

# Sb の帯融精製について

千葉良哉\* 松島知夫\* 小野健二\*

Zone-refining of Antimony. By Yoshiya CHIBA, Tomoo MATSUSHIMA and Kenji ONO.

The principal impurities X...As, Fe, Pb and Cu... in an Sb rod refined by the zone-refining method were concentrated at the tail. They were colorimetrically determined after 3~6 zone passes at the two speeds, 35 mm/hr and 70 mm/hr.

As was a little difficult element to be removed but Fe, Pb and Cu were effectively done.

The effective segregation coefficient  $k$ , calculated from the present work are given as follows:

$$K_{As}=0.32_3, \quad K_{Fe}=0.20_2, \quad K_{Pb}=0.09_2 \quad \text{and} \quad K_{Cu}=0.06_1$$

They were in fairly good agreement with the equilibrium segregation coefficients derived from the binary phase diagrams of Sb-X systems. (Received June 10, 1960)

## 1. 諸 言

近年、電子工業の発展に伴い、Si, Ge 等、電子工業の素材としての金属は、高純度のものが要求される。

殊に、Pfann<sup>1)</sup> が帯融精製法を発見してより、この様な金属の超精製に関する研究が盛んに行はれるようになった。

著者等は、Sb の帯融精製法に依る精製を行い、主なる不純物の偏析の融帯移動速度変化による影響及び融帯通過の回数変化による影響を調べ、実効偏析係数を計算し、二元状態図より求めた平衡偏析係数との比較を行つたので報告する。

## 2. 実験方法

### 1. 試料及び化学分析法

試料としては、市販の電解 Sb (Fe 0.035%, Cu 0.0175%, Pb 0.0854%, As 0.0802%, Ni—) を用いた。Ni は原料分析に於て見出されなかつた。

Sb 中の不純物の分析には、日立製 EPU2A 型分光光度計を用い、次の如き方法により比色定量分析を行つた。

Fe: オルソフェナントロリン法

Cu: ジエチルデオカルバミン酸—四塩化炭素法

Pb: ジチゾン—四塩化炭素法

As: モリブデン青法

Ni: ジメチルグリオキシム法

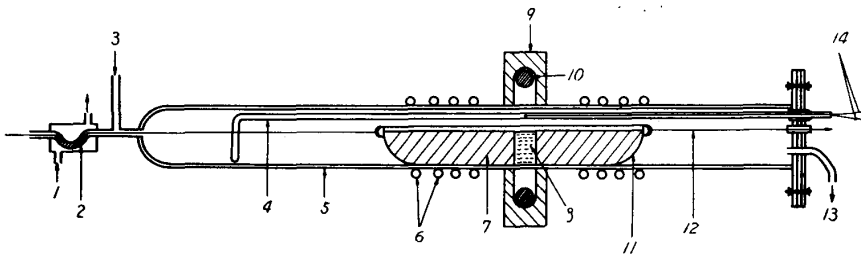
### 2. 帯融精製操作

試料を蒸留水、アルコール、エーテルにて、超音波洗滌器を用いて洗滌後、150 gr を巾 1.5 cm 長さ 16 cm の石英ボートに秤取し、水平石英管中、ニクロム線抵抗炉にて成型熔融を行つた後、1° の傾斜を持つ内径 3.5 cm の帯融精製用石英管に挿入、シリコニットを発熱体とする帯融精製炉にて巾 1.5 cm の融帯を生成、ボートを 0.1 mmφ のタングステン線にて引張つた。

選鉱製錬研究所報告 第299号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Pfann, W. G. : Trans. AIME. 194 (1952), 747.



第1図 帯融精製装置

- 1. 冷却水
- 2. 水銀シール
- 3. Ar+H<sub>2</sub> (10:1) ガス入口
- 4. 熱電対保持石英管
- 5. 石英管
- 6. 冷却管
- 7. アンチモン試料
- 8. 融帯
- 9. イソライト煉瓦
- 10. シリコニット発熱体
- 11. 石英ポート
- 12. タングステン線
- 13. ガス出口
- 14. 熱電対

成型熔融及び帯融精製は、すべて精製した Ar-H<sub>2</sub> (体積比 10 : 1) 混合ガス、流量 150 cc/min の雰囲気中で実施した。

最初に成型時の偏析を戻す目的で融帯移動速度 70 mm/hr にて融帯を往復。所謂帯融均質法 (Zone leveling)

を行つた後、一方方向に所定の移動速度で所定の回数、融帯の移動を行つた。

最後に再び蒸溜水、アルコール、エーテルにて超音波洗滌を行い、切断、粉砕して分析に供した。

第1図は帯融精製装置を示す。

融帯移動速度は 70mm/hr, 35 mm/hr の二種類、回数は 70 mm/hr は 4回, 5回, 6回, 35 mm/hr は 3回, 4回, 5回について行つた。

