

高纯材料制备技术(2)

Preparing Technologies of High-pure Materials

卢惠民 教授/博导

北京航空航天大学材料学院

13331151800, 13910518379

luhuimin@buaa.edu.cn



October 10, 2013, Beijing, China



高纯材料制备技术讲授内容及时间

• 物理提纯（4）

- 概述
- 偏析提纯法
- 区域熔炼提纯法
- 真空熔炼提纯法
- 真空蒸馏提纯法
- 固相电解法
- 悬浮区熔提纯法
- 氩等离子弧熔炼法
- 悬浮区熔-电迁移联合法
- 光激励精制法
- 真空升华提纯法
- 真空脱气
- 微重力条件下提纯材料
- 宇宙空间条件下提纯金属
- 提纯方法综合利用



October 10, 2013, Beijing, China

高纯金属制取步骤

- 高纯金属制取通常分两个步骤
 - 纯化（初步提纯）
 - 超纯化（最终提纯）
- 生产方法分
 - 化学提纯
 - 物理提纯
 - 化学物理提纯
 - 为获得高纯金属，有效除去难以分离的杂质，往往需要将化学提纯和物理提纯配合使用，即在物理提纯的同时，还进行化学提纯，如硅在无坩埚区熔融时可用氢作保护气，如果在氢气中加入少量的水蒸气，则水与硅中的硼起化学反应，可除去物理提纯不能除去的硼。又如采用真空烧结法提纯高熔点金属钽、铌等时，为了脱碳，有时需要配入比化学计量稍过量的氧，或为脱氧配入一定数量的碳，这种方法又称为化学物理提纯。



概述

- 物理提纯主要利用蒸发、凝固、结晶、扩散、电迁移等物理过程除去杂质。物理提纯方法主要有真空蒸发、真空脱气、区域熔炼、单晶法、定向结晶法、电磁场提纯等，此外还有空间无重力熔炼提纯方法。
- 物理提纯时，真空条件非常重要。高纯金属精炼一般都要在高真空和超高真空 ($10^{-6}\sim 10^{-8}\text{Pa}$) 中进行，真空对提纯过程的重要作用主要是：
 - 为有气态生成物的反应创造有利的化学热力学和动力学条件，从而使在常压下难以从主金属中分离出杂质的过程在真空条件下得以实现；
 - 降低气体杂质及易挥发性杂质在金属中的溶解度，相应降低其在主金属中的含量；
 - 降低金属或杂质挥发所需要的温度，提高金属与杂质间的分离系数；



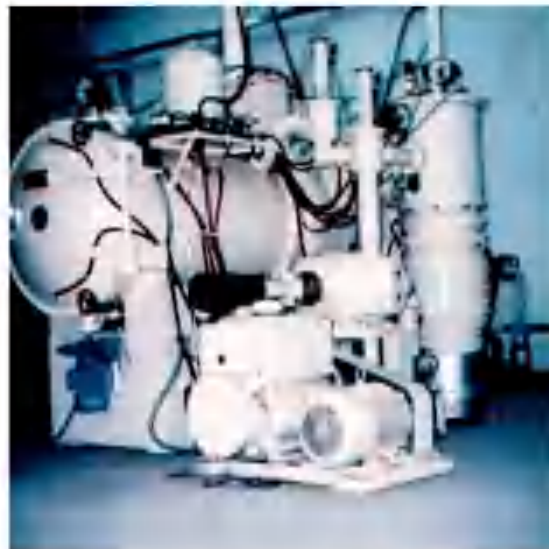
概述

- 减轻或避免金属或其他反应剂与空气的作用，避免气相杂质对金属或合金的污染。因此，许多提纯方法，如真空熔炼（真空感应熔炼、真空电弧熔炼、真空电子束熔炼）、真空蒸馏、真空脱气等必须在真空条件下进行。

• 真空条件

- 真空：真空系统指低于该地区大气压的稀薄气体状态。
- 真空度：处于真空状态下的气体稀薄程度，通常用“真空度高”和“真空度低”来表示。真空度高表示真空度“好”的意思，真空度低表示真空度“差”的意思。
- 真空度单位：通常用托 (torr) 为单位，近年国际上取用帕 (Pa) 作为单位。 $1 \text{ torr} = 1/760 \text{ atm} = 1 \text{ mmHg}$ 。托与帕的转换： $1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$ 或 $1 \text{ Pa} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 。

• 真空的获得方法



概述

- 人们通常把能够从密闭容器中排出气体或使容器中的气体分子数目不断减少的设备称为真空获得设备或真空泵。
 - 获得低真空的独立设备为机械泵，获得高真空的为分子泵，有机械泵作为前级真空下，分子泵就能获得高真空。两种泵都纯属机械转动而抽气的金属泵。
 - 目前，在真空技术中，采用各种不同方法已经能够获得和测量从大气压力 $10^{13} \sim 10^5 \text{Pa}$ ，宽达18个数量级的压力范围。显然，只用一种真空泵，获得这样宽的低压空间的气体状态，是十分困难的。
- 在真空获得的技术中，目前用以获得真空的技术方法有两种，一种是通过某些机构的运动把气体直接从密闭容器中排出；另一种是通过物理、化学等方法将气体分子吸附或冷凝在低温表面上。
 - 利用这两种方法所制造的各种真空泵较多，分类方法各异。最常用的方法还是按泵的工作原理或其结构特点加以分类。
 - 按真空泵的工作原理，真空泵基本上可以分为两种类型，即气体传输泵和气体捕集泵。
 - 随着真空应用技术在生产和科学研究领域中对应用压强范围越来越宽，大多需要几种真空泵组成真空抽气系统共同抽气后才能满足生产和科学研究过程的要求，因此，选用不同类型真空泵组成的真空抽气机组进行抽气的情况较多。



偏析提纯法

- 偏析提纯法制备高纯金属材料的原则是利用金属熔体在凝固过程中，杂质含量最低的部分最先凝固，杂质含量高的部分后凝固的这种偏析物理现象(见图2-1)，从而达到去除杂质提纯金属的目的。该技术是将先凝固的含杂质少的那部分金属(高纯的)与未凝固的含杂质多的那部分金属分离开来，取出前者，得到的就是高纯金属。

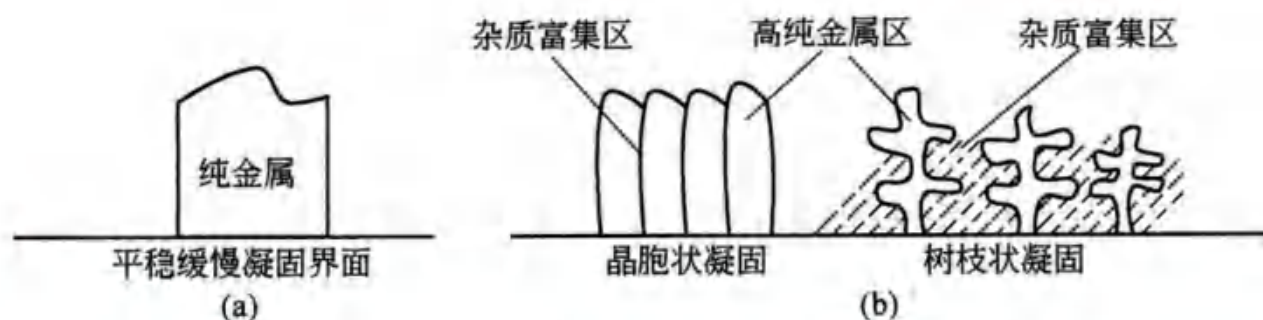


图2-1 金属熔体凝固时晶体成长与结构过冷关系

a 无结构过冷 b 发生结构过冷



偏析提纯法

- 采用偏析提纯法制备高纯金属材料，并不能对去除主金属中夹杂的一切杂质元素有效，这是因为主金属与杂质形成的液固平衡有共晶型和包晶型两种类型。由图2-2可知，如用 W_L 代表熔体中杂质元素含量， W_S 代表杂质元素在凝固的固态金属中的含量，如果主金属与杂质元素形成如图2-2(a)共晶型平衡图，即杂质元素在主金属中的平衡分配系数小于1，则采用偏析法对去除该杂质是可行的；而如果主金属与杂质元素形成如图2-2(b)所示的包晶型平衡图，杂质元素在主金属中的平衡分配系数大于1，则采用偏析法无法达到提高主金属纯度的目的。采用偏析法提纯制备高纯金属材料可根据所要求达到的纯度来确定偏析提纯的次数，每偏析提纯一次，金属的纯度就提高一次。

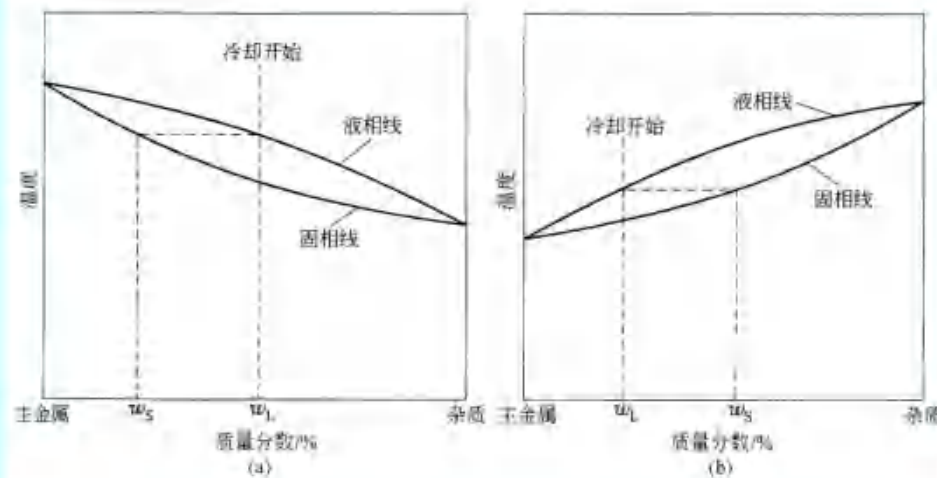


图2-2 主金属与杂质元素的二元平衡图

a 共晶型

b 包晶型



偏析提纯法

- 偏析提纯法制备高纯金属材料的提纯率可用式2—1表示。高纯金属材料的提纯率受杂质元素的实际分配系数 K_e 的制约。为了提高提纯率，应使杂质的实际分配系数尽量接近其平衡分配系数 K_0 。

$$K_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta / D)} \quad (2-1)$$

式中， K_e —实际分配系数；

K_0 —平衡分配系数

R —主金属的凝固速度；

δ —扩散层厚度；

D —扩散系数。

由式2-1可知，降低凝固速度 R 、减薄扩散层厚度 δ 、提高扩散系数 D 就可以使杂质的实际分配系数向其平衡分配系数靠近，从而提高提纯效率。扩散系数 D 是物理常数，无法提高；降低凝固速度 R ，操作也不易，因此，在实际生产中往往通过降低扩散层厚度来达到提高提纯率的目的。

