

电子束熔炼提纯钨中杂质脱除静态动力学研究

刘文胜, 龙路平, 马运柱, 刘业, 刘书华

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了电子束熔炼提纯钨过程中典型杂质的脱除, 考察了电子束熔炼提纯钨的可行性, 对电子束熔炼过程中的除杂动力学进行了分析, 并确定了110、130、250 kW功率条件下杂质Fe、Si、Ti的脱除速率控制机制。结果表明: 除Mo外, 电子束熔炼对基体钨中各种杂质均有不同程度的脱除, 其脱除率与饱和蒸气压差存在对应关系; 通过分析并结合电子束熔炼实验, 确定了Si、Fe、Ti在110 kW时的传质系数分别为0.21、0.56、 0.11×10^{-4} m/s, 在130 kW时的传质系数分别为0.83、3.04、 1.78×10^{-4} m/s, 在250 kW时的传质系数分别为0.36、2.37、 1.48×10^{-4} m/s, 表明其脱除速率控制机制均为液/气界面中的扩散。

关键词: 电子束熔炼; 提纯; 钨; 静态动力学

中图分类号: TG146.4⁺11; TF134

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0113-05

高纯钨或超纯钨由于具有高电子迁移抗力、高温稳定性以及非常高的电子发射系数, 广泛用作半导体大规模集成电路的电阻层、扩散阻挡层、门材料及连接材料^[1-3]。随着各器件微型化程度的提高以及材料提纯技术的发展, 对钨的纯度也提出了更高的要求, 研究高纯钨的净化工艺对提高相关产品质量有重要意义。

高纯钨传统制备主要采用化学工艺^[4,5], 其可控性较差, 产品纯度难以保证, 同时会产生废液、废渣污染环境^[6]。电子束熔炼^[7,8]在真空中进行, 其主要优点在于能量密度高, 熔炼温度和速度灵活可控, 能有效提纯难熔金属, 无环境污染。尽管采用电子束熔炼提纯钨具有独特的优势^[9], 但目前关于电子束熔炼的研究仍主要针对太阳能级硅的制备及其机理^[10,11]。两者的差异主要在于硅采用的是钮形坩埚熔炼, 而钨的电子束熔炼采用的是滴熔方式, 在整个熔炼过程中熔池是处于动态的。关于电子束熔炼提纯钨的研究至关重要。本研究以工业钨为原料, 采用电子束熔炼对其进行提纯, 考察了饱和蒸气压与杂质脱除效果的关系以及主要杂质的脱除动力学, 为电子束熔炼制备高纯钨提供重要的理论参考。

1 实验

采用纯度为99.95%的钨棒为原料。熔炼前对其进行超声波清洗, 除去表面的油污以及附着在表面层中的杂质。实验在250 kW电子束熔炼炉中进行。将原料通过入口阀装入炉内, 抽真空, 待炉体和电子枪室内的真空度达到要求后, 接通电子枪的电源。将钨棒缓慢送入

电子枪的轰击区, 电子束一部分作用在钨棒上, 使其融化后滴入水冷铜坩埚内。另外一部分作用在坩埚中的铸锭顶部, 同时将底锭缓慢旋转下拉, 使之连续成锭。

在电子束熔炼过程中, 熔炼速度、熔炼温度、熔炼功率、真空度是关键参数^[12], 其中熔炼温度与熔炼功率对钨提纯动力学影响最大。而在电子束熔炼过程中, 由于电子束的干扰以及蒸发出来的气体影响观察, 常规测温采用的热电偶测温、红外线测温、光学测温等受限。由于熔炼温度与熔炼功率具有线性关系, 通过考察功率对熔炼的影响来间接表现温度的影响。为考察功率对金属钨提纯动力学的影响, 实验中维持熔炼速率为6.55 kg/h, 设定功率分别为110、130、250 kW。对所得钨铸锭沿轴向分别取3个样, 采用ICP-MS进行成分分析, 取其平均值作为最终数值, 考察不同功率下钨中代表杂质Fe、Si、Ti的脱除速率控制机制。

