

HUTNICTWO METALI NIEŻELAZNYCH	NORMA BRANŻOWA	BN-79
	Metale wysokiej czystości Cyna	0899-10
		50
		Grupa katalogowa III 50

1. WSTĘP.

Przedmiotem normy jest cyna wysokiej czystości w postaci wlewków, prętów i granulek stosowana do celów półprzewodnikowych.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od składu chemicznego rozróżnia się trzy gatunki cyny:

- Sn N6 — o zawartości Sn minimum 99,9999%,
- Sn 5N5 — o zawartości Sn minimum 99,9995%,
- Sn 5N — o zawartości Sn minimum 99,999%.

2.2. Przykład oznaczenia wlewka z cyny wysokiej czystości o zawartości Sn minimum 99,999% (Sn 5N):

WLEWEK Sn 5N BN-79/0899-10

3. WYMAGANIA

3.1. Powierzchnia wlewków i prętów powinna być gładka, błyszcząca, bez pęknięć, odłamań, wyszczerbień, plam oraz obcych wtrąceń.

Powierzchnia granulek powinna być gładka, błyszcząca, bez plam oraz obcych wtrąceń.

3.2. Wymiary

3.2.1. Wymiary wlewków należy uzgodnić pomiędzy wytwórcą i zamawiającym. Wymiary wlewków gwarantuje wytwórca.

3.2.2. Wymiary prętów

średnica — 5, 10, 15, 20 mm,
długość — maksimum 300 mm.

Dopuszcza się produkcję prętów o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu pomiędzy zamawiającym i wytwórcą.

Wymiary prętów gwarantuje wytwórca.

3.2.3. Średnice granulek powinny wynosić 0,5 ÷ 5 mm.

Dopuszcza się produkcję granulek o innych wymiarach po uprzednim uzgodnieniu pomiędzy zamawiającym i wytwórcą. Wymiary granulek gwarantuje wytwórca.

3.3. Skład chemiczny cyny wysokiej czystości — wg tabl. 1.

Tablica 1

Gatunek		Skład chemiczny							
Znak	Cecha	Sn, % minimum	Dopuszczalne zanieczyszczenia, ppm ¹⁾						Ogółem
			Sb	Cu	Fe	Pb	Bi	Ga	
Sn 99,9999	Sn 6N	99,9999	—	0,1	0,2	0,4	0,1	—	1
Sn 99,9995	Sn 5N5	99,9995	1	0,3	1	1	0,5	0,5	5
Sn 99,999	Sn 5N	99,999	2	0,5	1	2	1	—	10

¹⁾ Inne zanieczyszczenia niewykrywalne w warunkach analizy wg 5.5. Dopuszcza się produkcję cyny wysokiej czystości o innej zawartości zanieczyszczeń przy zachowaniu warunku, że suma ich nie przekroczy dopuszczalnej maksymalnej zawartości.

Zgłoszona przez Instytut Metali Nieżelaznych
Ustanowiona przez Generalnego Dyrektora Zjednoczenia Górniczo-Hutniczego
Metali Nieżelaznych METALE dnia 2 lipca 1979 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 24/1979 poz. 108)

3.4. Cechowanie. Do każdego wlewka, pręta i każdego jednostkowego opakowania granulek należy przymocować przywieszkę zawierającą co najmniej:

- a) znak wytwórcy,
- b) cechę materiału,
- c) numer partii,
- d) masę netto,
- e) datę produkcji.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Każdy wlewek i pręt należy pakować do woreczków polietylenowych, zaś granulki do woreczków lub słoików polietylenowych. Masa jednostkowego opakowania granulek powinna wynosić maksimum 1000 g. Opakowane wlewki, pręty i granulki należy umieścić w skrzynkach drewnianych i uszczelnić watą celulozową w celu zabezpieczenia ich przed mechanicznym uszkodzeniem. Na każdej skrzynce należy umieścić przywieszkę zawierającą dane wg 3.4a)÷e).

