

УДК 669.2/8:669.3:669.049.44

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ-ПРИМЕСЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХЧИСТОЙ МЕДИ

Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Нурлан Г.Б., Курмансеитов М.Б.

НАО «Казакхский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева»,
Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru

В условиях зонной плавки наличие металлов-примесей и остаточные их концентрации оказывают существенное влияние на физико-химические свойства получаемой меди. В работе на основании поведения примесей при зонной очистке рафинированной меди проведена качественная оценка влияния металлов-примесей на физико-химические свойства конечной сверхчистой меди. Оценка проведена на базе имеющихся бинарных диаграмм состояния системы Cu-Me, где Me – металл-примесь, с использованием результатов ранее выполненных работ. Приведены результаты по влиянию металлов-примесей на температуру плавления и электросопротивление меди в низких пределах их концентраций. Показано, что металлы-примеси, имеющие коэффициент распределения $K > 1$ (Fe, Co, Ni, Mn, As), равно как и остальные металлы-примеси с коэффициентом распределения $K < 1$, не оказывают существенного влияния на повышение ($K > 1$) или снижение ($K < 1$) температуры плавления меди, ввиду низких их концентраций в конечной меди. Установлено влияние остаточных концентраций металлов-примесей на электропроводность сверхчистой меди. Показано, что низкие остаточные концентрации металлов-примесей, полученные в меди, после ее очистки зонной плавкой, ppm (ppm = 10⁻⁴%): 0,2 As; 0,06 Sb; 0,006 Ag; 0,07 Bi; 0,006 Sn; 0,02 Pb; 1,1 Ni, практически не влияют на электропроводность сверхчистой меди.

Ключевые слова: примеси, сверхчистая медь, температура плавления, электросопротивление меди, коэффициент распределения

INFLUENCE OF PRECISION METALS ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SUPERCLEAN COPPER

Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Nurlan G.B., Kurmanseitov M.B.

Non-commercial joint-stock company «Kazakh National Research Technical University
named after K.I. Satpaev», Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru

In zone melting conditions, the presence of metal-impurities and their residual concentrations have a significant effect on the physicochemical properties of the copper produced. In work based on the behavior of impurities in the zone purification of refined copper, a qualitative assessment of the effect of impurity metals on the physicochemical properties of finite ultrapure copper was carried out. The estimation was carried out on the basis of the available binary diagrams of the state of the Cu-Me system, where Me is a metal-impurity using the results of previously performed work. The results on the effect of impurity metals on the melting point and on the electrical resistivity of copper at low concentrations are presented. It is shown that the impurity metals having the distribution coefficient $K > 1$ (Fe, Co, Ni, Mn, As), as well as the other impurity metals with the distribution coefficient $K < 1$, do not have a significant effect on the increase ($K > 1$) or a decrease ($K < 1$) of the melting point of copper, because of their low concentrations in the final copper. The effect of residual concentrations of impurity metals on the electrical conductivity of ultrapure copper is established. It is shown that low residual concentrations of metal-impurities obtained in copper after its purification by zone melting, ppm (ppm = 10⁻⁴%): 0.2 As; 0.06 Sb; 0.006 Ag; 0.07 Bi; 0.006 Sn; 0.02 Pb; 1.1 Ni, practically do not affect the electrical conductivity of ultrapure copper.

Keywords: impurities, ultrapure copper, melting point, copper electrical resistivity, distribution coefficient

В последние годы в мировой практике особое предпочтение отдается исследованиям, направленным на производство сверхчистых металлов зонной плавкой, получающих широкое использование в электронике, оборонной промышленности и других высокотехнологичных производствах. Это связано с тем, что в высоких переделах 5–6 уровня во многом используются функциональные материалы и сплавы, изготовленные путем сплавления двух или нескольких сверхчистых металлов. Учитывая, что сверхчистые металлы, отвечающие уровню 5N и более, полученные с использованием высокоэффективных технологий зонной плавки, по своей структуре уже близки к монокристаллу, их использование для изготовления функ-

циональных материалов и сплавов значительно снижает общие затраты на получение последних. В технической литературе есть ряд работ, посвященных получению функциональных материалов и сплавов на основе сверхчистых металлов [1–3].

