

А. П. ЩЕРБАНЬ, д. ф.-м. н. Г. П. КОВТУН, Ю. В. ГОРБЕНКО, Д. А. СОЛОПИХИН,
В. Д. ВИРИЧ, Л. А. ПИРОЖЕНКО

Украина, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ: КАДМИЯ, ЦИНКА, СВИНЦА

Предложены комплексные процессы глубокого рафинирования кадмия, цинка и свинца дистилляцией в вакууме. Разработано устройство для получения гранул. Исследован процесс гранулирования высокочистых металлов. Чистота получаемых гранул кадмия и цинка выше 99,9999, а гранул свинца — выше 99,9995 мас. %.

Ключевые слова: высокочистые металлы, кадмий, цинк, свинец, рафинирование, дистилляция в вакууме, гранулирование, пассивация поверхности.

Кадмий, цинк, свинец являются составными компонентами многих полупроводниковых соединений, таких как CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, CdSb, ZnTe, ZnSe и др., и сцинтилляционных кристаллов вольфраматов и молибдатов этих металлов, таких как $(Cd, Zn, Pb)WO_4$ и $(Cd, Zn, Pb)MoO_4$, используемых в качестве детекторов ионизирующих излучений, детекторов регистрации безнейтринного двойного β -распада и частиц темной материи. Достижение высоких детектирующих, спектрометрических и оптических параметров таких детекторов является весьма проблематичным без использования высокочистых исходных материалов.

Одним из способов глубокой очистки выше перечисленных элементов является дистилляция в вакууме. В ННЦ ХФТИ в последние годы разработаны усовершенствованные дистилляционные методы глубокого рафинирования кадмия, цинка и свинца [1–5]. При этом высокочистые дистилляты металлов получают в виде крупноразмерных элементов или слитков, зачастую неудобных для использования и требующих измельчения, в процессе которого не всегда удается сохранить исходную чистоту материала. Для выращивания полупроводниковых и сцинтилляционных монокристаллов подходящими для дальнейшего использования являются «сыпучие» гранулированные высокочистые дистилляты, которыми можно оперировать без опасности внесения загрязнения. Например, для Европейского низкофонового эксперимента LUCIFER потребовалось более 20 кг высокочистого гранулированного цинка [6], предложение на поставку которого было принято от ННЦ ХФТИ. Затем эта задача была расширена на кадмий и свинец.

Целью данной работы является разработка и исследование процессов получения высокочистых гранулированных цинка, кадмия и свинца.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили слитки дистиллятов Cd и Zn чистотой выше 99,9999, а Pb — выше 99,9996 мас. %, полученные комплексным дистилляционным методом глубокого рафинирования в вакууме, и гранулы металлов, полученные на специально разработанном устройстве.

В работе использовали химические методы пассивации поверхности гранул. Контроль состояния их поверхности проводили с помощью микроскопов МБС-9 и МТУ253. Анализ содержания примесей в образцах кадмия, цинка и свинца проводили с помощью лазерного масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой типа Маттауха — Герцога MS 3101 с регистрацией на фотопленку. Для измерения оптической плотности спектральных линий использовали регистрирующий микрофотометр ИФО-451. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15–0,30.

Экспериментальная часть

Глубокое рафинирование Cd и Zn дистилляцией в вакууме с применением геттерного фильтра

Дистилляцию Cd и Zn осуществляли с помощью устройства квазизамкнутого типа, принципиальная схема которого приведена на **рис. 1**. Детали устройства, находившиеся в контакте с металлом, изготавливали из высокочистого графита марки МПГ-7. Устройство устанавливали

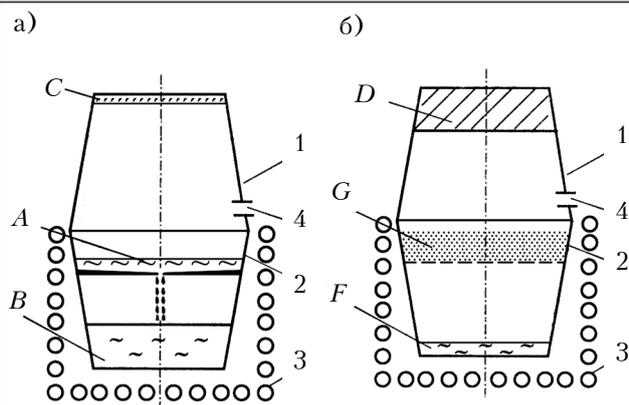


Рис. 1. Схема дистилляционного устройства на этапе отгонки легколетучих примесей путем прогрева и фильтрации (а) и на этапе очистки от труднолетучих примесей путем перегонки металла через геттерный фильтр (б):

