

高纯金属电子束熔炼技术、装备及应用进展

刘苏宁¹, 朱俊²

(1. 渤海大学, 辽宁锦州 121000; 2. 兰州理工大学, 甘肃兰州 730050)

[摘要] 高纯金属作为制造各类精密溅射靶材不可或缺的关键材料,其内部杂质种类及含量对下游高端产品的性能有着至关重要的影响。电子束熔炼(EBMR)技术作为一种高效且先进的金属提纯手段,备受业界瞩目。本文阐述了该技术的原理、核心装备构成以及主要工艺参数,并详细介绍了该技术在铜、钽、钛等多种金属提纯中的应用效果,探讨了EBMR技术和相关装备在未来发展趋势与前景。

[关键词] 高纯金属; 靶材; 电子束熔炼; 高纯钛; 金属提纯

[中图分类号] TF804.8 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)05-0066-08

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.05.010

0 引言

近年来,人工智能、第五代移动通信和物联网技术的飞速发展,对集成电路性能和成本提出了更高的要求。构成集成电路的主要材料有高纯金属、硅元晶、金属互联材料、光刻胶、绝缘材料、封装材料等。其中,高纯金属靶材作为制备集成电路金属化薄膜的关键材料,其制备工艺及质量对集成电路性能有明显影响^[1-3]。

集成电路上形成的镀膜大部分由高纯金属经溅射沉积而成。主金属中的杂质往往会在溅射薄膜上形成微粒,这些微粒会导致薄膜沉积的不均匀,造成集成电路中区域性能差异、短路和断路等严重后果^[4]。因此,溅射靶材的纯度、致密度、晶粒尺寸和表面质量都有着极其严格的要求。金属靶材的纯度一般要求超过99.999%(5N),而且对某些杂质,如气体元素(C、O、N等),其含量都有上限要求。如何稳定生产出更高纯度的金属,是目前靶材原料制备

技术发展的趋势之一^[5]。

高纯金属的制备方法主要包括化学法和物理法。其中,化学法采用多级萃取提纯或电解精炼的方式除杂,而物理法则包括区域熔炼、定向凝固、金属气化挥发等方法^[6]。在实际应用中,由于提纯机理或工艺设备的局限性,很难通过一种方法将金属提纯至5N以上,大都需要多种方法的组合应用才能得到高纯金属。例如,电解精炼的原理是基于主金属元素与杂质金属元素之间的电位差,如果电位差过小,则通过调整工艺参数或设备结构的方式均无法将主金属进一步提纯,后续需结合区域熔炼或电子束熔炼(EBMR)工艺将金属提纯至5N以上^[7-9]。

EBMR作为真空冶金领域的一项重要技术,其核心在于通过重熔实现物质的提纯,可用于生产高纯金属乃至超纯金属。自从1905年德国西门子公司将其应用于难熔金属钽的提纯以来,EBMR已经历了百余年的发展,进入20世纪50年代,随着工业需求的日益增长,高纯度难熔金属的需求量急剧上升,EBMR技术凭借其独特的优势,被广泛用于钨、钨、钼、钽等金属的提纯及其他一些功能性合金的制备中^[10-11]。

本文系统总结EBMR技术及装备的发展过程及其在高纯金属制备中的应用情况,并以高纯钛为例,探讨了电子束熔炼前后主要杂质的变化情况,初步明确了电子束熔炼提纯的效果及其对入炉原料的要求,从而为进一步优化电子束熔炼提纯工艺提供参考。

[收稿日期] 2025-05-06

[作者简介] 刘苏宁(1984—),女,博士,副教授,主要研究方向:有色金属冶炼和精炼过程。

[引用格式] 刘苏宁,朱俊.高纯金属电子束熔炼技术、装备及应用进展[J].绿色矿冶,2025,41(5):66-73.

LIU Suning, ZHU Jun. Progress in technology, equipment and application of electron beam melting for high purity metal [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(5): 66-73.

1 EBMR 技术原理及装备发展

1.1 EBMR 技术原理及特点

EBMR 是一种在真空条件下进行的非接触高能束流熔炼技术,从灯丝表面发射的电子经过加速电压作用后轰击到阴极表面,将阴极加热到 2 400 ~ 2 600 °C 时,电子在阴极和阳极之间的高压电场中经磁透镜聚焦,形成能量密度很高的电子束,在偏转和扫描线圈共同作用下,高能电子束偏转一定角度后以既定的扫描轨迹轰击到水冷铜坩埚中的材料表面,电子动能转化为材料晶格震动的热能,几十至数百千瓦的高能电子束流聚焦在 1 cm² 左右的焦点上,产生 3 500 °C 以上的高温,从而使材料熔化^[12-13]。

