

# 区域熔炼制备高纯金属研究进展

田庆华, 何志强, 郭学益, 许志鹏

(中南大学冶金与环境学院, 长沙, 410083)

**摘要:** 区域熔炼法是一种制备超高纯金属的深度提纯技术。随着精密电子仪器、航空航天、现代通信、光伏半导体等战略性新兴产业的进一步发展, 对高纯金属的需求将进一步扩大。降低杂质含量、明晰杂质迁移机理、提高生产效率一直是高纯金属研究的重点。本文系统总结了区域熔炼制备高纯金属的研究进展, 包括区域熔炼的原理、参数优化、分析方法、局限性及未来发展方向等, 为区域熔炼机理研究、工艺参数改进、设备优化、降低生产成本提供了理论指导, 并对区域熔炼制备技术的发展方向做出了展望。

**关键词:** 区域熔炼; 高纯金属; 提纯; 模拟; 杂质分布

中图分类号: TF804.7

文献标志码: A

## 1 概述

高纯金属 (99.999% (5N) 或更高) 广泛应用于现代电子信息、航空航天、精密仪器、军事工业等领域<sup>[1]</sup>, 如图 1 所示。例如, 高纯重金属 Ni、Sn 等主要应用于高温耐火材料、In 主要应用于 ITO 靶材和液晶显示器、Ge 主要应用于红外光学材料。高纯轻金属 Al、Ti、Mg<sup>[2]</sup>等主要用作大型集成电路、光电存储介质、航天材料、通讯材料等。高纯稀土金属 La、Yb、Gd 等, 主要用作介质薄膜材料、磁制冷材料、医学成像材料、核用材料等。高纯半金属 Se、Te、As、Si 等主要用于制备半导体材料、薄膜电池材料、光敏器件、电子器件等。高纯贵金属 Au<sup>[3]</sup>、Ag 等主要用于高级合金接点、光电转化元件等。随着我国精密电子仪器、半导体、光伏等战略性新兴产业的进一步发展, 对高纯金属的需求将进一步扩大。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1907402); 国家自然科学基金资助项目(52104355, 52074363, 51922108, U20A20273)。

