

# ビスマスの帯融精製について

千葉良哉\* 小野健二\*

Zone-Refining of Bismuth. By Yoshiya CHIBA and Kenji ONO.

Purification of electrolytic bismuth was attempted by means of the zone-refining. Impurities such as Pb and Cu were removed at the tail under various conditions, particularly, at the rate of 35 and 70mm/hr of zone speed.

It was observed that the segregation of As was not significant.

The distribution of impurities in Bi was quantitatively determined by the colorimetric and polarographic method.

The effective segregation coefficient  $K$  is given as follows:

$K_{Pb} = 0.067$  for lead,  $K_{Cu} = 0.087$  for copper and  $K_{As} = 1$  for arsenic.

(Received Dec. 3, 1962)

## 1. 緒 言

著者等は、電子工業用素材、あるいは、金属間化合物素材として、高い純度のものが要求されている各種の金属の精製に関する一連の基礎的研究を行つている。

前報<sup>1),2)</sup>ではアンチモンおよびアルミニウムの帯融精製について報告したが、今回は引続き、ビスマスについて帯融精製を行つた。

ビスマスの帯融精製に関しては Wernick 等<sup>3)</sup>, Sajin 等<sup>4)</sup>, Ivleva<sup>5)</sup>, Trousil<sup>6)</sup>, および Zaanowicz<sup>7)</sup> 等の多くの報告があるが、精密な化学分析により金属中に含有されている微量不純物の挙動を定量的に調べ、その実効偏析係数を求めたものはほとんど見当らない。

著者等はビスマスを帯融精製した場合、不純物の挙動が融帯移動速度の変化、融帯通過回数の変化等によつてどのように変化するかを、矩形波ポーラログラフおよび比色微量分析法を用いて定量的に明らかにした。

この結果より実効偏析係数を求めたのでその概要を報告する。

## 2. 実験方法

### 1) 試料および分析

試料としては市販の電解ビスマスを用いた。

---

選鉱製錬研究所報告 第 389 号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 千葉良哉, 松島知夫, 小野健二: 選研彙, **16** (1960), 21.

2) 千葉良哉, 小野健二: 選研彙, **17** (1961), 83.

3) Wernick, J. H., K. E. Benson and D. Dorsi: Trans. AIME, **209** (1957), 996.

4) Sajin, N. P. and P. Y. Dulkina: International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, New York, **9** (1956), 265.

5) Ivleva, V. S.: Chistye Metal. i Poluprovodn. Trudy 1-oi [Pervoi] Mezhdvuz Konf., Moscow (1957), 223. (Pub. 1959).

6) Trousil, Z.: Ceskoslov Akad. Ved. Prague Chemie (Prague) **9** (1957), 633.

7) Zaanowicz, W. Zeszyty Nauk. Politech. Wroctaw No. 25 Chem. **5** (1958), 25.

分光分析により試料中の不純物を定性的に調べた結果, 銅, 鉛および砒素がみとめられ, 他の元素はほとんど検出されなかつた。

銀は, とくに化学定性分析でも調べたが, 検出されなかつた。

本実験においては, このような, 銅, 鉛および砒素等の如きビスマス中の主な不純物を対象として定量分析を行つた。

銅は  $1\text{N-NH}_4\text{OH} + 1\text{N-NH}_4\text{Cl}$  を, 鉛は  $1\text{N-HCl}$  をそれぞれ支持電解質として, 柳本製 DF-500 矩形波ポーログラフを用いて定量分析を行い, 砒素は日立製 EPU 2 A 型分光々電光度計を用いて, モリブデン青法にて比色定量分析を行つた。

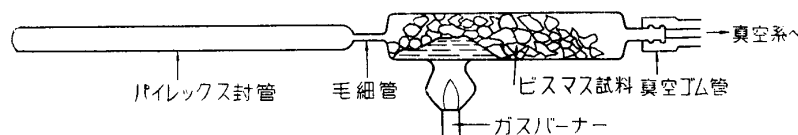
試料ビスマス中の平均不純物濃度は,  $\text{Cu} = 0,0020\%$ ,  $\text{Pb} = 0,0030\%$ ,  $\text{As} = 0.0019\%$  であつた。