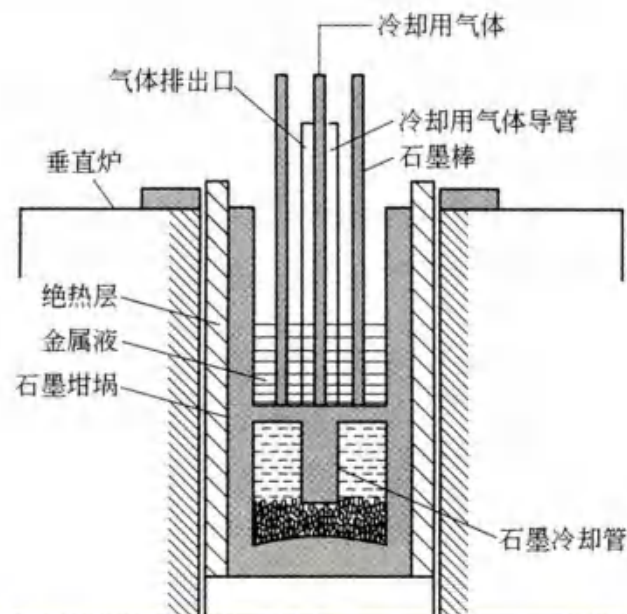
偏析法制备高纯金属材料利用了金属凝固时的偏析现象，其又可分为分步结晶提纯法和单向凝固提纯法，两种方法的特点见表2—1。



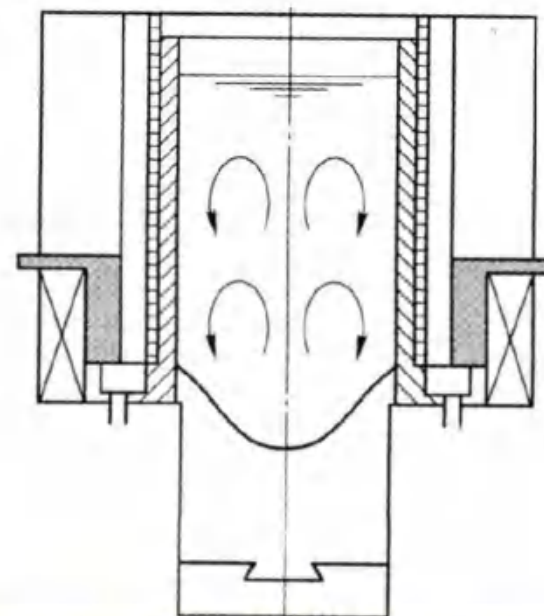
偏析提纯法

表 2-1 两种偏析法的特点

方法	特点	方法	特点
单向凝固法	采用冷却管插入	分步结晶法	采用侧面冷却
	采用底部冷却、石墨板搅拌捣实、转子搅拌		采用液面冷却—底部凝固相结合
	采用侧壁冷却		



•图2-3分步结晶精炼装置示意图



•图2-4电磁搅拌单向凝固提纯工艺



偏析提纯法

- 分步结晶提纯法装置示意图如图2-3所示，坩埚内金属熔体温度保持在其熔点附近，在熔体中插入水冷的结晶器，促使晶体在结晶器上生长，当晶体生长到一定程度，采用刮除法将结晶的固体聚集到坩埚底部，再通过保温压榨把晶体间包裹的低熔点富含杂质的液体挤出，使金属纯度提高。

分步结晶法提纯效率高，可达到与平衡偏析系数相差无几的纯度，比如采用分步结晶法制备高纯铝，对铁的去除率可达98%，对硅的去除率也可达到94%。但该技术所需的设备复杂，操作困难。

- 单向凝固法制备高纯金属材料所采用的设备简单，操作也不复杂。该技术是通过强制冷却或加热来控制晶体的生长方向，从而使凝固方向背离热流传递方向，实现连续单向结晶排除杂质元素的一种方法。图2-4为电磁搅拌单向凝固提纯工艺示意图，该工艺利用电磁搅拌技术，对固-液界面前沿的液相进行强制搅拌，降低界面前沿液相中溶质富集层的厚度，这非常有利于溶质的扩散，从而提高提纯效率。

对于单向凝固提纯技术而言，其实质是强化杂质元素在主金属中的偏析。而强化杂质在主金属中的偏析可以通过提高温度梯度、降低生长速度以保证晶体平界面生长或胞晶生长、提高胞晶的直径和减少晶界数量来实现，同时可以通过控制界面前沿的液体流动，达到强化提纯效率的目的。图2-5示出可从四个方面来得到高的温度梯度，以实现提高提纯效率的目的。表2-2列出了单向凝固法制备高纯金属材料工艺的改进措施。



偏析提纯法

表 2-2 单向凝固技术改进措施

改进措施	举例说明
改变熔体外的环境气氛	采用真空炉室加吹高纯氢气的方法，用氢气稀释炉室内残存的空气，以减少熔体表面的氧化吸气
采用高精度拉伸设备	采用光学单晶体生长的高精度拉伸装置，以获得精确平稳的牵引速度。因为平稳的拉伸速度可以保证晶体在生长过程中受扰动的几率降低，促使胞状晶沿生长方向正常生长，保证平界面的稳定，减少不必要的晶界产生，从而提高提纯的效率

续表 2-2

改进措施	举例说明
大的温度梯度	采用双区加热的加热方式，提高界面前沿熔体的温度。同时采用侧面环状及底部强冷的方式，保证在界面前沿产生稳定的大的温度梯度，保证在一定的生长速度下，晶体以平界面方式生长，把杂质元素最大限度地排出到界面前沿
采用间歇式吸出法	间歇式吸出法可实现搅拌法无法达到真正去除杂质元素的目的，同时其又可控制界面前沿的液体流动。每隔一定时间，吸取界面前沿的富集杂质元素的熔体并排出，保证界面前沿熔体内杂质浓度在允许的范围内，可提高提纯效率，而不再切除被提纯晶体的末端，使得在晶体纵向方向上纯度均匀



October 10, 2013, Beijing, China

偏析提纯法

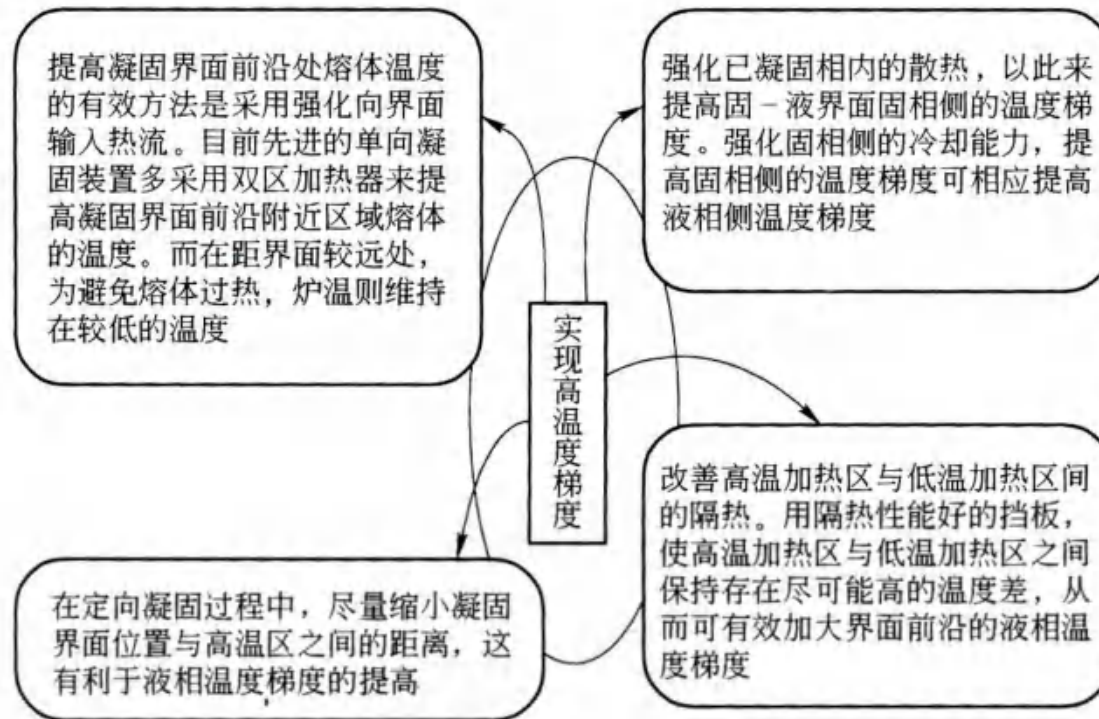


图2-5单向凝固提纯法提高温度梯度的措施



区域熔炼提纯法

- 区域熔炼提纯法是美国人W. G. Pfann在20世纪50年代初发明的。其原理是利用杂质元素在主体金属固态和熔融态中溶解度的差别，使杂质析出或改变杂质元素的分布，从而达到使主金属纯度得到提高的目的。
- 杂质元素在主金属熔体中固、液相间的分配是由该体系的热力学性质决定的。杂质在主金属中以固溶体形式存在。固溶体一般是由于金属A的晶格中出现了金属B的原子，从而形成固体溶液。由于微量杂质的存在，金属的熔点可能降低或升高。熔点降低或升高的幅度取决于杂质含量的多少。如金属A中含有杂质B，在一定压力下达到其熔点温度，即处于固—液平衡状态，此时组分A在熔体中的化学势与组分A在固溶体中的化学势相等，即：

$$\mu_{A1}(T, p, x_{A1}) = \mu_{A2}(T, p, x_{A2}) \quad (2-2)$$

- 用“1”代表熔融相，用“2”代表固溶体相，定压下若使溶液摩尔分数有 dx_{A1} 的变化(由 $x_{A1} \rightarrow x_{A1} + dx_{A1}$)，与之平衡的固溶体的摩尔分数相应地有 dx_{A2} 的变化(由 $x_{A2} \rightarrow x_{A2} + dx_{A2}$)，凝固点相应地由 T 变为 $T+dT$ ，在新的温度下固-液两相建立新的平衡。



$$\mu_{A1} + d\mu_{A1} = \mu_{A2} + d\mu_{A2} \quad (2-3)$$

$$\mu_{A1} = \mu_{A2} \quad d\mu_{A1} = d\mu_{A2}$$

$$\frac{\partial \mu_{A1}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} = \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} dx_{A2} \quad (2-4)$$

假定固熔体是理想溶液

$$\mu_{A2} = \mu_{A2}^{\theta}(T, p) + RT \ln x_{A2} \quad (2-5)$$

$$\frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} = \frac{RT \ln x_{A2}}{\partial x_{A2}} = \frac{RT}{x_{A2}} dx_{A2} \quad (2-6)$$

$$\frac{\partial \mu_{A2}}{\partial T} = -\bar{S}_{A2}$$

$$-\bar{S}_{A1} dT + RT \frac{dx_{A1}}{x_{A1}} dx_{A1} = -\bar{S}_{A2} dT + RT \frac{dx_{A2}}{x_{A2}}$$



$$\frac{dx_{A1}}{x_{A1}} - \frac{dx_{A2}}{x_{A2}} = \frac{(\bar{S}_{A1} - \bar{S}_{A2})dT}{RT} = \frac{\Delta \bar{S}_A dT}{RT}$$

$$\Delta \bar{S}_A = \frac{\Delta \bar{H}_{fA}}{T}$$

$$\frac{dx_{A1}}{x_{A1}} - \frac{dx_{A2}}{x_{A2}} = \frac{\Delta \bar{H}_{fA}}{RT^2} dT$$

式中， $\Delta \bar{H}_{fA}$ —1molA由固溶体状态溶入溶液时的溶解热。对上式积分

$$\int^{x_{A1}} \frac{dx_{A1}}{x_{A1}} - \int^{x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{x_{A2}} = \int_{T_f^0}^{T_f} \frac{\Delta \bar{H}_{fA}}{RT^2} dT \quad (2-7)$$

