

高纯材料电子束精炼制备技术 研究现状与发展趋势*

谭毅^{1,2}, 石爽^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116023;

2. 大连理工大学辽宁省新能源材料载能束冶金装备工程实验室, 大连 116023)

[摘要] 科学技术的不断发展对材料纯度的提升提出了迫切要求,高纯材料产业已经渗透到国民经济、国防建设和社会生活的各个领域,对经济、社会的发展具有举足轻重的作用。利用高纯冶金技术制备高纯材料,是衡量一个国家或地区冶金技术发展水平的重要标志。与其他精炼技术相比,电子束精炼技术具有真空度高、温度高、可控性好、对原材料形状没有限制等特点,为解决材料高纯化问题提供了可能。综述了国内外电子束精炼技术在制备高纯单元材料和多元合金材料方面的研究现状,同时指出了目前存在的主要问题及发展方向,为开发高效、低成本、可大规模应用的电子束精炼技术提供了思路。

关键词: 电子束精炼;高纯化;单元材料;多元合金;杂质

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2018.23/24.028



谭毅

博士、教授,研究方向为高温合金、钛合金、多晶硅、储能材料及相关装备的研发。发表论文 230 余篇,申报国际专利及国家发明专利 220 余项,获省部级科技奖励 3 项,承担国家科技支撑计划项目等 20 余项。

* 基金项目:中央高校基本科研业务费项目(DUT18ZD206)。

近年来,在航空航天、半导体器件、先进制造等重大工程的推动下,提高材料的纯度以提高甚至获得新的性能已成为现代材料发展的重要方向之一。随着材料纯度的提高,其化学、电学、光学、磁学性能以及力学性能等得到提升,更充分地显现出了其固有的性能,得到了更广泛的应用和发展。高纯材料最初应用于半导体工业,随着科学技术的不断发展,越来越多的行业对材料纯度提出了更高的要求。同时,对材料纯度的需求也促进了高纯材料制备技术的不断发展。

高纯材料的制备方法包括电解精炼、离子交换、溶剂萃取等化学提纯制备方法以及偏析提纯、区域熔炼、电子束精炼等物理提纯制备方法^[1]。每种方法针对特定的杂质元素提纯都有一定的极限,因此在高纯材料的制备

过程中,往往采用若干种方法配合使用,使材料达到目标纯度。电子束精炼是利用高能量密度的电子束作为热源,使材料加热、熔化并保持在较高温度进行精炼的一种冶金技术^[2-3]。在电子束精炼过程中,熔体充分发生脱气反应,有利于杂质和夹杂物的去除,是制备高纯材料的最有效方法之一。

与其他精炼方式相比,电子束精炼具有以下几种优势^[4]:精炼时的真空度远高于一般精炼方法,提高了挥发性杂质和非金属夹杂物的去除效果,缩短了精炼反应时间;电子束的能量高度集中,可以使熔池达到极高的温度,精炼提纯效果优异,可用于精炼高熔点金属;电子束可控性好,可通过扫描路径控制加热区域,获得有利于材料凝固结晶的温度场,凝固后铸锭冶金质量高;对原材料形状

于高级音响制品、粘结金属线、耐疲劳电缆等。

国外较早开展了电子束精炼制备高纯铜的研究, Fletcher 等^[22]利用电子束精炼技术提纯了铜锭,评价了杂质去除效果和精炼后铜的力学性能变化。研究表明, O、Ag、Bi、Pb、Te 和 Ce 等元素在电子束精炼后可以被有效去除。经过一次精炼后,其含量就大幅度降低, O 质量分数从 $200\sim 300 \times 10^{-6}$ 降低到 39×10^{-6} , Ag 质量分数从 450×10^{-6} 降低到 161×10^{-6} ; 经过 1~2 次精炼后, Ag 质量分数分别降低到 48×10^{-6} 和 13×10^{-6} 。电子束精炼后铜的性能明显提升, 抗拉强度可达 220MPa、延伸率达到 50%、断面收缩率达到 94%。

中国科学院金属研究所在国内最早开展高纯铜冶炼技术的研究^[23]。考虑到高纯铜要求结构致密、无气孔等冶金缺陷, 同时要防止冶炼过程来自气氛和坩埚材料的污染, 以最大限度脱除气体和有害杂质。通过分析比较各种冶炼方法的优缺点, 选择了电子束精炼高纯铜的方法并开展新工艺的研究, 成功生产出直径为 160mm、长度为 1700mm、重量 300kg、纯度 99.99% 的高纯铜锭。研究表明, 铜中的微量杂质元素基本上均能有效脱除, 特别是原料中含量较多、饱和蒸气压较高的一些杂质元素, 如 As、Bi、Ni、Sn、Sb、Pb、Fe 等均能有效脱除。经一次电子束精炼后, 其纯度从 99.9% 提高到 99.99% 以上。

陈洁等^[24]以纯度为 4N (99.99%) 的铜作为原料, 采用真空感应+定向凝固的方法将其纯度提升至 99.9986%, 再利用电子束精炼将其纯度提升至 99.9996%。另外还探索了利用电子束精炼直接定向凝固获得高纯铜锭, 将原料为 4N (99.9989%) 的电解铜提纯至纯度为 5N (99.9997%)、直径为 59mm 大尺寸高纯铜锭。与原材料相比, O、H