## 2) 帯融精製操作

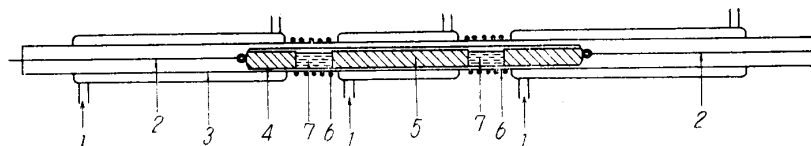
真空中ドリップ熔解法で, 約 200g のビスマスを, 内径 15mm $\phi$ , 長さ 210mm のパイレックスガラス管に封入する。これをパイレックスガラス管にて製作した帯融精製管に挿入し, 試料封管を移動させることによつて帯融精製を行う。内径 20mm $\phi$  のパイレックス管に二カ所, 70mm の間隔で直接 100W のニクロム線を巻き, 中間および前後を水冷却することにより約 20mm の融帯巾が得られる。

第1図および第2図にドリップ熔解装置および, 帯融精製装置を示す。引つ張りのため機構は省略する。

操作は最初に試料の成型凝固時の不純物の偏析を取り除くため, 70mm/hr の速度で2回ゾーンレベリングを行う。帯融精製は, 融帯移動速度 70mm/hr, 35mm/hr の二種類, 回数は, 70mm/hr に4回, 5回, 6回, 35mm/hr は3回, 4回, 5回の条件で行つた。



第1図 ドリップ 熔解 装置



第2図 帯融 精製 装置

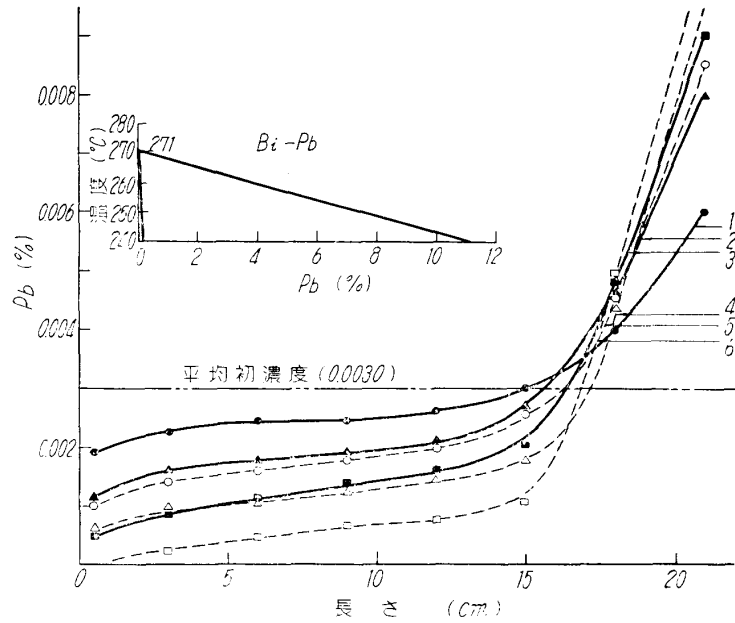
- |                |            |               |
|----------------|------------|---------------|
| 1: 冷却水         | 2: タングステン線 | 3: パイレックスガラス管 |
| 4: パイレックスガラス封管 | 5: ビスマス試料  |               |
| 6: ニクロム線       | 7: 融帯      |               |

操作後, 全長 210mm の試料から先端および先端から 30mm の間隔で約 5g づつ 8 個の分析試料をとり, 粉碎して分析に供した。

## 3. 実験結果および考察

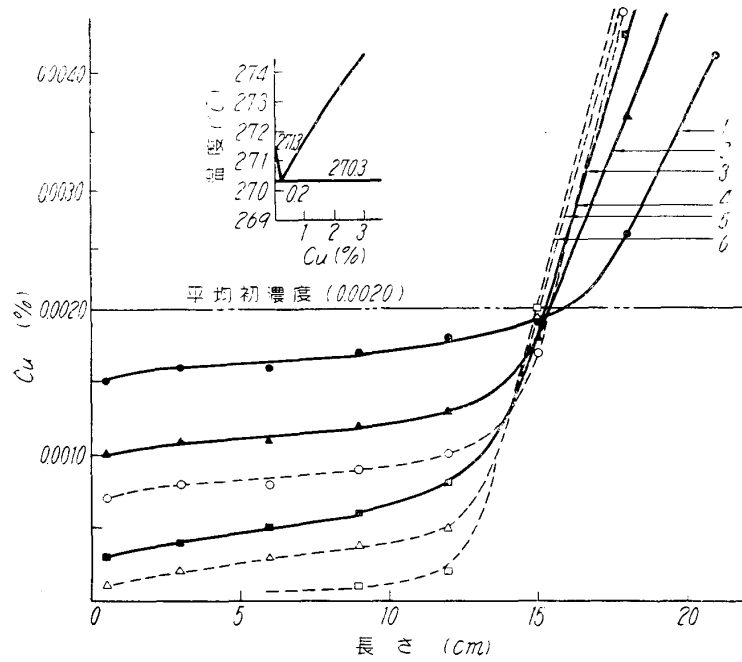
実験結果を第3図～第5図に示す。なお, 参考のために, ビスマスと各不純物元素との二元系