Широкое развитие уменьшения размеров элементов микросистемных устройств значительно повысило спрос на медь высокой чистоты, что значительно расширило границы получения сверхчистой меди способом зонной плавки [4–7].

Одной из основных задач современного материаловедения является получение сверхчистой меди, обладающей оптимальным сочетанием таких важнейших физико-химических свойств, как температура

плавления и электропроводность, удовлетворяющим современным эксплуатационным требованиям по ее использованию в высокотехнологичных производствах.

В условиях зонной плавки наличие металлов-примесей и остаточные их концентрации оказывают существенное влияние на физико-химические свойства получаемой меди. Возможное поведение примесей при зонной очистке рафинированной меди и их влияние на температуру плавления и электропроводность конечной сверхчистой меди можно проанализировать на базе имеющихся бинарных диаграмм состояния системы Cu-Me, где Me – металл-примесь. В литературе известно значительное количество работ, посвященных изучению бинарной системы медь – металл-примесь в медном угле диаграмм состояния в зависимости от содержания примесей в меди [8].

Согласно бинарным диаграммам к примесям первого типа можно отнести железо, никель, кобальт и марганец. По данным работы [8] коэффициенты распределения указанных металлов между жидкой и твердой фазой достаточно высоки ($K_{Fe} = 1,32$; $K_{Ni} = 1,68$; $K_{Co} = 1,53$), что свидетельствует о высоком их концентрировании в твердой фазе и неэффективности применения зонной плавки для рафинирования меди. Наличие этих металлов в меди повышает температуру плавления меди. Все остальные примеси, за исключением этих металлов-примесей, относятся к примесям второго типа, наличие которых в меди снижает температуру плавления очищаемой меди.

Несмотря на общее хорошее согласование имеющихся в технической литературе данных о поведении металлов-примесей при зонной плавке, конечные физико-химические и механические свойства сверхчистого металла во многом определяются конструктивной особенностью и методикой проведения зонной плавки и, как следствие, результатами остаточных концентраций металлов-примесей в конечной матрице меди. Поэтому и не случайно, что на практике, при поставке сверхчистых металлов, по требованию заказчика, поставщиками проводятся дополнительные исследования по изучению физико-химических и механических свойств полученного металла.

В ранее выполненных нами исследованиях была предложена новая конструкция прецизионной установки зонной плавки и показана возможность получения сверхчистой меди [9, 10]. В работе [10] определены оптимальные параметры и режимы способа очистки меди от примесей, при которых достигнуто получение сверхчистой меди 5N3. Полученные результаты позволя-

ют провести исследования по определению физико-химических свойств сверхчистой меди, полученной зонной плавкой.

Цель настоящей работы – качественная оценка влияния металлов-примесей на температуру плавления и электропроводность сверхчистой меди.

Материалы и методы исследования

Технологические опыты проведены с использованием установки зонной плавки, конструкция и принцип работы которой подробно изложены в работе [9].

В качестве исходного материала использовали прутки меди с содержанием меди 99,96%, длиной 800 мм, диаметром 30 мм. Суть экспериментальных исследований заключалась в проведении оценки изменения концентраций металлов-примесей в конечном металле в зависимости от отношения ширины жидкой зоны (X) к длине прутка (L) при заданных температурах расплавленной зоны, превышающей температуру плавления меди на 100, 150 и 200 °C.

Методика проведения опытов была идентична условиям проведения опытов, описанным в работе [10]. Отличие заключается лишь в том, что очистку меди от примесей осуществляли при количестве проходов равном четырем, и различным отношении ширины жидкой зоны (X_i) к длине прутка (L) – 0,35; 0,25; 0,15.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние металлов-примесей на температуру плавления меди проводили на основании расчета коэффициентов распределения примесей с использованием результатов экспериментальных опытов, полученных в работе [10]. Расчеты проводили на основании результатов изменения концентраций (таблица), исходя из выражения: $K_{Me} = C_0/C_i$, где: C_0 – исходная концентрация примеси; C_i – конечная концентрация примеси.

При проведении анализа металлы-примеси были сгруппированы по близости физико-химических свойств и расположению в периодической системе Менделеева.