元素分别降低了 86.47% 和 85.00%, 杂质元素总量降低了 75.51%^[25]。

3 电子束精炼制备高纯镍

高纯镍是指纯度在 4N 以上的金属镍, 镍矿石原料经过冶炼后, 其纯度可以达到 99%, 再经过物理、化学等方法进一步提纯获得。高纯镍具有良好的延展性, 有铁磁性, 化学性质较活泼, 电阻温度特性的线性度较好, 具有较为广泛的应用。纯度为 4N 的高纯镍可用于制备磁记录、微电子、光电材料和集成电路元器件功能镀膜用高纯镍靶材; 纯度为 5N 以上的高纯镍可以作为添加元素用于原子反应堆的防护材料。

尚再艳等^[26-27]采用电子束精炼电解镍, 经过一次电子束精炼后, 原料中主要杂质含量明显降低, 镍纯度由 99.95% 提高到 99.995%, 但观察镍锭顶端, 发现存在大量气孔和缩孔缺陷, 仍有较多未熔化的颗粒附着在最后凝固区域。经过二次电子束精炼后, 杂质含量进一步降低, 其中 Fe 去除率达到 98%、Co 和 Cu 的去除率也在 50%~60%, 同时气体元素 C、N、O 的去除率也在 50%~70%, 其中 N 元素降低最为明显。电子束精炼过程中, 这些杂质元素以气体夹杂或气泡形式存在于金属液中, 在高真空条件下, 随着精炼时间的延长而被分解、蒸发去除。二次电子束精炼后, 镍的纯度可以提高到 99.999%, 获得的铸锭内部组织致密, 无集中缩孔、疏松、气孔和裂纹等常见冶金缺陷。

王鹏^[28]利用电子束精炼耦合电子束诱导定向凝固技术提纯了金属镍, 并研究了不同阶段的杂质去除机制。电子束精炼对镍中的 P、Cu、As 等杂质元素去除效果明显, 精炼 15min 后其去除率分别为 82.9%、80.6% 和 78.7%, 而对于 Pb、Co 等元素没有提纯效果, 电子束精炼后镍的纯度由 99.90% 提升到 99.96%。随着精炼时间的增加、精炼温度的提

升, 杂质去除率还会进一步增加。精炼结束后, 通过缓慢降低电子束功率使镍实现了定向凝固, 获得的镍锭宏观组织致密, 沿纵截面可以观察到粗大的柱状晶粒。镍中的 As、Pb 等杂质元素具有明显的分凝效果, 被富集在镍锭的底部, 尤其是对于精炼过程中无法去除的 Pb 元素可以通过分凝控制将其去除, 其去除率为 55.9%。结合杂质分凝理论进行分析, 推导出 As 和 Pb 在镍中的有效分凝系数分别为 5.8 和 3.3。

4 电子束精炼制备高纯钨

高纯钨或超高纯钨 (4N 或 5N) 具有高电子发射系数、高温稳定性以及非常高的电子迁移抗力, 常被用于半导体大规模集成电路电极材料、屏蔽金属材料 and 布线材料, 例如溅射靶材需要的高纯钨一般要求纯度在 99.99% 以上, 有的甚至要求达到 99.999%。高纯钨的制备通常分两个步骤进行^[29]: 首先通过化学净化、离子交换净化或萃取净化等方法制造高纯度的仲钨酸铵 (APT), 对其进行氧化还原反应制取钨粉, 再通过电子束悬浮区域熔炼、熔滴或等离子熔炼等物理方法进一步提纯。

Long 等^[30-31]研究了电子束精炼提纯钨过程中典型杂质的脱除, 考察了电子束精炼提纯钨的可行性, 并对电子束精炼过程中除杂动力学进行了分析。使用纯度为 99.955% 的钨棒, 采用电子束滴熔方式进行精炼得到纯度为 99.975% 的钨块, 其中间隙杂质 C 和 O 主要是以气体形式直接挥发去除, 平均去除率分别为 45.8% 和 55.6%; 非间隙杂质的去除与其饱和蒸汽压和钨饱和蒸汽压之间的差值相关, 差值越大, 其脱除效果越明显。饱和蒸气压比较大的 As、Cd、K、Mg 的去除率分别达到 90.0%、95.0%、75.0% 和 71.4%。饱和蒸气压与钨相近的 Fe、Si 等元素也有一定的蒸发去除效果, 通过分析钨锭杂质元素分布发现, Fe、Si 等杂

质的含量沿着轴向从下向上逐渐升高,显示出分凝去除机制,最终的去除率分别为 27.8% 和 52.0%。

电子束精炼在制备高纯单元材料方面优势明显,在利用杂质蒸发特性进行提纯的基础上,考虑部分杂质在基体中的分凝特性,利用电子束精炼过程中熔体内部温度梯度大、表面温度高的特点,构建了熔体内部单向温度场-气相高真空的特征环境,实现电子束诱导定向凝固,同时实现对具有分凝特性杂质的去除。目前高纯单元材料的发展方向不仅仅是提高纯度的问题,还需要对其组织进行调控,以满足不同场合的使用需求。尤其是高纯靶材,对材料的晶粒度和结晶取向都有很高的要求,需要进一步优化电子束精炼技术,对凝固温度场进行精确控制,以实现晶粒尺寸和结晶取向的调控。