平衡状態図を図中に示した。



第3図 Pb の挙動

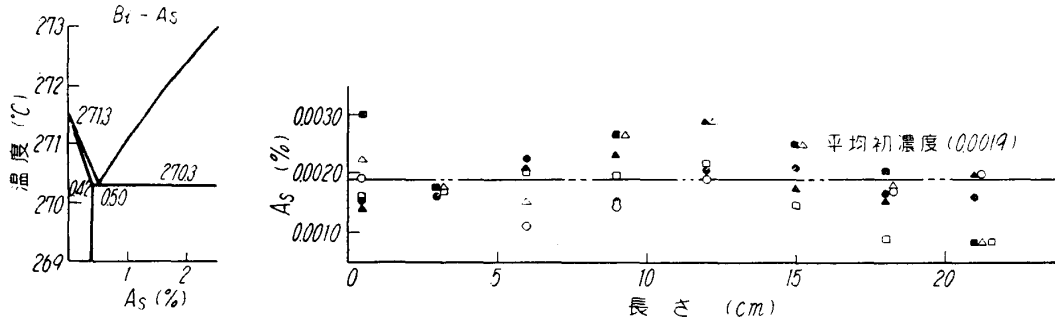
速度 (mm/hr)	回数	速度 (mm/hr)	回数
1 : 70	— 4	4 : 35	— 3
2 : 70	— 5	5 : 35	— 4
3 : 70	— 6	6 : 35	— 5



第4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

Bi-Pb<sup>8)</sup>, Bi-Cu<sup>9)</sup>, Bi-As<sup>10)</sup> の各二元系状態図は、いずれも共晶系をしめす。



第5図 As の挙動

速度 (mm/hr)	回数	速度 (mm/hr)	回数
●	70 — 4	○	35 — 3
▲	70 — 5	△	35 — 4
■	70 — 6	□	35 — 5

Bi-Pb の場合、液相線と固相線の開きが大きく、偏析の大きいことが推定される。実験結果は、予想通り鉛が著しく後尾に濃縮偏析されるのが認められる。

Bi-Cu の場合、共晶点が非常にビスマス側に近く、固相線は明らかでないが、この場合にも、実験の結果では銅は著しく後尾に濃縮偏析された。

Bi-As の場合、液相線と固相線の開きが非常に狭く、偏析は期待できないが、実験結果からも、やはり帯融精製法による精製の効果を期待することができない。

Reiss<sup>11)</sup> の実効偏析係数を求める式から、実験の条件、融帯の中  $l = 2.0\text{cm}$ 、試料の先端からの距離  $a = 10\text{cm}$  として計算した実効偏析係数  $K$  の値を第1表に示す。

また、二元系平衡状態図より求めた鉛および砒素の平衡偏析係数も同じく第1表に示した。

第1表 実効偏析係数および平衡偏析係数

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)			
融帯通過回数		$n-1=4$ $n=5$	$n-1=5$ $n=6$	$n-1=3$ $n=4$	$n-1=4$ $n=5$		
Pb	$a = 10\text{cm}$	0.071	0.071	0.063	0.062	0.067	0.009
Cu	$a = 10\text{cm}$	0.086	0.091	0.083	0.087	0.087	—
As	—	1	1	1	1	1	0.84

#### 4. 結 言

ビスマスの帯融精製を実施した結果を要約すると次の通りである。

1) ビスマス中の鉛および銅は、帯融精製により非常によく後尾に濃縮偏析される故、十分に精製効果をあげることができる。鉛、銅についてのみ述べれば、融帯移動速度 35mm/hr で6回以上の融帯通過により、ビスマスの純度 99,999% 以上が期待される。

2) ビスマス中の砒素を、帯融精製法で除去することは期待できない。

8) Hiers, G. O.: Metals Hand Book (1948), 1179.  
 9) Vaughan, A. C.: Metals Hand Book (1948), 1178.  
 10) Geach, G. A. and R. A. Jeffrey: J. of Metals 5 (1953), 1084.  
 11) Reiss, H.: Trans. AIME 200 (1954), 1053.