

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ ЧЕРЕЗ СУБФТОРИД АЛЮМИНИЯ В ВАКУУМЕ

Л. А. ФИРСАНОВА

Институт цветных металлов им. М. И. Калинина, Москва

В настоящее время значительное внимание уделяется вопросам получения алюминия высокой степени чистоты.

Первичный алюминий, извлекаемый из электролизных ванн, после обычных способов рафинирования (хлорирования и переплавки) имеет чистоту 99,5—99,7 % Al, которая удовлетворяет большинству технических областей применения алюминия.

Однако, с повышением чистоты алюминия возрастает его электропроводность, стойкость против коррозии, способность отражать видимую и невидимую часть солнечного света. Эти и другие свойства алюминия высокой степени чистоты позволяют с успехом применять его для изготовления электролитических конденсаторов, в качестве защитного коррозионно-стойкого материала, материала для изготовления химической аппаратуры, оболочек электрических кабелей, для покрытия поверхностей, отражающих свет и т. д.

Алюминий высокой степени чистоты находит также применение в радиолокационных приборах и в установках по производству атомной энергии.

В качестве перспективной области применения алюминия высокой степени чистоты является использование его для изготовления полупроводниковых материалов (например, в виде его сплавов с сурьмой высокой чистоты). В этом последнем случае к алюминию предъявляют особо высокие требования в отношении минимального содержания примесей.

Для получения алюминия высокой чистоты могут быть применены различные способы, в том числе: 1. электролитическое рафинирование, 2. зонная плавка (перекристаллизация) и 3. дистилляция через субгалогениды.

Способом электролитического рафинирования в промышленных условиях возможно получать металл чистоты до 99,9963 % Al по разности с примесями кремния, железа и меди.

Фактически же в таком металле, согласно спектральному анализу, содержится в пределах 0,005—0,000001 % ряд примесей и других металлов (Na, Mg, Ti, Zn, Cd, Bi и т. д.), что снижает абсолютную чистоту электролитически рафинированного алюминия, примерно, до 99,9 % Al.

Способ зонной плавки позволяет повысить чистоту алюминия до 99,999—99,9999 % Al, а дистилляция через субгалогениды — до 99,99999 % Al.

Такой металл оказывается вполне пригодным для изготовления полупроводниковых материалов.

Очистка алюминия дистилляцией через субгалогениды была исследована на кафедре металлургии легких металлов Московского института цветных металлов имени М. И. Калинина.

Этот процесс, как известно, основан на взаимодействии при высоких температурах алюминия с его галогенидами (AlF_3 , AlCl_3) с образованием летучих соединений низшей валентности — субгалогенидов (AlF , AlCl) и на последующем их распаде (при пониженных температурах) на чистый алюминий и галогенид нормальной валентности:



Способность алюминия к образованию соединений низшей валентности обусловлена наличием во внешней электронной оболочке его атома одного валентного $3p$ -электрона энергетически менее прочно связанного с ядром, нежели два другие валентные $3s$ -электрона (потенциалы ионизации их соответственно равны: 137,3; 470,6 и 652,1 ккал/г-атом).

Образование соединений низшей валентности практически присуще всем элементам, однако вероятность такого образования неодинакова. Теоретически оценить ее можно на основании сравнения потенциалов ионизации элементов. В нашем случае, очевидно, целесообразно сопоставить потенциал ионизации атома алюминия с потенциалами ионизации элементов, которые присутствуют в качестве примесей в алюминии.

Ниже приведены величины потенциалов ионизации первого порядка, необходимые для отрыва первых электронов атомов этих элементов: Mg — 175,3; Al — 137,3; Si — 186,6; Ti — 156,9; Mn — 170,5; Fe — 180,4; Cu — 176,9 ккал/г-атом.

Из этих данных следует, что потенциал ионизации атома алюминия характеризуется наименьшей величиной. Последнее является благоприятным обстоятельством с точки зрения возможности рафинирования алюминия дистилляцией через соединения низшей валентности от примесей указанных элементов, так как тем самым создаются благоприятные условия для преимущественного образования субсоединений алюминия и уменьшается вероятность испарения его примесей в виде соответствующих субсоединений.