EBMR 技术除杂有两个途径。一是在真空熔炼升温过程中,元素首先从熔体内部迁移至熔体表面挥发,再由真空系统将其引入炉外。饱和蒸气压是衡量物质蒸发能力大小的重要热力学指标,在相同条件下,杂质的饱和蒸气压越高,越容易挥发,对于纯物质而言,其饱和蒸气压只与温度有关。在此过程中,部分主金属也可能同时挥发,造成损失。二是在金属凝固过程中,杂质元素在固态和液态中的溶解度存在差异,这种差异可通过分配系数表征,即杂质在固相和液相中的浓度比。当浓度比小于 1 时,杂质优先聚集液相中,从而聚集在最后凝固的部位,反之,杂质会聚集在首先凝固的部位。分配系数与 1 差距越大,这种分凝作用也越明显^[14-15]。

假设杂质元素蒸汽为理想气体,当气液平衡时,蒸气压与温度的关系可用 Clausius-Clapeyron 方程(式(1))表示。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})} \quad (1)$$

式中, p 为纯金属的蒸气压; T 为金属的温度; L 为 1 mol 杂质元素在温度 T 下的蒸发潜热; $V_{\text{气}}$ 、 $V_{\text{液}}$ 分别为杂质气态和液态体积。

换算后可得:

$$\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (2)$$

根据公式(2)可计算出一般金属在不同温度下的饱和蒸气压。式中 A 、 B 、 C 和 D 四个常数可以在热力学手册中查出。

EBMR 技术与其他真空冶炼技术相比,具有 5 个方面的优势。

1) 温度高,电子束能量密度集中($10^3 \sim 10^6$ W/cm²),

可使金属熔池升至极高的温度,更适于处理难熔金属。

2) 真空度高,可达到 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa,比普通真空电弧熔炼炉的真空度至少高出一个数量级。

3) 原料适应性强,入炉材料尺寸和形状要求低,棒状、块状、屑状和粉末状金属均可作为原料。

4) 熔炼过程不会引入二次污染,可避免主金属与炉体耐火材料的接触。

5) 技术应用自动化程度高,熔池温度均匀,产物成分、纯度、结晶组织等关键性能指标在一定程度上可控^[16-18]。

1.2 电子束熔炼装备

1958 年,我国从德国引进电子束熔炼设备(EB 炉),经过半个世纪的不断研发,2016 年我国首台套具有自主知识产权的大功率电子束炉在攀钢成功用于钛锭冶炼,这标志着我国成为继美国、德国和乌克兰后,世界上第 4 个拥有 EB 炉制造技术的国家。

EB 炉装置是一种先进的真空冶金设备,其主要组成部分包括电子枪、真空系统、坩埚、拖锭机构、进料系统、炉体、自控系统、冷却系统和观察机构等^[19](图 1)。

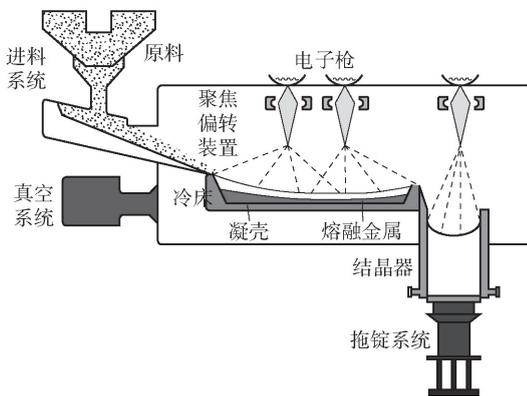


图 1 电子束熔炼装备示意图

电子枪是 EB 炉的核心部件,作用是将一定能量、流强、束流直径和发射角的电子束流注入加速器中,根据电子发生机制不同,可划分为热发射和场发射两类。电子枪在炉体内垂直布置或倾斜布置,可避免送料过程中棒料在熔池处产生阴影。其工作原理是通过高压激发灯丝发射大量电子轰击阴极,这些电子再经聚焦、偏转和扫描作用在坩埚中不同区域的金属材料,使其熔化^[20]。

真空系统用于确保炉内系统维持稳定的真空度,其主要设备是真空泵,可细分为主真空泵、粗抽泵以及增压泵。一般选择选择抽气效率高、环境适

应性强的分子泵、低温泵和油扩散泵作为高真空主泵。在粗抽阶段,螺杆泵因其可靠性高和使用寿命长被广泛采用。罗茨泵可为抽气系统的增压泵,在主真空泵工作时,为系统提供必要的真空度梯度,确保熔炼过程中真空度的可控^[21]。

