

L. BLACHA\*

### UNTERSUCHUNGEN DER ANTIMONENTFERNUNGSGESCHWINDIGKEIT AUS BLISTERKUPFER IM PROZESS DER VAKUUMRAFFINATION

### BADANIE SZYBKOŚCI USUWANIA ANTYMONU Z MIEDZI BLISTER W PROCESIE RAFINACJI PRÓŻNIOWEJ

In Rahmen dieser Arbeit wurden Vakuumraffinationsuntersuchungen über die Antimonentfernung aus Blisterkupfer im Druckbereich 8 bis 1333 Pa und Temperaturbereich 1423 bis 1523K durchgeführt. Auser dem, hat man synthetische Cu-Sb-O Legierungen in Vakuum geschmolzen um den Sauerstoffeinfluss auf die Antimonentfernung aus flüssigem Kupfer erkennen. In diesen Untersuchungen wurden Kupferlegierungen mit 2%<sub>Gew.</sub> Sb und 0,5%<sub>Gew.</sub> O angewendet.

Das Verfahren wurde im Vakuumofen IS5/III der Firma Leybold-Heraeus durchgeführt. Die Ergebnisse dienen der Ermittlung des experimentellen Massendurchgangsfaktors  $k$ , also den grundlegenden kinetischen Faktor, der den untersuchten Prozess charakterisiert. Gleichzeitig wurden die Werte der Durchdringungsfaktoren in der flüssigen Phase  $\beta_c$  sowie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_e$  der Verdampfung ermittelt.

Für den ganzen Bereich der experimentellen Parameteres, Werte der Massendurchgangsfaktoren sind bedeutend grösser als die Verdampfungsgeschwindigkeitskonstanten. Das bedeutet, dass der Prozess der Antimonverdampfung in einer metallischen Form aus flüssigem Kupfer nicht möglich ist. Ein hoher Wert der Aktivierungsenergie zeigt, dass der Prozess unter einer kinetischen Kontrolle verläuft und auf die Geschwindigkeit haben die Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktionen der Bildung der Antimonoxide, die auf der Zwischenphasenoberfläche stattfinden, Einfluss.

Es wurde festgestellt dass der Sauerstoff im flüssigen Kupfer die Antimonentfernung im Vakuumraffinationsprozess durch die Bildung der gasförmigen Antimonoxide intensiviert wird. Man kann also annehmen, dass die Antimonentfernung aus Blisterkupfer, durch die Bildung von gasförmigen SbO und Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, bei Kupfer mit über 0,4% stattgefunden hat.

W ramach pracy przeprowadzono badania rafinacji próżniowej miedzi blister od antymonu w zakresie ciśnień od 8 do 1333 Pa i temperatur 1423 — 1523 K. Ponadto dokonano prób przetopów próżniowych syntetycznych stopów Cu-Sb-O w celu wykazania wpływu

\* KATEDRA METALURGII, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, 40-019 KATOWICE, UL. KRASIŃSKIEGO 8

tlenu zawartego w ciekłej miedzi na eliminację z niej antymonu w analizowanym procesie. W tej serii doświadczeń badaniom poddano stopy zawierające do 2% mas. antymonu i 0.5% mas. tlenu. Badanie prowadzono przy wykorzystaniu próżniowego pieca IS 5/III irmy Leybold Heraeus. Uzyskane wyniki rafinacji miedzi blister posłużyły do wyznaczenia doświadczalnego współczynnika przenikania masy, a więc podstawowego parametru kinetycznego charakteryzującego badany proces. Jednocześnie wyznaczono wartości współczynników wnikania masy w fazie ciekłej  $\beta_c$  i stałej szybkości parowania  $k_c$ . Pozwoliło to między innymi na oszacowanie oporu wnikania w fazie ciekłej. Dla całego zakresu parametrów doświadczalnych wartość współczynnika przenikania masy jest znacznie większa od wartości stałej szybkości parowania. Oznacza to, iż nie jest możliwy proces odparowania antymonu w postaci metalicznej z ciekłej miedzi. Uzyskana wysoka wartość energii aktywacji badanego procesu świadczy o tym, iż posiada on kontrolę kinetyczną i o jego szybkości decyduje szybkość reakcji chemicznych tworzenia tlenków antymonu przebiegających na powierzchni międzyfazowej.

Wykazano, iż tlen zawarty w ciekłej miedzi intensyfikuje usuwanie antymonu w procesie rafinacji próżniowej przez stworzenie warunków do przebiegu reakcji tworzenia gazowych tlenków antymonu. Ponieważ miedź blister zawierała powyżej 0,4% tlenu można więc przyjąć, iż usuwanie antymonu przebiegało na skutek tworzenia się  $SbO$  i  $Sb_4O_6$ .

## 1. Einleitung

Im Prozess der Kupfervakuumraffination eine hauptsächlichliche Bedeutung hat die Entfernung von Antimon, Blei und Arsen. Die Untersuchungen über die Entfernung der Elemente resultieren aus der Tatsache, dass diese Metalle zu einer Senkung der elektrischen Leitfähigkeit des Kupfer führen und eine Entfernung im Elektrorraffinationsprozess nicht möglich ist.