В данной работе для рафинирования алюминия дистилляцией через субгалогениды применены вакуумные аппараты, выполненные из искусственного графита в виде тарельчатой колонки и снабженные в нижней части испарителями для AlF_3 или AlCl_3 .

Для получения алюминия особой чистоты целесообразнее применять дистилляцию алюминия через субфторид, а не через субхлорид, по следующим соображениям:

1. фтористый алюминий проще подвергать очистке от примесей нежели хлористый алюминий,

2. получающиеся в результате распада субфторида капли сверхчистого алюминия находятся в среде чистого же фтористого алюминия и, таким образом, не соприкасаются с материалом конденсатора,

3. фтористый алюминий не подвергается гидролизу, что облегчает работу вакуумного насоса.

Эскиз аппарата для дистилляции алюминия через субфторид показан на рисунке 1. Основной частью аппарата является графитовая колонка,

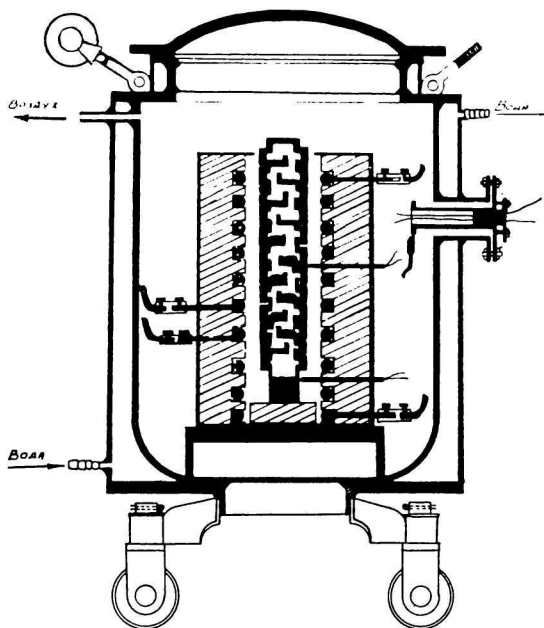


Рис. 1. Вакуумная ретортная печь для рафинирования алюминия дистилляцией через субфторид алюминия.

собираемая из 11—12 тарелок диаметром 100 мм. Каждая тарелка имеет прорезь в виде сегмента для прохождения паров $\text{AlF}_3 + \text{AlF}$ над расплавленным алюминием, который находится наверху тарелок и удерживается бортиком от стекания в отверстие.

Металл помещается обычно на 5—6 средних тарелках. Три верхние тарелки — пустые и образуют конденсатор, где происходит распад паров субфторида алюминия на AlF_3 и Al . Нижняя тарелка соединяется графитовой муфтой с графитовым же стаканом-испарителем для фтористого алюминия.

Графитовая колонка вместе с испарителем помещена в вертикальную трубчатую печь, имеющую раздельный нагрев для испарителя и для реакционной зоны. Печь с колонкой находится в вакуумном котле с охлаждаемыми водой стенками, в которых имеются отверстия для выводов двух термопар (с целью измерения температуры нагрева стакана-испарителя и реакционной части колонки), подвода тока к печи, а также патрубков для присоединения котла к вакуумному насосу

Работа описанного аппарата ведется при 0,1—0,2 мм рт. столба. Температура реакционной зоны поддерживается равной 1050°, стакана-испарителя 1000° и конденсатора 700—800°

Процесс перегонки продолжается 2—2,5 часа. После этого аппарат охлаждают до 150—200°, затем снимают вакуум, впуская воздух в реторту через патрубок, снабженный фильтром, открывают крышку бака, извлекают из печи колонку и разбирают ее.

Исследования показали, что на процесс дистилляции алюминия через субфторид с получением металла высокой степени чистоты оказывают влияние ряд факторов, а именно: 1. чистота исходного алюминия, 2. чистота фтористого алюминия, 3. чистота материала колонки, 4. температурные условия конденсации (распада субфторида) и 5. чистота помещения в котором осуществляется процесс.