电子束精炼制备高纯多元合金材料

与单元材料相比,多元合金材料由于合金元素的添加使体系更加复杂,需要对合金中的元素进行选择分离,不仅要尽可能去除有害杂质元素,同时也要将有益元素控制在特定的成分范围内,此外也要尽力去除合金中由杂质元素形成的夹杂物,减少和消除由于高合金化所带来元素偏析,进一步增加了冶金制备过程的难度。

多元合金材料的制备通常采用真空感应熔炼(Vacuum Induction Melting, VIM),较高的真空度利于

杂质元素的去除,由于熔炼是在陶瓷坩埚内进行,不可避免地存在坩埚材料污染问题,影响铸锭的冶金质量。为了解决上述问题,通过电渣重熔(Electroslag Remelting, ESR)或ESR+真空自耗重熔(Vacuum Arc Remelting, VAR)等冶炼技术,以改善合金元素偏析程度、降低有害气体含量及夹杂物尺寸。但是,这些冶炼技术受到温度、真空度的限制,杂质和夹杂物去除程度有限,且大尺寸铸锭凝固速率缓慢,不能完全消除偏析问题。与上述精炼方法相比较,电子束精炼技术具有真空度高、无耐火材料污染、可实现连续化生产等优点,在多元合金材料高纯化制备方面显示出了巨大的发展潜力,如表1所示。

1 电子束精炼制备钛合金

钛合金具有密度低、比强度高、耐高温、耐腐蚀等一系列优异的综合性能,被广泛应用在航空航天、石油化工和兵器工业等各个领域^[32]。钛合金中的夹杂物分为低密度夹杂和高密度夹杂两种类型,对力学性能,尤其是疲劳性能有非常大的影响。低密度夹杂是指夹杂物密度低于合金密度,具有向液体表面上浮的倾向,以氧化物、氮化物等为主;高密度夹杂主要包括Ta、Mo、W、Nb等高熔点金属及其化合物或硬质颗粒等,其密度高于合金,容易聚集在液体底部。

电子束精炼钛常采用冷床精炼(Electron Beam Cold Hearth Melting, EBCHM)方式,是一种生产洁净钛

及钛合金的精炼技术,精炼过程分为原料熔化、熔体精炼和凝固3个阶段^[33-34]。钛合金原料通过进料机构进入到熔化区域,在电子束轰击作用下,原料逐渐熔化并流入精炼区域;在精炼区域,熔体在水冷铜床上流过,低密度夹杂通过挥发、溶解上浮得以消除,如图2(a)所示;高密度夹杂因重力作用,下沉到低温的凝壳区并沉积在凝壳区中,得以去除,如图2(b)所示,并充分实现合金化。随后熔体进入凝固区,凝固成圆形铸锭或长方形截面的板坯,经拉锭机构进入铸锭室。

Al是钛合金中常用的合金化元素,其饱和蒸气压远远高于钛的饱和蒸气压,随着熔池温度的升高和熔体滞留时间的延长,Al元素的挥发损失比较严重,引起合金化学成分的改变^[35]。通过建立电子束精炼过程中热量传输和质量传输的数学模型,对Al元素的挥发行为进行了深入的分析。结果表明,Al的挥发主要是从钛液内部通过边界层迁移到熔池表面进行的,挥发量是时间和温度的函数。增加电子束扫描频率可以抑制Al的挥发,加快精炼速度也可以减少熔体暴露在真空中的时间,达到抑制Al挥发的目的。因此,在精炼过程中通过严格控制精炼工艺,可以减少Al的挥发损失,保证合金成分稳定^[36]。

电子束冷床精炼的钛合金铸锭如图3所示^[37]。电子束功率大小、能量分布、浇注温度、凝固速度等是影响铸锭质量的主要因素。研究表

表1 几种不同精炼方法比较

Table 1 Comparison of several different refining methods

精炼工艺	真空度 /Pa	坩埚材料污染	能否实现连续熔炼
真空感应熔炼	1	有	半连续
电渣重熔	大气或氩气保护	无	否
真空自耗重熔	0.1	无	否
电子束精炼	0.01	无	可

明,在铸锭中心部位提高电子束的功率,可以获得较深的熔池,形成柱状晶组织;当铸锭中心的电子束功率较低、铸锭边部的电子束功率较高时,铸锭的表面区域会出现固态区,在凝固过程中产生较多的形核中心,形成等轴组织。随着浇注温度的提高,过热度增大,合金液体的流动性增强,可有效减少铸造缺陷,但同时合金的晶粒尺寸增大,铸锭的冷却效率降低,初生晶半径和二次枝晶

臂间距均增大,分布于其间的元素偏析范围增大,将影响铸锭质量。

2 电子束精炼制备镍基高温合金

镍基高温合金一般在 600℃ 以上、承受一定应力的条件下工作,它不但有良好的高温抗氧化和抗腐蚀能力,而且具有较高的高温强度、蠕变强度和持久强度以及良好的抗疲劳性能,主要用于航空航天领域高温条件下工作的结构部件,如航空发动机的工作叶片、涡轮盘、燃

烧室等。

镍基高温合金以 Ni 元素为主,添加 Ti、Al、Cr、Nb、Mo、Zr、Ta、Hf 等 20 多种合金元素,采用 VIM 技术制备。材料中的 O、N、S 及其夹杂物主要来源于原材料及熔炼坩埚,由于合金元素(特别是 Al、Ti 等)与 O、N 的亲合力超强,极易形成高熔点难分解的氧化物和氮化物等夹杂物。另一方面,材料的高合金化导致了凝固过程中会产生严重的元素偏析。