通信作者: 许志鹏, 副教授, 博士; 电话: 18175150670; E-mail: zhipeng.xu@csu.edu.cn

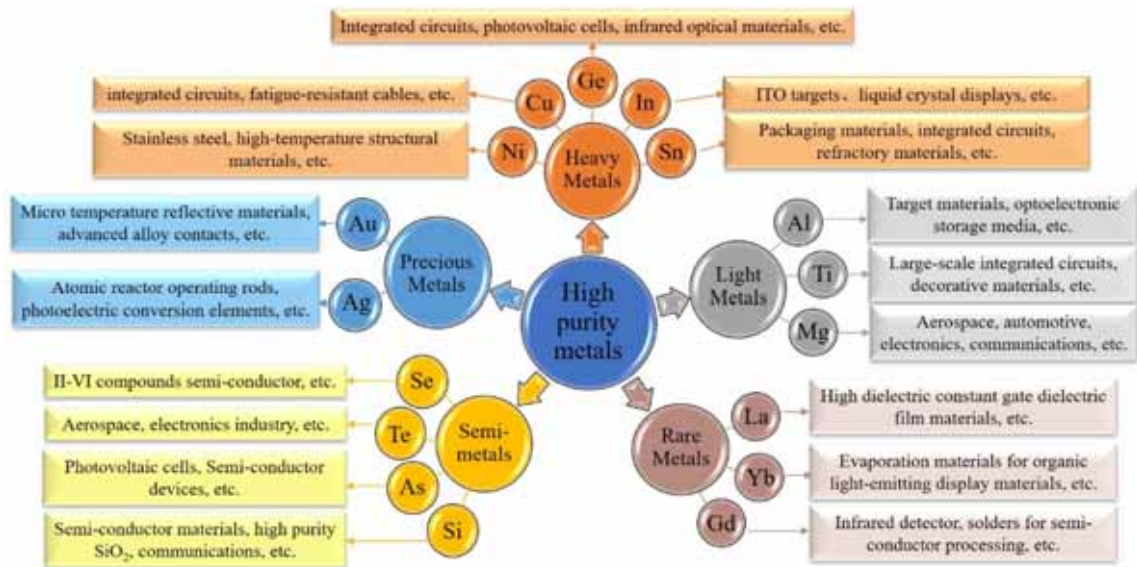


图 1 常见高纯金属应用领域

Fig.1 Common high purity metal applications

现代科学技术迅猛发展，低纯度金属已不能满足高、精、尖设备和技术的和使用要求。基体金属中杂质的种类和数量对材料性能有重要影响，即使微量的杂质也会掩盖某些材料的特性<sup>[4]</sup>，金属高纯化是高端材料制备必由之路。高纯金属的制备方法包括化学法和物理法，化学法通常采用多级萃取法、电解精炼法等，物理法包括定向凝固、直拉提纯、真空蒸馏、区域熔炼<sup>[5]</sup>等。采用单种或单类技术难以实现金属的高纯化制备，通常需要将化学法和物理法组合应用。化学法提纯灵活性高、选择性强，但通常只能将金属提纯至 4-5N，组合真空蒸馏、区域熔炼等物理提纯技术可将金属提纯至 7N 及以上。

区域熔炼技术应用广泛，工艺过程简单易控制，无污染，产品纯度高，可制备成分均匀的单晶，适用于高纯金属制备的最后阶段。因此区域熔炼（以下简称区熔）成为国内外研究的热点。表 1 中为一些金属经不同技术提纯后能达到的产品纯度等级。自 Pfann 首次采用区域熔炼技术提纯 Ge 以来，该技术已被广泛应用于多种金属的提纯和高质量、多品种难熔单晶的制备<sup>[6-7]</sup>。区熔是一种金属深度除杂技术<sup>[8]</sup>，其实质是利用杂质在主金属固态和熔融态中溶解度的差异，在固、液态交替过程中实现杂质定向重新分配，从而使杂质富集于金属棒头部和尾部。区熔是一种简便有效的高纯金属制备方法。

表 1 不同技术提纯后金属纯度等级

Table.1 Metal purity grades after purification by different technologies

Purification method	Te	Zn	In	Cu	Al	Fe	Sn
Chemical method	4N	4N	5N	5N	4N	6N	5N
Vacuum distillation	6N	6N	5N	5N	-	-	5N
Zone melting	7N	7N	7N	10N	9N	9N	7N

区熔在实际应用过程中，如金属碲<sup>[9-11]</sup>、铟<sup>[12,13]</sup>、锗<sup>[14,15]</sup>、铝<sup>[7,16-17]</sup>等的高纯化制备，已产生大量理论和实践，包括除杂过程分析、区域熔炼装置优化、体系气氛控制、参数优化与模拟等，本文旨在分析概括区域熔炼制备高纯金属的研究进展，包括区域熔炼过程中的理论分析、影响因素、杂质理论分布模型、高纯金属分析方法、区熔过程模拟等，为区域熔炼制备高纯金属提供理论指导。

## 2 区域熔炼原理

区熔提纯原理与偏析法、定向凝固的原理基本相同。杂质在主金属固、液相中的溶解度不同，对金属局部加热形成熔区，使杂质在主金属固、液相中重新分配，达到定向富集杂质和提纯主金属的目的。杂质脱除过程如图 2 所示。

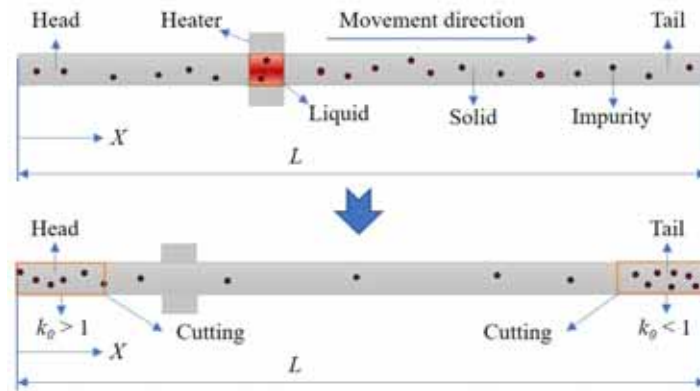


图 2 杂质脱除过程

Fig.2 Impurities removal process

把杂质在固相中的浓度 ( $C_S$ ) 与液相中的浓度 ( $C_L$ ) 之比定义为平衡分配系数  $k_0$  ( $k_0 = C_S/C_L$ )。不同杂质  $k_0$  值不同，杂质迁移平衡随熔区移动， $k_0 > 1$  的杂质最终富集于金属棒首端， $k_0 < 1$  的杂质最终富集于金属棒尾端。经过多次区熔，切除金属棒首尾两端杂质富集区，中间区域可达到 7N 及以上的纯度。