Чем чище исходный (рафинируемый) алюминий, тем естественно чище будет получаться и дистиллированный металл. Однако, различные примеси в исходном алюминии не одинаково опасны.

Во-первых, это следует из величин потенциалов первого порядка соответствующих элементов, приведенных выше.

Во-вторых, экспериментальные исследования показали, что при дистилляции алюминия через субфторид такие примеси, как железо и кремний, могут содержаться в исходном алюминии в значительных количествах без опасности попадания их в рафинированный алюминий. Более опасными являются примеси меди, титана и марганца; наиболее же опасны магний, цинк и кальций, вследствие их большой летучести в вакууме как таковых; поэтому содержание этих металлов в исходном алюминии должно быть возможно меньшим.

В качестве исходного металла целесообразно применять первичный алюминий чистотой 99,5 % и выше.

В техническом фтористом алюминии содержатся ряд примесей, от которых он должен быть предварительно освобожден 2—3 кратной сублимацией в вакууме (в том же аппарате, где ведется дистилляция алюминия).

Существенное значение имеет чистота материала колонки. Так как стойким материалом в условиях дистилляции алюминия через субфторид является искусственный графит, то лучшим для этой цели оказался графит

марки «РВ», применяемый в ртутных выпрямителях. Этот графит почти не содержит зольных примесей и обладает большой плотностью.

Температурные условия конденсации (распада) субфторида имеют двоякое значение. Чем ниже температура, тем дисперснее получается дистиллированный алюминий и вместе с тем он имеет несколько меньшую чистоту. В более крупных корольках, причем несколько более чистых, получается металл в горячей зоне конденсатора, имеющей температуру ближе к 800° .

Приходится обращать большое внимание на чистоту помещения, в котором ведутся работы по дистилляции алюминия через субгалогидные соединения. Воздух, поступающий в помещение через открытые окна, должен проходить через фильтр из увлажненной марли.

Практика показала, что одним из основных условий для получения сверхчистого алюминия является очистка поступающего в аппарат воздуха от пылевидных частиц.

Все образцы и пробы алюминия, а также сублимированного фтористого алюминия должны сохраняться в герметичной таре.

Аналогичные условия необходимо соблюдать и при выполнении спектральных анализов сверхчистого алюминия. На это обстоятельство приходится обращать большое внимание, так как загрязнить полученный алюминий примесью в размере 1—2 сотых тысячных долей процента очень легко.

Следует также отметить, что повышения чистоты дистиллированного алюминия можно достигнуть, применяя для этого 2—3 кратную дистилляцию однажды полученного конденсата ($AlF_3 + Al$). Для этого после первой дистилляции из конденсата не извлекают алюминий, а весь конденсат целиком загружают в испарительный стакан и повторно дистиллируют алюминий из конденсата. В этом случае алюминий на поверхность тарелок не помещают.

При соблюдении всех названных выше условий был получен металл чистотой 99,99997—99,99999 % Al. На спектрограммах такого металла заметны только «слабые следы» (примерно, по 0,00001 %) примесей железа, кремния и магния (нижний предел) или «слабые следы» только одного магния (верхний предел).

Согласно результатам испытаний, такого рода алюминий, полученный дистилляцией через субфторид алюминия, дает положительный эффект при применении его, например, для электроннодырочных переходов в силовых полупроводниковых выпрямителях. С таким алюминием были получены, например, переходы со следующими электрическими данными: 10 А и 50—100 В обратного напряжения.

Таким образом, дистилляция алюминия через субфторид является весьма эффективным способом для получения алюминия весьма высокой чистоты.

Выводы

1. Современная техника требует алюминий всё более высокой степени чистоты. Одним из более выгодных способов получения весьма чистого алюминия является способ дистилляции через субгалогениды.

2. Процесс дистилляции основан на взаимодействии при высокой температуре алюминия с его галогенидами. При этом образуются соединения низшей валентности, которые при понижении температуры разлагаются обратно на галогенид нормальной валентности и металлический алюминий.