结晶器作为一种专用装置,主要用于承载熔融后的金属。鉴于多数难熔金属在高温熔融的状态下具有较强的腐蚀性,在冷却结晶过程中优选导热性良好的无氧铜作为坩埚主材。为了增强坩埚的结构强度和焊接性能,其外层及夹层采用焊接性能和力学性能优良的不锈钢材料。内层和外层之间通过先进的电子束焊接技术实现紧密结合,确保坩埚结构稳定且密封性良好。此外,坩埚中冷却水的流向对冷却效果有明显影响。传统的下进上出方式因出水口处易集聚空气,导致热交换效率低,从而使坩埚内温度升高,增加了与铸锭粘连的风险,逐渐被淘汰。相比之下,采用下进下出的方式,冷却水沿进水口进入内水套,沿内水套上升之后从外水套下降流出出水口,这种形式使得冷却水在坩埚内部循环更加充分,显著提升冷却效果^[22]。

EB 炉中的进料系统和拖锭系统的技术要求也很严格。这两个系统的关键零部件均需要具有出色的热防护性能,避免高温热辐射导致失效风险。由于入炉原料种类具有多样性,送料机构要有较高适应性,尤其是处理进料的尾料时。拖锭机构需满足往复运动的精确控制,避免铸锭在加热过程中出现受热不均的现象;此外,铸锭底部还需设计旋转机构,以确保热量的均匀分布^[23]。

EBMR 技术的推广应用与 EB 炉装置的研发进展密不可分。目前我国已有多家具备自主研发能力的企业,成功研制并生产多种功率型号 EB 炉,不仅打破了国外长期的技术封锁,还实现了装置所有核心零部件的全国产业化进程。尤其是电子枪(冷枪)的研发,取得了突破性进展,国产电子枪的性能指标和使用寿命均优于国外进口产品,单枪功率可达 800 kW,技术能力跻身于国际领先水平。

1.3 EBMR 工艺及技术参数

EBMR 技术通过多次熔炼的方式实现对金属的提纯。首先对原料进行预处理,如去除表面氧化物及其他物质,随后在预设参数下进行真空熔炼。熔炼速度和温度对金属铸锭中的杂质去除效果具有明显的影响。熔炼速度的提升会导致气体杂质(如 C、O、H、N 等)去除率降低。在一定范围内,提高熔炼

温度有助于杂质的挥发,然而,当温度过高时,主金属的挥发量也会随之上升,造成损失。

此外,EB 炉中的温度场还受到一些其他技术参数的综合影响,包括电子束功率、电子束波形、波光斑大小(扫描半径)、电子束扫描频率和位置等。其中,波光斑大小可通过调控设备上扫描线圈的电流,从而改变光斑运动的角度,进而精确控制轰击到靶材上的光斑尺寸。光斑尺寸越小,意味着能量密度越高,提纯效果越显著。同时,电子束扫描频率的提高,有助于熔体温度得均匀分布。

至于电子束扫描到靶材的具体位置,则由设备上的偏转线圈 X 轴和 Y 轴的偏转情况来实现精确控制,确保电子束能够全面覆盖坩埚内的所有区域^[24-26]。

在实际生产操作时,还需对电子束运行轨迹、停留时长以及冷却强度等其他参数进行调整,以加大熔池的温度梯度,进而产生更为强烈的对流效应,使金属的熔炼除杂效果更佳^[27]。

2 EBMR 技术的应用

进入 21 世纪以来,随着新型溅射技术和薄膜技术的迅猛发展,对高纯金属的纯度及特殊杂质的含量要求也日益严苛。EBMR 技术因其能够生产多种高纯金属成为研究热点,这些金属主要包括铜、钛、钽、钴、镍、钨、钼、铌、锆、钨、钒等。由这些金属制造的靶材广泛用于半导体、太阳能、平面显示及医疗器械等多个领域。在半导体行业,制造圆晶导电层、阻挡层、接触层以及金属栅极等关键部件时,对所用金属的纯度提出极高的要求。

2.1 高纯铜

高纯铜材料以其良好的导电性、导热性、延展性以及较低的电阻率等优势,在溅射工艺中展现出优异的抗电迁移能力,成为应用最为广泛的金属靶材之一。高纯铜以及铜合金可用作靶材接孔、通孔、导电层、阻挡层和互连线等。高纯铜锭中通常含有的杂质包括 Fe、Ni、Al、Ag 等。半导体用靶材对高纯铜纯度要求更为严格,通常要达到 5N5 以上,而平面显示器用靶材对高纯铜纯度要求略低些,为 4 N ~ 5 N。高纯铜的制备方法较多,其中溅射靶材用高纯铜可通过 EMBR 技术进行熔炼,随后浇筑成型。目前我国采用 EMBR 技术已成功量产纯度高达 7 N 的铜靶材,达到国际领先水平^[28-29]。

2.2 高纯钽

钽作为一种稀有元素,具有良好的耐腐蚀性和生物相容性。高纯钽的熔点极高,可达3 017 ℃。在集成电路制造中,钽靶材常被用于形成铜互连结构的阻挡层,能够有效抑制铜的扩散,确保器件的稳定性和可靠性;钽也可直接作为电极材料^[30]。袁倩靖^[31]采用EMBR工艺制备高纯钽锭,其纯度可达5 N以上,经过熔炼能够有效去除气体元素(如C、N、O、H),以及部分低熔点金属元素(如Mg、Al)。此外,EMBR工艺还能去除钽中大部分高熔点金属杂质,如Fe、Ni、Ti、V、Cr等。