Die ersten Angaben über Kinetik der Antimonentfernung aus Kupfer im Vakuumraffinationsverfahren stammen aus den 60- Jahren und sind ziemlich begrenzt. Auf dieser Basis konnte man keine kinetische Analyse des Prozesses durchführen. Daten, über die Kinetik der Antimonentfernung aus Kupfer haben nur Danovitch [1], Harris [2] und Guthrie mit Ozberk [3, 4] vorgestellt. Zusätzlich hat Lombeck mit Mitautoren [5] die Antimonentfernung aus Kupfer mit verschiedenem Sauerstoffgehalt untersucht. Die Autoren haben angenommen, dass die Antimonentfernung aus Kupfer mit hohem Sauerstoffgehalt am Wege der  $Sb_2O_3$  und  $SbO$  — Verflüchtung statt findet. In der Tabelle 1 wurden die grundlegende Parameter sowie Ergebnisse der bisher erzeugten Werte der Antimonentfernung im Vakuumraffinationprozess vorgestellt. Analyse dieser Daten zeigt, dass die Autoren die Untersuchungen im schmalen Temperatur — und Druckbereich führten. Es fehlt auch ein thermodynamischer Einfluss des Sauerstoffes auf die Antimonentfernung aus flüssigem Kupfer. Nur beim Lombeck kann man etwas über das finden. Man muss aber wissen, dass die Daten, die der Autor eingesetzt hat, haben sich in den letzten Jahren geändert.

TABELLE 1  
Parameter und Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen der Antimonentfernung aus flüssigem Kupfer im  
Vakuumraffinierungsprozess

Nr.	Autor	Untersuchungs- materiall	Sb un O – Gehalt, % Gew.	Temperatur, K	Druck, Pa	Zeitdauer des Prozesses, s	Sb – entfernungs grad, %	Massendurch gangsfaktor, $k \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$
1	Ozberk, Guthrie [3, 4]	Anoden- und Kathodenkupfer	Sauerstoff 0,12-0,14	1423-1523	8-40	7200	< 6	< 0,1
2	Harris [2]	Anoden- und Kathodenkupfer		1445-1610	3-27	1200-7200	< 9,2	< 0,1
3	Danovitch [1]	Anoden- und Kathodenkupfer	*	1500-1740	7-160	7200	< 30	< 0,5
4	Lombeck [5]	Kathodenkupfer angereicht mit Sauerstoff und Antimon	Sauerstoff 0,1-1,0	1423	27	2400	< 20	**

\* — keine Angaben in der Literatur

\*\* — wurde nicht analysiert

## 2. Untersuchungsmateriale

Die Untersuchungen wurden auf Blisterkupfer und synthetischen Cu-Sb-O Legierungen durchgeführt. Diese letzten hat man am Wege des Schmelzen von Kupfer und Antimon, im Induktionsofen, in einer Argonatmosphäre erzeugt. Die Erhöhung des Sauerstoffes wurde durch Zugabe von  $\text{Cu}_2\text{O}$  in das Bad erreicht. In der Tabelle 2 sind die chemischen Zusammensetzungen der angewendeten Materiale vorgestellt.

TABELLE 2  
Chemische Zusammensetzung der angewendeten Legierungen

Nr.	Art der Legierung	Zusammensetzung, %Gew.		
		Antimon	Saurestoff	Kupfer
1	Cu-Sb-O	< 2	< 0,5	Rest
2	Cu — Blister I	0,02	0,41	98,99
3	Cu — Bllister II	0,019	0,44	98,70

## 3. Apparatur und Methodik der Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden im Induktionsofen IS/III der Firma Leybold-Heraeus (Leistung 100 kW, Frequenz 4 kHz) durchgeführt. Die Vakuumkammer des Ofens hatte einen Durchmesser von 1 Meter und Höhe 0,95 Meter und die Schemlzpulle

erlaubte einen Tiegel von Volumen  $0,05 \text{ m}^3$  anwenden. Die Temperatur wurde direkt im flüssigen Metall über ein Thermoelement Pt-PtRh10 gemessen. Das Ofenvakuumsystem war mit einer Rotationspumpe, einer Diffusionspumpe und einer Rootspumpe ausgerüstet. Zu Druckmessung wurde ein Thermovac TM 201 — Messer angewendet. Alle Schmelzungen waren in SiC — Tiegels (gebunden mit Siliziumnitrid) und in  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  Tiegels durchgeführt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  Tiegels hat man in Proben eingesetzt in deren der Einfluss des Sauerstoffes auf die Verdampfung untersucht wurde (Cu-Sb-O Legierungen). Die chemische Zusammensetzung des Tiegels war inert, ohne Einfluss auf den Sauerstoffgehalt im Bad. Der Tiegelsdurchmesser betrug 0,1 Meter. Bei den Untersuchungen, Legierungen (5000 g) wurden in die Tiegels eingeführt und unter Argon geschmolzen. Später schaltete man das Vakuumsystem an. In bestimmten Zeitabschnitten wurden Proben entnommen. Bei der Proben entnahme wurde das Bad induktiv gemischt also kann man annehmen das eine Segregation in den Proben zu Analyse nicht aufgetreten ist. Die Schmelzzeit betrug 1800 Sekunden. Den Antimon-gehalt in den Proben hat man mittels eines Spektrometer Perkin-Elmer analysiert, den Sauerstoff — mittels Reduktion mit Kohle in einer Argonatmosphäre mit späterer Detektion des CO in Infrarot (Apparat RO-316 Leco).

#### 4. Bereich der Untersuchungen und Parameter

Alle Untersuchungen wurden in zwei Serien durchgeführt. Die erste umrahmte die Antimonentfernungsgeschwindigkeit aus flüssigen Blisterkupfer. Diese Untersuchungen waren für zwei Kupferarten, deren chemische Zusammensetzung in der Tabelle 3 vorgestellt ist, durchgeführt. Die zweite Serie hatte als Ziel, den Sauerstoffeinfluss auf die Geschwindigkeit der Antimonentfernung bestimmen.

In beiden Serien hat man ähnliche Bezeichnungen der Untersuchungen angenommen dh. Symbol der Serie, die Temperatur (K), der Druck sowie Ziffern, die den Atimon und Sauerstoff ( $\%_{\text{Gew.}}$ ) in den Proben angeben.