4.2. Przechowywanie. Wlewki, pręty i granulki opakowane wg 4.1 należy przechowywać w czystych i suchych pomieszczeniach wolnych od wilgoci oraz aktywnych chemicznie par i gazów.

4.3. Transport. Wlewki, pręty i granulki należy przewozić czystymi i krytymi środkami transportowymi, z zachowaniem obowiązujących przepisów w transporcie kolejowym i samochodowym.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- a) sprawdzenie powierzchni (3.1),
- b) sprawdzenie składu chemicznego (3.3).

5.2. Partia. Partię stanowi cyna wysokiej czystości jednej postaci, jednego gatunku, pochodząca z jednego wytopu. Masy partii nie ogranicza się.

5.3. Pobieranie próbek

5.3.1. Próbki do sprawdzenia powierzchni. Sprawdzeniu powierzchni podlegają wszystkie wlewki i pręty wchodzące w skład partii. Granulki sprawdza się pobierając próbkę w ilości 50 g przez odsypanie z trzech słoików.

5.3.2. Próbki do sprawdzenia składu chemicznego wlewków należy pobrać przez nawiercenie trzech

losowo wybranych wlewków wiertłem o ostrzu ze stali szybko tnącej w trzech miejscach. Próbki z prętów należy pobrać przez nacięcie trzech losowo wybranych prętów na obu końcach nożem ze stali szybko tnącej. Próbki granulek należy pobrać z trzech losowo wybranych woreczków lub słoików. Próbki należy uśrednić przez wymieszanie. Masa próbek powinna wynosić 50 g. Na woreczkach z próbkami należy umieścić:

- a) znak wytwórcy,
- b) cechę materiału,
- c) numer partii,
- d) datę pobrania próbki.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie powierzchni przeprowadza się gołym okiem.

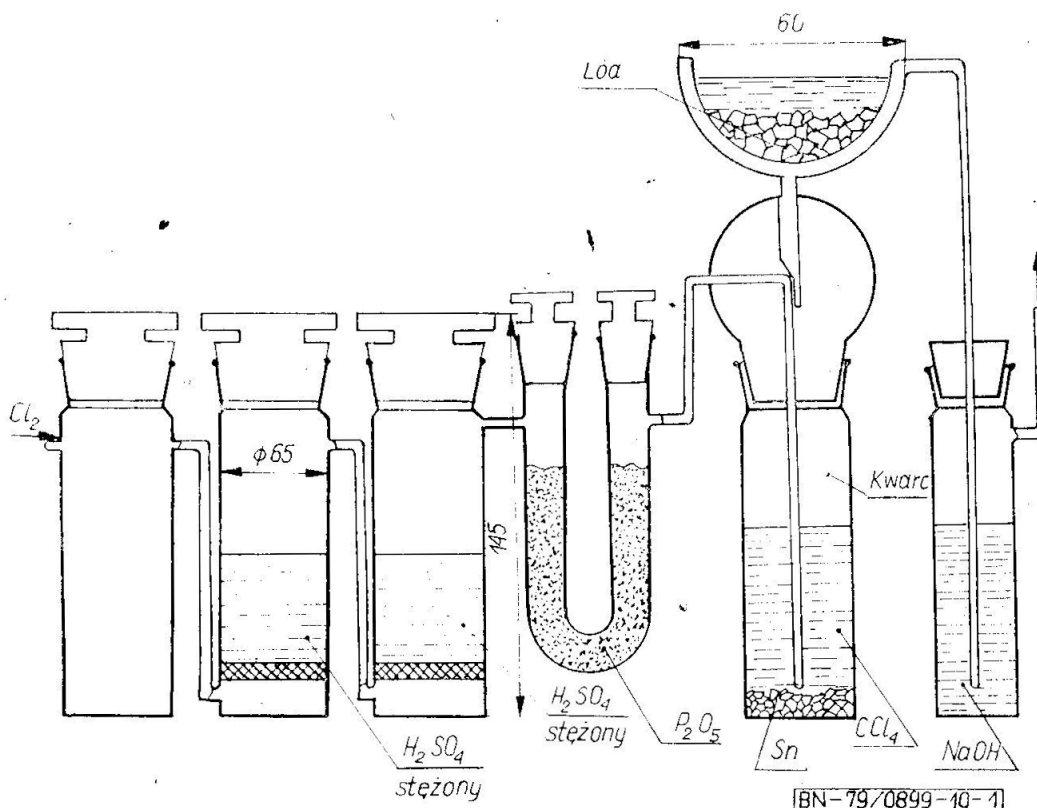
5.4.2. Sprawdzenie zawartości antymonu, miedzi, żelaza, ołowiu, bizmutu i galu