2 结果与讨论

2.1 杂质脱除的可行性分析

在电子束熔炼提纯钨的过程中, 如果杂质与金属钨在气相中的摩尔比大于其在固相中的摩尔比时, 即实现了钨的提纯, 在固体钨中, 钨的摩尔浓度约为1, 即有:

$$\frac{x_{i(g)}}{x_{(g)}} > x_i \quad (1)$$

式中: $x_{i(g)}$ 、 $x_{(g)}$ 分别为气相中杂质与钨的摩尔浓度, x_i 为固相中杂质的摩尔浓度。

收稿日期: 2014-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(50774098)

作者简介: 刘文胜, 男, 1967年生, 博士, 教授, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877285, E-mail: liuwensheng@csu.edu.cn

$$\frac{x_{i(g)}}{x_{(g)}} = \frac{p_i^\ominus}{P^*} \quad (2)$$

式中, p_i^\ominus 为杂质在金属钨中的平衡分压, P^* 为钨的饱和蒸气压。

假设杂质在金属中形成理想溶液, 则有:

$$p_i^\ominus = x_i \cdot p_i^* \quad (3)$$

式中: p_i^\ominus 为杂质在金属钨中的平衡分压; p_i^* 为杂质在纯物质状态时的饱和蒸气压, 综合以上方程, 得到杂质脱除的基本条件为: $p_i^* > P^*$, 通常为确保杂质的有效脱除, 使 $p_i^* \geq 100P^*$ 。

根据参考文献[13]和[14]中的数据做出钨中主要杂质的饱和蒸气压与温度的关系曲线如图1所示。从图中可以看出, 钨中杂质的饱和蒸气压远高于基体, 在电子束熔炼的高温、高真空作用下, 钨中的金属杂质可有效实现挥发脱除。表1为130 kW条件下电子束熔炼后的杂质脱除情况。对比饱和蒸气压与杂质的脱除可将钨中的杂质大致分为3类: 第1类是基本无脱除效果: 如Mo, 因为W、Mo的性质极为接近, 饱和蒸气压也相差不大, 所以电子束熔炼很难将W、Mo分离; 第2类是与钨的饱和蒸气压相差比较大, 脱除效果比较好的杂质, 如Si、Cu、Ni 和Al; 第3类是基本实现了完全除杂, 如As 和Cd。由此可知, 通过电子束熔炼法提纯钨中的杂质是可行的, 同时由于饱和蒸气压差与杂质的脱除率间存在对应关系, 通过饱和蒸气压差可初步预测杂质的脱除效果。

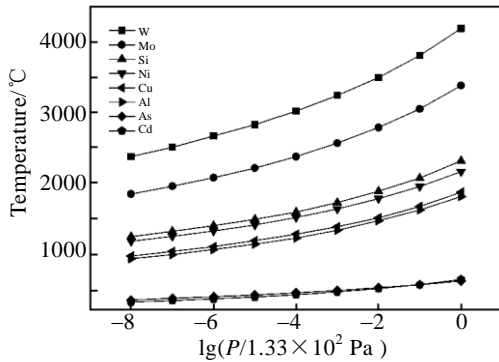


图 1 钨中主要杂质的 $\lg P-T$ 的关系图

Fig.1 Vapor pressure of W and major impurity elements at different temperatures

表 1 电子束熔炼后杂质脱除情况

Table 1 Removal ratio of impurities after electron beam melting

Element	Mo	Si	Cu	Ni	Al	As	Cd
Raw material (avg.)/ $\times 10^{-6}$	10	25	35	20	20	10	20
After EBM (avg.)/ $\times 10^{-6}$	10	15	10	10	10	1	1
Removal ratio (avg.)/%	-	40	71.4	50	50	90	95

2.2 杂质脱除的动力学

2.2.1 脱除速率控制机制分析

由于电子束作用在坩埚中铸锭的顶部, 钨熔体的密度由熔池表面向熔池底部递增, 当钨中杂质的密度低于熔体密度时, 将悬浮在熔体表面。由于熔点附近钨熔体的理论密度高达 17.6 g cm^{-3} , 钨中大多数的杂质均会上浮到熔体表面, 后通过蒸发脱除。在电子束熔炼过程中, 杂质的脱除包括以下4个步骤:

- (1) 在电子束作用下, 杂质通过扩散对流从熔体内部迁移到近表面层;
- (2) 杂质在气/液界面层中的扩散;
- (3) 熔体中饱和蒸气压高的杂质在气/液界面层的蒸发反应;
- (4) 杂质脱离气/液界面挥发到气相中, 并凝结在炉体内表面或通过抽真空的方式带出炉外而实现提纯。由于电子束熔炼时熔体内部存在很大的温度梯度, 杂质在熔体内部的扩散速度很快, 步骤(1)不会成为速率控制步骤。同时由于电子束熔炼在高真空条件下进行, 步骤(4)也不会成为速率控制步骤, 故(2)和(3)是杂质脱除的速率控制步骤, 而(3)是基体钨质量损失的速率控制步骤。

在电子束的搅拌作用下, 杂质浓度在熔体内部均匀分布。假定液相成分保持不变, 在表面自由蒸发作用下, 在液-气边界层中是不均匀分布的, 呈过渡状态, 杂质*i*从熔体内部通过液-气界面到达熔体自由表面的过程如图2所示。

在液-气边界层中, 杂质*i*穿过扩散层到达熔体自由表面的速率 $J_L(\text{mol/m}^2 \text{ s})$ 可表达为:

$$J_L = -\frac{V}{A} \frac{dc}{dt} = k_L(c - c_i) \quad (4)$$

式中: A 为蒸发面积(m^2); V 为钨熔体的体积(m^3); t 为熔炼时间(s); k_L 为液相对流传质系数(m/s); c 为液相中杂质的浓度(mol/m^3); c_i 为熔体表面的杂质浓度(mol/m^3)。

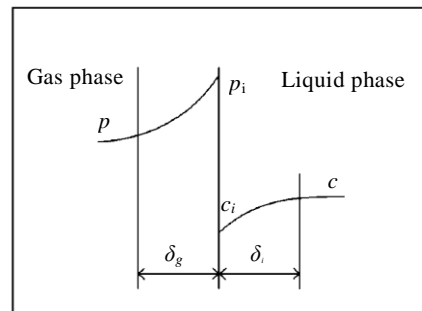


图 2 杂质 *i* 在液-气界面处传递的示意图

Fig.2 Schematic of impurity *i* transfer in the liquid-gas

interface

在气膜内

$$J_G = -\frac{V}{A} \frac{dc}{dt} = k_g (p_i - p) = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \quad (5)$$

式中： J_G 为蒸发传质速率($\text{mol/m}^2 \text{ s}$)； P_i 为界面处杂质*i*的分压，即杂质*i*的液态偏压(Pa)； P 为气相中杂质*i*的分压，由于不断抽真空，杂质气体将迅速排出或冷凝于炉壁上， P 可忽略， M_i 为*i*的相对原子质量(kg/mol)，由于 $c_i=Hp_i$ ，故式(5)变形为：

$$J_G = -\frac{V}{A} \frac{dc}{dt} = k_g p_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} = \frac{k_g}{H} c_i \quad (6)$$

式中： H 为溶质*i*在熔体中的溶解度系数($\text{mol/m}^3 \text{ Pa}$)。

由克劳修斯-克拉伯龙方程

$$\frac{d \ln p_i^\circ}{dT} = \frac{\Delta \text{vap} H_m}{RT^2} \quad (7)$$

常用的饱和蒸气压计算公式要求温度处于熔点和沸点之间，具有一定的局限性，而在电子束熔炼钨时，正常熔炼的温度已远远高出大多数杂质的沸点，因此对饱和蒸气压的求法进行了改进。当液态的温度为正常沸点时，对应的压强为大气压，对上式在沸点 $T_{b,i}$ 与温度 T 间求积分，可得纯物质的饱和蒸气压 p_i° 为：

$$p_i^\circ = p_{\text{atm}} \exp\left(\frac{\Delta \text{vap} H_i}{R} \left(\frac{1}{T_{b,i}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (8)$$