### 3. 実験結果及び考察

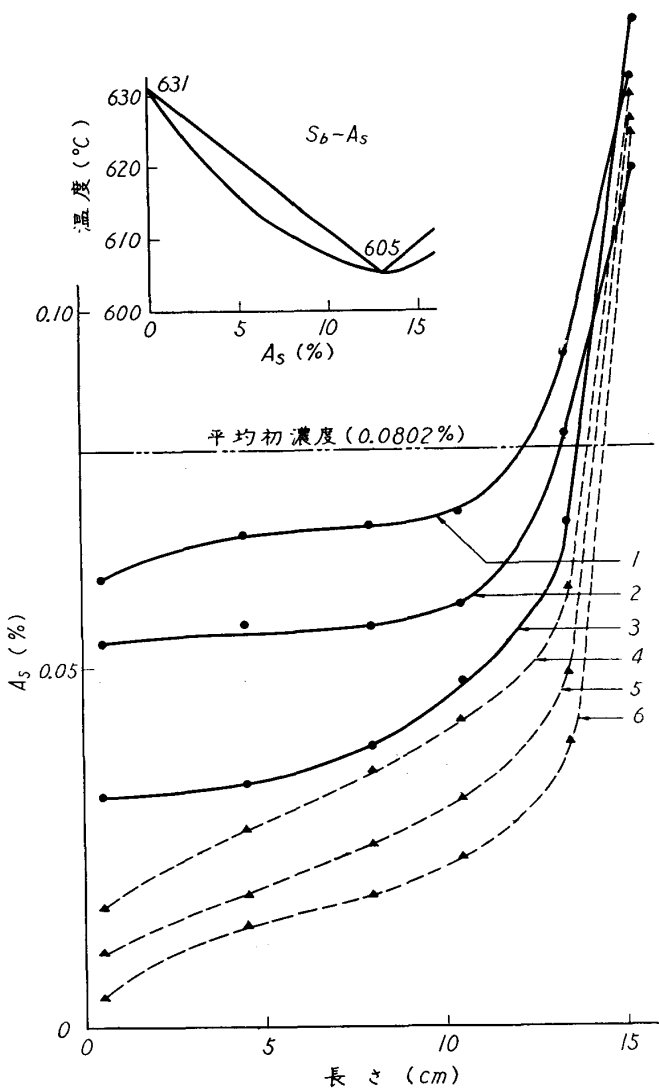
実験結果は第2図~第5図に示す。尚参考の為に、Sb と各不純物元素との二元状態図を図中に示した。

Sb-As<sup>(2)</sup>, Sb-Cu<sup>(3)</sup>, Sb-Pb<sup>(4)</sup>, Sb-Fe<sup>(5)</sup> の各二元状態図を見るに、いずれも共晶系を示す故、偏析係数  $k < 1$  であり、Sb 地金中のこれら不純物元素は帯融精製により後尾に濃縮偏析される事が予測されるが、この実験結果は、予想通りである事を示した。

Cu 及び Pb は特に偏析が著しく、最も偏析の少いのは As であつた。

Reiss<sup>(6)</sup> は、実効偏析係数を求めるために

- (1) 融帯の巾は一定。
- (2) 融帯の断面積は一定。
- (3) 凝固時に於て体積変化はな



第2図 As の挙動

速度一回数 (mm/hr)	速度一回数 (mm/hr)
1 : 70-4	4 : 35-3
2 : 70-5	5 : 35-4
3 : 70-6	6 : 35-5

2) Parravano, N. und P. de Cesaris : Int. z. Metallogr. 2 (1912), 70.  
 3) Burghoff, H. L. : Metals handbook, (1948), 1202.  
 4) 遠藤彦造 : 東北帝大理化報告, 14 (1925), 682.  
 5) Geller, W. : Arch. Eisenhüttenw. 8 (1939), 39.  
 6) Reiss, H. : Trans. AIME, 200 (1954), 1053.

い.

- (4) 固体中に於ては拡散は行はれない.
- (5) 融帯に於ては直ちに完全に拡散が行はれる.