5.4.2.1. Zasada oznaczania. Przeprowadzenie cyny w lotny chlorek cynowy, odparowanie go, zagęszczenie zanieczyszczeń na proszku grafitowym. Wzbudzenie widma wzorców i badanych próbek w łuku prądu stałego oraz rejestracja na płycie fotograficznej, wykreślenie krzywych analitycznych dla poszczególnych pierwiastków na podstawie pomiarów fotometrycznych zaczerwień linii analitycznych w próbkach wzorcowych. Odczytanie z krzywych analitycznych zawartości oznaczanych zanieczyszczeń w próbce na podstawie pomiarów zaczerwień linii wykonanych w warunkach analogicznych dla próbek wzorcowych.

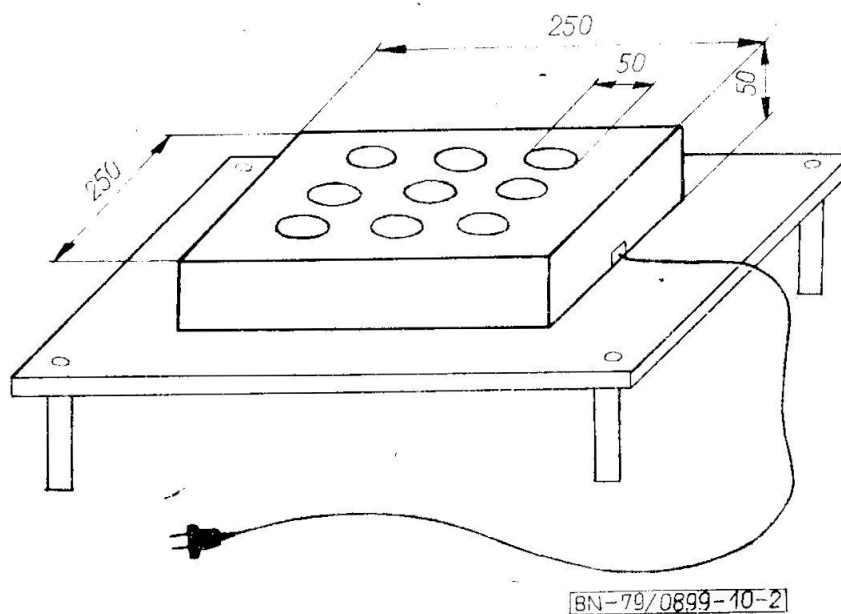
5.4.2.2. Aparatura i urządzenia — wg tabl. 2.