式中： $\Delta \text{vap} H_i$ 为蒸发热。假设为理想溶液，则：

$$p_i = x_i p_i^\circ \quad (9)$$

式中， x_i 为熔体表面杂质*i*的摩尔分数， $x_i = \frac{M_w}{\rho_w} c_i$ ，

M_w 和 ρ_w 分别表示钨的摩尔质量和密度，令 $k_G=k_g/H$ ，可得：

$$k_G = \frac{M_w}{\rho_w \sqrt{2\pi M_i RT}} p_{\text{atm}} \exp\left(\frac{\Delta \text{vap} H_i}{R} \left(\frac{1}{T_{b,i}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (10)$$

结合式(4)和式(6)，消去无法直接测定的界面浓度 c_i ，整理后可得整体传质为：

$$J = \frac{V}{A} \frac{dc}{dt} = \frac{c}{\frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L}} \quad (11)$$

k 为总的传质系数，即：

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G} \quad (12)$$

对式(11)积分可得：

$$\ln\left(\frac{c'}{c_0}\right) = -kAt / V \quad (13)$$

式中， c_0 和 c' 分别为电子束熔炼前后杂质*i*的浓度。

2.2.2 不同功率下的脱除速率控制机制

表2为不同功率条件下电子束熔炼前后Fe、Si、Ti含量对比。表3为计算过程中所需的热力学数据。通过本设备型号及实际经验中温度和功率之间的转化关系得到110、130、250 kW对应的熔炼温度分别为4000、4200、4500 K。由上述公式得到不同功率下的质量传输系数见表4。

从表4可看出，对于Si、Fe、Ti在不同功率下均表现为 $k_G \gg k_L \approx k$ ，表明在所选的实验条件下杂质的脱除速率控制机制为液/气界面中的液相传质。杂质的饱和蒸气压和扩散系数均随温度的增加而增加，130 kW条件下对应的传质系数均大于其他两者。3种杂质在110 kW时的除杂效果相对较差，主要是由于功率过低，熔池中的过热不明显，温度梯度相对高功率下的温度梯度小，造成扩散的动力较小，故液相传质的速率减慢。同时由于表面的蒸发传质与温度密切相关，较低的温度造成了较小的饱和蒸气压，从而减小了蒸发传质速率。当钨熔体的温度大于4200 K时，钨的蒸发损失急剧增加，由于杂质在纯钨中所占比例很小，过高温度下主金属的蒸发损失率远大于杂质，造成杂质在熔体表面附近累积，降低了扩散动力，从而体现为250 kW时液相传质系数的减小。

Si、Fe的加入均会降低钨液相的熔点，在电子束熔炼时的定向凝固作用下，将在液/固界面处重新分配而富集于液相中。图3为130 kW时铸锭表面形貌。图4为图中颗粒对应的能谱分析。可看出，其析出物主要含Si和Fe，进一步表明由于液/气界面中较低的液相传质速率，造成了液相中的杂质不能有效迁移到熔体自由表面，杂质将在液相表面富集，冷却后聚集于铸锭顶部。但这种成分偏析可在随后的切头过程中除去而不影响整体的纯度，故在该条件下Fe的脱除率仍可达到84.62%。

图5和图6分别为不同功率下的杂质传质系数及脱除率。通过对比可知，两者具有相同的趋势，即杂质的脱除效果与电子束熔炼过程中的传质过程密切相关，较小的整体传质将降低除杂效果。要想提高杂质的脱除率，需要从杂质迁移过程中的速率控制机制着手，在液

表2 电子束熔炼前后钨中典型杂质含量

Table 2 Typical impurities contents in the tungsten before and after electron beam melting

Element	Before	After electron beam melting (avg.)/ $\times 10^{-6}$		
	(avg.)/ $\times 10^{-6}$	110 kW	130 kW	250 kW
Si	25	22	15	20
Fe	65	46	10	15
Ti	30	28	10	12

表3 计算过程中所需的热力学数据

Table 3 Thermodynamic data^[15]

