред. Медведева С.А. – М.: Мир, 1970. – С. 624.
16. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
17. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
18. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.

THE CROWTH OF THE PURITY ZINKUM

Rigan M.Yu., Shpirko G.M., Gasinets S.M., Pisak R.P.

The high purity zinkum have been obtained by specially established technological regimes. The methods of lead – acid etching and hyperthermal treatings possible to increased purity of zinkum with $2 \cdot 10^{-2}$ to $1.4 \cdot 10^{-5}$ mas. %.