Tablica 2

Nazwa	Opis
Aparat do chlorowania	kwarcowy (rys. 1)
Piec elektryczny	grafitowy lub teflonowy o mocy 800÷1000 W, zasilany przez autotransformator (rys. 2)
Tygiel	kwarcowy
Skalpel	ze szkła organicznego
Moździerz	teflonowy
Aparatura spektralna	spektrograf średniej dyspersji, np. ISP-23
Generator łuku prądu stałego	—
Mikrofotometr	G-2



Rys. 1. Aparat do chlorowania cyny



Rys. 2. Piec elektryczny

5.4.2.3. Materiały pomocnicze i odczynniki — wg tabl. 3:

5.4.2.4. Przygotowanie wzorców. Odważki po 0,1 g żelaza, miedzi, bizmutu, antymonu i galu rozpuścić każdą z osobna w 5 cm³ kwasu solnego (1,18) i uzupełnić wodą w kolbach pomiarowych pojemności 100 cm³. Odważkę 0,1 g ołowiu rozpuścić w 5 cm³ roztworu kwasu azotowego (1+4) i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³. W ten sposób otrzymuje się 0,1-procentowe roztwory poszczególnych metali.

Do 10 g grafitu przygotowanego wg tabl. 3 dodać po 5 cm³ 0,1-procentowych roztworów wzorcowych żelaza, antymonu, miedzi, bizmutu, ołowiu i galu. Po dokładnym wymieszaniu, wysuszeniu na piecu grafitowym w temperaturze 95÷100°C całą masę wzorca dokładnie wymieszać w moździerzu teflonowym w ciągu 40 min. Następne wzorce sporządzić przez rozcieńczenie w stosunku 1:1 każdego poprzedniego wzorca proszkiem grafitowym zawierającym chlorek cynawy. Skład chemiczny syntetycznych wzorców podano w tabl. 4.

Tablica 3

Nazwa	Opis
1	2
Zelazo	metaliczne sp.cz.
Miedź	metaliczna sp.cz.
Bismut	metaliczny sp.cz.
Antymon	metaliczny sp.cz.
Gal	metaliczny sp.cz.
Ołów	metaliczny sp.cz.
Chlor	gazowy
Czterochlorek węgla	sp.cz.
Kwas solny	sp.cz. 1,18 i roztwór 1+1
Kwas azotowy	sp.cz. 1,40 i roztwór 1+4
Kwas siarkowy	cz.d.a. 1,83
Pięciotlenek fosforu	cz.d.a. bezwodny
Wodorotlenek sodowy	cz.d.a. roztwór 10-procentowy
Wywoływacz — roztwór A	4 g metolu, 40 g bezwodnego siarczynu sodowego, 12 g hydrochloronu, 9 g bromku potasowego rozpuścić w wodzie destylowanej i uzupełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³

cd. tabl. 3

Nazwa	Opis
1	2
— roztwór B	50 g węglanu sodowego cz.d.a. rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 1 dm ³
Utrwalacz	100 g tiosiarczanu sodowego, 6,5 g pirosiarczanu sodowego rozpuścić w 250 cm ³ wody destylowanej
Kąpiel hartująca	50 g alunu chromowo-potasowego rozpuścić na gorąco w 1 dm ³ wody destylowanej
Proszek grafitowy	np. SU-601 zawierający 2% cyny w postaci chlorku cynawego (do proszku dodaje się 2% chlorku cynawego i miesza się w moździerzu teflonowym przez 40 min)
Płyty fotograficzne	Blau Hart firmy ORWO
Elektrody grafitowe	sp.cz. dolna np. SU-305 o średnicy 6 mm, głębokość krateru 5 mm, górna np. SU-202

Tablica 4

Nr wzorca	Fe	Sb	Pb	Cu	Bi	Ga	Grafit
	ppm						
I	500	500	500	500	500	500	reszta
II	250	250	250	250	250	250	reszta
III	125	125	125	125	125	125	reszta
IV	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	reszta
V	31,25	31,25	31,25	31,25	31,25	31,25	reszta
VI	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	reszta
VII	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	reszta
VIII	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	reszta
IX	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	reszta