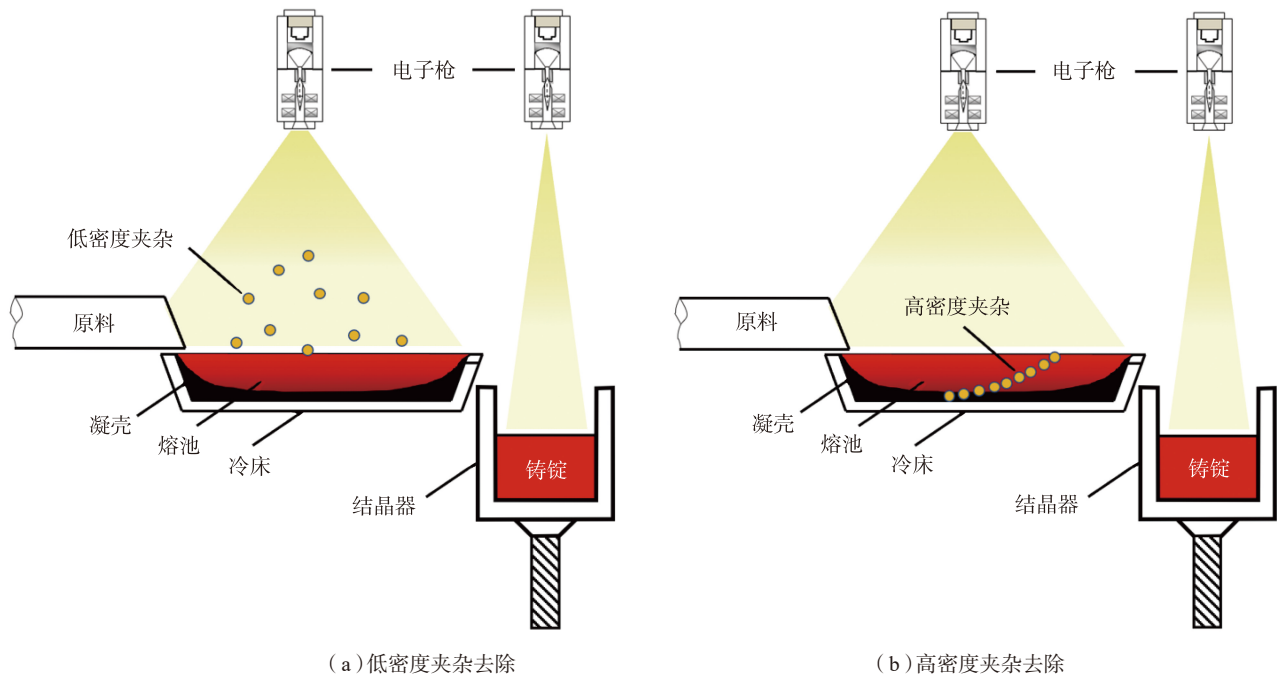


图2 电子束冷床精炼钛合金过程中夹杂物去除机制
Fig.2 Inclusion removal mechanism during titanium alloy refining by EBCHM

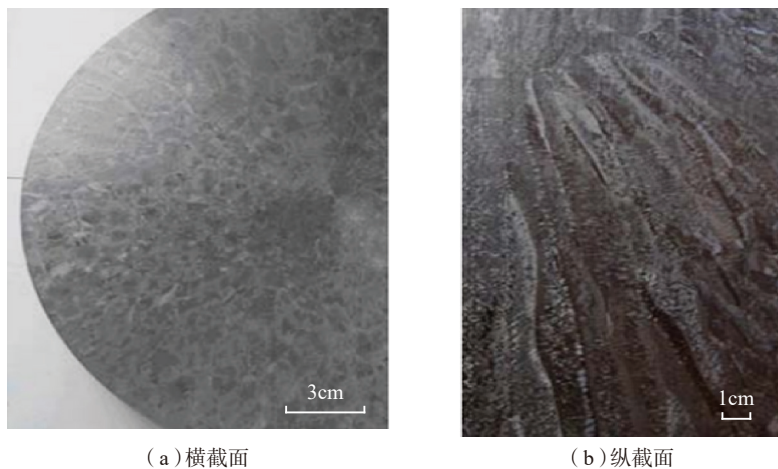


图3 电子束冷床精炼获得的钛合金铸锭宏观形貌
Fig.3 Macro-morphologies of titanium alloy ingots obtained by EBCHM

利用电子束精炼技术能有效降低镍基高温合金中非金属夹杂物的含量,特别是尺寸大于 $10\mu\text{m}$ 夹杂物的去除,能够显著提高高温合金的力学性能^[38]。有研究表明,经过电子束冷床精炼,Inconel718合金中尺寸大于 $25.5\mu\text{m}$ 的低密度夹杂含量降低95%以上,精炼后的铸态Inconel718组织中偏析较少^[39]。大连理工大学在国内最早开展了使用电子束精炼技术进行镍基合金高纯化的研究工作,结果表明,合金中主要气体杂质含量显著降低,其中N质量分数可以降低到 2×10^{-6} ^[40],O质量分数可以降低到 1×10^{-6} ^[41]。