1 — конденсатор, 2 — тигель, 3 — нагреватель, 4 — отверстие; А — исходный металл; В — отфильтрованный металл; С — тонкий слой конденсата с легколетучими примесями; D — дистиллят; F — остаток в тигле с труднолетучими примесями; G — геттерный фильтр

в вакуумную камеру, во время процесса в ней создавали давление $10^{-4} - 10^{-2}$ Па. Загрузка металла составляла 1,5–2,5 кг.

Устройство собрано из двух одинаковых деталей, нижняя из которых выполняет роль тигля (2), а верхняя (1) служит сборником конденсированного металла (D). Небольшое боковое отверстие 4 в стенке тигля предназначено для вакуумирования и удаления легколетучих примесей.

Дистилляцию кадмия и цинка проводили в следующих температурных условиях: температура испарения $T_{исп} = T_{пл} + (50...60)$ К, температура конденсации $T_{конд} = T_{пл} - (30...40)$ К, где $T_{пл}$ — температура плавления.

Рафинирование выполняли в два этапа. На первом этапе проводили фильтрацию и отгонку легколетучих примесей (Na, Ca, S, P, Cl и др.)



Cd (430 г)



Zn (350 г)

Рис. 2. Фотографии полученных слитков высокочистых дистиллятов кадмия и цинка

с конденсацией их на поверхности конденсатора. После удаления конденсата (примерно 5% от исходной загрузки металла) с легколетучими примесями наступал второй этап процесса — удаление труднолетучих примесей (Fe, Ni, Si, Al, Cu и др.), которые оставались на дне тигля. На этом этапе металл подвергался однократной перегонке через геттерный фильтр из сплава Zr—Fe с долей перегонки 90...95%. Основное предназначение геттерного фильтра — очистка от примесей внедрения (C, N, O), содержание которых снижается примерно на порядок по сравнению с дистилляцией без фильтра [7, 8]. При этом происходит также дополнительная (в 2–5 раз) очистка от основных металлических примесей.

Получаемые таким образом дистилляты Cd и Zn сплавляли в слитки необходимых для процессов гранулирования размеров (рис. 2).

Глубокое рафинирование Pb с конденсацией в жидкую фазу

Особенностью свинца является низкая упругость его пара при температуре плавления ($4,3 \cdot 10^{-7}$ Па) [9, с. 385]. Расчеты показали, что приемлемые значения упругости пара при дистилляции свинца создаются при температуре расплава 1200–1240 К. Для глубокого рафинирования свинца было разработано специальное устройство с конденсацией пара Pb в жидкую фазу (рис. 3). Устройство изготавливали из высокочистого плотного графита марки МПГ-7 с минимальным содержанием примесей, обладающего химической инертностью по отношению к свинцу.

При испарении из тигля до 95% исходного (после фильтрации) свинца происходит его очистка от труднолетучих примесей, которые остаются в тигле. Вместе с основным металлом в нагретый конденсатор поступают и легколетучие примеси. Поскольку конденсатор с металлом в процессе рафинирования находится при повы-

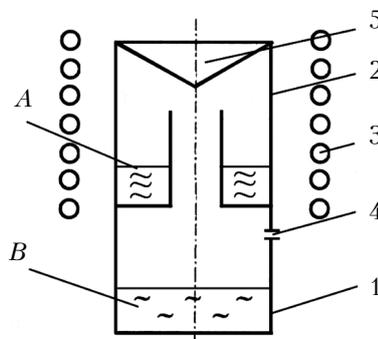


Рис. 3. Схема дистилляционного устройства для рафинирования свинца:

