Se の 帯 融 精 製 に つ い て*

続 木 路 南**

Runa Tsuzuki: The Zone-Refining of Selenium. The zone-refining process has been applied to selenium of 99.994% purity. The theory of zone-refining is based upon the phase diagram of binary alloys. But according to recent experiments, the segregation of impurities in zone-refining process of a metal which has relatively low melting point such as In or Se cannot be explained by the rule of phase diagram. Se contains impurities whose distribution coefficients k are less than unity. Besides, Se itself is transformed by a heat treatment. So it has not been confirmed whether the application of zone-refining to Se is effective or not. The specimens of Se were refined under various conditions. The travel rates of 7, 20, 40, 58mm/hr were chosen. The effect of zone-refining was confirmed by the radio-activation and spectrographic analysis. The results obtained were as follows. The impurities Ga, Cu, Ca, Bi and Te segregated at the starting end. The impurities Al, Fe, Mg, Mn, Sb and Si segregated at the finishing end. Se crystallized, in the cases of the travel rates smaller than 20mm/hr, and it resulted in vitreous Se at 40 mm/hr and 58mm/hr. Zone-refining was most effective at the medium rate. In the case of purification of binary system alloys consisting of Se and an element whose k is larger than unity, the number of zone-travels required for the effective segregation of elements which have the tendency to move towards the starting end, must be at least larger than the ratio: bar length/width of molten zone.

(Received August 8, 1961)

I. 緒 言

さきに In の 帯融精製⁽¹⁾を例として 低融点金属の偏析における特異性を論じたが、本研究において Se をとり上げ、含有不純物の偏析挙動を調べた。Se を含む 2 元合金の状態図は未決定のものが多く、また状態図の知られている相

析は JRR-1 原子炉を用いて行つた。使用した Se 試料の分析値は Table 1 に示す。

III. 実 験 結 果

1. 分 光 分 析

20, 30 mm/hr の融帯移動速度で帯融精製を行つた棒状

Table 1 Analytical data of selenium as received.

Element	Si	Cu	Bi	Fe	Sb	Te	Zn	Mg	Pb	Al	As	Ca	Ga	Mn	Se (Retained)
Concentration	0.0020	0.0010	0.0010	0.0005	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001	tr	tr	tr	tr	tr	99.994

手元素としては純 Se 中に微量に添加することによつて融点の上昇する元素、すなわち分布係数 k が 1 より大なる元素が殆んどで、唯一種 S のみ $k < 1$ である。Se は低い融点 (217°C) および昇華温度 (187°C) を持つと同時に 3 種の同素体、すなわち六方晶、単斜晶、硝子状があるので帯融精製の効果について疑問⁽²⁾があつた。著者は 99.994% の Se を用いてこれらの点を明らかにしようと試みた。

II. 試 料 並 び に 実 験 方 法

試料は 99.994% の Se を用い硬質ガラス管(テックス, 内径 15 mm, 長さ 360mm)に 10^{-4} mmHg で真空封入した後、帯融精製を行つた。融帯巾は 30 mm, 融帯移動速度を 7, 20, 30, 40, 58mm/hr とし液体-固体境界における温度勾配は 17°C/cm であつた。なお融帯通過の回数は 12 回とした。分析方法は供試の Se が比較的高純度であるため回折格子型エバート分光器による分光分析を用い、放射化分

Table 2 Zone refining data for selenium.

Method of analysis	Detected impurity elements segregated		Detected impurity elements not segregated
	Starting end	Finishing end	
Spectrographic analysis	Cu Ca	Fe Mn	
	Bi Te	Mg Al Si Sb	
Radio activation analysis	Ga	Mn Sb	Zn As
Total	Cu Ca B Ga Te	Mg Al Sb Si Fe Mn	Zn As

Mg Sb Te: Additional impurity elements.

試料に沿つて各部を分析した結果、含有微量不純物の偏析を Table 2 の如く両端に認めた。Photo. 1 は 99.994% Se について 30 mm 巾の溶融帯を 12 回通過させたものを Fig. 1 に示す各切断面について分光分析を行つた結果を示している。Fig. 2 は Se 中の Bi, Si を先端より末端に沿つて分光分析したものの検出後の強さを測微光度計で記録した結果である。定量値を表わすものではないが定性的には明瞭な偏析を示している。

2. 放 射 化 分 析

** 京都大学理学部(現三社電機製作所)

* 1958 年本会名古屋大会に一部発表

(1) 京谷, 続木, 西川: 本誌, 24(1960), 391.