在去除杂质的同时,还要保证合金成分的稳定。Cr、Al等是镍基合金中饱和蒸气压较高的元素,在精炼过程中易挥发造成合金成分改变。通过合理地设计冷床的长度以及熔化速率,可以有效降低Cr、Al等挥发性元素的损失量。日本NM公司在精炼过程中向炉室中充入一定量的氩气,所得铸锭成分分析结果表明,合金中Cr损失显著降低,而Ni、Ti、Mo等合金元素的含量几乎不变,同时沿铸锭轴向没有严重的化学偏析,也没有冶金缺陷生成。此外,利用Langmuir挥发理论对精炼过程中各元素的

挥发速率进行计算,评估合金成分随精炼时间的变化^[42]。以此为基础,在精炼之前通过向原料中过配一定量的易挥发组元,通过工艺控制也可获得满足成分要求的合金铸锭。

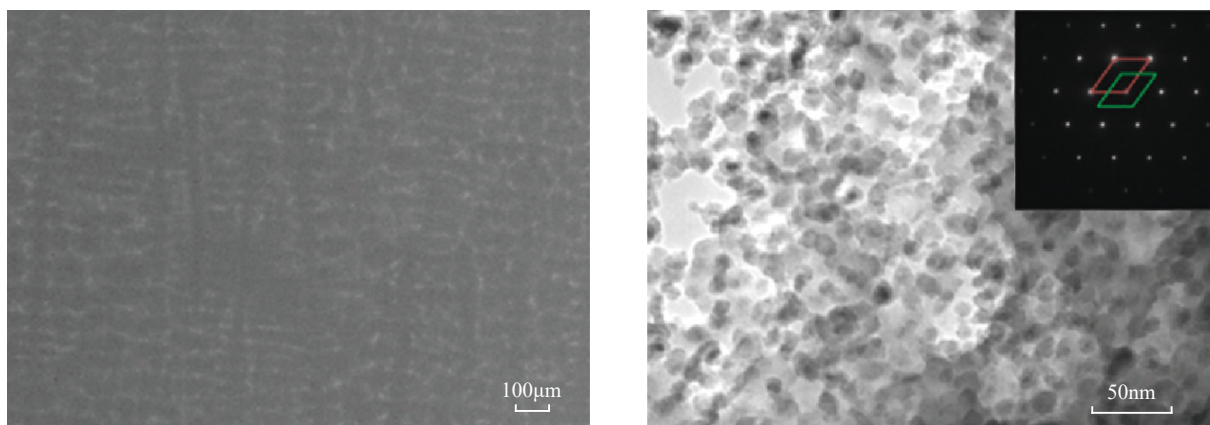
You等^[41]通过控制电子束能量分布对合金的凝固速率进行调控,电子束精炼的Inconel718合金凝固阶段的冷却速度约为 $280\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,二次枝晶间距小于传统的感应熔炼方式,可将合金元素的偏析控制在一定的尺度之内,实现了凝固组织均匀化。经热处理后,有大量球形的 γ' 相细小弥散地分布在基体中,其尺寸与体积分数分别为 8.43nm 与 21.66% ,如图4^[41]所示,显示出优异的力学性能和抗氧化性能。合金的显微硬度值达到 488HV ,远高于传统方法制备的合金。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化时的氧化速率常数为 $16.88\text{g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,低于感应熔炼制备的合金的氧化速率常数。

3 电子束精炼制备洁净钢

钢铁材料是人类社会中应用最广泛的一种金属材料,在国民经济和社会发展中起到了不可替代的作用。随着技术的不断进步,对材料品质的要求也不断提高,进一步减少钢中夹杂物的含量,通过提高其洁净度来提

升性能,是当前材料领域发展的趋势。对于钢中夹杂物的容许含量,并没有统一的标准,通常认为:当钢中夹杂物的尺寸、数量或分布影响到产品的性能时,这种钢就不是洁净钢;相反,当夹杂物对产品的性能都没有影响,那么这种钢就可以被认为是洁净钢。

要获得洁净钢,就要严格控制钢中C、S、P、N、H、O等元素的质量分数。Nakao等^[43-44]采用电子束精炼技术制备洁净钢,结果表明,钢中的O杂质可以被有效脱除,通过调节精炼工艺可以使O质量分数降低到 15×10^{-6} 以下。随着脱氧反应的进行,钢中夹杂物不断减少,一次电子束精炼后夹杂物的去除率可以达到90%,比传统的精炼去除率更高。电子束精炼的去除效果与夹杂物的尺寸相关,夹杂物尺寸越大,去除效果越明显。电子束精炼高Cr钢时,C、O、N等气体杂质元素可以被有效去除,精炼后C、O、N质量分数之和 $<50 \times 10^{-6}$ 。同时合金中的易挥发元素也会从熔体表面蒸发,使合金成分发生变化。研究表明,合金元素的蒸发反应遵循一阶反应动力学,其在熔体表面的自由蒸发是速率控制步骤,可以通过精炼工艺控制合金成分。电子束精炼后的



(a) 镍基高温合金的铸态组织

(b) 时效处理后的 γ' 相形貌

图4 电子束精炼的镍基高温合金的铸态组织和时效处理后的 γ' 相形貌

Fig.4 As-cast microstructure of Ni-based superalloy ingot after electron beam smelting and γ' phase morphology after aging