### 2.1 区域熔炼的基本方程

平衡分配系数  $k_0$  应用条件苛刻，实际区熔过程中杂质分配系数受多种因素影响，引入有效分配系数 ( $k_{eff}$ ) 对平衡分配系数  $k_0$  进行修正：

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-v\zeta/D}} \quad (1)$$

式中， $D$  为杂质在主金属中的扩散系数， $v$  为熔区移动速率， $\zeta$  为扩散层厚度， $k_0$  为平

衡分配系数。杂质扩散系数  $D$  主要受温度影响，温度越高， $D$  值越大；扩散层厚度  $\zeta$  主要受熔区稳定性影响，当存在搅拌作用时，可降低  $\zeta$  值，此时除杂效果更好。有效分配系数可对区熔过程中杂质分布进行预测。

对于单次区域熔炼后杂质的分布可由 Pfann 模型预测<sup>[18]</sup>：

$$\frac{C_x}{C_0} = \begin{cases} 1 - (1-k) \exp\left(-\frac{kX}{Z}\right), & 0 \leq X \leq 1-Z \\ \left\{1 - (1-k) \exp\left(-k \frac{1-Z}{Z}\right)\right\} \times \left\{1 - \left[\frac{X - (1-Z)}{Z}\right]\right\}^{k-1}, & 1-Z \leq X \leq 1 \end{cases} \quad (2)$$

式中， $C_x$  表示距金属棒头部  $x$  处的浓度， $C_0$  为初始浓度， $k$  为有效分配系数， $X$  为归一化距离 ( $X = x/L$ ， $L$  表示金属棒长度)， $Z$  表示归一化熔区宽度 ( $Z = l/L$ )。该模型的使用条件：1) 杂质分配系数  $k$  为常量；2) 区熔过程中的熔区宽度和熔区移动速率恒定；3) 金属熔融态和固态密度相同；4) 杂质在固相中的扩散忽略不计；5) 模型只适用于一维分析。

杂质脱除率不能随区熔次数增加而无限提高，多次区熔后杂质浓度会达到“极限分布”。

Pfann 模型对杂质的最终分布状态进行了计算：

$$C_x = A e^{BX} \quad (3)$$

其中  $A$ 、 $B$  为常数，由式 (4) 和式 (5) 给出：

$$k = \frac{BL}{e^{BL} - 1} \quad (4)$$

$$A = \frac{C_0 BL}{e^{BL} - 1} \quad (5)$$

Pfann 模型能计算多次区域熔炼后杂质的最终分布状态，但不能计算出该状态下的区熔次数。在该模型基础上，J. A. Spim 等更进一步提出了新的模型（见公式 12），通过 Spim 提出的模型可计算杂质达到最终分布状态时的区熔次数。以  $k = 0.1$  为例，当区熔次数达到 19 次时，杂质已达到极限分布状态，如图 3 所示。由此可知，Spim 模型能较好地补充 Pfann 模型，预测不同区熔次数下杂质的分布曲线。