式中， T_f^0 —纯的熔点；

T_f —摩尔分数为 x_{A2} 时固溶体的熔点。



由于杂质含量较小，则熔点改变值 ($\Delta T_f = T_f^0 - T_f$) 也不大，可将 $\Delta \bar{H}_{fA}$ 视为常数，且假定 $T_f^0 \cdot T_f \approx (T_f^0)^2$ ，则：

$$\ln x_{A1} - \ln x_{A2} = \frac{\Delta \bar{H}_{fA}}{R} \left(\frac{1}{T_f^0} - \frac{1}{T_f} \right) = -\Delta \bar{H}_{fA} \left(\frac{T_f^0 - T_f}{RT_f^0 T_f} \right)$$

$$-(\ln x_{A1} - \ln x_{A2}) = \frac{\Delta \bar{H}_{fA}}{R(T_f^0)^2} \Delta T_f$$

对于稀溶液 $\ln x_A = \ln(1 - \sum_i x_i) = -\sum_i x_i$

式中 $\sum_i x_i$ — 除A以外所有溶质的摩尔分数之和。

$$\sum_i x_{i1} - \sum_i x_{i2} = \frac{\Delta \bar{H}_{fA}}{R(T_f^0)^2} \Delta T_f$$

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta \bar{H}_{fA}} \left(\sum_i x_{i1} - \sum_i x_{i2} \right) = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta \bar{H}_{fA}} \sum_i x_{i1} \left(1 - \frac{\sum_i x_{i2}}{\sum_i x_{i1}} \right) \quad (2-8)$$



对于A, B所组成的二元体系:

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta \bar{H}_{fA}} x_{B1} \left(1 - \frac{x_{B2}}{x_{B1}}\right) \quad (2-9)$$

因为A从熔体变为熔融态为吸热, 所以 $\Delta \bar{H}_{fA}$ 为正值。

$$K_s = \frac{x_{B2}}{x_{B1}}$$

若 $K_s < 1$, 即 $x_{B1} > x_{B2}$; 则 $x_{A1} < x_{A2}$, 在固相中A的浓度大于液相中A浓度。当 $\Delta T_f > 0$ 时, 熔点上升, 如图2-6所示。

若 $K_s > 1$, 即 $x_{B1} < x_{B2}$; 则 $x_{A1} > x_{A2}$, 在固相中A的浓度小于液相中A的浓度。当 $\Delta T_f < 0$ 时, 熔点下降, 如图2-7所示。

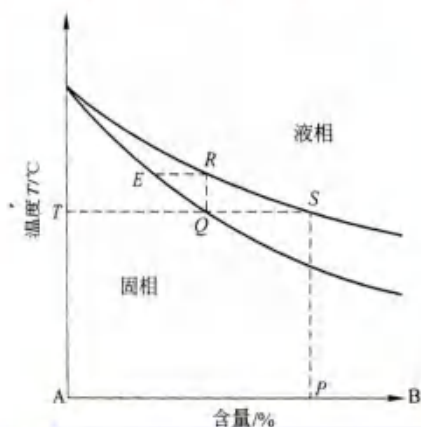


图2-6 $K_s < 1$ 情况

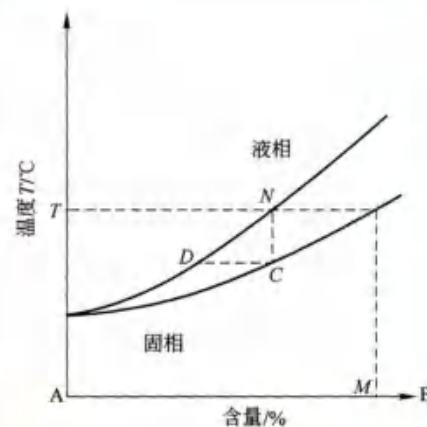


图2-7 $K_s > 1$ 情况

图2-6与图2—7中，上方为熔融液相区；中间为固-液两相平衡区；下方为固相区，两相区上界为液相线，下界为固相线。

如果是 $K_s < 1$ 的情况(见图2—6)，把含有杂质的相点P的固溶体加热至熔融状态S，然后冷却到温度 r ，最先凝出的固相点为Q，杂质含量比相点P中减少，再把相点为Q的固相加热熔融，到达相点R，再冷凝，最先得到的固体相点E中杂质含量又有所减少，这样反复进行加热、冷凝，使固相中杂质含量不断降低，达到提纯金属目的。

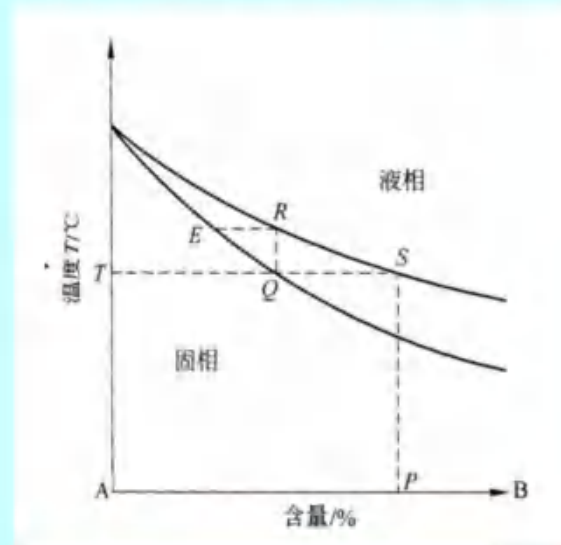


图2-6 $K_s < 1$ 情况



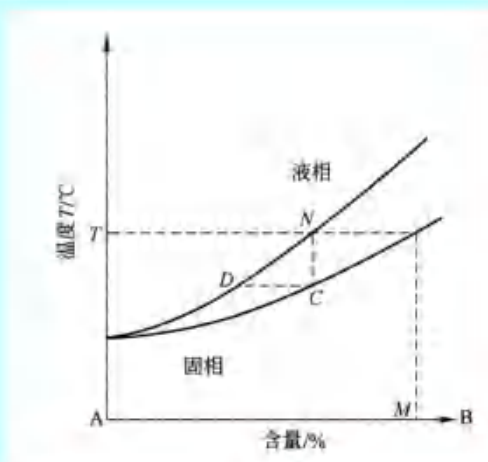


图2-7 $K_s > 1$ 情况

如果是 $K_s > 1$ 的情况(见图2-7)，把含有杂质的相点M的固溶体加热到温度T，首先熔化的相点为N，杂质含量已比相点M中减少，再把相点N的液相冷却，到达相点C，再次加热时最初得到的液体相点D中杂质含量又有所减少。这样反复进行冷凝、加热，使液相中杂质含量不断降低，从而得到纯度较高的金属材料。

区域熔炼提纯法制备高纯金属材料如图2-8所示，将要提纯的金属先放置在管式炉中，在管外装置一个可以前后移动的加热环。在 $K_s < 1$ 的情况下，先把加热环放在最左端，使该区的金属全部熔化成液体，然后把加热环慢慢向右移动，熔化区也慢慢随着向右移动，而最左端原来熔化的金属就渐渐再凝固，此时所析出的固相中杂质含量比原来金属中少



区域熔炼提纯法

，在“再凝固区”与熔化区的界面上，杂质分配在液相的浓度比固相中大，因此随着熔化区向右端移动，杂质也向右移动。当加热环移到最右端后，再把它重新放到最左端，重新使最左端的固体熔化，同样使加热环右移，这样在最左端析出的固体中杂质的含量又少了一些，如此多次重复上述过程，就像一把扫帚一样，将杂质扫向右端，最后能使杂质集中到最右端，而在最左端则得到极纯的金属。

但金属中一般含有多种杂质，有的杂质 $K_S > 1$ ，其余杂质 $K_S < 1$ ，例如金属锗中含有硼和硅两种杂质，其 $K_S > 1$ ，其余杂质 $K_S < 1$ ，在这种情况下，经过区域熔炼后得到的高纯锗锭是在中间部分，左端和右端均为杂质。

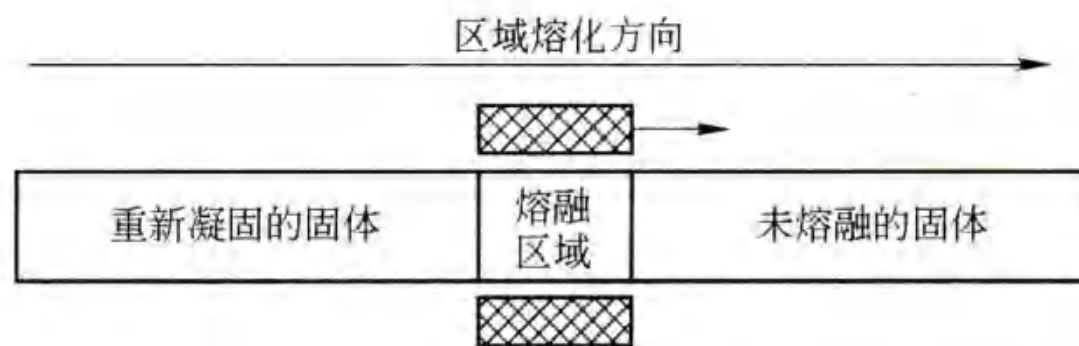


图2-8 区域熔炼法提纯示意图



区域熔炼提纯法

- 区域熔炼提纯法制备高纯金属材料，其加热方式有高频加热、等离子加热、电子束加热等。目前，区域熔炼提纯法已广泛应用于高纯金属材料的生产。国内外关于区域熔炼法制备高纯金属材料存在的一些问题如下：
 - (1) 容器污染问题。采用竖式区域熔炼法可以避免这个问题，或采用银或铜制的水冷舟也可使容器污染问题得到有效的解决。
 - (2) 副效应的影响。副效应包括由搅动、温度升高或通过熔区的低压惰性气流所引起的熔区中高蒸气压杂质的蒸发，由于杂质间(如碳同硫、氢或氧之间)的化学反应以及造渣过程经常带来难以预料的复杂问题以及有时为了去除一种杂质而需加入第二种反应元素的方法来完成，而后者的选择要使之能和前者生成一种在区熔时比单独去除一种杂质更易去除的化合物。
 - (3) 操作参数的选择。在区域熔炼提纯的操作过程中，提纯效率受行程次数、锭长、熔区长、熔区移动速度和扩散层厚度等的影响很大。选择适当的操作参数对区域熔炼提纯是非常重要的。
 - (4) 难以借区域熔炼提纯法分离的杂质。这类难以借区域熔炼提纯法分离杂质的分配系数接近1，分配系数大于1的杂质提纯效果也很差。例如，铋中镁、钙、铁和镉，钢中铅、镁、硅和铝，锑中砷，锌中铜和铁，碲中镁和硅等。
 - (5) 金属通过其盐类进行区域熔炼以达到提纯目的。有些金属可通过对它们的盐类进行区域熔炼提纯。如有人曾将镓变成三氯化镓，经区域熔炼提纯后再还原成镓。同样将三氯化铟进行区域熔炼提纯后，经歧化反应制备高纯铟。