と云う仮定の下に,

$$k = l \cdot \frac{1}{C_{n-1}(a+l) - C_n(a)} \cdot \frac{dC_n(a)}{da}$$

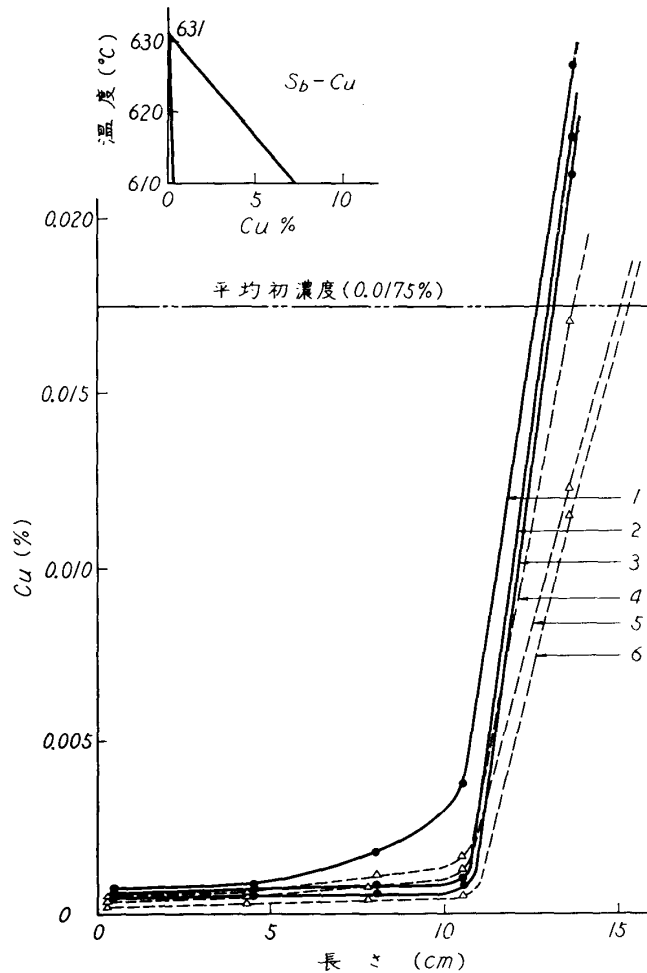
ここに

$k$ : 実効偏析係数

$l$ : 融帯の巾

$C_{n-1}(a+l)$ :  $n-1$  回融帯通過を行つた後の先端より  $a+l$  の位置に於ける不純物元素の濃度 (%)

$C_n(a)$ :  $n$  回融帯通過を行つた後の先端より  $a$  の位置に於ける不純物元素の濃度 (%)