2.3 高纯镍

高纯镍具有良好机械性能、热稳定性和化学稳定性,以及优异的磁响应特性和电导性能。4 N以上纯度的高纯镍靶材,在磁记录材料、微电子器件、光电材料和集成电路元器件功能镀膜中展现出广泛的应用前景,也是铁磁性溅射靶材的关键支撑材料之一。

采用EMBR技术对金属镍进行提纯,原料的初始纯度通常为3N5,其中所含杂质有Fe、Cu、Co、Mg、Al、As、Pb、C、H、O、N、P等。经过多次熔炼后,镍的纯度可显著提升,达到5 N以上。Zhang等^[32]通过试验研究表明,该技术可以有效去除Al、Fe、Cu、As、Mg、Si、P等杂质元素,同时气体元素(如C、H、O、N)也大约减少了50%。然而,对于Pb和Co这两种杂质元素的去除效果并不理想^[33]。

2.4 高纯钴

高纯钴的熔点为1 495 ℃,与高纯镍的性质具有高度的相似性,均具有较强的磁性和良好的导电性。这两种材料都可通过反应溅射技术制备硅化物薄膜,这些薄膜可用于集成电路中的栅极、漏极等,其稳定性和耐腐蚀性明显优于其他镀膜材料。高纯钴材料的纯度需达到5 N以上,36种主控杂质元素含量之和不能超过0.001%。这些杂质元素主要包括金属杂质(如Na、K、Ti、Ca、Zn、Cr、Fe、Cu、Ni)、非金属杂质(如S、P)以及放射性元素(如U、Th)等^[34]。通过EMBR技术严格控制这些杂质含量对保证高纯钴的性能及其应用至关重要。

2.5 高纯铌

金属铌的蒸发温度较低,纯度高于4 N时,熔点是2 468 ℃,膨胀系数适中,较易形成沉积均匀、附着力强的薄膜。铌的热导率和电导率都很高,不仅提升了薄膜的散热效率,还改善了其电子传输性能。

重要的是铌的物理性质稳定,能够有效抵抗氧化和腐蚀作用,从而增强薄膜的稳定性。

任军帅等^[35]采用EMBR技术提纯金属铌,可有效去除气体间隙元素C、N、O和H等,其中N、H元素通过分解和脱气作用去除,C主要以CO的形式逸出,而O主要以NbO的形式挥发,少量与C反应生成气体而脱除。此外,Al、Fe、Ti、Cr、Cu等高蒸气压的金属杂质也可以在一定程度上挥发,但是W、Mo和Ta等元素的饱和蒸气压相较于铌更低,因此在电子束真空熔炼过程中难以有效去除^[36]。

2.6 高纯钼

金属钼的熔点为2 625 ℃,其具有高导热率和高导电率、良好的耐腐蚀性、低比阻抗、优异的抗热震、抗疲劳和延展性。钼靶材通过溅射沉积技术沉积于在各类基材表面,可形成溅射膜,该膜可用于耐高压大电流半导体器件钼引线,也可以用于声像设备、照相机零件、高密度集成电路中的门电极等。用作靶材的金属钼纯度要求超过5 N。通过一次EMBR真空熔炼后,钼中的杂质总量可以降低约80%,有研究表明通过多次熔炼,钼的纯度可进一步提升至6 N^[37-38]。

2.7 高纯钨

金属钨是一种典型的难熔金属,熔点达到3 683 ℃,其电子迁移能力较强,高温稳定性极佳。要将钨提纯至4 N以上的高纯度,必须采用大功率、高真空度的EBMR熔炼装备。高纯钨及其硅化物广泛应用于半导体行业,特别是在金属氧化物半导体型晶体管中,常用作门材料和连接材料,以及超大规模集成电路的扩散阻挡层和电阻层等。

邓文胜等^[39]实验研究表明,EBMR技术对钨中的杂质Si、Al、Ni、Fe、As、Cd、K、Mg的去除效果较好。然而,由于Mo和W的理化性质极为相似,且饱和蒸气压也相近,两者在提纯过程中难以有效分离。因此,W和Mo分离问题仍是当前亟待解决的技术难题^[40]。

2.8 高纯钛

高纯钛具有一系列独特的物理特性,包括密度低、熔点高(1 668 ℃)、弹性模量低等。采用溅射沉积工艺制备的纯钛膜或反应溅射沉积TiN膜,主要用作铝互连的扩散阻挡层、钛硅化合物接触层及抗反射层。