真空熔炼提纯法

- 真空熔炼提纯法是利用在高真空的熔融状态下，主金属与杂质间存在蒸气压差，各种杂质与主金属将重新实现气-液平衡，从而去除高蒸气压的杂质，达到提纯除杂的目的。这些杂质与主金属重新实现气-液平衡取决于熔炼时间，而熔炼时间又由杂质熔体向界面扩散、杂质由熔体表面蒸发、容器内杂质向熔体反扩散三个因素决定。要达到这些平衡需要时间，一般时间越长越好，但此时主金属的损失也将增多。
- 真空熔炼提纯法一般要求 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Pa的高真空度，如果在熔炼提纯的过程中需要特殊的气氛则要使用高纯气体，以期获得良好的脱气效果。在真空熔炼提纯制备高纯金属材料的脱氧提纯过程中的脱氧效果可用平衡理论公式(式2-10)求出的R值(evaporation radio)为指标。其中R表示气相和金属相间相对氧量的平衡分配比。熔炼金属氧化物的气压越大，R值就越大。

$$R = \frac{\left(\frac{x_0}{x_M}\right)_{\text{气相}}}{\left(\frac{x_0}{x_M}\right)_{\text{熔融金属相}}} \quad (2-10)$$



式中 $\frac{x_0}{x_1}$ — 氧与金属的摩尔分数之比。

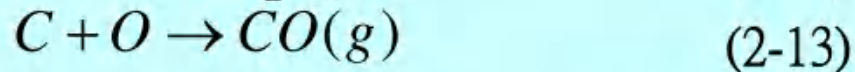
- 真空熔炼的脱氧提纯主要是通过蒸发金属氧化物进行脱氧。表2-3列出了各个金属熔点附近的R值及预想的蒸发氧化物。对于 $R > 10^3$ 的Nb、Ta、Mo等元素，真空熔炼的脱氧提纯比较有效；而对于 $R \leq 10$ 的Fe、Co、Ti、Zr等脱氧提纯效果很差。如在低于氮、氢分压的高真空条件下，可进行脱氮、脱氢提纯，提纯的原理如反应式2-11和式2-12。
- 当在碳与氧过剩共存时，还可通过反应式2-13脱CO的反应进行脱碳提纯。

表 2-3 各金属的蒸发脱氧系数 R

熔炼金属	主要蒸发氧化物	R 值	熔炼金属	主要蒸发氧化物	R 值
Fe	FeO	$10^{0.4}$	Nb	NbO, NbO ₂	10^3
Co	CoO	10^1	Ta	TaO	10^5
Si	SiO	10^8	Cr	CrO	$10^{0.5}$
Ti	TiO	10^0	Mo	MoO	10^0
Zr	ZrO	10^1	W	WO _x	10^0
V	VO	10^1			



真空熔炼提纯法



- 在主金属中的杂质，如以A为熔炼主金属，以B为金属杂质，则可利用式2-14的蒸发系数 α 来预测采用真空熔炼提纯法去除杂质B的可行性。在理论上，当 $\alpha > 1$ 时就可降低杂质B，但要高效率真空熔炼蒸发去除杂质B，则需要 $\alpha > 10$ 。

$$\alpha = \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{p_B^0}{p_A^0} \cdot \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (2-14)$$

式中 γ_A —主金属A的活度系数；

γ_B —杂质金属B的活度系数；

p_A^0 —主金属A的平衡蒸气压；

p_B^0 —杂质金属B的平衡蒸气压；

M_A —主金属A的相对原子质量；

M_B —杂质金属B的相对原子质量。



真空感应熔炼

在用真空熔炼提纯法制备高纯Nb和Ta时，蒸发系数 $\alpha > 10$ 的金属杂质可迅速蒸发去除。真空熔炼提纯法不能分离提纯蒸发系数 $\alpha \leq 1$ 的金属杂质。

真空熔炼是在真空条件下高温熔炼提纯金属，根据其加热熔炼的方式不同可分为真空感应熔炼、电子束熔炼和真空电弧熔炼等。

● 真空感应熔炼

真空感应熔炼技术是用处于真空室内的感应炉的电磁感应原理熔化金属并提纯金属材料。真空感应熔炼提纯技术的主要优点之一是其允许时间、温度与压力等熔炼参数在比较宽的范围内独立变化，从而可提高主金属中杂质元素的去除效果。

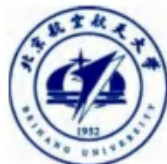
- 真空感应熔炼提纯金属材料是在陶瓷坩埚内进行的，但对制备高纯度的活性金属而言，陶瓷坩埚材料会对产品造成二次污染，从而最终降低金属材料产品的纯度。为解决坩埚材料对金属产品的污染问题，科技工作者研究开发出一种由众多铜管组合而成的冷坩埚取代原有陶瓷型坩埚，即冷坩埚真空感应熔炼技术。表2—4列出了冷坩埚真空感应熔炼技术的一些优点。

- 冷坩埚真空感应熔炼技术能制备出高纯度的金属材料，同时还能防止在熔炼过程中各种间隙元素(C、O、N等)对产品的污染。目前，采用冷坩埚真空感应熔炼技术可以有效制取Ti、Ta、Nb、Cu、U、Ni、Cr、La、Mo、Si、W、V等高纯金属材料产品。



表 2-4 冷坩埚真空感应熔炼技术的一些优点

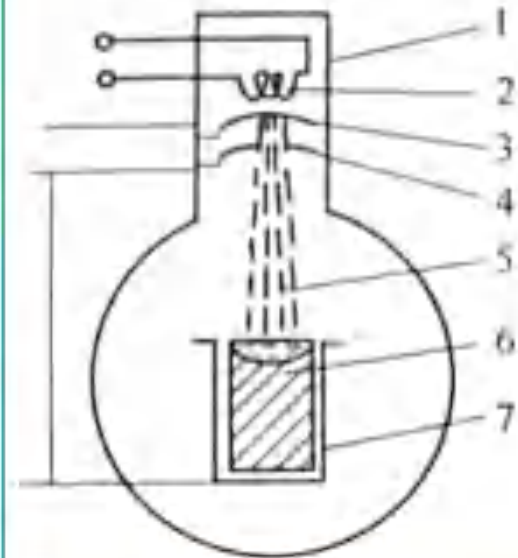
优点	具体说明
防止二次污染	通冷却水对坩埚壁进行强制冷却，降低坩埚表面温度，防止熔融金属因与坩埚接触而可能发生的任何反应
接触区的高密度热损失少	利用在交变磁场中，冷坩埚各组合铜管截面中产生的感应电流在相邻两管间相应会产生磁场增强效应，形成一致向心的增强电磁力的特性，熔化的熔料被推离坩埚壁，熔体被隆起，减少了接触区的高密度热损失



。电子束熔炼

- 电子束熔炼是利用电能产生的高速电子动能作为热源来熔炼金属的冶金过程，又称电子轰击熔炼。
- 该法具有熔炼温度高、炉子功率和加热速度快、提纯效果好的优点，但也存在金属收率低、比电耗大等缺点。
- 主要应用于生产高熔点和活性金属和耐热合金钢。
- 电子束熔炼炉主要由真空室、电子枪和枪用电源构成。电子束发射系统为其核心部分，电子枪结构形式繁多，常用的是近阴极的环状枪和远距离的磁聚焦枪两种。

- 环状枪是用环状金属钨丝作电子枪的阴极，与环状聚束极共处在负高电位，被熔炼的金属棒(或熔池)为阳极，处于零电位。
- 阴极、聚束极和阳极构成加速电场，钨丝上的热电子被加速和聚焦(电场聚焦)，形成高速电子流直接轰击金属棒或熔池，使金属熔化；磁聚焦电子枪是用球面热金属钽、钨或其他合金作阴极，与灯罩形的聚束极共处于负高电位，带孔阳极(又称加速阳极)处于零电位，三个电极构成加速电场。



电子束炉示意图

- 1 - 炉体;
- 2 - 灯丝;
- 3 - 阴极;
- 4 - 加速阳极;
- 5 - 电子束;
- 6 - 物料(锭);
- 7 - 阳极(水冷铜坩锅)



。电子束熔炼

- 阴极上的热电子被加速和聚焦(电场聚焦), 穿过阴极中央孔形成高速运动的电子束, 再用一个或多个磁透镜的磁场聚焦和一个磁偏转场, 使电子束引向金属棒和熔池, 使金属熔化。电子束熔炼示意图见图。
- 电子束熔炼温度可达 3000°C 以上, 炉内真空度达 $0.133\sim 0.0133\text{ Pa}$, 极有利于真空下碳氧充分反应, 能得到良好的脱氧效果。在熔炼过程中蒸气压比目的物金属高的杂质都能以金属蒸气形式逸出, 通常经过两次熔炼可获得高纯度的金属材料。
- 电子束熔炼提纯工艺是近几年为提高金属材料纯度而发展起来的重要方法, 又称为电子轰击熔炼技术。它是以电场和磁场聚集电子束, 使其轰击所要融化的金属, 电子在与金属碰撞时动能转化为热能来熔化提纯金属材料。该技术约在50年前就在工业上得到了部分应用, 但由于所需装置复杂、价格昂贵、经济性差, 因而没有普及。但是, 近年来W、Mo、Ti等超大规模集成电路迅速应用发展, 对高纯高熔点金属材料的需求增加, 电子束熔炼技术重新得到了发展。
- 该技术的原理是通过两种方式消除杂质, 一是将杂质汽化成气体去除, 二是将汽化不掉的杂质沉积到坩埚底部去除。图2—9为电子束熔化提纯工艺原理图, 从图中可以看出, 金属被送入水冷坩埚中, 然后用电子束熔化坩埚中的金属, 这种方式能消除金属中高密度



。电子束熔炼

- 的杂质，同时，真空炉膛的使用可防止在浇铸期间杂质的进入。真空电子束熔炼提纯技术制备高纯金属材料的优点如图2-10:

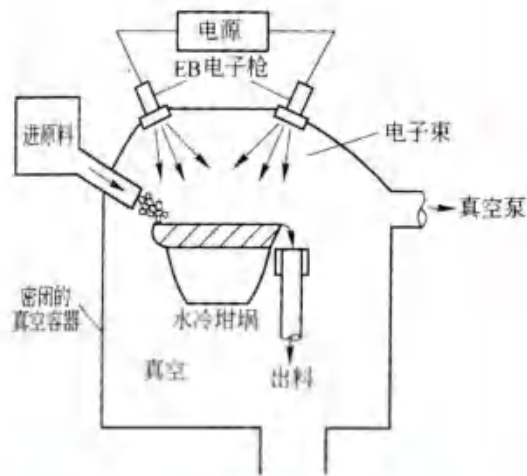


图2-9 真空电子束 (EB) 熔化提纯工艺原理图

电子束熔炼提纯工艺的优点

既可对熔炼材料加热，又可对熔池表面加热

加热温度高，液态维持的时间长，提纯作用充分有效地进行

熔炼过程中同时进行脱气、分解、脱氧、杂质金属的挥发和不熔杂质的上浮等过程

图2-10真空电子束熔炼提纯技术制备高纯金属材料的优点



- 电子束熔炼提纯技术一般用来制备高熔点的高纯金属材料，如高纯钛、高纯铌等高熔点金属。该技术不仅能明显提高难熔金属的纯度，而且能制备出高纯金属单晶材料。例如，电子束工艺不但可以进行成吨高纯难熔钛金属的生产，而且可以使钛的纯度达到5N。而在电子束熔炼提纯技术还未应用发展时，制备5N的高纯钛只能通过区域提纯法进行小批量的生产。电子束熔炼提纯法制备高纯金属材料，对蒸气压比基体元素高的杂质可通过蒸发而达到有效去除，而蒸气压比基体元素低的杂质则被浓缩而不能被去除，因此，蒸气压比基体元素低的杂质需要采用化学方法去除。
- 真空电弧熔炼
 - 真空电弧熔炼是在真空条件下，通过低电压、强电流来加热熔化金属，使各种杂质与主金属重新实现气-液平衡，从而有效去除具有高蒸气压的杂质，达到提纯除杂的目的。
 - 真空电弧熔炼提纯技术的电极可以是自损耗的，也可以是不损耗的，该技术目前主要用于钨、钼、钽、铌、钛、锆等高纯难熔金属材料的制备。