Die Zusammenstellung der Parameter ist in der Tabelle 3 vorgestellt.

Zusammenstellung der Parameter

TABELLE 3

Nr.	Serie	Temperatur, K	Druck, Pa	Probenmasse, g	F/V, $\text{m}^{-1}$
1	Cu — Blister	1423-1523	8-1333	5000	12,34-12,56
2	Cu-Sb-O	1473-1523	8-133	5000	11,96-12,17

Auf Abb. 1 und 2 sind beispielweise Antimon-gehaltänderungen in Blisterkupfer von der Zeitabhängigkeit des Raffinationsprozess bei 1473K gezeigt.

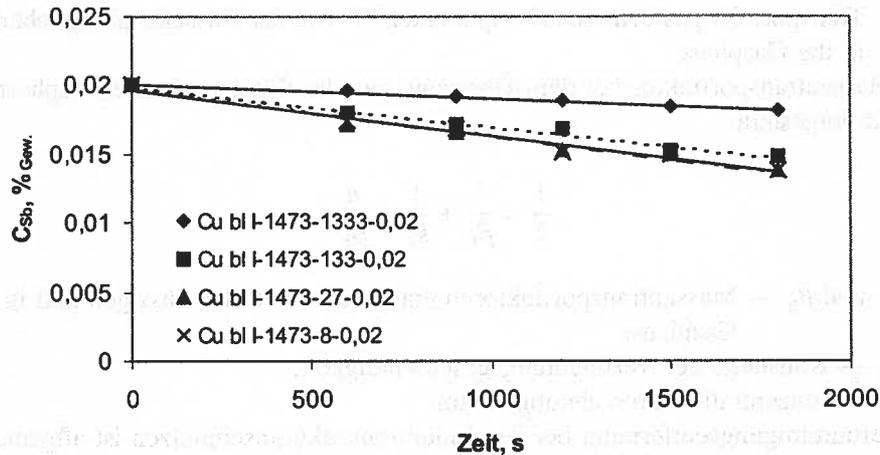


Abb. 1. Antimontgehaltänderung im Blisterkupfer (Serie I) bei Vakuumschmelzen (T=1473K)

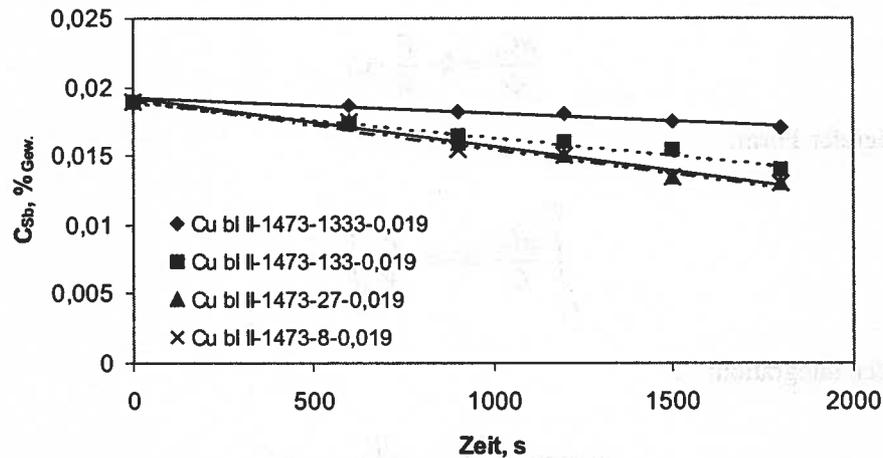


Abb. 2. Antimontgehaltänderung im Blisterkupfer (Serie II) bei Vakuumschmelzen (T=1473K)

## 5. Ergebnisse

### 5.1. Ermittlung des Massendurchdringungsfaktors

Entfernung eines metallischen Komponenten aus flüssiger Legierung im Prozess der Verdampfung in einem Vakuumraffinierungsverfahren findet über 3 Etappe (Abb. 2) statt:

- Transport der Komponenten "i" aus dem Volumen der flüssigen Phase zu Phasenoberflächengrenze
- Verdampfung der Komponenten "i" aus der Phasenoberflächengrenze in die Gasphase (physikalische Umwandlung auf der Oberflächengrenze, in diesem Fall-Übergang aus der flüssigen in die Gasphase)

- Transport der gasförmigen Komponenten "i" von der Zwischenphasenoberfläche in die Gasphase.

Den Massentransportfaktor bei dem Übergang aus der flüssigen in die Gasphase wird folgend vorgestellt:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{k_e} + \frac{n}{\beta_g}, \quad (1)$$

wo:  $\beta_c$  und  $\beta_g$  — Massentransportfaktoren entsprechend in der flüssigen und in der Gasphase,

$k_e$  — Konstante der Verflüchtungsgeschwindigkeit,

$n$  — Konzentrationsumrechnungsfaktor.