Зависимость коэффициентов распределения металлов-примесей от изменения отношения ширины расплавленной зоны (X_i) к длине исходного прутка (L) при оптимальной температуре 1233 °C, соответствующей получению сверхчистой меди, показана на рис. 1. Наиболее сильная сегрегация установлена для группы летучих металлов-примесей (Pb, Zn, Ag, Sn) со значениями коэффициентов распределения $K_{Me} < 1,0$. Ход и сжатый характер кривых изменения коэффициентов распределения металлов-примесей указывает на близость их физико-химических свойств. Снижение значений коэффициентов распределения примесей от 0,5 ($X_i/L = 0,35$) до 0,02 ($X_i/L = 0,15$) свидетельствует о практически полном их удалении при зонной плавке.

Условия проведения и результаты технологических опытов по очистке меди от примесей

Металлы-примеси	Исходная концентрация, C_0 , ppm	Содержание примесей, C_i , ppm								
		1183 °C			1233 °C			1283 °C		
		$X/L = 0,35$	$X/L = 0,25$	$X/L = 0,15$	$X/L = 0,35$	$X/L = 0,25$	$X/L = 0,15$	$X/L = 0,35$	$X/L = 0,25$	$X/L = 0,15$
Pb	50	1,1	0,5	0,25	0,25	0,1	0,02	0,2	0,2	–
Bi	20	0,9	0,6	0,12	0,1	0,09	0,07	0,1	0,1	–
Fe	50	3,7	3,3	3,1	2,2	1,7	1,3	2,8	2,8	2,9
Cr	30	1,5	0,6	0,13	0,2	0,15	0,1	0,1	0,1	0,02
Mn	30	1,9	1,5	1,3	0,9	0,6	0,4	1,5	0,5	0,9
Ni	30	3,1	2,8	2,6	1,9	1,3	1,1	2,4	1,8	1,9
Zn	40	0,8	0,4	0,15	0,11	0,03	0,007	0,1	0,1	0,1
Ag	30	0,8	0,5	0,11	0,13	0,04	0,006	0,1	0,1	0,1
Co	20	2,7	2,5	2,2	1,6	1,2	0,9	1,6	1,57	1,65
Sb	20	0,9	0,6	0,11	0,09	0,07	0,06	0,1	0,1	0,1
As	20	1,2	0,7	0,4	0,29	0,22	0,2	0,3	0,2	–
Sn	20	0,8	0,3	0,12	0,1	0,02	0,006	0,1	0,1	0,03
P	20	0,9	0,5	0,11	0,2	0,09	0,004	0,1	0,1	0,02
B	10	0,9	0,5	0,8	0,6	0,5	0,3	0,6	0,7	0,08
Общее содержание примесей, ppm	380	21,2	15,3	11,5	8,32	6,11	4,5	10,1	8,47	7,8
Содержание меди	99,96	99,991	99,9923	99,993	99,9982	99,999	99,9993	99,9943	99,9963	99,9978