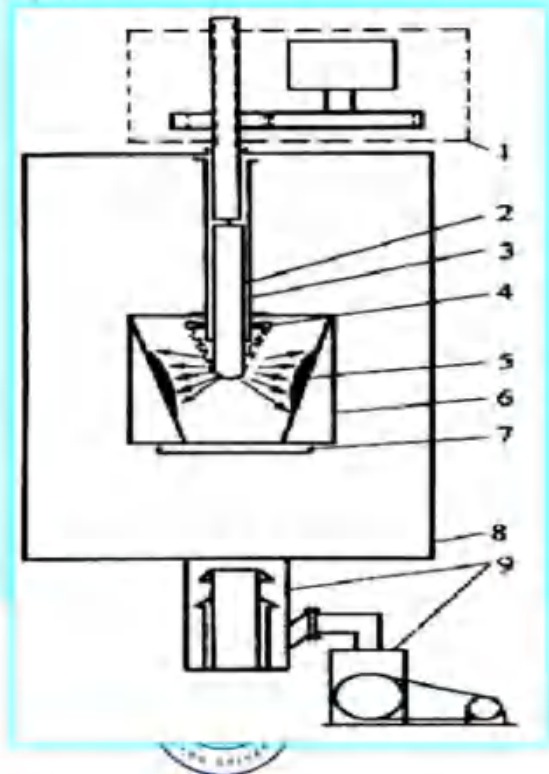
真空蒸馏提纯法

- 真空蒸馏是在真空条件下，利用主金属和杂质从同一温度下蒸气压和蒸发速度的不同，控制适当的温度，使某种物质选择性地挥发和选择性地冷凝来使金属纯化的方法。
 - 这种方法以前主要用来提纯某些低沸点的金属(或化合物)，如锌、钙、镁、镓、硅、锂、硒、碲等，随着真空和超高真空技术的发展，特别是冶金高温高真空技术的发展，真空蒸馏也用于稀有金属和熔点较高的金属如铍、铬、钇、钒、铁、镍、钴等的提纯。
- 蒸馏的主要过程是蒸发和冷凝，在一定温度下，物质都有一定的饱和蒸气压，当气压中物质分压低于它在该温度下的饱和蒸气压的蒸气压时，该物质便不断蒸发。蒸发的条件是不断供给被蒸发物质热量，并排出产生的气体；冷凝是蒸发的逆过程，气态物质的饱和蒸气压随温度下降而降低，当气态组分的分压大于它在冷凝温度下的饱和蒸气压时，这种物质便冷凝成液相(或固相)，为使冷凝过程进行到底，必须及时排出冷凝放出的热量。



● 真空蒸馏

- 影响真空蒸馏提纯效果的主要因素是：①各组分的蒸气分压，分压差越大，分离效果越好；②蒸发和冷凝的温度和动力学条件，一般温度降低可增大金属与杂质蒸气压的差距，提高分离效果；③待提纯金属的成分，原金属中杂质含量越低，分离效果越好；④金属蒸发和冷凝材料间的作用，要求蒸发冷凝材料本身有低的饱和蒸气压；⑤金属残余气体的相互作用；⑥蒸馏装置的结构；⑦真空蒸馏有坩埚式和无坩埚式两种，无坩埚蒸馏一般通过电磁场作用将金属熔体悬浮起来，见图。



- 无坩埚蒸馏装置
- 1 - 给料机构；2 - 待提纯金属；3 - 档板；
4 - 阴极；5 - 冷凝器；6 - 遮热板；7 - 金属收集器；8 - 真空；9 抽真空装置

● 真空蒸馏

- 真空蒸馏提纯法原理流程图见图2-11。在真空蒸馏法制备高纯金属的过程中，蒸发温度和冷凝温度是对提纯效果影响最大的两个因素，各个因素对提纯效果的具体影响如图2—12所示。
- 在真空蒸馏提纯制备高纯金属材料的过程中，主金属中的杂质元素还会发生某些化学反应。如在金属铁液中，Al和Si挥发过程的同时还会有相应低价氧化物的生成，这将影响杂质的去除效果。采用真空蒸馏法去除那些蒸气压与被蒸馏提纯金属的蒸气压相差不大的杂质元素，可加入其他元素来改变杂质的蒸馏行为，以提高提纯去除效果。如用真空蒸馏法制备高纯锑，为了降低锑中硫和硒的含量，常加入铜来提高硫和硒的去除效果。
- 为了避免蒸发器材料对高纯金属材料产品引起的二次污染，对蒸发器材料的要求如图2—13所示。

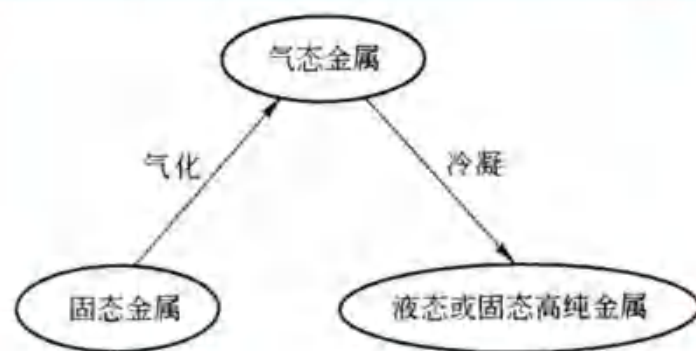


图2-11真空蒸馏提纯法原理流程图

October 10, 2010, Beijing, China



真空蒸馏

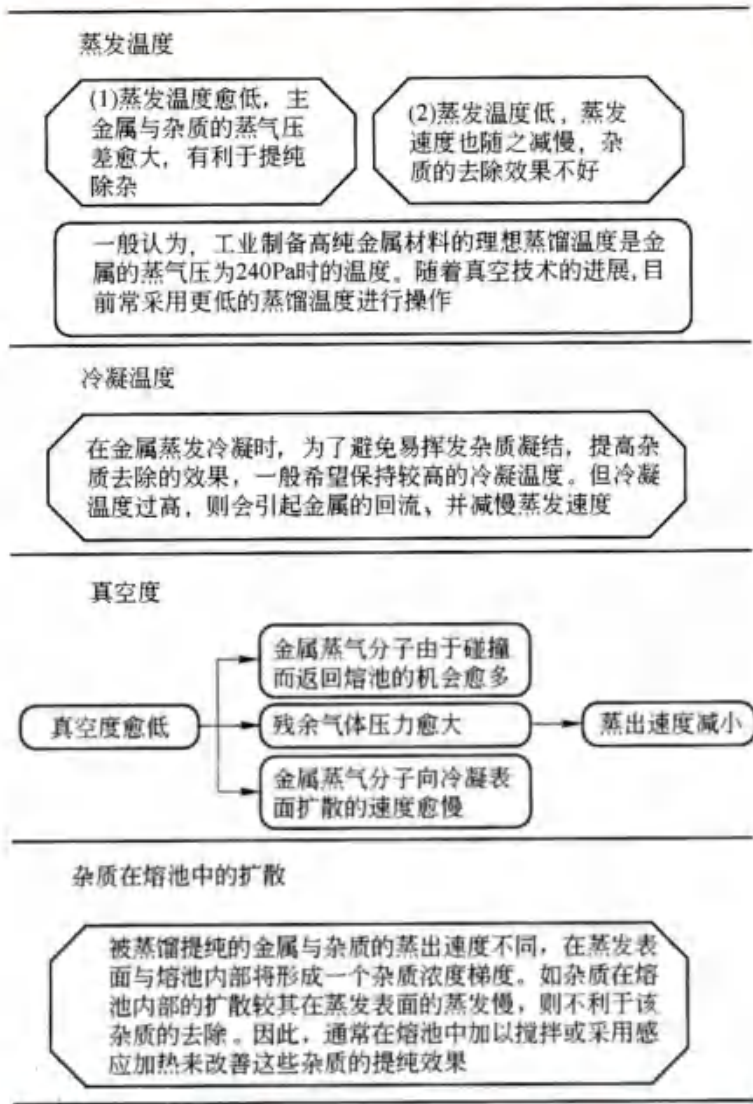


图2-13真空蒸馏提纯法制备高纯金属时对蒸发器材料的要求

图2-12真空蒸馏提纯法中各因素对提纯效果的影响



真空蒸馏

- 真空蒸馏法对熔点附近蒸气压较高的稀土金属提纯效果相当好，蒸气压比较高的金属如Mg、Zn、Cd、Sb、Bi等用真空蒸馏法提纯的效果也不错。真空蒸馏法制备高纯金属材料主要特点是以下几个方面：
 - (1)真空环境中气体压力低，能促使产物形态是气态的化学反应进行，且能降低反应发生的温度。
 - (2)真空中气体稀薄，能有效减少或消除气体的副作用，得到的高纯材料产品纯度高。
 - (3)真空系统是一个较为密封的体系，与外界大气隔离，经过管道和泵将真空中的残余气体送入大气，大气不能经泵流入真空系统。因此，系统内外的物质流动完全在控制之下进行。
 - (4)若真空蒸馏过程需要较高的温度，则加热系统需用电在炉内加热，不能在炉外燃烧燃料加热，因而真空蒸馏一般没有燃料燃烧引起的问题，如燃烧气体排放、收尘及对环境污染等。
 - (5)金属或其氧化物在真空中形成气体之后，其分子很小且较为分散。在真空中多原子分子倾向于分解成较少原子组成的分子，形成的气体分子很小，因而产物的粒径很小。
- 从以上的特点可知：采用真空蒸馏的方法能加速作业过程，可以直接分离提纯金属，简化金属生产的流程，生产过程对环境无污染或污染少。同时，真空蒸馏法提纯的机械化程度高，易于实现自动化。



固相电解法

- 固相电解法的原理如图2-14所示，将待提纯原料置于超高真空或惰性气氛下，用大电流通过棒状金属试样，加热金属到炽热状态，保持温度为 $(0.6\sim 0.9)T_m$ (T_m 为金属熔点)，金属晶格内的杂质元素离子在电场作用下发生顺序迁移，如氧、氢、氮等非金属杂质则富集在阳极，金属杂质则向阴极移动，阴极端部至金属料长 $1/3$ 部位的金属得到提纯。由于固体中溶质离子的移动速度很慢，电解时间要求不同，从几天到1个月不等。
。该法主要应用于用化学精炼法难以提纯的活泼金属，如Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、U、Mo等金属。