钢锭经过变形以及热处理后,其韧性和抗腐蚀性能优良。

Keissling^[45]认为钢中夹杂物的“临界尺寸”为5~8 μm ,当夹杂物小于该“临界尺寸”时,钢材在有负荷的情况下也不会发生裂纹扩展,这种钢被称为超洁净钢。所谓“零夹杂钢”,并非钢中无夹杂物,而是夹杂物尺寸小于1 μm ,无法用光学显微镜观察到,预示钢的抗疲劳性能将有大大幅度提高^[46]。李正邦院士^[47]提出了一种超洁净钢的生产工艺,分为初炼、初精炼和深精炼3个阶段:初炼在中频感应炉中进行,将钢中P质量分数控制在 10×10^{-6} 以下;初精炼在真空感应炉中进行,将S和O的质量分数控制在 10×10^{-6} 以下,N质量分数控制在 20×10^{-6} 以下;最终,利用电子束进行深精炼获得成品钢,钢中S质量分数控制在 10×10^{-6} 以下,O质量分数控制在 2×10^{-6} 以下,N质量分数控制在 15×10^{-6} 以下。

电子束精炼在去除钛合金中夹杂物方面已经实现了产业化应用,在解决其他多元合金材料纯度问题上也已显示出巨大的发展潜力。传统的多元合金制备技术不仅存在纯度低的问题,还存在偏析大、流程长等问题,电子束精炼在解决这些问题上也具有很大优势。电子束精炼过程中热源集中,冷却速率可控,通过凝固过程控制将合金元素偏析限制在一定的空间之内,为解决合金元素宏观偏析问题提供了思路。采用真空感应熔炼制备母合金,再利用电子束精炼制备高纯度低偏析的多元合金材料的方法,将会缩短工艺流程,降低生产成本,是未来发展的一个方向。

结论

高纯材料产业已经渗透到国民经济、国防建设和社会生活的各个领域,支撑着一大批高新技术产业的发展,对国民经济的发展具有举足轻重

的作用,已成为抢占未来经济发展制高点的重要领域。发展高纯材料制备技术是推动材料产业结构调整 and 升级的关键因素之一。电子束精炼技术由于其独特的优势,已被应用于制备高纯单元材料和多元合金材料。本文对国内外电子束精炼技术在制备高纯材料方面的研究现状进行了综述,并对其发展趋势进行了分析展望:

(1)在高纯单元材料制备方面,利用电子束精炼高温、高真空的特点,去除材料中的挥发性杂质元素,结合电子束诱导定向凝固技术去除材料中分凝型元素,可以根据需要将材料纯度提升到4~6N。未来,针对高纯靶材的使用需求,还可进一步优化电子束精炼技术,对凝固温度场进行精确控制,实现对晶粒尺寸和结晶取向的调控,直接制备出高品质的高纯靶材。

(2)在多元合金材料制备方面,利用电子束精炼去除合金中的杂质和非金属夹杂物,同时可以精确控制合金的成分和凝固组织,获得高纯度、成分均匀、冶金质量优良的合金铸锭。进一步利用电子束精炼高凝固速率的特点,对合金元素的偏析进行控制,再将电子束精炼技术与真空感应熔炼技术结合,可发展高纯度、低偏析、短流程的多元合金制备技术体系。

参考文献

- [1] 郭学益,田庆华.高纯金属材料[M].北京:冶金工业出版社,2010.
- [2] 张以忱.电子枪与离子束技术[M].北京:冶金工业出版社,2004.
- [3] BAKISH R. The substance of a technology: electron-beam melting and

refining[J]. JOM, 1998, 50(11): 28-30.

[4] 谭毅,石爽.电子束技术在冶金精炼领域中的研究现状和发展趋势[J].材料工程,2013(8):92-100.

TAN Yi, SHI Shuang. Progress in research and development of electron beam technology in metallurgy refining field[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(8): 92-100.

[5] SCHILLER S, HEISIG U, PANZER S. Electron beam technology[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1983.

[6] 张文林,孙涛,李娟莹.电子束熔炼及其设备[J].冶金设备,2003(4):32-34.

ZHANG Wenlin, SUN Tao, LI Juanying. The smelting of electron beam and the smelting equipment[J]. Metallurgical Equipment, 2003(4): 32-34.

[7] 刘春东,张东辉,马轶群,等.电子束熔炼技术及发展趋势浅析[J].河北建筑工程学院学报,2008,26(4):67-68.

LIU Chundong, ZHANG Donghui, MA Yiqun, et al. Analysis of the electron beam smelting technology and developing trend[J]. Journal of Hebei Institute of Architecture and Civil Engineering, 2008, 26(4): 67-68.

[8] 马立蒲,刘为超.电子束熔炼技术及其应用[J].有色金属加工,2008,37(6):28-31.

MA Lipu, LIU Weichao. Electron beam melting technology and its application[J]. Nonferrous Metals Processing, 2008, 37(6): 28-31.

[9] CHOUDHURY A, HENGSEBERGER E. Electron-beam melting and refining of metals and alloys[J]. ISIJ International, 1992, 32(5): 673-681.

[10] 谭毅,石爽,姜大川.电子束熔炼制备太阳能级多晶硅的研究现状与发展趋势[J].无机材料学报,2015,30(8):785-792.