Die Verunreinigungsentfernung bei den Induktionsvakuumschmelzen ist allgemein als Reaktion der ersten Reihe angenommen [7-10]. Aus diesem Grunde, die gemeinsame Geschwindigkeit dieses Prozesses beschreibt die Gleichung:

$$\frac{dC_i}{dt} = k \cdot \frac{F}{V} \cdot C_i \quad (2)$$

in integraler Form:

$$\int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i} = -k \cdot \frac{F}{V} \int_0^t dt \quad (3)$$

nach der Integration:

$$2,303 \log \frac{C_i^t}{C_i^0} = -k \frac{F}{V} (t - t_0), \quad (4)$$

wo:  $k$  — Massendurchdringungsfaktor des Verdampfungsprozesses oder der gesamte Massentransportfaktor, m/s

$C_i^0$  und  $C_i^t$  — Komponentenkonzentration im Bad am Anfang und nach der Zeit "t", %<sub>Gew.</sub>

$F$  — Oberfläche des Bades, m<sup>2</sup>

$V$  — Volumen des flüssigen Metall, m<sup>3</sup>

$(t-t_0)$  — Zeitdauer des Prozesses, s

Der Massendurchdringungsfaktor für den Prozess der Antimonentfernung aus flüssigem Kupfer wurde aus der Gleichung (4) berechnet, in der man den Richtungswinkel von dem Diagramm der Konzentrationsänderung der verdampften Komponenten ( $\log C_i^t/C_i^0$ ) gegenüber der Zeit entnahm. Die Werte des Massendurchdringungsfaktors für den Verdampfungsprozess aus der Gleichung (4) sind in der Tabelle 4 vorgestellt.

TABELLE 4

Massendurchdringungs — und Eindringungsfaktoren des Antimon in der flüssigen Phase und Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante (Serie Cu-Blister, F/V-12,34÷12,56 m<sup>-1</sup>)

Nr.	Symbol	Massendurchdringungsfaktor, $k \cdot 10^6, \text{ms}^{-1}$	Masseneindringungsfaktor in der flüssigen Phase, $\beta_c \cdot 10^6, \text{ms}^{-1}$	Verdampfungsgeschwindigkeits- konstante $k_e \cdot 10^6, \text{ms}^{-1}$
1	Cu <sub>bIII</sub> -1423-1333	2,13	62,5	0,71
2	Cu <sub>bIII</sub> -1423-533	5,93	62,5	0,71
3	Cu <sub>bIII</sub> -1423-133	12,47	62,5	0,71
4	Cu <sub>bIII</sub> -1423-80	12,87	62,5	0,71
5	Cu <sub>bIII</sub> -1423-27	13,61	62,5	0,71
6	Cu <sub>bIII</sub> -1423-8	14,45	62,5	0,71
7	Cu <sub>bIII</sub> -1473-1333	4,25	70,5	1,49
8	Cu <sub>bIII</sub> -1473-533	9,08	70,5	1,49
9	Cu <sub>bIII</sub> -1473-80	1,49	70,5	1,49
10	Cu <sub>bIII</sub> -1473-80	1,49	70,5	1,49
11	Cu <sub>bIII</sub> -1473-27	17,43	70,5	1,49
12	Cu <sub>bIII</sub> -1473-8	17,91	70,5	1,49
13	Cu <sub>bIII</sub> -1523-1333	4,77	77,1	2,99
14	Cu <sub>bIII</sub> -1523-533	2,99	77,1	2,99
15	Cu <sub>bIII</sub> -1523-133	2,99	77,1	2,99
16	Cu <sub>bIII</sub> -1523-80	16,90	77,1	2,99
17	Cu <sub>bIII</sub> -1523-27	20,21	77,1	2,99
18	Cu <sub>bIII</sub> -1523-8	20,40	77,1	2,99
19	Cu <sub>bIII</sub> -1423-1333	2,85	62,5	0,71
20	Cu <sub>bIII</sub> -1423-533	5,49	62,5	0,71
21	Cu <sub>bIII</sub> -1423-133	10,84	62,5	0,71
22	Cu <sub>bIII</sub> -1423-80	12,95	62,5	0,71
23	Cu <sub>bIII</sub> -1423-27	14,12	62,5	0,71
24	Cu <sub>bIII</sub> -1423-8	13,90	62,5	0,71
25	Cu <sub>bIII</sub> -1473-1333	4,52	70,5	1,49
26	Cu <sub>bIII</sub> -1473-533	8,14	70,5	1,49
27	Cu <sub>bIII</sub> -1473-133	12,74	70,5	1,49
28	Cu <sub>bIII</sub> -1473-80	14,90	70,5	1,49
29	Cu <sub>bIII</sub> -1473-27	17,66	70,5	1,49
30	Cu <sub>bIII</sub> -1473-8	17,59	70,5	1,49
31	Cu <sub>bIII</sub> -1523-1333	5,14	77,1	2,98
32	Cu <sub>bIII</sub> -1523-533	10,41	77,1	2,98
33	Cu <sub>bIII</sub> -1523-133	15,55	77,1	2,98
34	Cu <sub>bIII</sub> -1523-80	17,49	77,1	2,98
35	Cu <sub>bIII</sub> -1523-27	19,82	77,1	2,98
36	Cu <sub>bIII</sub> -1523-8	21,36	77,1	2,98

## 5.2. Ermittlung des Masseneindringungsfaktors in der flüssigen Phase

Machlin [9] hat ein Model bearbeitet, dass die Ermittlung des Masseneindringungsfaktors für ein metallisches Bad mit Induktionsmischung erlaubt. Das Prinzip des Modells beruht auf der Grundlage, dass die Geschwindigkeit des Metalls am Umfang des Tiegels nur im geringen Masse von den elektrischen Parameters des Ofens sowie von deren Abmass abhängig ist. Das Prinzip wurde aber nicht völlig beschäftigt [10-11] und deshalb zu der Ermittlung des Masseneindringungsfaktors  $\beta_c$  wurde in dieser Arbeit die Abhängigkeit der elektrischen Induktionsofenparameter von der Metallgeschwindigkeit auf der Metalloberfläche in Form der folgender Gleichung angewendet [12]:

$$\beta_c = 2,55 \cdot 10^{-4} \left( \frac{F}{V} \cdot f \right)^{\frac{1}{4}} \cdot T \cdot r_m^{\frac{1}{2}} \cdot D_{AB}^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

wo:  $f$  — Frequenz des Induktionsofen, Hz

$r_m$  — Radius des Metallbades, m.