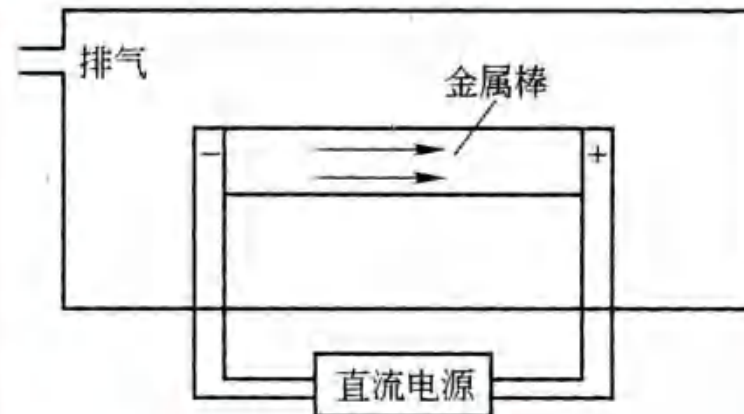


图2-14 固相电解法原理图

。固相电解法

- 在固相电解法制备高纯金属的过程中，金属中的基质原子、杂质原子及一些结晶缺陷将在外加的直流电流下进行电迁移。在外加电流的作用下，金属中的离子将受到静电力库仑力 F_s 、电子碰撞摩擦力 F_e 和空穴碰撞摩擦力 F_h 三个力的作用。作用于离子的合力 F 可用式2-18表示，离子在所受的合力的作用下发生迁移。

$$F_s = e E Z^0 \quad (2-15)$$

式中 e —电量；

E —电场强度；

Z —离子的实际原子价。

$$F_e = -eE n_e L_e \sigma_e \quad (2-16)$$

式中 n_e —单位体积中的电子数；

L_e —电子的平均自由程；

σ_e —离子对电子的平均散射截面积。

$$F_h = -eE n_h L_h \sigma_h \quad (2-17)$$

式中下标 h —表示与空穴有关的量。



$$F = F_s + F_e + F_h = eE (Z^0 - n_e L_e \sigma_e - n_h L_h \sigma_h) = eE Z^* \quad (2-18)$$

式中 Z^* —有效或表观原子价，负极方向上的作用力为正，当离子向负极移动时， Z^* 也取正值。

根据Nernst-Einstein关系， Z^* 和离子的迁移率 U 有如下关系：

$$Z^* = -f \frac{kT}{eD} U \quad (2-19)$$

式中 K —玻耳兹曼常数；

D —离子的扩散系数；

T —绝对温度；

f —相关系数，如果给定晶体结构和扩散机理，那么根据随机理论可计算 f 的值。

对于C、H、O、N等间隙型元素，电子的摩擦力 F_e 对 Z^* 的符号和大小起主要作用，电场的静电力 F_s 和空穴的摩擦力 F_h 影响较小。实践证明， Z^* 的符号和母金属在 $0.9T_m$ (T_m 为金属熔点)时的原子半径密切相关。表2-5列出了几种稀土金属 Z^* 的符号和原子半径，根据经验规则，表2-5中稀土金属的 Z^* 通常为负值。



表 2-5 稀土金属的原子半径和 Z^* 符号

元素	原子半径 $R(0.9T_m)/nm$	Z^* 符号 (C、N、O)	元素	原子半径 $R(0.9T_m)/nm$	Z^* 符号 (C、N、O)
Y	0.1810	—	Ce	0.1826	—
Gd	0.1806	—	Tb	0.1789	—
Lu	0.1740	—	Nd	0.1774	—
Sc	0.1601	—	La	0.1883	—

固相电解法提纯金属时，通常把金属做成一定长度的圆形料棒。当在杂质浓度 c 均匀的料棒上加上电场 E 时，杂质浓度会出现梯度。如果 Z^* 为负值时，如图2-15所示，在正极方向上杂质产生电扩散通量 J_E 。

$$J_E = cUE \quad (2-20)$$

随着浓度梯度的形成，将产生反向的扩散通量 J_D 。

$$J_D = -D \frac{\partial c}{\partial X} \quad (2-21)$$

进而，当料棒上出现温度梯度时，会增加热扩散通量 J_T 。

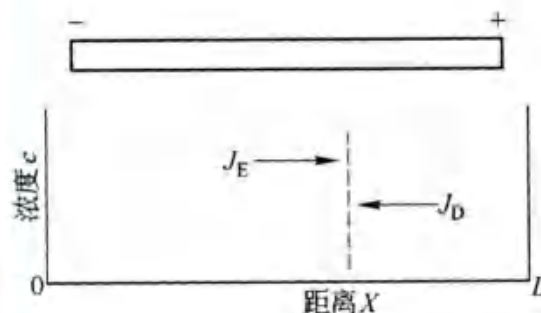


图2-15 浓度分布不均匀时电扩散与反扩散的关系

$$J_T = -D \frac{DcQ^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial X} \quad (2-22)$$

式中 X—料棒阴极端到阳极端的距离；

T—温度；

Q^* —传导热。

于是杂质的实际扩散通量可表示如下：

$$J = J_E + J_D + J_T = cUE - D \frac{\partial c}{\partial X} - D \frac{DcQ^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial X} \quad (2-23)$$

由于金属热传输数据不完整，这里仅限于讨论不存在温度梯度的情况。稳定状态下，令 $J=0$ ，则可得料棒长度方向上的浓度分布：

$$\ln c = -\frac{UE}{D}(L-X) + \ln X \quad (2-24)$$

式中L——料棒长度。



当 $\frac{UE}{D}$ 一定时，此关系如图2-16所示，若 C_{\max} 为杂质富集端的最高浓度，当图2—16的实线、虚线与横轴的截面积相等时，可得(此时当 $X=0$ 时认为 $c=0$)

$$C_{\max} = \frac{c_0 L U E}{D} \quad (2-25)$$

式中 c_0 —— 杂质的起始浓度。

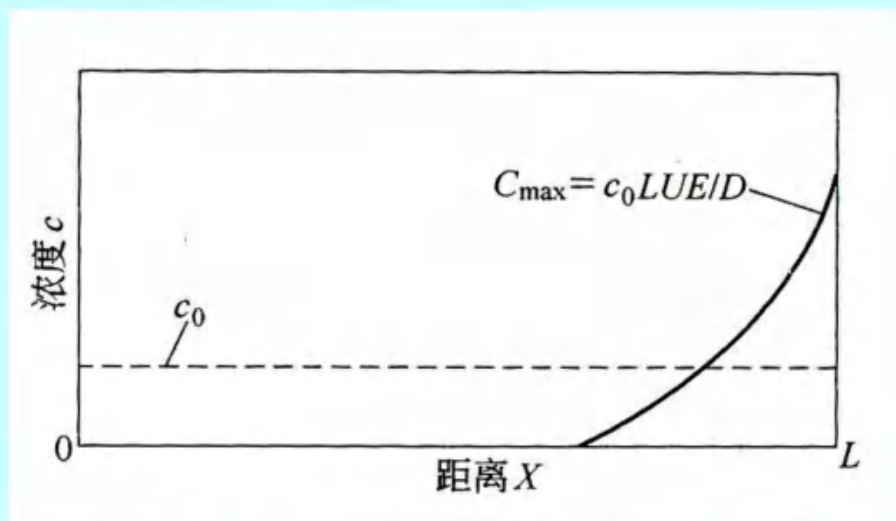


图2—16料棒到达稳定时浓度与距离的关系

。固相电解法

电传输与化学精炼提纯相比，不仅因化学位差而分离，而且在平衡状态时，外来的能量梯度作用于某一项而引起强制分离，其特征是在稳定状态具有最佳的精炼效果。要达到稳定状态，理论上需很长时间。实际精炼提纯时，只要浓度分布很接近稳定状态的浓度即可。据此，Peterson以 UE/D 为参数，给出了与精炼提纯时间 t_s 有关的式2-26和式2-27。

当 $UE/D > 2$ 时：

$$t_s = 1.25 \frac{L}{UE} \quad (2-26)$$

由上式可知，料棒的长度 L 越长，精炼提纯效果越好，精炼时间也越长。

当 $UE/D < 1$ 时：

$$\frac{Dt_s}{L^2} = 0.4 \quad (2-27)$$

表2-6列出了固相电解法制备高纯稀土材料时，在 $0.9T_m$ 温度下的蒸气压、挥发速度和间隙杂质元素C、O、N达到稳态时所需的时间。表2—6中， T_m 为金属熔点； $p_{0.9}$ 表示在 $0.9T_m$ 时的蒸气压； t_1 表示固相电解试样在 $0.9T_m$ 下挥发损失1%时的时间； t_s 表示 $\Phi 64\text{cm}$ 、长 10cm 的试样在 $0.9T_m$ 下固相电解时，碳、氧、氮杂质达到稳态时计算所需的时间。从表中可以看出，由于蒸气压的关系，Sm、Eu、Tm、Yb等不可能采用固相电解法进行提纯。



表 2-6 稀土元素固相电解时的蒸发速度及间隙杂质达到稳态时计算所需时间

元 素	$0.9T_m/K$	$p_{0.9}/Pa$	t_1	t_{ss}/h		
				O	N	C
La	1072	3×10^{-10}	6000a	950	7700	6000
Ce	964	3×10^{-12}	900000a			
Pr	1084	7×10^{-7}	3a			
Nd	1165	2×10^{-4}	100h			
Sm	1212	60	1.5s			
Eu	985	20	3s			
Gd	1427	7×10^{-4}	40h	165	470	940
Tb	1474	6×10^{-3}	5h			
Dy	1516	8	15s			
Ho	1572	7	15s			
Er	1622	4	30s			
Tm	1636	2000	0.06s			
Yb	983	300	0.2s			
Lu	1742	7×10^{-2}	0.5h	35	100	325
Sc	1633	7×10^{-1}	100s	11	40	40
Y	1616	1×10^{-2}	3h	110	200	145



。固相电解法

固相电解法提纯金属的主要特点是除去间隙杂质比除去金属杂质要容易得多。这是因为间隙杂质的迁移率比构成晶格的金属原子迁移率大100倍，固相电解能把C、N、H、O等间隙杂质的浓度降到一个新的极限值。固相电解法提纯金属的操作要求在超高真空室内($10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa)进行，通以直流电借助焦耳热加热试棒，温度至金属熔点的0.9倍且保持试棒处于不熔化状态。

固相电解法提纯金属材料时，金属杂质在电场作用下的电迁移率非常小，因此常采用加热升高温度的方法来加速杂质的迁移。例如，用高频线圈或电子束加热金属棒的一部分，以促进杂质离子的迁移，而这实际上是把固相电解提纯法和区域熔炼提纯法结合起来制备高纯金属材料。

固相电解法是深度提纯的方法，其对原料的纯度和质量要求高。因为固相电解只对间隙气体杂质除去效果好，能有效去除，但低纯度的原料在杂质富集后会降低试样的熔点而完全熔化，不利于固相电解提纯去除杂质。目前，固相电解法是高纯稀土金属材料制备的一种非常有效的方法，特别对去除稀土金属中的C、H、O和N等间隙杂质非常有效，这是其他提纯方法无法比拟的。迄今采用固相电解法制备得到最高纯度的稀土金属达到4N，并且有希望达到纯度为5N。但固相电解提纯法也存在精炼时间长、产率低等缺点，这是导致其未被广泛应用于制备高纯金属材料的重要原因。



悬浮区熔提纯法

悬浮区熔提纯法又称无坩埚提纯技术，是利用熔体自身的表面张力与重力相互作用下的平衡保持熔区的稳定，避免了坩埚材料引起的二次污染。悬浮区熔提纯法特别适用于提纯活泼金属和难熔金属材料，可以得到纯度极高的高纯金属材料，是现在应用最广泛的提纯方法。