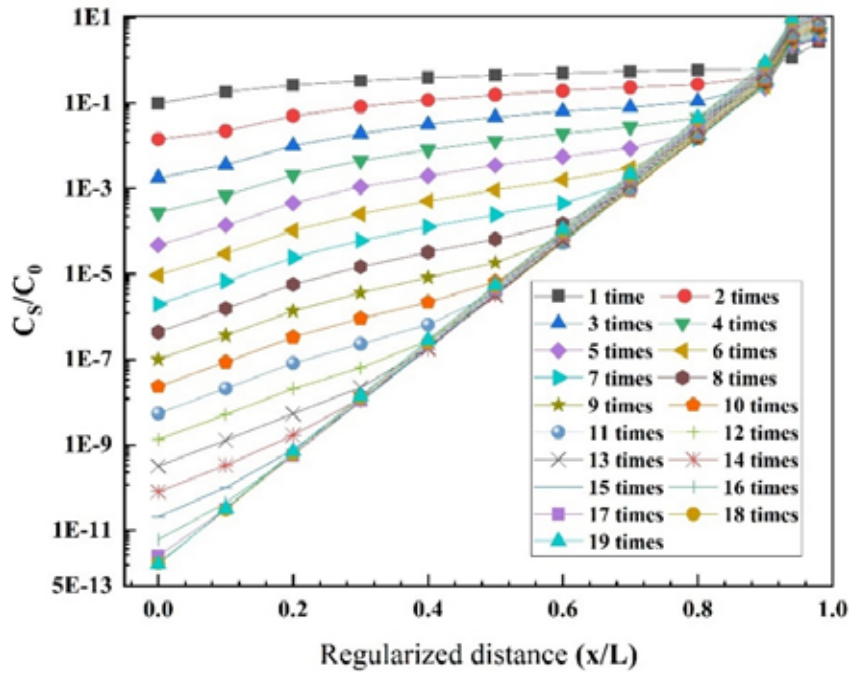


图 3  $k = 0.1$  杂质极限分布

Fig.3  $k = 0.1$  impurity limit distribution

### 3 区域熔炼的影响因素

#### 3.1 平衡分配系数

平衡分配系数 ( $k_0$ ) 是决定杂质迁移的关键因素, 贯穿于分离提纯整个过程。平衡分配系数  $k_0$  偏离 1 的程度越大, 区熔过程对杂质去除效果越好。在预测区熔过程杂质理论分布时, 有效分配系数预测结果与实际更相符。例如 Cheung<sup>[19]</sup>等在研究 Sb 的区域熔炼时, 采用有效分配系数得到的预测结果与实验结果更吻合, 经过 10 次区域熔炼后, 平衡分配系数和有效分配系数的预测结果相差达到两个数量级。

平衡分配系数接近于 1 的杂质较难脱除。例如 Se 中多数杂质的平衡分配系数在 0.85 ~ 1.15 之间, 需要增加多次区熔或改进区熔过程来提高杂质脱除率, 如采用重叠法<sup>[20]</sup>。此外, 在区熔过程中维持还原气氛, 能有效提高某些杂质的脱除率, 例如 Te 中的杂质 Se。Roumié 等人<sup>[9]</sup>以 5N 碲为原料, 在区熔温度为 823 K、熔区移动速率为  $1.25 \times 10^{-5}$  m/s、3 次区熔的条件下, 能有效去除 Ag、Al、Pb 等杂质, 但对 Se 脱除效果不佳; 在此基础上 Zaiour 等<sup>[11]</sup>在提纯过程中通入  $H_2$ , 可将杂质 Se 降至 0.3 ppm。由此可见, 对于平衡分配系数接近于 1 的难除杂质, 通过改进区熔过程, 能有效提高提纯效果。