1 — конденсатор, 2 — тигель, 3 — нагреватель, 4 — отверстие, 5 — отражатель пара; А — исходный металл; В — рафинированный металл

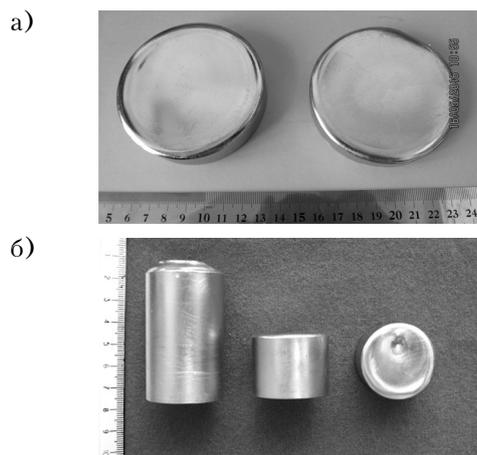


Рис. 4. Фото слитков дистиллятов рафинированного свинца:
а – полученные после дистилляции (≈ 1 кг каждый);
б – сформированные в соответствии с заданными размерами (общий вес ≈ 1 кг)

шенной температуре ($T_{\text{конд}} = 0,8 T_{\text{исп}}$), легколетучие примеси испаряются и удаляются через специальные отверстия [5]. Таким образом, в предложенной схеме рафинирования одновременно происходит очистка от трудно- и легколетучих примесей, что значительно повышает производительность процесса и выход годной продукции.

На **рис. 4** приведены фотографии слитков рафинированного свинца, полученных после дистилляции, и сформированных слитков заданных размеров.

Устройство и процесс гранулирования высокочистых кадмия, цинка и свинца

Для получения гранулированных высокочистых Cd, Zn и Pb было разработано специальное устройство (**рис. 5**).

Верхний контейнер имеет форму цилиндра и изготовлен из высокочистого плотного графита марки МПГ7 и предназначен для загрузки в

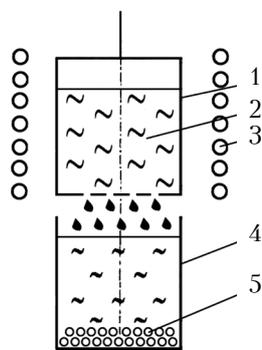


Рис. 5. Схема устройства для гранулирования кадмия, свинца и цинка:
 1 – верхний контейнер с отверстиями; 2 – расплавленный металл; 3 – нагреватель; 4 – контейнер с охлаждающей жидкостью; 5 – гранулированный металл

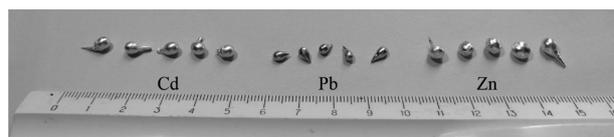


Рис. 6. Образцы полученных гранул металлов

него слитков исходного металла. Перед использованием контейнер прогревается в вакууме при температуре примерно 1000°C в течение одного часа для удаления поверхностных загрязнений.

В дне верхнего контейнера выполнены отверстия, через которые расплавленный металл капает в контейнер с охлаждающей жидкостью (бидистиллированной водой), выполненный из высокочистого кварца. После слива жидкости гранулы металла высушивают на поглощающих влагу обеззоленных фильтрах.

Поскольку форма капель зависит от отношения длины отверстий l к их диаметру d , опытным путем установлено, что каплеобразные гранулы формируются при $l/d = 3-4$.

Внутренний размер верхнего контейнера (диаметр 40 мм, высота 150 мм) позволяет разместить два цилиндрических слитка высотой по 60 мм (**рис. 2, 4**). В таком устройстве за один цикл можно получить 860 г кадмия, 700 г цинка или 1120 г свинца.

Образцы гранул кадмия, свинца и цинка после гранулирования показаны на **рис. 6**.

Результаты исследования и их обсуждение

В **табл. 1** приведены данные о содержании основных металлических примесей в дистиллятах Cd и Zn, полученных при обычной дистилляции и при дистилляции через геттерный фильтр из сплава Zr – Fe.