悬浮区熔提纯技术不但利用了杂质的偏析提纯效果，还利用了区域熔炼保护气体的提纯原理。其中高真空电子束悬浮区熔法是目前采用最多的悬浮区熔提纯技术，这种悬浮区熔提纯方法广泛用于Fe、Cu、Cr等迁移金属及Nb、Zr等高熔点金属的高纯度制备。

高真空电子束悬浮区域熔炼技术提纯的主要机理是在高真空条件下蒸气压大的金属杂质的挥发和气体杂质的良好脱除。图2—17为原理图，热阴极(W环等)发射出的电子，通过专用的聚焦系统聚焦成电子束，电子经过高压电场时，从阴极被加速向阳极运动，和阳极碰撞，电子束的动能转化为热能，使阳极发热，试样在一狭窄的区域内熔化，杂质在熔化区被挥发除去。利用专用的位移机构以确定的速度缓慢从下而上移动阴极，熔化区域便沿着试样移动，从而实现试样的顺序凝固。



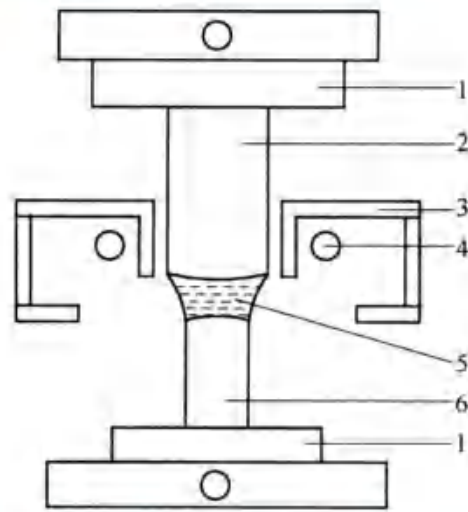


图2-17 高真空电子束悬浮区域熔炼原理图

1-试样夹；2-初始金属棒；3-聚焦系统；4-圆环钨丝阴极；5-熔融区；6-定向凝固样品

电子束悬浮区域熔炼提纯法关键是要保证熔区的稳定性。熔区内的熔融金属稳定主要靠其表面张力来维持，表面张力的大小取决于熔化区域的表面积和熔融金属的温度。理论分析计算熔区稳定长度公式为式2—28。熔区长度如果超出稳定长度 $L_{\text{稳}}$ ，由于重力超过表面张力，熔区的稳定性将被破坏。

$$L_{\text{稳}} = k \left(\frac{\sigma}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-28)$$

式中 $L_{\text{稳}}$ —熔区的稳定长度；

K —系数， $K > 0$ ；

σ —熔体表面张力；

ρ —熔体密度；

g —重力加速度。

稳定熔区长度的临界值与被区熔材料的熔点、导热系数、结晶潜热等参数密切相关。



。悬浮区熔提纯

为了获得最大的表面张力来保持熔区的稳定，通常应使液态金属温度保持在其熔点附近。经验表明，为了确保熔炼区域稳定和工作可靠，熔体表面张力与熔融金属密度的比值应不小于100:1。而这限制了不同区熔材料的最大直径，如需对更大直径的试样进行悬浮区熔提纯，则要采取一些措施，如借助辅助磁场保持熔化区域。熔区的稳定性还与材料的导热系数有很大的关系，如果材料的导热系数过高，就很难保证熔区长度的稳定。

电子束加热悬浮区域熔炼的方法可以获得较高的温度梯度，一般来说，通过恰当地控制区熔速率、加热功率等工艺参数，就可以获得完整的高纯金属单晶材料。但如果区熔速率过低，材料由于蒸发而引起的损失变得非常显著。因此在生产或实验过程中，调整试样尺寸、加热功率与区熔速率的关系显得尤为重要。

电子束悬浮区域熔炼技术能达到区域熔炼和高真空熔炼两项提纯技术的效果，已被成功地应用于W、Mo、Ta、Nb等难熔金属及活泼金属的提纯。该技术去除了坩埚，并且在真空环境中实施，减少了被熔材料的污染和减低了母材中的杂质；同时该技术还可通过调节电子束强度及状态来控制凝固过程，操作简单易行，且精度、效率高，是目前制备高纯金属的主要手段。



氢等离子弧熔炼法

- 氢等离子弧熔炼法是利用氢作等离子发生用气体，产生等离子弧来熔化金属，迅速除去氧、氮及具有高蒸气压的金属杂质。该技术与电子束熔炼相比的最大优点是主体金属的蒸发损失小。
- 氢等离子弧熔炼法提纯金属主要去除的是氧、氮等气体性杂质。制备氧化物蒸气压较低的铁、钒等高纯金属材料，采用高真空熔炼提纯脱氧比较困难，而采用氢等离子弧熔炼能迅速从铁、钒中脱氧。其中脱氧速率与等离子气体中氢量的二分之一一次方成正比，氢在脱氧反应中的作用见式2-29，氢在脱氮反应中的作用见式2-30。氢等离子弧熔炼法对难熔金属的提纯具有良好的脱氮、脱氧效果。



- 氢等离子弧熔炼法还可以容易地去除蒸气压比熔炼金属高的金属杂质，其去除效果主要依赖于等离子气体相—熔融金属界面上的气体侧境界层的活性氢。采用氢等离子弧熔炼法提纯金属，在气体侧境界层，熔融金属表面飞溅出的高蒸气压杂质与活性氢瞬间结合，加快杂质从气体侧境界层向气体相移动，从而达到提纯金属的效果。氢等离子熔炼虽然是在常压下提纯金属，但可得到与高真空熔炼同样的精制提纯效果。

- 表2-7列出了采用氢等离子弧熔炼法分别提纯Fe(99.9%)、Cr(99.4%)、Ti(99.9%)、V(99.7%)、Zr(99.6%)、Nb(99.8%)、Ta(99.9%)的结果，由式2—31计算各种杂质的去除率，分五段表示，每段约25%。RD越大，表明蒸发杂质去除得越多。

$$RD=100\% \times (c_i - c_f) / c_i \quad (2-31)$$

式中 c_i —主金属溶解前杂质初始浓度；

c_f —主金属溶解后杂质的浓度。

表 2-7 氢等离子弧熔炼提纯高熔点金属时的各种杂质去除率

提纯金属	杂质去除率				
	0~1%	1%~25%	25%~50%	50%~75%	75%~100%
Fe	Ti, Co, Ni, Zr, Mo	Si	Cr	Al	Mn, Cu
Cr	Al, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Y	Si, Ti	Cu	Mn	Pb
Ti	Si, V, Y, Zr, Nb, Mo		Al, Fe, Si	Cr, Co, Pb	Mn
V	Ti, Y, Zr, Nb, Mo	Si	Fe, Co, Ni, Pb	Al, Cr	Mn, Cu

提纯金属	杂质去除率				
	0~1%	1%~25%	25%~50%	50%~75%	75%~100%
Zr	Mo		V	Si, Ti, Co, Ni	Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Pb
Nb	Zr	Mo		Ti	Al, Si, Cr, Fe, Co, Ni, Cu
Ta	Nb	Mo			Al, Si, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V

- 杂质的蒸气压比主体金属的蒸气压越高，则杂质的去除率越高。在用氢等离子弧熔炼法制备高纯Zr、Nb等高熔点金属时，杂质的去除率在50%以上。制备高纯Ta时，Fe、Cr、Ni、Th、Na等金属杂质含量降低到 $1 \times 10^{-7}\%$ 左右。
- 氢等离子熔炼将活性氢用于精制提纯，严格地讲也属于物理化学精制法的范畴。应用这种具有反应性等离子的特性，可进一步提高提纯效果。此外，在氢等离子熔炼中，高温下解离的氢容易过饱和地溶入熔融金属内，这种溶入的氢可从熔融金属释放，通过氢的这种过饱和溶解一释放可获得促进搅拌的效果。
- 氢等离子弧熔炼法是优良高熔点金属的高纯度精制法，具有优良的利用脱气及蒸气压压差的精制提纯效果，可作为Fe、Co等迁移金属及Nb、Ta等高熔点金属的实用熔炼提纯技术。但是，氢等离子弧熔炼法很难降低与主金属的物理性质相似的金属杂质及低蒸气压的杂质，这些杂质的去除需要采用适宜的化学法提纯工艺。



悬浮区熔—电迁移联合法

- 高纯金属的物理提纯有各种制备方法，但是其中任何一种物理方法只能去除金属中的某些杂质。如真空蒸馏法不能彻底去除那些蒸气压与主体金属相同或相近的杂质元素；而区域熔炼法则不能使主体金属中平衡分配系数接近1的杂质与之良好分离；固态电迁移法则仅对在直流电场作用下能快速迁移的O、N、H、C等间隙杂质和少量快扩散过渡元素起作用。因此为了获得尽可能高的提纯度，往往将两种或两种以上的提纯方法联合应用。
- 悬浮区熔—电迁移联合提纯法就是一种高效的高纯金属材料制备方法。该联合提纯法不仅兼有区熔提纯和电迁移提纯的各自优点，而且省时、快速，便于在生产实践中推广应用。该法的机理与单一的区域熔炼或电迁移提纯的主要差别在于：一方面，电迁移电流对杂质的分离可起调控作用；另一方面，金属在熔区发生的二次相变对杂质迁移速率起增大作用。



- 悬浮区熔—电迁移联合提纯法制备高纯金属时，为将区熔和电迁移各自的优点集中起来，使金属样品中的间隙杂质和多数金属杂质都偏聚于阳极端，选择电迁移时阴极指向阳极的方向为熔区移动方向，样品的始端得到提纯。利用该技术提纯金属，主要通过杂质在液固两相中溶解度不同、杂质向阳极迁移、易挥发杂质的挥发三个途径来去除杂质达到提纯金属材料的作用。
- 该法从生产效率上讲，所用的时间与单一区域熔炼所需的时间几乎相同(约几十个小时)，但远远小于单一电迁移提纯所耗费的时间(约几百个小时)。美国、英国等国家的科学家曾将蒸馏级的Gd、Nd、Tb金属原料通过进一步用区域熔炼法和固态电迁移法提纯后，获得了纯度达99.99%的高纯Gd(钆)、Nd(钕)、Tb(铽)。



光激励精制法

- 光激励精制法的原理是在真空容器中对待蒸发的金属以激光照射，对杂质进行选择性激励，并使之离子化，然后用电场回收基体离子，达到提纯的目的，光激励的原理如图2—18所示。
- 用光激励精炼法提纯稀土时，电子束炉使金属挥发，平行光管让挥发的金属变成原子气束，再用色素激光器对杂质原子进行选择性激发，使之离子化，再在电极上进行分离。图2—19为日本金属材料技术研究所采用的光激励反应装置。
- 光激励精炼提纯技术的关键是选择性激励，因此需研究确定不同元素使用不同的激励和离子化的波长。该技术存在的主要问题是许多原子的激励、离子化波长的不明确。而波长可调激光的出现，将为光激励精制法的发展创造有利的条件。