Element	$\Delta \text{vap} H_i / \text{kJ mol}^{-1}$	$T_{b,i} / \text{K}$
---------	--	----------------------

Si	383.3	3553	Ti	425.5	3558
Fe	340.2	3343			

表 4 不同功率下不同杂质的传质系数

Table 4 Mass transfer coefficients of elements at different powers

Element	$k_G/\times 10^{-2}$			$k_L/\times 10^{-4}$			$k/\times 10^{-4}$		
	110 kW	130 kW	250 kW	110 kW	130 kW	250 kW	110 kW	130 kW	250 kW
Si	5.22	9.07	18.64	0.21	0.83	0.36	0.21	0.83	0.36
Fe	6.42	10.32	19.79	0.56	3.04	2.37	0.56	3.03	2.37
Ti	4.54	8.43	18.54	0.11	1.78	1.48	0.11	1.78	1.48

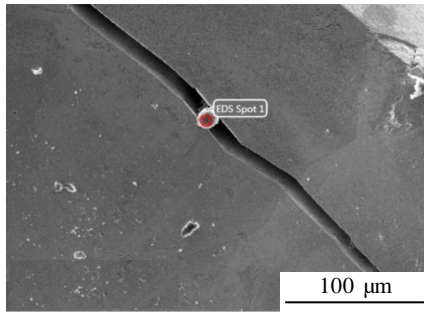


图 3 熔池表面的扫描形貌图

Fig.3 Scanning topography of the surface of the molten pool

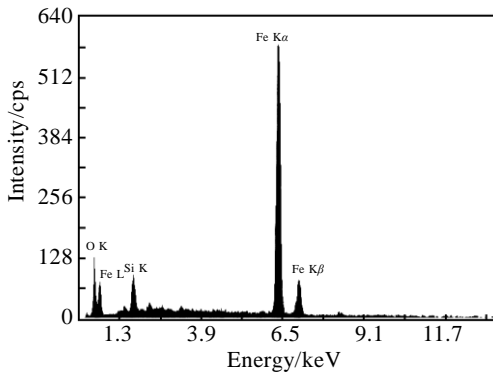


图 4 图 3 中熔池表面颗粒的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectrum of the particle on the pool surface in Fig.3

表5 图4中元素的定量结果

Table 5 Content of elements in Fig.4

Element	$\omega/\%$	at%
O K	6.61	19.31
Si K	3.01	5.01
Fe K	90.38	75.67

相传质控制的条件下, 可通过加强流体搅拌, 同时旋转底锭促进Si、Ti、Fe的脱除, 仅靠延长电子束熔炼时间只能造成成本的增加。

从图 6 可知, 功率过低, 除杂效果不理想, 随功率的增加, 除杂率增加。但功率过高造成主金属损失剧增, 当主金属的蒸发损失大于脱除的杂质时不能实现提纯, 同时造成成本增加。选用功率为 130 kW, 可在主金属的蒸发损失与杂质的脱除间找到最佳平衡点, 最有利于

杂质的脱除。

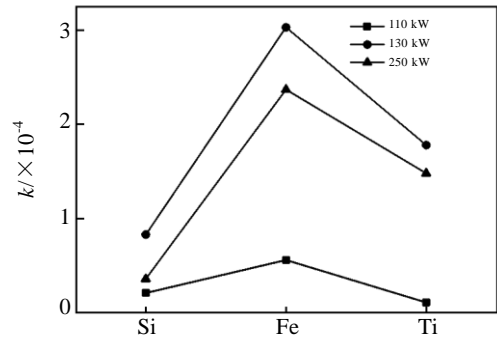


图 5 不同功率下杂质传质系数

Fig.5 Impurity mass transfer coefficient at different powers

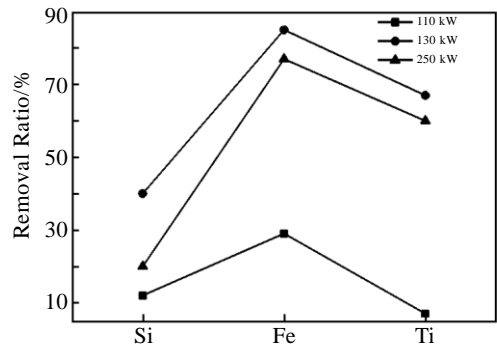


图 6 不同功率下杂质脱除率

Fig.6 Impurity removal ratio at different powers

3 结 论

1) 对钨中主要杂质的饱和蒸气压与钨进行对比, 表明除Mo外, 均满足电子束熔炼过程中杂质有效脱除的条件。结合130 kW熔炼后杂质的脱除情况, 表明采用饱和蒸气压差法预测杂质的脱除效果是可行的。