Die in den Berechnungen verwendeten Werte der Antimondiffusionsfaktoren im flüssigen Kupfer sind in der Tabelle 5 [12] vorgestellt. Werte des Masseneindringungsfaktors in der flüssigen Phase, die aus der Gleichung (5) berechnet wurden, sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 5

Faktoren der Selbstdiffusion von Kupfer und Antimon sowie Antimondiffusionsfaktoren im flüssigen Kupfer [12]

Temperatura, K	$D_{Cu} \cdot 10^8,$ $m^2 s^{-1}$	$D_{Sb} \cdot 10^8,$ $m^2 s^{-1}$	$D_{Sb-Cu} \cdot 10^8,$ $m^2 s^{-1}$
1373	0,413	0,432	0,230
1432	0,475	0,488	0,252
1473	0,552	0,512	0,281
1523	0,596	0,556	0,307

## 5.3. Ermittlung der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante

Zu der Ermittlung der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante wurde die Abhängigkeit aus den Untersuchungen von Knudsen, Langmuir und Hertz [13] angewendet:

$$k_e = \frac{\alpha \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot M_p}{\rho_p \sqrt{2\pi \cdot R \cdot T \cdot M_i}}, \quad (6)$$

wo:  $p$  — Gleichgewichtsdruck der Komponenten "i" über dem reinen Metall, Pa

$\gamma$  — Aktivierungsfaktor der Komponenten "i" in der Lösung

$M$  — Metallmolmasse der Hauptkomponenten, g Mol<sup>-1</sup>

$\rho_p$  — Dichte der Hauptkomponenten, g m<sup>-3</sup>

$X_i$  — Molbruch der Komponente "i" in der Lösung

$\alpha$  — Verdampfungskonstante

Um den Faktor  $k_e$  aus der Gleichung (6) berechnen, wurde angenommen, dass  $\alpha = 1$ . Die Werte der Geschwindigkeitskonstante berechnet aus der Gleichung (6) sind in der Tabelle 4 vorgestellt.

TABELLE 6

Antimon — und Sauerstoffkonzentrationsänderung im flüssigen Kupfer, im Prozess der Vakuumraffination der Cu-Sb-O Legierung

Nr.	Symbol	Gehalt, % Gew.				Antimonentfernungsgrad, %
		$C_{Sb}^0$	$C_{Sb}^k$	$C_O^0$	$C_O^k$	
1.	CuSbO-1473-133-0.95	0,95	0,95	—	—	—
2.	CuSbO-1473-133-1.06-0.043	1,06	1,04	0,043	0,043	1,8
3.	CuSbO-1473-133-1.55-0.11	1,55	1,53	0,110	0,110	1,3
4.	CuSbO-1473-133-2.11-0.17	2,11	2,03	0,170	0,140	3,3
5.	CuSbO-1473-133-2.46-0.31	2,46	2,34	0,310	0,310	4,8
6.	CuSbO-1473-133-1.12-0.46	1,12	1,03	0,460	0,410	8,0
7.	CuSbO-1473-133-1.06-0.41	1,06	0,97	0,410	0,390	8,5
8.	CuSbO-1473-8-1.35	1,35	1,34	—	—	0,7
9.	CuSbO-1473-8-1.55-0.11	1,55	1,52	0,110	0,110	1,9
10.	CuSbO-1473-8-2.11-0.17	2,11	2,06	0,170	0,140	2,4
11.	CuSbO-1473-8-2.49-0.3	2,49	2,34	0,300	0,290	6,0
12.	CuSbO-1473-8-1.09-0.39	1,09	0,97	0,390	0,370	11,0
13.	CuSbO-1473-8-1.63-0.44	1,63	1,45	0,440	0,420	11,0
14.	CuSbO-1523-133-0.91	0,91	0,01	—	—	—
15.	CuSbO-1523-133-2.75-0.11	2,75	2,69	0,110	0,100	2,1
16.	CuSbO-1523-133-2.46-0.17	2,46	2,34	0,170	0,150	4,8
17.	CuSbO-1523-133-2.46-0.31	2,46	2,26	0,310	0,270	8,1
18.	cuSbO-1523-133-1.15-0.41	1,15	0,99	0,410	0,400	14,1
19.	CuSbO-1523-8-1.39	1,39	1,38	—	—	0,7
20.	CuSbO-1523-8-1.06-0.043	1,06	1,02	0,043	0,040	3,8
21.	CuSbO-1523-8-2.75-0.17	2,75	2,54	0,170	0,140	7,6
22.	CuSbO-1523-8-2.49-0.3	2,49	2,27	0,300	0,270	8,8
23.	CuSbO-1523-8-2.46-0.31	2,46	2,24	0,310	0,270	8,9
24.	CuSbO-1523-8-2.49-0.35	2,49	2,26	0,350	0,260	9,2
25.	CuSbO-1523-8-0.63-0.48	0,63	0,52	0,480	0,410	17,4
26.	CuSbO-1523-8-1.08-0.52	1,08	0,88	0,520	0,430	18,5

## 6. Ergebnisdiskussion

Bei der Analyse der Temperatur und des Druck Einflusses auf die Geschwindigkeit der Antimonentfernung aus Blisterkupfer, kann man feststellen, dass die Temperaturerhöhung von 1423 auf 1523 K bei gleichzeitiger Drucksenkung im System von 1333 Pa zu 8 Pa, eine Erhöhung der Antimonentfernung von ca. 4% auf 36% verursacht. Das entspricht der Erhöhung des Massendurchdringungsfaktor von  $2 \cdot 10^{-6}$  bis zu  $22 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  (Abb. 3).