Анализ приведенных в **табл. 1** данных показывает, что после сплавления дистиллятов кадмия и цинка в слитки их чистота остается на прежнем уровне, при гранулировании высокочистых Cd и Zn чистота остается на уровне 6N. Таким образом, разработанный процесс позволяет получать гранулированный кадмий и цинк чистотой 99,9999 мас. %.

Основными примесями в свинце являются Cu, Sb и Ag. Как видно из **табл. 2**, после рафинирования их концентрация снижается в 10 – 500 раз. Содержание других примесей в очищенном свинце находится ниже предела чувствительности методов анализа: Rb, Y, Zr, Nb, Ru, Pt, Au – менее $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %; Sc, In, Te – менее $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %; Se, Pd – менее $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Данные получены на примере археологического свинца [3].

Приведенные результаты показывают, что разработанный процесс позволяет получать высокочистый гранулированный свинец чистотой

Таблица 1

Содержание металлических примесей в исходных кадмии и цинке, в слитках после дистилляции без геттера, с применением геттерного фильтра из сплава Zr–Fe и в гранулах

Примесь	Содержание примеси в металле, 10 ⁻⁵ мас. %, не более:							
	Cd				Zn			
	исходный металл марки Кд0А	слитки после дистилляции		гранулы	исходный металл марки ЦВ00	слитки после дистилляции		гранулы
		без геттера	с геттером			без геттера	с геттером	
Fe	20	< 0,2	< 0,2	1	3	< 0,09	< 0,09	1
Cu	420	6	< 0,2	1	0,6	< 0,1	< 0,1	1
Ni	200	< 0,2	< 0,2	1	4	< 0,3	< 0,3	1
Pb	440	4	2	2	1	0,8	0,6	0,6
As	60	< 0,5	< 0,5	<0,5	10	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sb	100	2	1	1	2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sn	120	3	< 0,1	< 0,1	1	< 0,6	< 0,6	1
Al	—	—	—	—	0,2	< 0,03	< 0,03	< 0,1
Cd	Основной металл				130	14	2,6	3,0
Zn	20	1	< 0,2	1	Основной металл			
Чистота металла, масс. %, не менее	99,98	99,9998	99,99994	99,9999	99,998	99,9998	99,99995	99,9999

Таблица 2

Содержание основных примесей в исходном свинце, в слитках после дистилляции и в гранулах

Примесь	Содержание примеси в свинце, 10 ⁻⁵ мас. %, не более:		
	исходный металл	слитки после дистилляции	гранулы
Mg	< 1	< 0,4	< 0,4
Al	< 1	0,4	0,7
Si	< 25	0,4	0,6
K	< 10	0,3	0,5
Ca	< 5	0,3	0,4
Fe	< 10	0,2	0,4
Cu	200	0,4	0,8
Ag	80	< 0,6	< 0,6
Sb	230	< 0,6	< 0,6
Суммарное содержание	< 562	< 3,6	< 5
Чистота Pb, масс. %, не менее	99,94	99,9996	99,9995

не менее 99,9995 мас. % при чистоте исходного материала не менее 99,94 мас. %.

После гранулирования в дистиллированной воде гранулы кадмия, свинца и в меньшей мере цинка в процессе хранения на воздухе окисляются: свинец — в течение нескольких часов, кадмий — в течение нескольких суток (рис. 7); цинк — после нескольких месяцев. В связи с

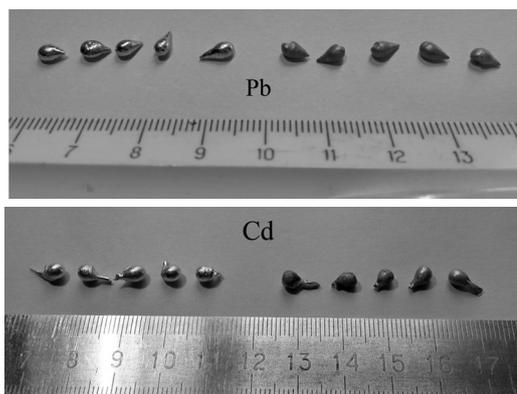


Рис. 7. Образцы гранул свинца и кадмия непосредственно после получения и после выдержки их на воздухе

этим были проведены исследования процессов пассивации поверхности гранул Zn, Cd и Pb химическим методом. Разработаны новые составы травителей и предложена послеоперационная обработка гранул в безводных органических растворителях на основе диметилформамида (ДМФА). Такая процедура химической обработки обеспечивает одновременное полирование и пассивацию высокочистых гранулированных Zn, Cd и Pb в виде тонких, эластичных защитных слоев оксидов, устойчивых к атмосферной коррозии в течение длительного времени. Подробное описание процессов пассивации будет опубликовано в отдельной работе.