2) 在电子束熔炼过程中, 杂质在气/液界面层中的扩散以及蒸发均有可能成为脱除速率控制步骤, Si、Fe、Ti脱除速率控制机制均为液/气界面中的扩散。杂质的脱除效果与电子束熔炼中的传质密切相关, 而传质过程受功率的影响, 130 kW为最佳熔炼功率。

参考文献 References

- [1] Zhao Qingsheng(赵秦生). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2003, 31(4): 56
- [2] Tamura S, Tokunaga K, Yoshida N *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 337-339: 1043
- [3] Yin Weihong(殷为宏), Zheng Han(郑汉), Zhang Deyao(张德尧). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1990, 19(3): 2
- [4] Ren Yongsheng(任永胜), Li Jun(李军), Zhou Nengdong(周能冬)*et al. Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业)[J], 2009, 41(1): 12
- [5] Li Honggui(李洪桂), Li Bo(李波), Zhao Zhongwei(赵中伟). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2007, 35(1): 1
- [6] Wan Linsheng(万林生), Dai Yaqi(代亚琦), Zhao Lifu(赵立夫) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2009, 24(6): 20
- [7] Ma Lipu(马立蒲), Liu Weichao(刘为超). *Nonferrous Metals Processing*(有色金属加工)[J], 2008, 37(6): 28
- [8] Liu Chundong(刘春东), Zhang Donghui(张东辉), Ma Yiqun(马轶群) *et al. Journal of Hebei Institute of Architecture and Civil Engineering*(河北建筑工程学院学报)[J], 2008, 26(4): 67
- [9] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李忠奎), Zhang Qing(张清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 367
- [10] Shuang S, Wei D, Xu P *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 266: 344
- [11] Choi S, Jang B, Lee J *et al. Renewable Energy*[J], 2013, 54: 40
- [12] Osokin V A, Shpak P A, Ishchenko V V *et al. Metallurgist*[J], 2008, 52(1-2): 121
- [13] Margrave J. *The Characterization of High-temperature Vapors*[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1967
- [14] Richard E H, Dean A K. *RCA Review*[J], 1969, 30: 285
- [15] Zhang Pingmin(张平民). *Advanced Chemistry for Engineering*(工科大学化学)[M]. Changsha: Hunan Education Press, 2002: 712

Static Kinetics of Removal of Impurities from Tungsten Melt during Electron Beam Melting

Liu Wensheng, Long Luping, Ma Yunzhu, Liu Ye, Liu Shuhua

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The removal of typical impurity from tungsten using electron beam melting was studied. The feasibility of electron beam melting purification of tungsten was investigated. The impurity removal kinetics of electron beam melting was analyzed, and the removal rate control mechanism of Fe, Si and Ti at the power of 110, 130, and 250 kW was obtained. The results show that various impurities can be removed from the tungsten matrix by electron beam melting except Mo, and the removal efficiency and saturated vapor pressure difference are closely related. Kinetics analysis of removal of impurities and electron beam melting experiment indicate that Si, Fe and Ti is controlled by liquid-gas interface mass transfer with the mass transfer coefficient of 0.21, 0.56, 0.11×10^{-4} m/s at 110 kW, and 0.83, 3.04, 1.78×10^{-4} m/s at 130 kW, whereas 0.36, 2.37, 1.48×10^{-4} m/s at 250 kW, respectively.

Key words: electron beam melting; purification; tungsten; static kinetics

Corresponding author: Long Luping, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, Tel: 0086-731-88877285, E-mail: zmr_llp@163.com