钛的化学活性明显高于一般金属,其可以与过渡元素、碳族和氮族等元素形成金属间化合物和有

限固溶体,尤其是 Ti—O 键能(2.12 eV)和 Ti—Ti(2.56 eV)键能数值相当接近,使得钛和氧之间有极强的化学亲和力,从而增加了从钛中脱除氧的难度。

图2是钛中常见的各种杂质在不同温度下的饱和蒸气压。由图2可知,采用 EMBR 技术提纯钛金属的过程中,许多金属元素(如 Fe、Cr、Ni 等)的饱和蒸气压高于钛,因此无法通过该技术实现有效分离。同时,气体元素的分离也是难点。这些因素共同限制了钛靶材除杂效果,因此,往往需要结合其他处理工艺才能实现纯度的继续提升。目前钛靶材纯度最高可达 6 N 级别,且对氧含量的控制尤为严格,不得高于 100 mg/kg^[41]。

为了获得更高存度的钛,本文先采用熔盐电解法制备金属钛,再运用 EBMR 技术进一步提纯以获得高纯钛。为了深入探究电子束熔炼原料中杂质种类和含量对提纯效果的影响,选用三种不同金

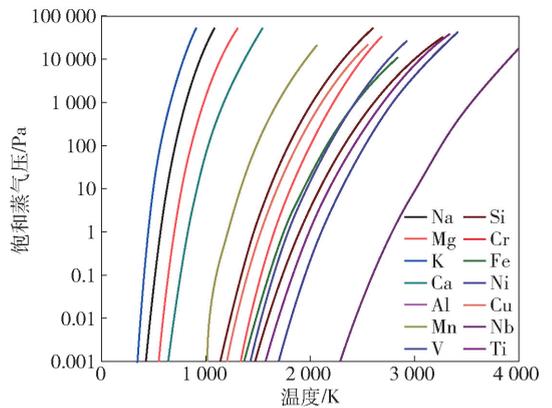


图2 钛中杂质的饱和蒸气压与温度的关系

属钛作为试验原料,其主要杂质含量见表1。表1中的杂质可大概分为三种,分别是难挥发金属杂质,如 Cr、Fe、Ni 等;易挥发杂质,如 Na、Mg、Al、K 等;气体杂质元素,如 O、C、S 等。1[#]金属钛和 2[#]金属钛的纯度分别为 99.8% 和 99.97%,3[#]金属钛的纯度为 99.994%。

表1 金属钛原料中杂质种类及含量

样品	Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	V	Si	Cl	S
1 [#] 金属钛	0.076	7.16	1.14	0.032	0.55	21.8	2.33	7.76	13.5	0.45
2 [#] 金属钛	5.35	0.17	4.57	6.53	2.14	33.3	3.49	17.40	<5.0	22.30
3 [#] 金属钛	—	1.22	1.33	—	—	36.3	1.7	<5	<0.001	—
样品	C	H	O	N	Cr	Fe	Ni	Cu	Nb	Zr
1 [#] 金属钛	80	10	390	90	28.00	128.0	6.00	17.00	44.00	13.00
2 [#] 金属钛	<40	31	200	<50	108.00	29.6	3.61	11.30	<0.05	0.63
3 [#] 金属钛	<10	11	22	20	2.52	2.5	2.34	9.23	0.013	0.15

图3(a)为不同纯度钛原料熔炼前后主要难挥发金属杂质含量的变化情况。这些难挥发杂质的一个共同特点是其密度均比金属钛的密度大。对于难挥发金属杂质,EBMR 提纯法具有很好的去除效果,但如果原料中的杂质含量太高,则除杂效果有限,经过一次电子束熔炼后,钛锭中杂质含量也不会太低(如海绵钛原料中的 Fe 含量在熔炼前为 128 mg/kg,熔炼后仍有 15.3 mg/kg),导致熔炼后钛锭的品级受到制约。

图3(b)和图3(c)分别为不同纯度钛原料熔炼前后主要易挥发杂质和气体元素杂质含量的变化及对比情况。由图3(b)和图3(c)可知,熔炼后绝大部分的易挥发杂质都能够有效去除;但气体元素中,C、H、O 在电子束熔炼后均有不同程度增加,尤以 O 增加最为明显,而其他气体元素经电子束熔炼后均

能得到有效去除。C、H、O 含量经电子束熔炼后增加的主要原因,可能是原料中和设备内部吸附的气体、水蒸气以及油脂等在熔炼过程中受高温而挥发,或分解产生了含 C、H、O 的气体等,导致熔炼产物被二次污染。因此,在用电子束熔炼低氧高纯金属时,原料和设备在入炉前必须充分干燥和清理,同时必须严格操作,尽可能避免带入杂质。

此外,相比易挥发杂质元素经电子束熔炼后含量普遍可降至 1 mg/kg 以下,难挥发金属杂质的电子束熔炼去除效果有限,若原料中杂质含量在 2 mg/kg 以上,熔炼后杂质含量一般也都在 1 mg/kg 以上。因此,金属钛原料中的杂质含量对 EBMR 提纯钛的效果也有显著影响。