5.4.2.5. Przygotowanie aparatury spektralnej — wg tabl. 5.

Tablica 5

Warunki analityczne dla spektrografu ISP-28	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
Zakres widm	220÷460 nm
Oświetlenie szczeliny	trójsoczewkowe
Pośrednia diafragma	5
Szerokość szczeliny	12 μm
Wysokość szczeliny	1 mm
Płyty fotograficzne	Blau Hart firmy ORWO
Międzyelektrodowa przerwa analityczna	3 mm
Wzbudzenie widma	łuk prądu stałego o natężeniu 8 A
Czas naświetlania	40 s
Proces fotograficzny	roztwory A i B wywoływacza przygotowane wg 5.4.2.3 zmieszać z wodą w stosunku

cd. tabl. 5

Warunki analityczne dla spektrografu ISP-28	
Aparatura i czynności	Określenie warunków
	1:1:4; temperatura kąpieli fotograficznej 19÷20°C, czas wywoływania 90 s, płytę hartować w ciągu 30 s, utrwalić w ciągu 15 min, wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć
Mikrofotometr	
szerokość szczeliny	0,30 mm
wysokość szczeliny	10 mm
Skala odczytów wychyleń galwanometru	W

5.4.2.6. Wykonanie oznaczania. W roztworze kwasu solnego (1+1) wytrawić 2÷5 g próbki cyny w postaci wiórków i umieścić w naczyniu do chlorowania oraz zalać 10 cm³ czterochlorku węgla. Do chłodnicy nałożyć lodu i rozpocząć chlorowanie.

Chlor przepuszczać przez płuczkę z kwasem siarkowym z prędkością kilku pęcherzyków na sekundę, w ciągu 2÷3 h do momentu przeprowadzenia cyny w czterochlorek cynowy. Po rozpuszczeniu się próbki roztwór przenieść do tygla kwarcowego zawierającego 100 mg grafitu sp.cz. ogrzanego do temperatury 60÷70°C i odparować w temperaturze 95÷100°C na piecu elektrycznym pod kloszem z wyciągiem.

Dla każdej próbki prowadzić wzbogacenie zanieczyszczeń z trzech równoległych odważek. Równocześnie wykonać ślepą próbę wykonując wszystkie czynności jak przy oznaczaniu zanieczyszczeń w próbce cyny. Koncentrat zanieczyszczeń uśrednić w tyglu kwarcowym skalpelem ze szkła organicznego, następnie zważyć po 30 mg do kraterów trzech elektrod oraz zważyć pozostałość w tyglu w celu określenia całkowitej ilości koncentratu. Odważyć również do trzech elektrod każdego z wzorców spektralnych. Po przygotowaniu aparatury zgodnie z tabl. 5 założyć płytę fotograficzną do kasety spektrograficznej. Zamocować w statywie spektografu elektrody i nastawić za pomocą szablonu lub systemu projekcyjnego międzyelektrodową przerwę analityczną na 3 mm. Po ustawieniu układu elektrod w osi optycznej spektografu wzbudzić próbkę do świecenia załączając poprzez wyłącznik zegarowy generator łuku na 40 s. Na płytę naświetlać kolejno trzykrotnie widmo każdego wzorca oraz analizowanej próbki. Po wykonaniu spektrogramów poddać płytę procesowi obróbki fotograficznej, przy czym temperatura kąpieli fotograficznej powinna wynosić 19÷20°C. Zanurzona w wywoływaczu płyta powinna być jednocześnie pokryta roztworem na całej swojej powierzchni. Dla równomiernego mieszania roztworu wywoływacza należy kuwetę jednostajnie kołysać. Czas wywoływania powinien wynosić 90 s, hartowania 30 s. Następnie należy obraz widma utrwalić przetrzymując płytę w utrwalaczu przez 15 min, a następnie wypłukać w bieżącej wodzie i wysuszyć. Podczas suszenia płyty należy zwracać baczną uwagę na to, aby powietrze w pomieszczeniu było wolne od pyłu. Następnie fotometrować za pomocą mikrofotometru zaczernienie linii spektralnych podanych w tabl. 6.