(2) S. Nielsen, R. J. Heritage: J. Electrochem. Soc., 106(1959), 39.

融帯移動速度 40 mm/hr にて 16 回融帯通過後、さらに 30 mm/hr の速度で 4 回通過の帯融精製を行った試料棒に

Photo.1 Spectrographic analysis of 99.994% selenium by twelve passes zone melting.

1~6: Spectrographed positions as shown in Fig.1.

Fig.1 Position of various section in the ingot bar.

Fig.2 Photometer curves of 99.994% Se by 20 passes zone melting (Travel rate: 20mm/hr, L/1: 12) 1~6: Spectrographed positions as shown in Fig.1.

ついて放射化分析を行った。JRR-1 原子炉 (出力 10^{11-12} neutron/cm²/sec) により照射時間は 2 および 15 時間とし、先端より末端に至る 5 ケ所より試料を採取した。採取量は約 1g とした。原子炉より照射した試料を取出して Table 3 の方法で直ちに元素の分離を行い、波高分析器 (256 Multichannel Analyser) にかけるまでに 12 時間を要した。この分析によって検出した元素は Table 2 の如くである。

3. 不純物添加

先に分光分析および放射化分析によつて一応偏析の結果

を得たが、供試の Se が比較的高純度であつたのでこれを確認するために、2 元合金の状態図を考慮に入れて 3 種の元素 Mg, Sb, Te をえらび、先端または末端へ偏析することが予想されるもの各 1 種をとつて組合せ、下記のような 2 組の不純物添加を行った。(a) Se + (Sb + Te), (b) Se + (Mg + Sb). 不純物の添加量は各 0.02wt % とし石英管中に Se と共に真空封入後、高周波電気炉で融解した。溶解後石英管中より取出した試料を再び硝子管に真空封入を行った。帯融精製後、分光分析にかけた結果、添加した元素および既存の不純物は Table 2 のように偏析した。ここに Bi および Si は既存の不純物である。

4. X 線回折

帯融精製後の Se の構造を X 線回

Table 3 Method to separate the impurity elements after neutron radiation on Se.

Se	Resolve into nitric acid, add carriers: Ag As Cd Cu Ga Sb 10 mg each. Evaporate almost to dry. Pour water and boil with urea, then add 6 N-HCl and NH ₂ OH·HCl.
Soln.	Se p.p.t dil Na sulphite
4~6 N-HCl*	Te Add nitric acid, boil, add HCl and SO ₂ gas.
2 N-HCl*	As, Mn
1 N-NaOH*	Ga
1 N-HCl*	Zn, Sb
Residual Cd	Cu

* Concentration of ion exchange solution.

折によつて調べた結果、融帯移動速度が 20 mm/hr 以下の場合、Fig. 3 の如く六方晶となり易く、30 mm/hr 以上

Fig.3 X-ray diffraction patterns of zone melted selenium by different travel rate.

の速度では硝子状となり、単斜晶の Se は得られなかつた。Photo.2 はその外観を示す。

Photo.2 Macrostructure of zone melted 99.994% selenium by various travel rates.

IV. 総 括

(1) 本実験の結果 Se においても帯融精製の効果は明らかに認められ、Table 2 の如くに不純物は偏析する。

(2) 融帯移動速度 20 mm/hr, 20 回通過で、帯融精製された Se の純度は試料棒の両端を除き分光学的に純粋で 99.999+ % であると認められる。

(3) 帯融精製の効果は Se においては 20 mm/hr 附近の速度で最も高かつた。なお融帯移動速度が 20 mm/hr 以下の場合、Se は六方晶の結晶となり易く 40 mm/hr 以上の場合には硝子状 Se となるのであつて、この場合帯融精製の効果は少い。

(4) Se を含む 2 元合金の帯融精製をする場合、元素の分布係数 $k > 1$ になるとき、偏析は試料棒先端に向つて起るために有効な精製を期待するには融帯通過回数が試料棒の長さを L 、融帯巾を l として L/l の値より大でなければならない。

(5) 2 元合金の状態図から予想される偏析挙動をとらない元素も少くなかつた。これは状態図の Se 側の細部が詳しく調べられてから説明されることと思われる。

終りに臨み、終始御指導を賜つた京谷益次先生、放射化分析に御協力頂いた原子力研究所矢島聖使、亀本雄一郎両氏、また試料の提供並びに分光分析に御協力頂いた大阪アサヒメタル工場吉富省平氏に厚く御礼申し上げます。