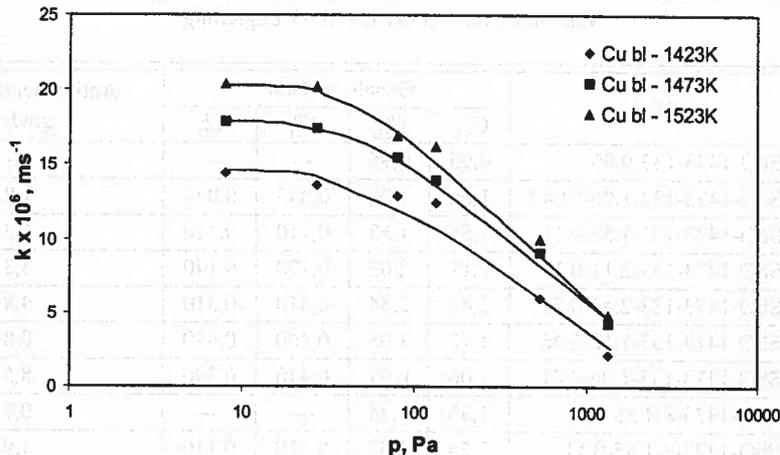


Abb. 3. Änderung des Massendurchdringungsfaktors im Prozess der Blisterkupfer Vakuumraffination

Für den ganzen Parameterbereich, Wert des Massendurchdringungsfaktors des Antimon  $k_{Sb}$  ist bedeutend kleiner als der Wert des Eindringungsfaktors in der flüssigen Phase und grösser als der Wert der Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante. Die zweite Abhängigkeit bedeutet, dass eine Antimonverdampfung im metallischer Form aus flüssigem Blisterkupfer unmöglich ist. Bei einer Senkung des Druckes von 1333 Pa bis zu 8 Pa, wächst der Anteil des Eindringungswiderstand in der flüssigen Phase von 23% bis zu 28%, also der untersuchte Prozess ist durch den Massentransport in der flüssigen Phase nicht determiniert.

Die auf der Basis der experimentellen Werte der Massendurchdringungsfaktoren und bei der Berücksichtigung der Arrheniusgleichung [12], die berechnete Aktivierungsenergie  $E$  des untersuchten Prozesses hat grösseren Wert als 100 kJ/Mol (Tab. 6) und ist höher als die Antimondiffusionsaktivierungsenergie  $E_D$  im flüssigen Kupfer (30kJ/Mol). So hohe Werte der Aktivierungsenergie bedeuten, dass der untersuchte Prozess eine kinetische Kontrolle erweist.

Das Vakuumraffinierte Blisterkupfer hatte ziemlich hohen Sauerstoffgehalt (über 0,4%<sub>Gew.</sub>). Um den Einfluss des Sauerstoffes aus dem Kupfer auf die Antimonentfernungsgeschwindigkeit durch die Bildung der flüchtigen Verbindungen beurteilen wurden Vakuumschmelzungen von synthetischen Cu-Sb-O Legierungen durchgeführt. Die Ergebnisanalyse (Tab. 6) hat gezeigt, dass eine Sauerstoffhöhung in der Legierung

Aktivierungsenergie des untersuchten Prozesses  
der Antimonentfernung [12]

Nr.	Druck im System Pa	E, kJ · mol <sup>-1</sup>	E <sub>D</sub> , kJ · mol <sup>-1</sup>	Temperaturbereich, K
1.	1333	123	30	1423÷1523
2.	533	104	30	
3.	27	107	30	
4.	8	103	30	

zu einer Steigerung der Antimonentfernung führt. Das wurde auf der Abb. 4 vorgestellt. Das ist aus thermodynamischer Sicht richtig, da für Legierungen mit unterhalb 2%<sub>Gew.</sub> für dieses Element, der Partialdruck im Temperaturbereich 1373-1523 K kleiner ist als der Partialdruck des Kupfers.

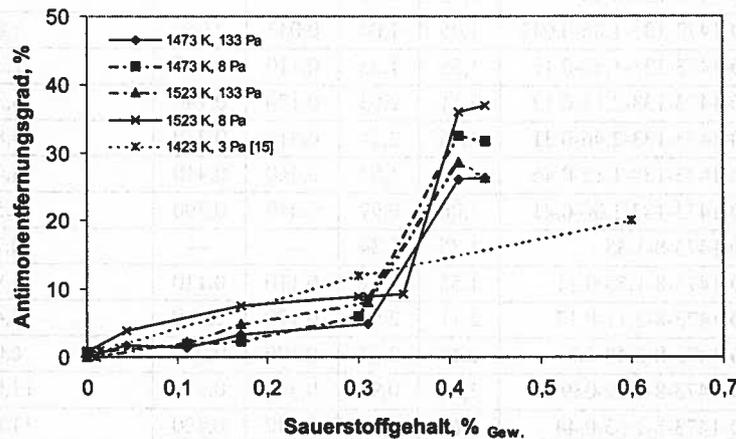


Abb. 4. Sauerstoffeinfluss auf die Antimonentfernung aus flüssigem Kupfer im Prozess der Vakuumraffination

Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes über 0,3%<sub>Gew.</sub> führt zu einer Antimonentfernung bis zu 35%. Um dieses zu erläutern, wurde eine thermodynamische Analyse des Cu-Sb-O System durchgeführt, besonders die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über der flüssigen Lösung. Die angewendete Methodik und genaue Ergebnisse sind in der Arbeit [14] vorgestellt.