Tablica 6

Pierwiastek	Długość linii, nm
Sb	259,8
Fe	259,94
Pb	283,3
Ga	294,36
Bi	306,77
Cu	327,39

Pomiar zaczernienia linii należy rozpocząć po upływie 15 min od chwili zapalenia żarówki mikrofotometru. W ciągu tego czasu reguluje się ostrość obrazu na ekranie mikrofotometru oraz ustawia linie spektralne na płycie fotograficznej, równolegle do szczeliny mikrofotometru.

5.4.2.7. Obliczanie wyników. Dla każdego zarejestrowanego widma obliczyć różnicę zaczernień linii (ΔW) oznaczonych pierwiastków oraz tła według wzoru

$$\Delta W = W_a - W_t$$

w którym:

W_a — zaczernienie linii analitycznej oznaczanego pierwiastka,

W_t — zaczernienie tła.

Następnie należy sporządzić wykres dla każdego pierwiastka na papierze jednostronnie logarytmicznym w układzie współrzędnych ΔW — lgc odkładając na osi odciętych logarytm zawartości pierwiastka we wzorcu, w ppm, a na osi rzędnych wartości ΔW .

Zawartość poszczególnych zanieczyszczeń (X) obliczyć, w ppm, według wzoru

$$X = \frac{a(k-s)}{m}$$

w którym:

a — masa koncentratu, g,

k — zawartość zanieczyszczenia w koncentracie odczytana z krzywej wzorcowej, ppm,

s — zawartość zanieczyszczenia w koncentracie ślepej próby, odczytana z krzywej wzorcowej, ppm,

m — masa wyjściowej próbki, g.

5.4.2.8. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń nie powinny przekraczać $\pm 15\%$.

5.4.2.9. Precyzja metody — wg tabl. 7.

Tablica 7

Pierwiastek	Zawartość średnia $X \times 10^{-4}$, %	Odchylenie standardowe S	Współczynnik wariacji V	Liczba oznaczeń
Sb	0,06	0,025	41,6	7
Fe	0,33	0,036	10,9	7
Pb	0,03	0,008	26,6	7
Ga	0,06	0,016	26,6	7
Bi	0,03	0,01	33,3	7
Cu	0,07	0,005	7,1	7

5.5. Pozostałe zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia nie ujęte w tabl. 1 nie powinny być wykrywalne metodą bezpośredniej analizy spektralnej przy zastosowaniu następujących warunków:

wielkość próbki — 40 mg,

elektrody: dolna — anoda (np. SU-305),
 górna — (np. SU-202),
 odległość między elektrodami — 3 mm,
 łuk prądu stałego: $U=220$ V, $I=7$ A,
 spektrograf np. ISP-28,
 oświetlenie szczeliny — trójsoczewkowe,
 czas naświetlania — 40 s,
 szerokość szczeliny spektrografu — 10 μ m,
 klisza — Blau Rapid firmy ORWO,
 obróbka fotograficzna — wg 5.4.2.6.

5.6. Ocena wyników badań. Wlewki, pręty i granulki nie odpowiadające wymaganiom 3.1, 3.2 należy uznać za niezgodne z wymaganiami normy. Jeżeli wyniki analizy chemicznej nie odpowiadają wymaganiom 3.3 partię należy uznać za niezgodną z wymaganiami normy.

5.7. Atest. Do każdej partii wlewków, prętów i granulek należy dołączyć atest wg BN-74/0809-01 p. 2.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice.

2. Normy związane
 BN-74/0809-01 Metale nieżelazne. Zaświadczenie jakości i atest

3. Symbol wg SWW — 0532-92.

4. Dotychczasowe normy. Dotychczas obowiązująca ZN-71/MPC-MN-02910 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1980 r.

5. Autorzy projektu normy — mgr Zofia Sokołowska, dr Czesław Sokołowski, mgr inż. Władysław Szponder, Zakład Doświadczalny przy Hucie Aluminium w Skawinie.