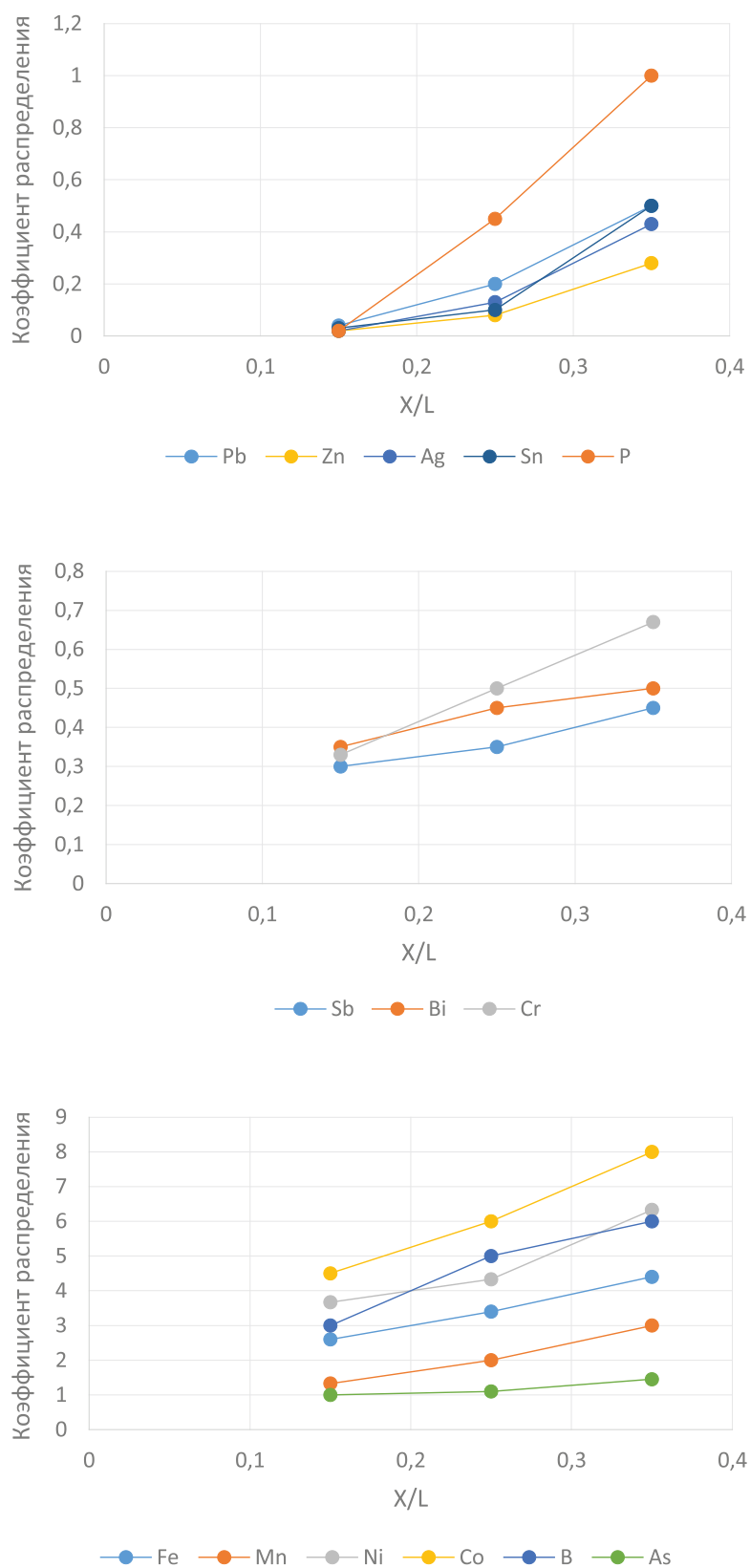


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициентов распределения металлов-примесей от отношения X/L (0,35; 0,25; 0,15) при $K_{Me} < 0,5$; $K_{Me} < 1,0$; $K_{Me} > 1,0$

Несмотря на начальное высокое значение коэффициента распределения фосфора $K_p = 1,0$, ход кривой его снижения при уменьшении отношения X_i/L повторяет закономерности изменения коэффициентов распределения рассмотренной группы металлов. Низкие значения коэффициентов распределения указанных металлов и установленные минимальные их концентрации, ppm: 0,02 Pb, 0,007 Zn, 0,006 Ag, 0,006 Sn и 0,004 P, определенного влияния на температуру плавления меди не окажут.

Вторую группу металлов-примесей с коэффициентом распределения $K_{Me} < 0,5$ составляют Sb, Bi, Cr. Из данной группы исключен мышьяк, коэффициент распределения которого характеризуется высокими значениями ($K_{As} > 1$). Изменение значений коэффициентов распределения этих примесей в зависимости от снижения отношения X_i/L имеет более пологий характер, что свидетельствует о несколько худшем разделении их от меди в условиях зонной плавки, по сравнению с металлами-примесями первой группы. Низкие значения коэффициентов распределения и минимальные остаточные концентрации в конечной меди (таблица) свидетельствуют о незначительном их влиянии на температуру плавления меди.

Наиболее сильное влияние на температуру плавления меди могут оказывать металлы-примеси, плохо удаляемые от меди с высоким коэффициентом распределения $K_{Me} > 1,0$: Fe, Mn, Ni и Co. По установленным высоким расчетным значениям коэффициентов распределения к этой группе можно отнести и мышьяк с бором.