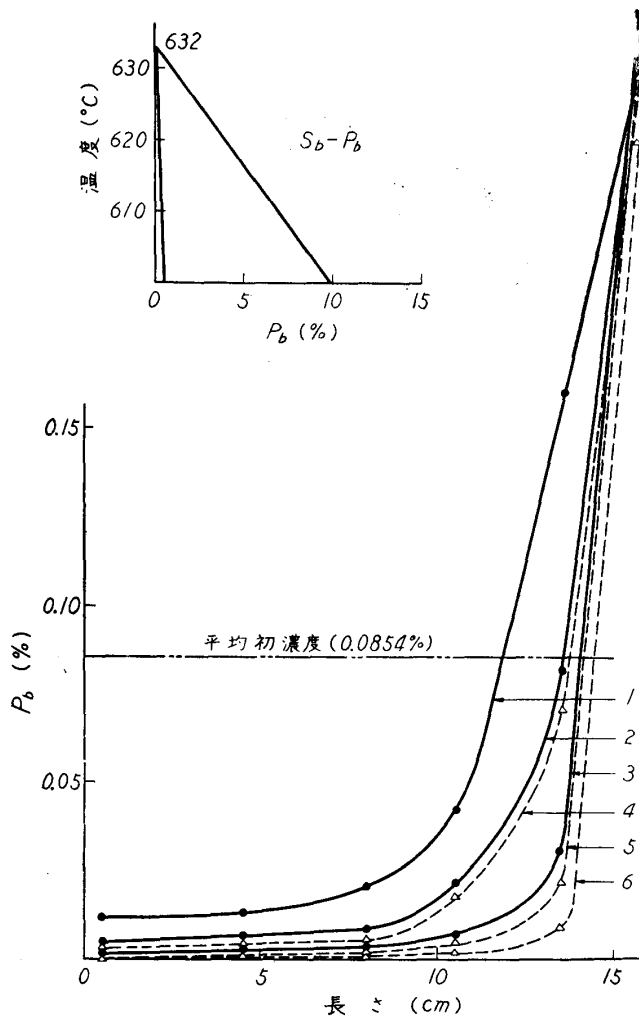


第3図 Cuの挙動

速度 (mm/hr)	回数	速度 (mm/hr)	回数
1: 70	4	4: 35	3
2: 70	5	5: 35	4
3: 70	6	6: 35	5

なる式を導いたが、我々の実験より、 $l=1.5$  cm,  $a=10$  cm として、この式を用いて計算した実

効偏析係数  $k$  の値を第1表に示す。表中, 平衡偏析係数は, 二元状態図より求めたものである。



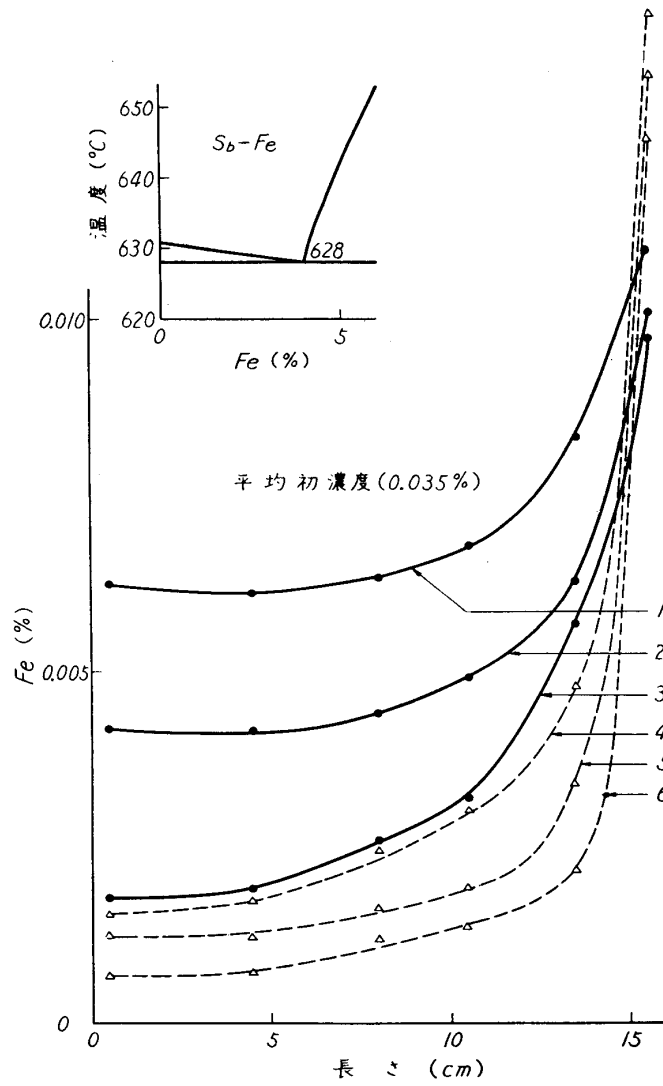
第4図 Pb の挙動

速度 (mm/hr)	回数	速度 (mm/hr)	回数
1 : 70	— 4	4 : 35	— 3
2 : 70	— 5	5 : 35	— 4
3 : 70	— 6	6 : 35	— 5

第1表 実効偏析係数及び平衡偏析係数

融帯移動速度		実効偏析係数 $k$				平均	平衡偏析係数
		70 (mm/hr)		35 (mm/hr)			
回	数	$n-1=4$ $n=5$	$n-1=5$ $n=6$	$n-1=3$ $n=4$	$n-1=4$ $n=5$		
As	$a=10\text{cm}$	0.34 <sub>0</sub>	0.31 <sub>6</sub>	0.32 <sub>8</sub>	0.30 <sub>7</sub>	0.32 <sub>3</sub>	0.33 <sub>0</sub>
Fe	$a=10\text{cm}$	0.18 <sub>9</sub>	0.19 <sub>6</sub>	0.21 <sub>0</sub>	0.21 <sub>3</sub>	0.20 <sub>2</sub>	—
Pb	$a=10\text{cm}$	0.09 <sub>0</sub>	0.09 <sub>5</sub>	0.08 <sub>9</sub>	0.09 <sub>2</sub>	0.09 <sub>2</sub>	0.05 <sub>2</sub>
Cu	$a=10\text{cm}$	0.04 <sub>6</sub>	0.04 <sub>9</sub>	0.08 <sub>8</sub>	0.06 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>	0.04 <sub>7</sub>

Fe の平衡偏析係数は, Sb-Fe 二元状態図に於て, Sb 側の固相線が明瞭でない為に, 求めることが出来なかつた。



第5図 Feの挙動

速度 (mm/hr)	回数	速度 (mm/hr)	回数
1 : 70	4	4 : 35	3
2 : 70	5	5 : 35	4
3 : 70	6	6 : 35	5

#### 4. 結 言

Sbの帯融精製を実施し、次の如き結論を得た。

1. Sb中のAs, Fe, Pb, Cu等の不純物は、後尾に濃縮される傾向がある。
2. Asが最も偏析され難く、Fe, Pb, Cuの順に偏析が著しくなる。
3. 融帯移動速度のおそい方が偏析が著しい。
4. 回数の多い程、偏析が大である。
5. 実効偏析係数は、二元状態図より求めた平衡偏析係数に、ほど近似的な値を示す。