Die thermodynamischen Berechnungen haben erwiesen, dass die Sauerstoffhöhung in flüssiger Legierung eine Erhöhung des SbO-Partialdruckes verursacht. Bei einem Sauerstoffgehalt über 0,1%, hat der SbO-Partialdruck grössere Werte als der Sb-Partialdruck. Der Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Partialdruck, der im System Cu-Sb-O entstehen kann ist viel kleiner als der SbO-Partialdruck und deswegen wurde er nicht berücksichtigt [12]. Das bedeutet, dass der Prozess der Antimonentfernung, hauptsächlich durch die Bildung des flüchtigen SbO realisiert ist.



Eine intensive Sb-Entfernung aus Cu-Sb-O Legierungen mit > 0,3% Sauerstoff, hat die chemische Analyse des Kondensates bestätigt. Man muss hier auch andeuten, dass die oben beschriebenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur sind [5] (Abb. 4). Als Beispiel wurden auf den Abb. 5 und 6, Änderungen des Partialdruckes Sb und SbO über flüssigen Cu-Sb-O Legierungen vorgestellt.

TABELLE 8

Antimon — und Sauerstoffkonzentrationsänderung im flüssigen Kupfer, im Prozess der Vakuumraffination der Cu-Sb-O Legierung

Nr.	Symbol	Gehalt, % Gew.				Antimonentfernungsgrad, %
		C <sub>Sb</sub> <sup>0</sup>	C <sub>Sb</sub> <sup>k</sup>	C <sub>O</sub> <sup>0</sup>	C <sub>O</sub> <sup>k</sup>	
1.	CuSbO-1473-133-0.95	0,95	0,95	—	—	—
2.	CuSbO-1473-133-1.06-0.043	1,06	1,04	0,043	0,043	1,8
3.	CuSbO-1473-133-1.55-0.11	1,55	1,53	0,110	0,110	1,3
4.	CuSbO-1473-133-2.11-0.17	2,11	2,03	0,170	0,140	3,3
5.	CuSbO-1473-133-2.46-0.31	2,46	2,34	0,310	0,310	4,8
6.	CuSbO-1473-133-1.12-0.46	1,12	1,03	0,460	0,410	8,0
7.	CuSbO-1473-133-1.06-0.41	1,06	0,97	0,410	0,390	8,5
8.	CuSbO-1473-8-1.35	1,35	1,34	—	—	0,7
9.	CuSbO-1473-8-1.55-0.11	1,55	1,52	0,110	0,110	1,9
10.	CuSbO-1473-8-2.11-0.17	2,11	2,06	0,170	0,140	2,4
11.	CuSbO-1473-8-2.49-0.3	2,49	2,34	0,300	0,290	6,0
12.	CuSbO-1473-8-1.09-0.39	1,09	0,97	0,390	0,370	11,0
13.	CuSbO-1473-8-1.63-0.44	1,63	1,45	0,440	0,420	11,0
14.	CuSbO-1523-133-0.91	0,91	0,01	—	—	—
15.	CuSbO-1523-133-2.75-0.11	2,75	2,69	0,110	0,100	2,1
16.	CuSbO-1523-133-2.46-0.17	2,46	2,34	0,170	0,150	4,8
17.	CuSbO-1523-133-2.46-0.31	2,46	2,26	0,310	0,270	8,1
18.	CuSbO-1523-133-1.15-0.41	1,15	0,99	0,410	0,400	14,1
19.	cuSbO-1523-8-1.39	1,39	1,38	—	—	0,7
20.	CuSbO-1523-8-1.06-0.043	1,06	1,02	0,043	0,040	3,8
21.	CuSbO-1523-8-2.75-0.17	2,75	2,54	0,170	0,140	7,6
22.	CuSbO-1523-8-2.49-0.3	2,49	2,27	0,300	0,270	8,8
23.	CuSbO-1523-8-2.46-0.31	2,46	2,23	0,310	0,270	8,9
24.	CuSbO-1523-8-2.49-0.35	2,49	2,26	0,350	0,260	9,2
25.	CuSbO-1523-8-0.63-0.48	0,63	0,52	0,480	0,410	17,4
26.	CuSbO-1523-8-1.08-0.52	1,08	0,88	0,520	0,430	18,5

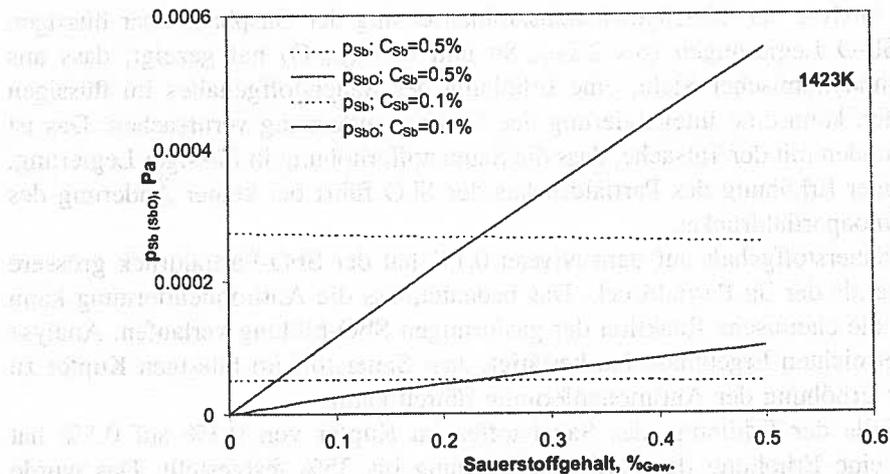


Abb. 5. Gleichgewichtsdruckänderung des Sb und SbO über der flüssigen Cu- Sb-O Lösung ( $T=1423\text{K}$ ,  $C_{\text{Sb}}^0 = 0,5\%_{\text{Gew.}}$  i  $C_{\text{Sb}}^0 = 0,1\%_{\text{Gew.}}$ )