На рис. 1 нетрудно видеть идентичный характер кривых изменения коэффициентов распределения металлов-примесей в зависимости от снижения отношения X_i/L . В условиях зонной плавки достичь глубокого удаления их от меди не представляется возможным. Наличие сравнительно высоких их концентраций в меди оказывает существенное влияние на повышение температуры плавления меди. Данное предположение полностью подтверждается результатами экспериментальных данных. При высоких температурах ведения процесса зонной плавки в пределах низких отношений X_i/L (0,25; 0,15) их концентрации значительно снижаются, что свидетельствует о минимальном влиянии металлов-примесей на повышение температуры плавления меди.

Полученные экспериментальные результаты полностью согласуются с теоретическими предположениями [8]. Наличие металлов-примесей, имеющих коэффициенты распределения $K_{Me} > 1,0$ при зонной очистке меди, будет оказывать влияние на

температуру плавления меди в сторону ее повышения. Но, ввиду незначительных их концентраций в меди после зонной плавки, достигаемых с помощью разработанной установки, влияние металлов-примесей данной группы на температуру плавления меди нивелируется, что позволяет получать сверхчистую медь высокого качества (99,9993% Cu).

Влияние металлов-примесей на электропроводность меди. Содержание примесей в меди может оказывать существенное влияние на электропроводность меди. Системные исследования по изучению влияния различных примесей на электропроводность меди проведены в работе [11]. Авторами построены зависимости, устанавливающие изменение электропроводности меди от содержания примесей в ней. Для оценки влияния примесей на электропроводность меди при их низкой концентрации авторы использовали линейную зависимость прироста удельного сопротивления от концентрации примесей (C_i), которую определяли по правилу Матиссена – Флеминга:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \cdot C_{пр},$$

где ρ_0 – удельное сопротивление основного компонента, зависящее от температуры (для меди высокой чистоты $\rho_0 = 0,0168$ мкОм·м); $\Delta\rho$ – остаточное электросопротивление пропорциональное концентрации примеси, не зависящее от температуры, обусловленное наличием атомов металлов-примесей.

Влияние содержания примесей на электропроводность меди показано на рис. 2. Видно, что наибольшее влияние в сторону уменьшения электропроводности меди оказывают As, Sb и металлы первого типа – Ni, Fe, Co.

Сопоставительный анализ результатов работы [11] с данными, приведенными на рис. 2, показывает, что установленные минимальные значения остаточных содержаний примесей, полученных в меди после зонной плавки, ppm (ppm = $10^{-4}\%$): 0,2 As; 0,06 Sb; 0,006 Ag; 0,07 Bi; 0,006 Sn; 0,02 Pb; 1,1 Ni, существенного влияния на уменьшение электропроводности меди не окажут.

Максимальная электропроводность меди промышленной чистоты марки М00К (99,99% Cu) составляет 59 МСм/м, в то время как медь, очищенная зонной плавкой, с содержанием меди 99,999%, имеет электропроводность 60,2 МСм/м.

Значения электропроводности полученных образцов могут служить для контроля качества получаемой меди.

В качестве показателя чистоты может служить и отношение удельного сопротивления образца при 4,2 К (температура жидкого гелия) и 273 К.

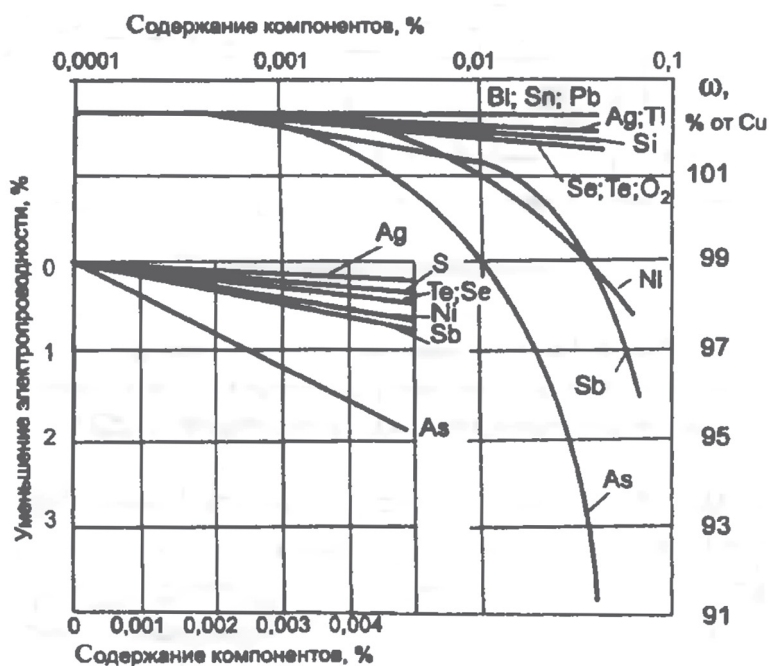


Рис. 2. Влияние примесей на электропроводность меди [11]