上述研究结果表明,EBMR 技术原料适应性较强,可有效去除金属钛中的各种杂质。其中,物料中

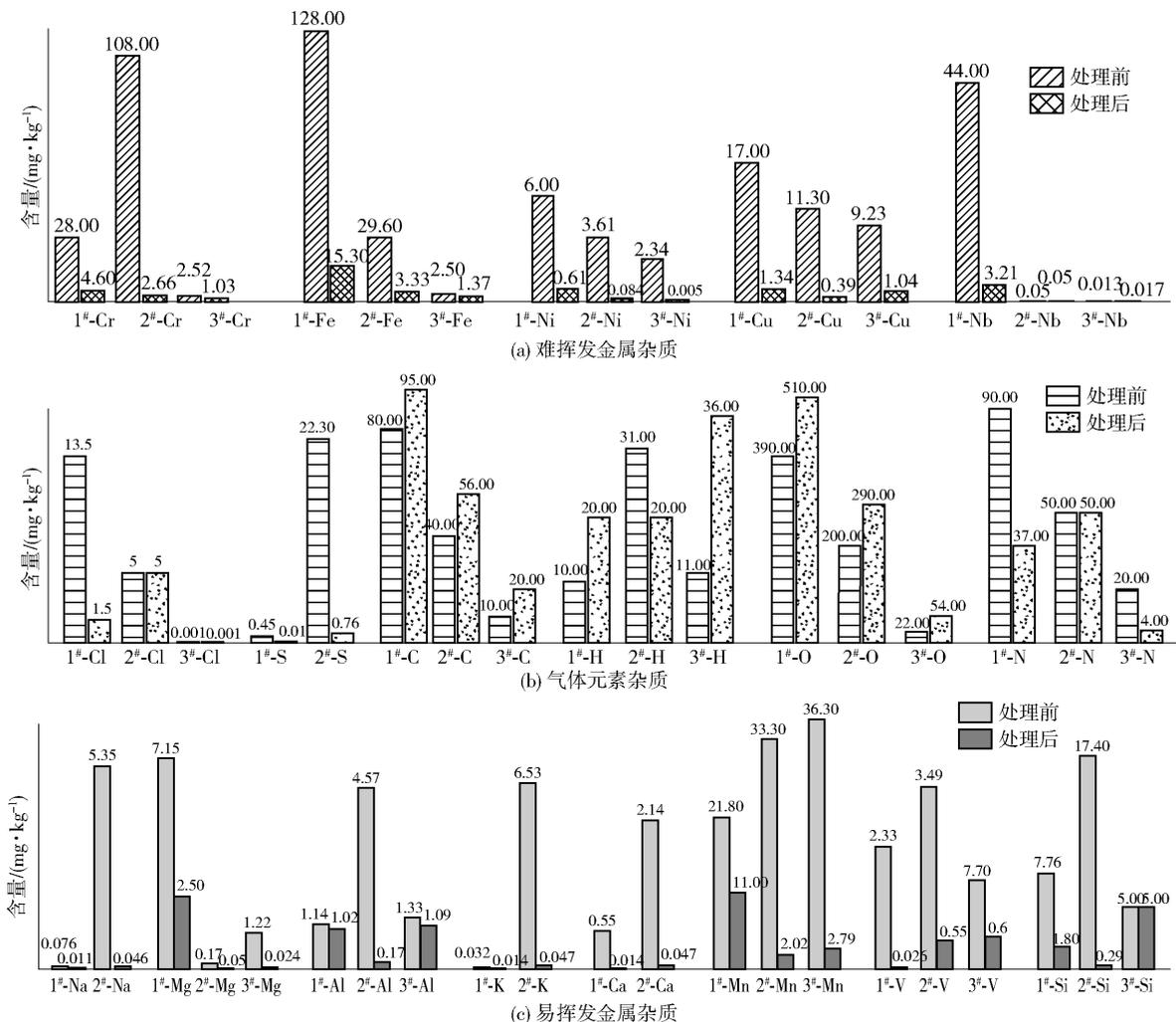


图3 EBMR熔炼金属钛时杂质含量变化

低熔点易挥发杂质和气体元素杂质受热蒸发以气体形式释放,放出的气体对熔炼过程的真空度影响较大,影响电子束设备的操作;而物料中密度比金属钛大的难挥发金属杂质虽可有效去除,但存在除杂极限,原料中杂质含量若大于2 mg/kg,熔炼后的含量一般也在1 mg/kg以上。因此,入炉原料纯度越高,熔炼过程中放出的低熔点易挥发杂质和气体量就越少,最后获得的熔炼产品氧增量也越低,熔炼产品的纯度就越高。