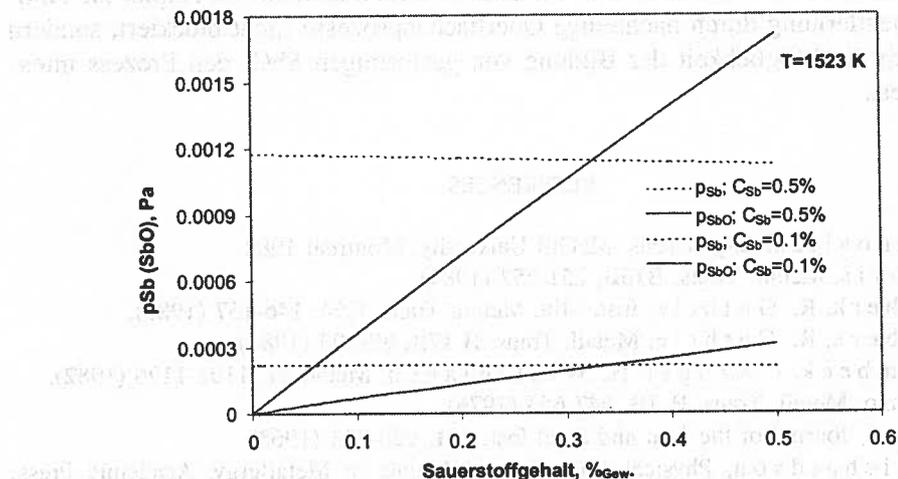


Abb. 6. Gleichgewichtsdruckänderung des Sb und SbO über der flüssigen Cu- Sb-O Lösung ( $T=1523\text{K}$ ,  $C_{\text{Sb}}^0 = 0,5\%_{\text{Gew.}}$  i  $C_{\text{Sb}}^0 = 0,1\%_{\text{Gew.}}$ )

## 7. Schlussfolgerung

- Auf der Basis der durchgeführten Untersuchungen kann man folgendes feststellen:
1. Der Prozess der Antimonentfernung aus Blisterkupfer im analysierten Temperatur — und Druckbereich ist durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen auf der Zwischenphasenoberfläche determiniert. Die Drucksenkung im System verursacht keine Änderung der Aktivierungsenergie des Prozesses was bestätigt, dass im analysierten Temperatur — und Druckbereich, keine Änderung der Etappe die den Prozess determiniert, auftritt.

2. Die Analyse der Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über flüssigen Cu-Sb-O Legierungen (bis 2%<sub>Gew.</sub>Sb und 0,5%<sub>Gew.</sub>O) hat gezeigt, dass aus thermodynamischer Sicht, eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im flüssigen Kupfer, kann eine Intensivierung der Antimonentfernung verursachen. Das ist verbunden mit der Tatsache, dass die Sauerstofferhöhung in flüssiger Legierung, zu einer Erhöhung des Partialdruckes des SbO führt bei keiner Änderung des Antimonpartialdruckes.

Bei Sauerstoffgehalt auf dem Niveau 0,1% hat der SbO-Partialdruck grössere Werte als der Sb-Partialdruck. Das bedeutet, dass die Antimonentfernung kann über die chemische Reaktion der gasförmigen SbO-Bildung verlaufen. Analyse der erreichten Ergebnisse hat bestätigt, dass Sauerstoff im flüssigen Kupfer zu einer Erhöhung der Antimonentfernung führen kann.

Im Falle der Erhöhung des Sauerstoffes im Kupfer von 0.3% auf 0.5% hat man eine Erhöhung der Antimonentfernung bis 35% festgestellt. Das wurde auch durch eine Analyse der chemischen Zusammensetzung des Kondensates bestätigt.

Aus kinetischer Sicht kann man annehmen, dass Sauerstoff im Kupfer die Antimonentfernung durch nachteilige Oberflächenprozesse nicht blockiert, sondern durch die Möglichkeit der Bildung von gasförmigen SbO, den Prozess intensiviert.

#### REFERENCES

- [1] M. Danovitch, Eng. Thesis, McGill University, Montreal 1982.
- [2] R. Harris, Metall. Trans. **B15B**, 251-257 (1984).
- [3] E. Ozberk, R. Guthrie, Inst. Min. Metall. Trans. **C94**, 146-157 (1985).
- [4] E. Ozberk, R. Guthrie, Metall. Trans. B **17B**, 87-103 (1986).
- [5] K. Lombeck, J. Kruger, H. Winterhagen, Metall **11**, 1192-1196 (1982).
- [6] R. Ohno, Metall. Trans. B **7B**, 647-653 (1976).
- [7] R. Ward, Journal of the Iron and Steel Inst. **201**, 920-923 (1963).
- [8] F.D. Richardson, Physical Chemistry of Metals in Metallurgy. Academic Press, 483-493, London 1974.
- [9] E.S. Machlin, O. Winkler, Vacuum Metallurgy, Elsevier Amsterdam 1972.
- [10] E.D. Tarapore, J.W. Evans, Metall. Trans. B. **7B**, 343-351 (1976).
- [11] J. Szekely, W. Chang, Iron and Steelmaking. **3**, 196-204 (1977).
- [12] L. Blacha, Eliminacja ołowiu i antymonu z miedzi i jej stopów w procesie rafinacji próżniowej. Zeszyty naukowe Pol. Śl. Z. 60. Gliwice 2001.
- [13] B. Bakish, O. Winkler, Vacuum Metallurgy, Elsevier Amsterdam 1972.
- [14] L. Blacha, J. Łabaj, A. Zajączkowski, Acta Metallurgica Slovakia. **3**, 264-275 (2001).
- [15] K. Lombeck, J. Kruger, H. Winterhager, Metall **11**, 1192-1196 (1982).