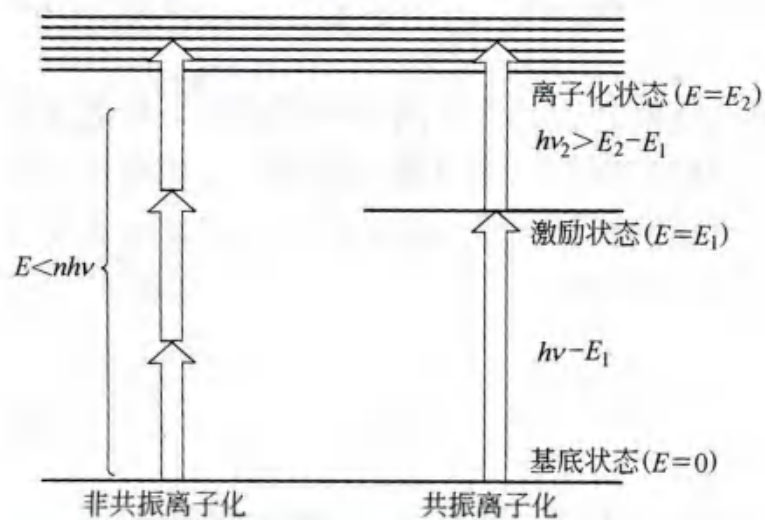


图2-18光激励原理图

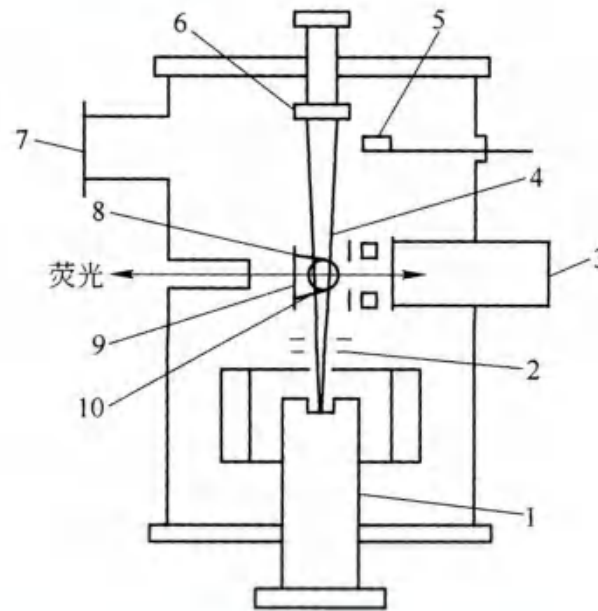


图2-19 光激励反应装置

1-电子束蒸发源；2-校正仪；3-分离系数测定装置；4-原子束；5-膜厚监控器；6-基板夹具；7-排气系统；8-分子束源；9-离子回收电极；10-激光束



真空升华提纯法

- 真空升华提纯法是利用在高真空下，各元素蒸气压的差异来提纯金属的方法。因此，此法对被提纯金属最基本的要求是要有足够高的蒸气压，以获得可实际应用的蒸馏或升华速率，并且要在低于氧化物共蒸馏或共升华的温度下进行。可用真空升华法提纯的元素有锌、镉、锰、镁、砷、硒等。
- 真空升华提纯法制备高纯金属材料的工艺路线有以下三种。
 - (1)除去不挥发杂质。在这种情况下的操作通常是分批进行的。不挥发的杂质残留在汽化器中以灰分形式除去，或在蒸发过程中用过滤器滤去。
 - (2)除去挥发或难挥发的物质。这种情况要求分步冷凝，有时也常常需要加入冷凝稀释剂。
 - (3)除去那些比较不挥发的、较易挥发或难挥发的三种或三种以上的杂质。



采用真空升华法可以降低蒸馏温度，减少产品被设备材料的玷污。组分的蒸气压差别越大，分离提纯效果就越高。但是真空升华时，固态下原子扩散不好，升华过程将导致难挥发性杂质在表面的富集，致使蒸出的可能性增加。因此，为了改善组分分离效率，采用在氢气流或惰性气体中进行升华提纯。例如砷在氢气流中升华可分离去除真空升华难以分离的硫、硒、碲等杂质。碲在氢气流中升华可分离去除硒。在氢气环境中升华提纯的原理是这些难分离元素在高温下形成了挥发性更高的氢化物，如 H_2S 、 H_2Te 、 H_2Se 等。表2—8列出了一些金属的升华提纯工艺和效果。

表 2-8 某些元素的升华条件和提纯效果

元 素	升 华 条 件	提 纯 效 果
砷	温度：500 ~ 600℃； 压力： $1.333 \times 10^{-1} \sim 1.333 \times 10^{-2}$ Pa； 或氢气流中升华， $T_{升}$ 第一段为 360 ~ 380℃； 第二段为 280 ~ 320℃	可除去 C、Bi、Pb、Si、Sn 等，Mg、Te 去除率较低，对 S、Se、Sb 几乎无效，但在氢气流中升华可除去 S、Se、Te
硒	温度：200℃； $T_{升}$ ：40 ~ 90℃； 压力：一般真空度即可	可除去 S，主金属损失不大
碲	温度：370 ~ 390℃； 压力： 1.333×10^{-4} Pa	Cu、Ag、Si 等可除去，Mg、Co 分离较差，对 Se 无效



微重力条件下提纯材料

■ 重力对材料制备的影响

- 重力是由于地球引力作用而产生的万有引力。地面上的物体都要受到重力的作用。
 - 在重力场下，尽管对材料的凝固过程已进行了仔细的实验研究，但对其影响因素还未完全弄清楚，特别是在有对流的情况下，由于过程的复杂性，计算至今不能给出精确解。重力已成为人们了解材料的形成、结构和性质的主要障碍。
- 在加工金属材料的过程中涉及的一个共同的步骤即是固化。
 - 开始时材料作为液体，然后被冷却成固体。
 - 液态金属凝固时与重力有关的传输有浮力，沉降以及自然对流。
 - 由于重力的影响，液体中较重的粒子沉淀在容器的底部，较轻的粒子上浮，这就是浮力与沉降。浮力与沉降将导致金属凝固过程中偏析、分离等缺陷的产生。由于流体内部温度不同导致液体的流动，产生对流。对流将在金属熔体内产生密度差、黏度差等现象。

■ 微重力科学研究的主要内容

- 随着人类进入航天时代，标志着开发和利用空间环境资源新阶段的开始。在空间环境特有的各种极端物理条件中，微重力是最本质也是最重要的特性之一。因而微重力科学始终是空间科学和空间环境资源开发应用的主要研究领域。
- 空间材料理论和空间材料加工试验作为微重力科学的主要研究内容。主要集中在：微重力下材料加工过程中新的物理规律的探索；空间材料的加工和生产；空间加工新装置新工艺的研究。



■ 微重力场下液态金属特点

- 液态金属由于重力引起的对流几乎消失;
- 液态金属中由于不同物质密度差引起的下沉、上浮以及成分偏析现象几乎消失;
- 液体表面张力和润湿作用变得突出;
- 可在高真空度条件下凝固, 在距地球表面500km的太空轨道飞行器上, 真空度可达到 $1333.32 \times 10^{-8} \text{Pa}$, 在如此高的真空下, 可排除金属材料中的气体, 制取高纯材料;
- 可在液态急冷的条件下凝固;
- 在地球上, 熔解活性金属和高熔点金属时, 坩埚材料和周围空气一直是很难解决的问题: 在微重力场中, 熔体能够被浮起, 不需要使用坩埚, 就不用担心坩埚材料问题, 也不必担心杂质由坩埚混入, 在太空中形成的微重力场中, 高真空使得空气的影响不复存在, 即使活性再大、熔点再高的金属也容易熔解。

■ 微重力条件下的材料试验系统

• 地面模拟系统

- 由于空间实验机会十分难得, 且耗资极大, 因此, 为有效利用空间微重力环境, 在地面上进行大量的模拟实验及研制各种模拟微重力条件设施是非常必要的。
- 地面模拟微重力条件的设施主要有落管、落塔、探空火箭、高空气球、失重飞机等。



微重力条件提纯

- 落管和落塔可提供较高的微重力水平 ($10^{-6}\sim 10^{-3}g$, g 为地面上的重力加速度), 它不仅造价低、经济、操作方便, 而且实验过程中可以灵活地改变实验参数, 因而获得广泛的应用。目前, 落管实验已被越来越多的国家所采用。
 - 美国已建立包括美国宇航局 (NASA)、Marshall 空间飞行中心的100m、32m高的落管在内的一批落管基地。
 - 法国在Grenoble建立了50m高的落管, 具有 $10^{-5}Pa$ 的真空度。
 - 德国在Bremen建立了目前世界上最高的144m的落管。
 - 日本建有800m落井。
 - 中国科学院正在北京筹建具有40m落管的微重力实验室。中科院物理所建有20m、15m落管。中科院金属所所有7m石英落管。
- 探空火箭可提供5~10分钟的 $10^{-4}\sim 10^{-3}g$ 的微重力水平的实验条件, 可以进行空间材料加工的许多实验。
 - 如美国空间加工应用的SPAR火箭、德国的TEXUS探空火箭等。由于其微重力水平优于载人轨道系统。故对于准备和发展更复杂, 费用更高的轨道飞行实验室的实验来说, 探空火箭是一种经济有效的方法。
 - 利用高空气球可以在预定高度下使实验舱自由下落来创造微重力条件, 但这种方法的微重力水平较低 ($10^{-3}g$)。法国、日本及中国已开展这方面的工作。



微重力条件提纯

- 飞行实验采用抛物线飞行、可提供15~60s的自由飞行期。这种方法主要优点是实验者都能参加实验。但其微重力水平较低 ($10^{-2}g$)。许多先进国家都作过此种实验。
- 地面模拟系统的主要缺点是微重力水平低、维持时间较短。

• 轨道实验系统

- 轨道实验系统包括返地式卫星、航天飞机、载人飞船、太空实验室和空间站等。其维持时间从几天到数月、甚至几年。因此轨道实验系统是材料空间加工的根本场所，而地面模拟系统则是空间制备的准备系统。
- 自1972年美国率先研制航天飞机以后，西欧、日本等也先后投入航天飞机的研制。并进行了金属加工、金属焊接等方面的实验。
 - 前苏联进行了载人飞船实验，对在微重力条件下金属材料及半导体材料中的冶炼和结晶过程有了一定的认识。
 - 美国和欧空局分别建造了“空间实验室”。美国主要从事半导体加工工艺、冶金工艺及流体特性等方面的研究。欧空局则进行了合金凝固、铸造、钎焊等实验研究。自1971年前苏联建立第一代“礼炮号”空间站后，美国、西欧



及日本也在实施空间站计划。在空间站可以进行材料各方面的研究，包括金属、合金、半导体、光学玻璃、陶瓷、生物材料等。

- 我国利用返地式卫星进行微重力实验，自1985年至今已7次发射了返地式科学实验卫星。其中，空间材料搭载实验取得了较大进展。

• 悬浮试验系统

— 早期的微重力下金属凝固的研究，是在由自由落体造成的微重力场中进行的，如降落管、降落塔等。

- 美国宇航局 (NASA) 使用的降落塔高大105m。但这种方法只能获得很短的微重力时间，较长微重力时间是在探空火箭、航天飞机和太空站中获得的。由于应用降落管、降落塔制备金属材料及研究其性质时只能获得很短的微重力时间，而且金属材料在凝固过程中是不断运动着的，故难以直接观察和分析，而能在太空中做实验的机会是有限的。因此获得较长时间的微重力时间，进行稳定的、大量样品的微重力实验研究是十分必要的。

— 悬浮技术包括声悬浮、气体悬浮、静电悬浮和电磁悬浮。