3 展望

5G 高频信号传输以及 AI 芯片的超高算力需求对金属纯度的要求更加极致,EBMR 技术是生产高纯金属靶材原料的重要途径,电子束真空熔炼装备更是作为我国高端材料制备的核心设备,其创新优化的重要性不言而喻。目前,我国已成功实现装备所有零部件的国产化,标志着我国在高端装备制造

领域取得了显著成就。然而,随着金属靶材行业的迅猛发展,各类金属纯度要求不断提升,这也对 EBMR 装备的性能提出了更为严苛的挑战。

在这种发展形势下,EBMR 技术及装备不仅需要提高输出功率、发展多枪协同工作技术,还必须针对难处理的气体杂质,从维持系统高真空度及强化气体在线监控等方面进行研究。此外,要进一步提升生产能力和效率,降低能耗,确保产品的成品率和品质稳定性,需在制造成本、操作简便性、维护便捷性等方面进行深度优化。同时还要推动装备的智能化、智慧化升级,实现更高效、更精准的生产控制,从而使 EBMR 技术及装备将在我国高端材料制备领域发挥更加关键的作用,助力我国半导体制造业实现更高水平的发展。

[参考文献]

[1] 张卫刚,李媛媛,孙旭东,等. 半导体芯片行业用金属

- 溅射靶材市场分析[J]. 世界有色金属, 2018, 10(3): 1-3.
- [2] 居炎鹏, 李心然. 浅谈集成电路用金属溅射靶材研究现状[J]. 有色金属加工, 2024, 53(2): 1-3.
- [3] 全连海, 钟伟攀, 李凤连. 高纯溅射靶材回收研究现状[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1): 61-67.
- [4] 何金江, 贺昕, 熊晓东, 等. 集成电路用高纯金属材料及高性能溅射靶材制备研究进展[J]. 新材料产业, 2015(9): 6-11.
- [5] 何金江, 吕保国, 贾倩, 等. 集成电路用高纯金属溅射靶材发展研究[J]. 中国工程科学, 2023, 25(1): 79-88.
- [6] 散同玉, 孔祥峰, 刘大春, 等. 真空气化提纯制备高纯金属研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2024(5): 25-45.
- [7] 田庆华, 何志强, 郭学益, 等. 区域熔炼制备高纯金属研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(10): 3321-3336.
- [8] 许志鹏, 贾莉犁, 何志强, 等. 真空蒸馏制备高纯金属的研究进展[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(5): 1634-1654.
- [9] 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 冶金工业出版社, 2010: 135-137.
- [10] 李小英, 林琳, 杨妮, 等. 电子束熔炼在制备高纯材料中的应用[J]. 云南冶金, 2023, 52(6): 85-89.
- [11] 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, 36.
- [12] 樊生文, 王殿儒, 张海峰, 等. 钛、锆及其合金的电子束熔炼[M]. 机械工业出版社, 2014.
- [13] 郭校亮. 电子束熔炼与定向凝固技术耦合去除硅中杂质的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [14] 王鹏. 电子束熔炼提纯金属镍的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [15] 郭玉强. 有色金属真空冶金的技术分析[J]. 世界有色金属, 2021(12): 15-16.
- [16] 徐秀兰. 超高纯铁磁性金属靶材溅射镀膜的性能研究[D]. 北京科技大学, 2021.
- [17] OH J M, LEE B K, PARK H K, et al. Preparation and purity evaluation of 5N-Grade ruthenium by electron beam melting[J]. Materials Transactions, 2012, (9): 1680-1865.
- [18] 尹春春, 周兵兵, 史莹莹, 等. 电子束冷床炉回收纯锆返回炉料的工艺研究[J]. 世界有色金属, 2023(16): 4-7.
- [19] 冯寅楠, 闫鹏, 贾国斌. 电子束冷床熔炼的应用现状[J]. 中国材料进展, 2020, 39(4): 93-98.
- [20] 吴伟, 刘超, 张贤国, 等. 一种低能量远焦距电子枪技术[J]. 空间科学学报, 2023, 43(1): 144-155.
- [21] 宋涛, 张柏诚, 王春雷, 等. 大型串联电子束熔炼炉抽真空系统设计研究[J]. 真空, 2024(2): 30-35.
- [22] 闫超, 张涛, 贾子朝, 等. 电子束熔炼用水冷铜坩埚研制[J]. 真空, 2024, 61(2): 78-85.
- [23] 张志平. 电子束熔炼炉连铸系统设计[J]. 真空, 2019, 56(4): 40-44.
- [24] 王焱辉, 刘奇, 李方, 等. 电子束熔炼法制备高纯金属钒的实验研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(8): 57-64.
- [25] 李赫. Ni-Cr-Co 三元合金电子束精炼过程中挥发行为研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [26] 吴健, 宋虎, 曾钢, 等. 金属铀电子束熔炼实验及数值模拟研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(1): 43-50.
- [27] 唐增辉, 辛社伟, 洪权, 等. 电子束冷床(EB)炉熔炼 TC4 合金组织与性能研究[J]. 中国材料进展, 2018, 37(3): 88-93.
- [28] 杨超, 曾墩风, 张信征, 等. 高纯铜溅射靶材的发展现状[J]. 中国金属通报, 2024(9): 1-3.
- [29] 刘芳辰. 活泼金属铸锭现代熔炼技术[J]. 有色金属与稀土应用, 2020, 3: 15-19.
- [30] 刘宁, 杨辉, 姚力军, 等. 集成电路用大尺寸高纯钽靶材的制备工艺进展[J]. 集成电路应用, 2018, 35(2): 24-28.
- [31] 袁倩婧. 磁控溅射镀膜用纯钽靶材微观组织控制及其应用[D]. 哈尔滨工业大学, 2018.
- [32] ZHANG Tao, SHANG Zaiyan, CHEN Ming, et al. High-purity nickel prepared by electron beam melting: purification mechanism[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45(1): 164-174.
- [33] 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, 37(1): 117-123.
- [34] KIM Hyun chul, KWAN Namhun, SHIN Jae-Hong Shin, et al. Titanium deoxidation mechanism probed using an electron beam melting method[J]. Electrochemistry Communication, 2024(107): 856-879.
- [35] 任军帅, 张英明, 郭学鹏, 等. 射频超导腔用高纯铌材制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2019(2): 689-694.
- [36] 李欣琳, 任军帅, 成佳鹏, 等. 溅射靶材用铌材的电子束熔炼提纯杂质去除机理研究[J]. 冶金与材料, 2024(44)9: 58-43.
- [37] 杨帆, 王快社, 胡平, 等. 高纯钼溅射靶材的研究现状及发展趋势[J]. 热加工工艺, 2013, (42)24: 10-13.
- [38] 段琳琳, 屈航, 卜春阳, 等. 高纯钼粉的制备技术及研究进展[J]. 中国钼业, 2024, 48(3): 1-7.
- [39] 刘文胜, 龙路平, 马云柱. 高纯钨研究现状及制备工艺方法综述[J]. 粉末冶金技术, 2012, 30(3): 6-12.