3. Способность алюминия к образованию субсоединений обусловлена наличием во внешней электронной оболочке одного электрона, обладающего относительно невысоким потенциалом ионизации.

4. Дистилляция осуществляется в вакуумном аппарате из искусственного графита (в виде тарельчатой колонки). Внизу испаряется AlF_3 (его применение оказалось более целесообразным, чем применение AlCl_3); пары AlF_3 проходят через прорезь в тарелках и соприкасаются с расплавленным Al , который находится поверх тарелок. Печь имеет отдельный электрический нагрев для испарителя AlF_3 и для реакционной зоны; температура испарителя составляет 1000° , реакционной зоны 1050° , конденсатора $700\text{--}800^\circ$; давление в приборе $0,1\text{--}0,2$ мм рт. столба.

5. Условиями получения алюминия высокой степени чистоты являются: чистота исходного металла, фтористого алюминия, материала колонки, температурные условия распада субфторида и чистота помещения, в котором осуществляется процесс.

Наиболее опасными примесями являются Mg , Zn , Ca ; менее опасны Cu , Ti и Mn ; Fe и Si могут содержаться в относительно значительных количествах. В качестве исходного продукта применяют первичный алюминий чистотой $\geq 99,5\%$. Лучшим материалом для тарелок колонки оказался графит марки «РВ», применяемый в ртутных выпрямителях. Технический AlF_3 очищается 2—3 кратной сублимацией в вакууме в том же аппарате.

Воздух, поступающий в помещение, где ведутся работы по дистилляции Al , необходимо тщательно очищать от пыли. Для повышения чистоты дистиллированного Al подвергают конденсат повторной дистилляции.

6. Описанным способом удаётся получить алюминий $99,99999\%$ -ный, который пригоден напр. для изготовления полупроводниковых материалов.

ERZEUGUNG HOCHREINEN ALUMINIUMS DURCH DESTILLATION
ÜBER ALUMINIUMSUBFLUORID IM VAKUUM

L. A. FIRSANOWA

M. I. Kalinins Hochschule für Buntmetalle, Moskau

Zusammenfassung

1. Die gegenwärtige Technik erfordert stets reineres Aluminium. Eine der günstigsten Art der Gewinnung sehr reinen Aluminiums ist die Methode der Destillation des Aluminiums über sein Subhalogenid.

2. Die Destillation beruht auf der Erscheinung, dass Aluminium bei hoher Temperatur mit seinen Halogeniden reagiert. Dabei entstehen Verbindungen mit einer niedrigeren Valenz des Aluminiums, die sich beim Herabsinken der Temperatur wieder zum normalen Halogenid und zum metallischen Aluminium zersetzen.

3. Die Fähigkeit des Aluminiums Subverbindungen zu bilden ist dadurch bedingt, dass in seiner äusseren Elektronenschichte sich ein Elektron mit relativ niedrigem Ionisationspotenzial befindet.

4. Die Destillation erfolgt in einer Vakuum-Apparatur aus Kunstgraphit (in der Form einer Tellerkolonne). Im unteren Teil wird AlF_3 verdampft (es wurde festgestellt, dass es günstiger ist AlF_3 als AlCl_3 zu benutzen). Die AlF_3 -Dämpfe strömen durch Öffnungen in den Tellern und geraten in Kontakt mit geschmolzenem Aluminium auf den Tellern. Der Schmelzofen hat besondere elektrische Heizvorrichtung für die Verdampfung von AlF_3 und für die Reaktionszone; die Temperatur im Verdampfer beträgt 1000°C , in der Reaktionszone 1050°C , im Kondensator $700\text{--}800^\circ\text{C}$; der Druck im Apparat beträgt $0,1\text{--}0,2$ mm Hg.

5. Bedingungen für die Gewinnung hochreinen Aluminiums sind: Reinheit des Ausgangsmetalls, des Aluminiumfluorids, Reinheit des Materials, aus dem die Kolonne hergestellt wird, ferner geeignete Wärmebedingungen bei der Zersetzung des Subfluorids und Reinheit des Raumes, in welchem der Prozess durchgeführt wird.