Использование безводных органических растворителей в схемах химической обработки иссле-

дуемых металлов позволяет исключить гидролиз защитных пленок. Применение чистых по катионному и анионному составу органических растворителей в качестве промывной жидкости предотвращает хемосорбцию ионов, присутствующих в традиционно применяемой дистиллированной воде. Это обеспечивает исходную чистоту гранулированных металлов.

Разработанный метод химической пассивации позволяет достаточно длительно хранить гранулы металлов в обычных атмосферных условиях без изменения состояния их поверхности: Zn и Cd — более 60 суток, Pb — до 30.

После успешного применения апротонного растворителя ДМФА в процессах химической пассивации высококачественных гранул Cd, Zn и Pb возникла идея применить его в качестве охлаждающей жидкости в процессах гранулирования этих металлов. Так, для самопассивации поверхности гранул свинца был предложен и опробован раствор глицерин-диметилформамида, а для цинка и кадмия — чистый ДМФА (C₃H₇OH). Использование безводных органических растворов в процессе получения гранул Pb, Zn и Cd позволило исключить специальную химическую пассивацию их поверхности. Качество поверхности полученных таким образом гранул сохраняется в два раза дольше, чем при химической пассивации.

Выводы

Таким образом, разработанные процессы глубокой очистки металлов от легко- и труднотлетучих примесей позволили получить на специально сконструированном устройстве высококачественные гранулы цинка, кадмия и свинца: Zn и Cd чистотой не менее 9,99995 мас. %, Pb — 99,9996 мас. %. Предложенный метод пассивации гранулирован-

ных металлов обеспечивает длительный срок их хранения на воздухе без окисления поверхности.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Щербань А.П. Получение высококачественных металлов для производства низкофонового сцинтилляционных детекторов редких событий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2011. — № 6. — С. 3–10.
2. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A. et al. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators // Functional materials. — 2011. — Vol. 18, N 1. — P. 121-127.
3. Boiko R.S., Virich V.D., Danevich, F.A. et al. Ultrapurification of archaeological lead // Inorganic Materials. — 2011. — Vol. 47, N. 6. — P. 645–648.
4. Пат. 22541 України. Спосіб рафінування металів / С.Ю. Ларкін, Г.П. Ковтун, О.П. Щербань. — 2007. — Бюл. № 5.
5. Пат. 94547 України. Пристрій для рафінування металів дистиляцією у вакуумі / Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, Д.О. Солопихін. — 2011. — Бюл. № 9.
6. Вирич В.Д., Горбенко Ю.В., Дафинея И. и др. Получение высококачественного гранулированного цинка для низкофонового эксперимента LUCIFER // Материалы докладов 3-й Международной конференции «Высококачественные материалы; получение, применения, свойства». — Украина, г. Харьков. — 2015. — С. 8.
7. Кондрик А. И., Солопихин Д. А., Щербань А. П. Рафинирование Cd и Zn от примесей внедрения при дистиляции с геттерным фильтром ZrFe // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2013. — № 5. — С. 31–36.
8. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А. и др. Исследование процесса получения высококачественного цинка как составляющего элемента детекторов ионизирующих излучений // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2008. — № 1. — С. 20–23.
9. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. — Москва: Изд-во АН СССР, 1961.

Дата поступления рукописи
в редакцию 17.01 2017 г.