TAN Yi, SHI Shuang, JIANG Dachuan. Progress in research and development of solar-grade silicon preparation by electron beam melting[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(8): 785-792.

[11] 吕东,马文会,伍继君,等.冶金法制备太阳能级多晶硅新工艺原理及研究进展[J].材料导报,2009,23(3):30-33.

LÜ Dong, MA Wenhui, WU Jijun, et al. New process principle and research advances of production of solar grade poly silicon by

- metallurgical method[J]. *Materials Review*, 2009, 23(3): 30–33.
- [12] 郑淞生, 陈朝, 罗学涛. 多晶硅冶金法除磷的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(10): 11–19.
- ZHENG Songsheng, CHEN Chao, LUO Xuetao. Research progress in phosphorus removal by metallurgical refining[J]. *Materials Review*, 2009, 23(10): 11–19.
- [13] 黄莹莹, 郭辉, 黄建明, 等. 精炼法提纯冶金硅至太阳能级硅的研究进展[J]. *功能材料*, 2007, 38(9): 1397–1399.
- HUANG Yingying, GUO Hui, HUANG Jianming, et al. Advances in research on upgrading of solar grade (SoG) silicon by refining metallurgical grade (MG) silicon[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(9): 1397–1399.
- [14] IKEDA T, MAEDA M. Purification of metallurgical silicon for solar-grade silicon by electron beam button melting[J]. *ISIJ International*, 1992, 32(5): 635–642.
- [15] SHI S, DONG W, PENG X, et al. Evaporation and removal mechanism of phosphorus from the surface of silicon melt during electron beam melting[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 344–349.
- [16] SHI S, LI P T, MENG J X, et al. Kinetics of volatile impurity removal from silicon by electron beam melting for photovoltaic applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(41): 28424–28433.
- [17] TAN Y, SHI S, GUO X L, et al. Effect of cooling rate on solidification of electron beam melted silicon ingots[J]. *Vacuum*, 2013, 89: 12–16.
- [18] SHI S, TAN Y, JIANG D C, et al. Removal of aluminum from silicon by electron beam melting with exponential decreasing power[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 152: 32–36.
- [19] TAN Y, REN S Q, SHI S, et al. Removal of aluminum and calcium in multicrystalline silicon by vacuum induction melting and directional solidification[J]. *Vacuum*, 2014, 99: 272–276.
- [20] JIANG D C, REN S Q, SHI S, et al. Phosphorus removal from silicon by vacuum refining and directional solidification[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(2): 314–319.
- [21] JIANG D C, SHI S, TAN Y, et al. Research on distribution of aluminum in electron beam melted silicon ingot[J]. *Vacuum*, 2013, 96: 27–31.
- [22] FLETCHER A W, 曹念梅. 真空电子束精炼 CLEAR 铜[J]. *有色冶炼*, 1986(6): 41–45.
- FLETCHER A W, CAO Nianmei. Vacuum electron beam refining of CLEAR copper[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 1986(6): 41–45.
- [23] 孙从熙, 赵昌吉, 张万祥, 等. 电子束炉冶炼高纯铜[C]//第四届电子束离子束学术年会暨第二届电子束焊接学术年会. 桂林, 1991.
- SUN Congxi, ZHAO Changji, ZHANG Wanxiang, et al. Electron beam furnace smelting of high purity copper[C]//Proceedings of the 4th Annual Conference of Electron Beam Ion Beam and the 2nd Annual Conference of Electron Beam Welding. Guilin, 1991.
- [24] 陈洁, 付亚波, 刘宁, 等. 定向凝固结合电子束制备高纯铜的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2011(4): 495–499.
- CHEN Jie, FU Yabo, LIU Ning, et al. Production of 5N copper by directional solidification and electron beam refining[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2011(4): 495–499.
- [25] 付亚波, 崔静, 卢一平, 等. 电子束真空精炼直接定向凝固制备高纯铜的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013(1): 77–81.
- FU Yabo, CUI Jing, LU Yiping, et al. Production of ultra high purity copper by electron beam refining and directional solidification[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013(1): 77–81.
- [26] 尚再艳, 张涛, 陈明, 等. 镍的电子束熔炼提纯研究[J]. *稀有金属*, 2013(1): 116–122.
- SHANG Zaiyan, ZHANG Tao, CHEN Ming, et al. Purification of nickel ingot prepared by electron beam melting[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013(1): 116–122.
- [27] ZHANG T, SHANG Z, CHEN M, et al. High-purity nickel prepared by electron beam melting: purification mechanism[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 45(1): 164–174.
- [28] 王鹏. 电子束熔炼提纯金属镍的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- WANG Peng. Purification of nickel metal by electron beam melting[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [29] HYOSHIN Y, 金和玉. 溶剂萃取和电子束区域精炼生产超纯钨[J]. *中国钨业*, 1993(10): 25–31.
- HYOSHIN Y, JIN Heyu. Production of ultra-pure tungsten by solvent extraction and electron beam refining[J]. *China Tungsten Industry*, 1993(10): 25–31.
- [30] LONG L, LIU W, MA Y, et al. Refining tungsten purification by electron beam melting based on the thermal equilibrium calculation and tungsten loss control[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2015, 34(6): 605–610.
- [31] 马运柱, 刘业, 刘文胜, 等. 电子束端面熔炼法制备高纯钨的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2014(1): 30–35.
- MA Yunzhu, LIU Ye, LIU Wensheng, et al. Preparation procedure of high purity tungsten via electron beam side surface melting[J]. *Materials Science and Technology*, 2014(1): 30–35.
- [32] 张英明, 周廉, 孙军, 等. 钛合金电子束冷床熔炼研究进展[J]. *钛工业进展*, 2008(4): 14–19.
- ZHANG Yingming, ZHOU Lian, SUN Jun, et al. Research development of electron beam cold hearth remelting of Ti alloys[J]. *Titanium Industry Progress*, 2008(4): 14–19.
- [33] 雷文光, 于兰兰, 毛小南, 等. 电子束冷床熔炼 TC4 钛合金连铸凝固过程数值模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2010(S1): 381–386.
- LEI Wenguang, YU Lanlan, MAO Xiaonan, et al. Numerical simulation of continuous casting solidification process of TC4 titanium alloy during EBCHM[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010(S1): 381–386.
- [34] 段军伟. 冷床炉熔炼钛及钛合金技术及其应用[J]. *有色金属加工*, 2011, 40(1): 42–53.
- DUAN Junwei. Titanium melting in cold-bed furnace and application for titanium alloy technology[J]. *Nonferrous Metals Processing*,