- [40] 林哲毅,薄慧云,魏肇男,等.超纯钨金属电子束熔炼技术开发研究[J].铸造工程学报,2018,44(2):15-22.
- [41] PARK H K, NA T W, YANG S M, et al. Thermodynam-

ic analysis of oxygen refining during electron-beam additive manufacturing of pure titanium products[J]. Materials Letters, 2019, 236:106-108.

Progress in Technology, Equipment and Application of Electron Beam Melting for High Purity Metal

LIU Suning¹, ZHU Jun²

(1. Bohai University, Jinzhou 121000, China; 2. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: High-purity metals are the key materials for manufacturing various of sputtering targets. The types and contents of impurities in high purity metals affect the performance of down stream products. Electron beam melting and refining (EBMR) is an effective method for metal purification. The principle, equipment and main process parameters of the technology were briefly described in this paper. The application of EBMR technology in the purification of copper, tantalum, titanium and other metals was introduced. Finally, the development tendency of EBMR technology and equipment in the future was prospected.

Key words: high purity metal; sputtering targets; Electron Beam Melting and Refining; high-purity titanium; metal purifying

(上接第 45 页)

Study on the Change Rule of Elements in the Concentration of Acid Leach Solution of Modified Steel Slag

JIANG Xiaoyuan, FANG Youdong, CHENG Muyi, WANG Jiafeng, SU Chang, LV Ningning

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: Steel slag is rich in nutrients required by a variety of plants, such as calcium, iron, phosphorus, etc., which can be used as raw materials for fertilizer production. After the steel slag is modified, the concentration of nutrient elements in the leaching solution is often lower than the standard required for plant growth, and it needs to be further enriched by concentration treatment. In this paper, the steel slag before and after modification was leached by nitric acid-citric acid mixed solution, and then the calcium element in the leaching solution was removed by oxalic acid. Finally, the leaching solution was evaporated and concentrated, and the variation of the concentration of each element under different concentration multiples and the mechanism of colloid formation were explored. The results show that the modification treatment can promote the leaching of Ca and P elements in steel slag, but has little effect on Mg, Mn and Fe. The leaching rates of P and K elements are 72.13% and 63.61%, respectively. With the increase of oxalic acid concentration, the removal rate of calcium in the leaching solution increased continuously, and the concentration of Mg, Fe, Mn, K and P do not change significantly. The concentration of elements in the leaching solution increases proportionally with the concentration multiple, while the pH value shows the opposite trend. Silica colloid is easy to be produced after 4 times of concentration.

Key words: steel slag leaching; soybean straw modification; oxalic acid precipitation; concentration; nutrients elements