Резкое возрастание этого отношения при росте содержания примесей объясняется приведенным выше правилом Матиссена – Флеминга. Это обстоятельство нашло широкое применение для оценки чистоты меди по величине ее остаточного сопротивления вблизи абсолютного нуля. Так, для меди высокой степени очистки от примесей (99,9994%) это отношение равно 4647, а для меди чистой 99,9988% оно равно 1432 [11].

Выводы

1. Показано, что металлы-примеси, имеющие коэффициент распределения $K > 1$ (Fe, Co, Ni, Mn, As), равно как и остальные металлы-примеси с коэффициентом распределения $K < 1$, не оказывают существенного влияния на повышение ($K > 1$) или снижение ($K < 1$) температуры плавления меди, ввиду низких их концентраций в конечной меди.

2. Установлено влияние остаточных концентраций металлов-примесей на электропроводность меди. Показано, что низкие остаточные концентрации металлов-примесей, полученные в меди после ее очистки зонной плавкой, ppm (ppm = $10^{-4}\%$): 0,2 As; 0,06 Sb; 0,006 Ag; 0,07 Bi; 0,006 Sn; 0,02 Pb; 1,1 Ni существенного влияния на изменение электропроводности сверхчистой меди не оказывают.

Список литературы

1. Алиева З.У., Трубицын Ю.В. Аспекты управления кинетикой вертикальной бестигельной зонной плавки

при очистке кремния // Новые материалы в металлургии и машинооборудовании. – 2011. – С. 106–110.

2. Liu D., Engelhardt H., Li X., Löffler A., Rettenmayr M. Growth of an oriented $\text{Bi}_{40-x}\text{In}_x\text{Te}_{60}$ ($x = 3,7$) thermoelectric material by seeding zone melting for the enhancement of chemical homogeneity // Cryst.Eng.Comm. – 2015. – Vol. 17. – P. 3076–3081.

3. Ghosh K., Mani V.N., Dhar S. A modeling approach for the purification of group III metals (Ga and In) by zone refining // Journal of Applied Physics. – 2008. – P. 104–112.

4. Cheung T., Cheung N., Tobar C.M.T., Caram R., Garcia A. Application of a Genetic Algorithm to Optimize Purification in the Zone Refining Process // Materials and Manufacturing Processes. – 2011. – № 26. – P.493–500.

5. Cheung, T., Cheung N., Garcia A. Application of an artificial intelligence technique to improve purification in the zone refining process // Journal of Electronic Materials. – 2010. – № 39 (1). – P. 49–55.

6. Lalev G.M., Lim J.-W., Munirathnam N.R., Choi G.-S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Impurity Behavior in Cu Refined by Ar Plasma-Arc Zone Melting // Met. Mater. Int. – 2009. – Vol. 15, No. 5. – P. 753–757.

7. Lim J.-W., Kim M.S., Munirathnam N.R., Le M.T., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M., Kwon H.C. Choi G.S. Effect of Ar/Ar-H₂ Plasma Arc Melting on Cu Purification // Materials Transactions. – 2008. – Vol. 49, No.8. – P. 1826–1829.

8. Вигдорович В.Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией / В.Н. Вигдорович. – М.: Металлургия, 1969. – С. 92–95.

9. Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Нурлан Г.Б., Курмансеитов М.Б. Установка зонной плавки и ее применение для получения сверхчистых металлов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 1. – С. 50–55.

10. Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Нурлан Г.Б., Курмансеитов М.Б. Применение зонной плавки для получения сверхчистой меди: особенности поведения металлов-примесей // Цветные металлы. – 2017. – № 7. – С. 34–40.

11. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.