#### 3.2 区域熔炼次数

区熔单次提纯效果有限，需要重复多次提纯。金属棒经过多次区熔后杂质的分布情况如图 4 所示：

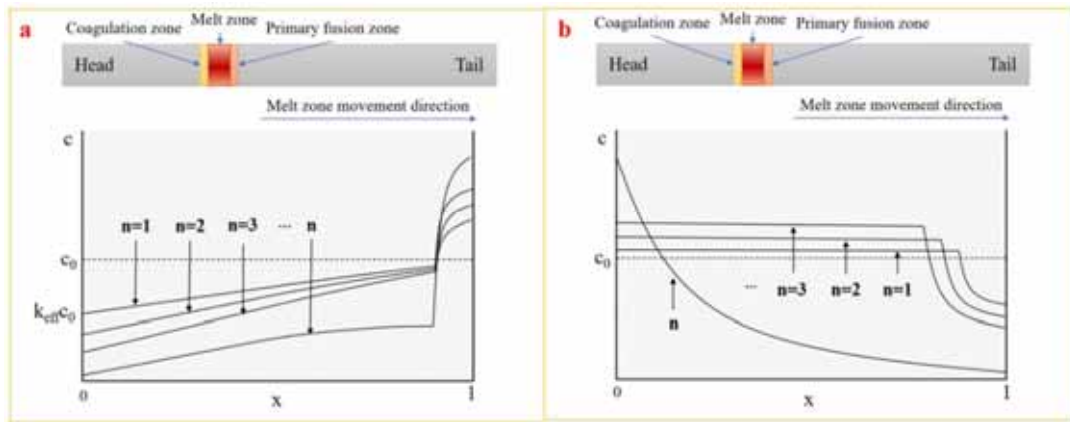


图 4 多次区熔后碲中杂质分布情况 (a.  $k_{eff} < 1$ ; b.  $k_{eff} > 1$ )

Fig.4 Distribution of impurities in tellurium after multiple zone melting (a.  $k_{eff} < 1$ ; b.  $k_{eff} > 1$ )

区熔次数  $n$  的经验公式为  $n = kL/l$  (其中  $k$  为经验常数，取值范围为 1.0 ~ 1.5； $L$  为金属棒长度； $l$  为熔区宽度)。李文良等<sup>[21]</sup>在研究区熔制备高纯锌的过程中发现，在区熔 10 ~ 20 次之间，大部分杂质的浓度有明显下降；当区熔次数达到 20 ~ 25 次时，大部分杂质的浓度不再变化。由此可见，当区熔达到一定次数时，增加区熔次数对杂质脱除率影响不大。

为提高区熔效率，在实际过程中通常沿金属棒等间距布置多个加热器，可同时形成多个熔区，能有效缩短提纯周期，提高除杂效率。如图 5 所示。

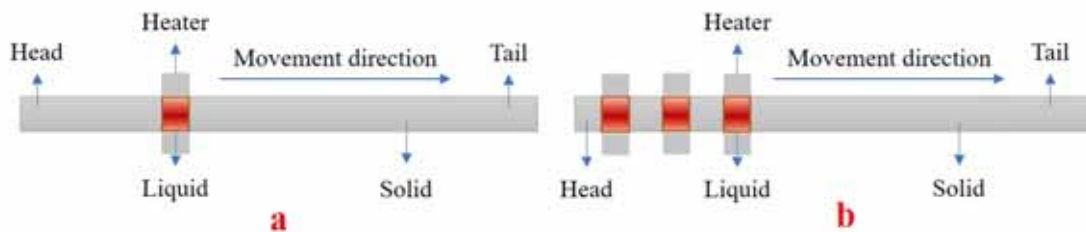


图 5 a: 单熔区；b: 多熔区

Fig.5 a: Single zone melting; b: Multi-zones melting

### 3.3 熔区移动速率

由公式 (1) 可知，对于确定区熔系统，扩散系数  $D$  和扩散层厚度  $\zeta$  已知，熔区移动速率  $v$  越小， $k_{eff}$  越接近平衡分配系数  $k_0$ ，即区熔效果越好。例如，Zhang<sup>[5]</sup>在研究 Sn 提纯过程中发现，熔区移动速率对区熔除杂有显著影响。区熔次数为 10 次，当熔区移动速率从 1.4 mm/min 降低到 0.6 mm/min 时，纯度从 99.99824% 提高到 99.99906%。此外，Prasad<sup>[22]</sup>在研究区熔提纯 Te 过程中，将熔区移动速率从 1.0 mm/min 降低至 0.75 mm/min，杂质 Se

从 75.65 ppm 降低到 17.69 ppm，杂质 Pb 从 4.8 ppm 降低到 1.5 ppm；当熔区移动速率进一步降低为 0.5 mm/min 时，杂质 Se 进一步降低至 13.92 ppm，杂质 Pb 进一步降低至 1.15 ppm。P.R. Mei 等<sup>[23]</sup>在提纯 Si 时，将熔区移动速率从 10 mm/min 降低至 1.0 mm/min，可去除 Si 中大部分杂质，可将 Si 从 2N 提纯至 4N7。由此可见，降低熔区移动速率提纯效果更好。但是，当熔区移动速率  $v$  较小时，提纯周期更长，效率更低。因此，最佳熔区移动速率的选择应在保证提纯效果和缩短生产周期之间取得平衡。