Die gefährlichsten Beimengungen sind Mg, Zn, Ca; weniger gefährlich sind Cu, Ti und Mn; Fe und Si sind auch in relativ grossen Mengen zulässig. Als Ausgangsprodukt wird primäres Aluminium mit einer Reinheit von $\geq 99,5\%$ benutzt. Als Baustoff für die Teller der Kolone hat sich bestens Graphit Marke „RV“, der für die Quecksilber-Gleichrichter Anwendung findet, bewährt. Technischer AlF_3 wird durch 2—3 fache Sublimation im demselben Apparat u. zw. im Vakuum gereinigt.

Die in den Destillationsraum strömende Luft wird sorgfältig entstäubt. Um die Reinheit des destillierten Aluminiums zu erhöhen, wird das erhaltene Kondensat einer wiederholten Destillation unterworfen.

6. Unter Anwendung der beschriebenen Methode wird Aluminium mit einer Reinheit von $99,99999\%$ gewonnen, das bereits z. B. zur Erzeugung von Halbleiter geeignet ist.

PRÍPRAVA VYSOKO ČISTÉHO HLINÍKA DESTILÁCIOU CEZ SUBFLUORID HLINÍKA VO VÁKU

L. A. FIRSANOVA

Vysoká škola farebných kovov M. I. Kalinina, Moskva

Súhrn

1. Súčasná technika požaduje stále čistejší hliník. Jedným z najvýhodnejších spôsobov získavania veľmi čistého hliníka je spôsob destilácie hliníka cez subhalogenid.

2. Destilácia sa zakladá na tom, že hliník za vysokej teploty reaguje so svojimi halogenidmi. Pritom vznikajú zlúčeniny o nižšom mocnenstve hliníka, ktoré sa pri poklese teploty rozkladajú späť na normálny halogenid a kovový hliník.

3. Schopnosť hliníka tvoriť subzlúčeniny je podmienená tým, že v jeho vonkajšej elektrónovej vrstve je jeden elektrón s relatívne nevysokým ionizačným potenciálom.

4. Destilácia sa uskutočňuje vo vákuovom prístroji z umelého grafitu (v podobe tanierikovej kolónky). V spodnej časti sa vyparuje AlF_3 (zistilo sa, že je výhodnejšie používať AlF_3 než AlCl_3). Pary AlF_3 prechádzajú priechodom v tanierikoch a prichádzajú do styku s roztaveným hliníkom, ktorý je na tanierikoch. Pec má osobitné elektrické ohrievanie pre vyparovanie AlF_3 a pre reakčné pásmo; teplota v odparovači je 1000°C , v reakčnom pásme 1050°C , v kondenzátore $700\text{--}800^\circ\text{C}$; tlak v prístroji je $0,1\text{--}0,2$ mm Hg.

5. Podmienky pre získanie vysoko čistého hliníka sú: čistota východiskového kovu, fluoridu hlinitého, ako aj materiálu, z ktorého je kolónka, ďalej vhodné teplotné podmienky pri rozklade subfluoridu a čistota miestnosti, v ktorej sa proces uskutočňuje.

Najnebezpečnejšími prísadami sú Mg, Zn, Ca; menej nebezpečné sú Cu, Ti a Mn; Fe a Si môžu byť prítomné v relatívne veľkom množstve. Ako východiskový produkt sa používa prvotný hliník o čistote $\geq 99,5\%$. Ako materiál pre tanieriky kolónky sa najlepšie osvedčil grafit zn. „RV“, používaný v ortuťových usmerňovačoch. Technický AlF_3 sa čistí 2—3 násobnou sublimáciou vo vákuu v tom istom prístroji.

Vzduch prichádzajúci do miestnosti, kde sa hliník destiluje, treba starostlivo zbavovať prachu. Pre zvýšenie čistoty destilovaného hliníka sa získaný kondenzát podrobuje opakovanej destilácii.

6. Opísaným spôsobom možno získať hliník o čistote $99,99999\%$, ktorý je vhodný napríklad na výrobu polovodičových materiálov.