О. П. ЩЕРБАНЬ, Г. П. КОВТУН, Ю. В. ГОРБЕНКО,
Д. О. СОЛОПІХІН, В. Д. ВІРИЧ, Л. О. ПИРОЖЕНКО

Україна, Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЧИСТИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ МЕТАЛІВ: КАДМІЮ, ЦИНКУ, СВИНЦЮ

Запропоновано комплексні процеси глибокого рафінування кадмію, цинку і свинцю дистиляцією у вакуумі. Розроблено пристрій для одержання гранул. Досліджено процес гранулювання металів високої чистоти. Чистота одержуваних гранул кадмію і цинку більша за 99,9999, а гранул свинцю — більша за 99,9995 мас. %. Для запобігання окисленню гранул металів при зберіганні на повітрі проведені дослідження процесів пасивації їх поверхні хімічним методом. Підвищенню стійкості до атмосферної корозії гранул сприяє застосування органічних розчинників на основі диметлформаміду як охолодної рідини у процесі гранулювання Cd, Zn і Pb високої чистоти.

Ключові слова: метали високої чистоти, кадмій, цинк, свинець, рафінування, дистиляція у вакуумі, гранулювання, пасивація поверхні.

PRODUCTION OF HIGH PURITY GRANULAR METALS:
CADMIUM, ZINC, LEAD

Cadmium, zinc and lead are constituent components of many semiconductor compounds. The obtained high purity distillates and ingots are large-size elements, which is not always convenient to use, and thus require additional grinding, which does not always allow maintaining the purity of the original materials. For the growth of semiconductor and scintillation single crystals it is advisable to use «friable» granular high-purity distillates, which can be processed without the risk of contamination. For example, the European low-background experiment LUCIFER required more than 20 kg of high-purity granulated zinc, which was agreed to be supplied by NSC KIPT. This task was then extended to cadmium and lead.

Motivated by these tasks, the authors of this paper propose complex processes of deep refining of cadmium, zinc and lead by vacuum distillation. A device producing granules has been developed. The process of granulation of high-purity metals is explored.

The purity of produced granules for cadmium and zinc is >99,9999, and >99,9995% for lead granules. To prevent oxidation of metal granules during exposition to air, chemical methods of surface passivation were used. Organic solvent based on dimethylformamide used as a coolant improves the resistance of granules to atmospheric corrosion during the granulation of high purity Cd, Zn and Pb.

Keywords: high purity metals, cadmium, zinc, lead, refining, vacuum distillation, granulation, surface passivation.

REFERENCES

1. Shcherban A.P. Obtaining high purity metals for low background scintillating detectors of rare events. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2011, no. 6, pp. 3-10. (Rus)
2. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S. Production of radiopure natural and isotopically enriched cadmium and zinc for low background scintillators. *Functional materials*, 2011, vol. 18, no. 1, pp. 121-127.
3. Boiko R.S., Virich V.D., Danevich, F.A. et al. Ultrapurification of archaeological lead. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 645-648.
4. *Patent 22541 Ukraine*. Larkin S.Yu., Kovtun G.P., Shcherban A.P. [Method refining of metals]. Bul. 5, 2007. (Ukr)
5. *Patent 94547 Ukraine*. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A. [A device for refining metals by distillation in a vacuum]. Bul. 9, 2011. (Ukr)
6. Virich V.D., Gorbenko Yu.V., Dafinei I. et al. [Production of high purity granulated zinc for low background experiment LUCIFER]. *3rd International Conference "High purity materials: preparation, application, property"*, Ukraine, Kharkov, 2015, p. 8. (Rus)
7. Kondrik A. I., Solopikhin D. A., Scherban' A. P. Refining of Cd and Zn from interstitial impurities using distillation with a ZrFe getter filter. *Tekhnologiya i Konstruivovanie v Elektronnoi Apparature*, 2013, no. 5, pp. 31-36. (Rus)
8. Kovtun G.P., Shcherban A.P., Solopikhin D.A., Svinarenko A.P., Virich V.D., Kisil E.P., Phillipovich L.I. [Research of process obtaining high purity zinc as constituent element of detectors ionizing radiation]. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2008, no. 1, pp. 20-23. (Rus)
9. Nesmeyanov A.N. *Davlenie para khimicheskikh elementov* [The vapor pressure of the chemical elements]. Moscow, Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1961, 396 p. (Rus)