### 3.4 熔区宽度

熔区宽度对杂质在液、固相中的分配有重要影响。熔区宽度受温度场、熔区移动速率、坩埚导热系数、原料均匀性等多种因素影响。当区熔次数较少时，宽熔区杂质脱除效果好；反之则窄熔区杂质脱除效果更佳。采用宽熔区、窄熔区相结合的操作方法，能有效提高杂质脱除效率。例如，Jun 等<sup>[24]</sup>在提纯 Ce 过程中，先采用宽熔区提纯、后采用窄熔区提纯的方法，提高了区熔过程中杂质脱除效率。针对不同金属提纯、不同区熔次数及难除杂质种类，应选择合适的熔区宽度。

利用 Ho 等<sup>[25]</sup>的数值模型可计算出不同区熔次数的最佳熔区宽度  $l$ ，如图 6 所示。最佳熔区宽度随平衡分配系数增大而增大，随区熔次数增加而减小。区熔次数较大时，采用窄熔区提纯来获得最大的杂质脱除效率，同时提高样品合格率。表 2 列出了不同区熔次数获得最大杂质脱除率时的熔区宽度<sup>[26]</sup>。

表 2 单次区熔获得杂质最大脱除率时的熔区宽度

Table.2 Zone refining length when the maximum solute removal rate is obtained per pass.

Zone Refining Times	1	2	3	4	5-8	9-19	$\geq 20$
Normalized melting zone length, $Z$	1	0.35	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05

注：表中所列熔区宽度为归一化熔区宽度，即  $Z = l/L$ ，其中  $l$  表示熔区宽度， $L$  表示金属棒锭长。

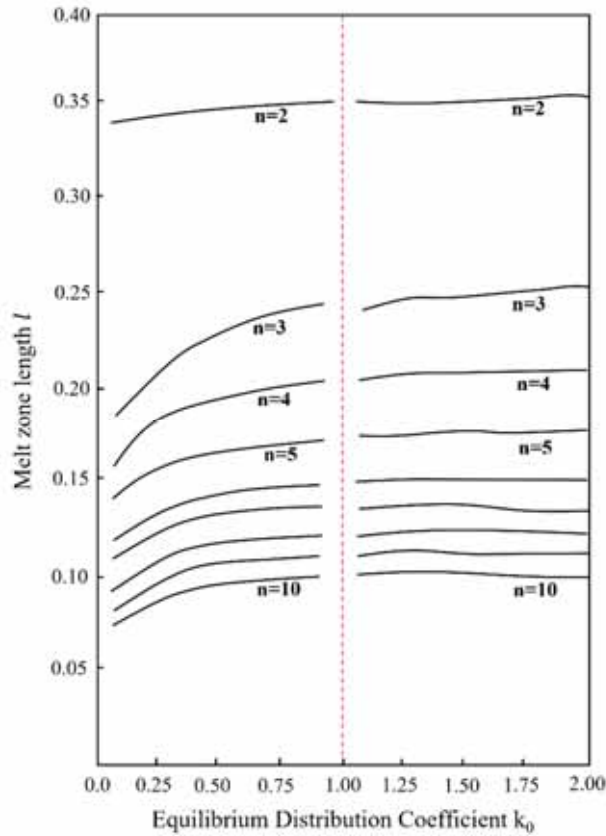


图 6 1-10 次区熔最佳熔区宽度

Fig.6 Optimal zone refining length of 1–10 passes

### 3.5 加热方式

热源对区熔过程中的影响主要体现在熔区宽度控制、扩散界面控制等方面，升温速率快的窄加热器件，能有效控制熔区宽度。区域熔炼的加热方式包括电阻加热、感应加热、电子束加热、等离子弧加热等。区熔过程中不同加热方式的原理及优缺点如表 3 所示。

表 3 不同加热方式的优缺点及应用

Table.3 Advantages and disadvantages of different heating methods and their applications