2011, 40(1): 42–53.

[35] 韩明臣, 邓炬, 赵铁夫, 等. 钛合金电子束冷床熔炼时 TiN 的去除和 Al 的挥发损失控制 [J]. 稀有金属快报, 2004(2): 22–25.

HAN Mingchen, DENG Ju, ZHAO Tiefu, et al. Removal of TiN and control of Al volatilization loss in titanium alloy during EBCHM[J]. Rare Metals Letters, 2004(2): 22–25.

[36] BELLOT J P, HESS E, ABLITZER D. Aluminum volatilization and inclusion removal in the electron beam cold hearth melting of Ti alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(4): 845–854.

[37] ZHANG Y, ZHOU L, SUN J, et al. An investigation on electron beam cold hearth melting of Ti64 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(11): 1973–1977.

[38] TIEN J K, SCHWARZKOPF E A. Assessing the needs for EB refining of superalloys[C]//Proceedings of the Conference on Electron Beam Melting and Refining–State

of the Art 1983. Reno, 1983.

[39] STUMPP H, SICK G, PANNEN H, et al. Advanced melting and casting plants with the high power electron and plasma beam[J]. Vacuum, 1990, 41(7–9): 2157–2160.

[40] NIU S Q, YOU Q F, YOU X G, et al. Mechanism of impurities reduction and evaporation of alloying elements for a multi-elements Ni-based superalloy during electron beam remelting[J]. Vacuum, 2018, 156: 345–350.

[41] YOU X G, TAN Y, SHI S, et al. Effect of solution heat treatment on the precipitation behavior and strengthening mechanisms of electron beam smelted Inconel 718 superalloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 689: 257–268.

[42] YOU Q F, SHI S, YOU X G, et al. Evaporation behavior of Ni, Cr and Fe in Inconel 718 superalloy during electron beam smelting[J]. Vacuum, 2017, 135: 135–141.

[43] NAKAO R, FUKUMOTO S, MURATA W, et al. Removal of inclusions in

stainless steel by electron beam melting[J]. ISIJ International, 1992, 32(5): 693–699.

[44] NAKAO R, FUKUMOTO S, FUJII M, et al. Evaporation of alloying elements and behavior of degassing reactions of high chromium steel in electron beam melting[J]. ISIJ International, 1992, 32(5): 685–692.

[45] KIEDSSLING R. Non-metallic inclusion in steel[M]. London: Metals Society, 1978.

[46] FUKUMOTO S, MITCHELL L A. The manufacture of alloys with zero oxide inclusion content[C]//Proceedings of the 1991 Vacuum Metallurgy Conference on the Melting and Processing of Specialty Materials. Pittsburgh, 1991.

[47] 李正邦. 超洁净钢的新进展[J]. 材料与冶金学报, 2002(3): 161–165.

LI Zhengbang. New progress of super clean steel[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2002(3): 161–165.

通讯作者: 谭毅, E-mail: tanyi@dlut.edu.cn.

Progress in Research and Development of Preparation of High-Purity Materials by Electron Beam Melting

TAN Yi^{1,2}, SHI Shuang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. Engineering Laboratory for New Energy Material Energetic Beam Metallurgical Equipment of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

[ABSTRACT] With the continuous development of science and technology, the demand for high-purity materials becomes more and more urgent. The high purity material industry has penetrated into various fields of national economy, national defense construction and social life, which plays an important role in economic and social development. The preparation technology for high-purity materials is an important symbol to measure the development level of metallurgical technology in a country. Compared with other melting technologies, electron beam melting technology has the characteristics of high vacuum, high temperature, good controllability, and it is not limited by the shape of the raw material. Therefore, this technology is possible to solve the problems in preparation of high-purity materials. This paper reviews the research status of electron beam melting technology in preparation of high-purity simple substance and multicomponent alloy. Meanwhile, the current major problems and development directions are discussed, which provide ideas for the development of electron beam melting technology with high efficiency, low cost and large-scale application.

Keywords: Electron beam melting; Purification; Simple substance; Multicomponent alloy; Impurity

(责编 古系)