Heating methodology	Advantage	Disadvantage	Application
Resistance heating	Simple equipment, mature technology, cheap	Difficult to control the length of the zone; greater risk of container contamination	Widely application, more suitable for metals with moderate melting point, such as Te, Cd <sup>[27]</sup> , Ga <sup>[28]</sup> etc.
Induction heating	Fast heating speed, easily controlled melt zone width, provides stirring effect	The equipment occupies a large space and the power is unstable in the process of zone fusion	Semiconductors and most metals, such as Al <sup>[29]</sup> , Cu <sup>[30]</sup> , Ge, etc.
Electron beam heating	Higher heating temperature	Harsh operating conditions and high cost	Refractory metals, such as W, La <sup>[31]</sup> , Si <sup>[23]</sup> , etc.
Plasma arc heating	Shorter melting zone, melting refractory metals	Complex equipment, large space occupation, harsher operating conditions	Such as Cr <sup>[32]</sup> , Zr <sup>[33]</sup>

电阻加热应用广泛，技术成熟，是目前区域熔炼的主流技术。感应加热主要应用于高导电性金属或半导体的区熔过程。电子束加热主要应用于某些高熔点金属区熔过程，电子束熔炼过程熔区宽度易于控制，热梯度分布明显，但其只能在高真空下进行，条件苛刻，限制了其进一步发展<sup>[31]</sup>。等离子弧加热<sup>[34]</sup>具有加热温度高、升温速度快的优点，但其设备构造复杂，操作难度系数大，应用较少。

### 3.6 其他

#### 3.6.1 扩散层厚度

区熔过程中，杂质在主金属中的分布主要取决于扩散层中杂质含量，因此扩散层厚度对区熔过程中杂质分布具有重要影响，薄扩散层有利于杂质迁移。在区熔过程中，通过外加磁场、机械震荡等外力可降低扩散层厚度，例如采用旋转、外加磁场、振荡搅拌等措施。当熔体只存在热对流时， $\zeta$ 通常约为 1.0 mm，搅拌后可减小到 0.1 mm，强化搅拌可减少到 0.01 mm。

#### 3.6.2 电场

在提纯高导电率金属过程中施加电场，电迁移效应可改善凝固界面处的杂质偏析，从而提高杂质脱除率。Dost 等<sup>[35]</sup>对 Cd 区熔过程中杂质迁移行为进行了数值模拟。证明在熔炼过程中施加电场可以提高杂质在 Cd 中的迁移率。G.P. Kovyun<sup>[36]</sup>研究了直流电作用下杂质在金属固、液相中的迁移机理，结果表明，电场作用下对间隙杂质（O、N、C、H 等）的分离最为有效，且因电场产生的杂质扩散效应优先于区熔再结晶过程产生的杂质扩散效应。杂质迁移方向主要取决于电场的方向。由此可见，在提纯高导电率的金属或半导体时，施加电场能提高杂质的脱除率。

#### 3.6.3 倾斜角

在水平区熔过程中，易形成锥形熔融区，降低杂质的横向迁移效率。在区熔过程中将坩埚倾斜一个角度  $\theta$ ，可有效避免这种现象。 $\theta$  采用下式计算<sup>[37]</sup>：

$$\theta = \tan^{-1} 2h_0(1-\alpha)/l \quad (6)$$

式中， $\theta$  为倾斜角， $h_0$  为金属锭原始高度， $\alpha$  为金属固态和液态下密度之比， $l$  为熔区宽度。倾斜角能有效改善熔区形状，控制扩散界面，避免杂质在金属棒中无序扩散。

### 3.7 区域熔炼种类

基于相同的杂质分配原理，改进了多种区熔技术，主要有水平区熔、垂直区熔<sup>[13]</sup>、悬浮区熔<sup>[38]</sup>和连续区熔<sup>[39]</sup>。表 4 描述了四种技术的差异，图 7 描述了不同区域熔炼技术结构。

表 4 区域熔炼技术的差异

Table.4 Differences in zone refining technology

Category of zone refining	Heating Method	Advantage	Disadvantage	Application
Horizontal zone refining	resistance heating, Induction heating	Wide applications, simple equipment, easily operated	Large footprint, secondary contamination of raw materials with crucible	Most metals
Vertical zone refining	resistance heating, Induction heating	Small footprint	Difficulty in loading and unloading material, high risk of crucible cracking	Most metals
Floating zone refining	Electron beam heating, induction heating, plasma heating	Low secondary contamination of metals, good removal of volatile impurities	Lower melt zone stability, low production of single zone	A few high melting point metals
Continuous zone refining	resistance heating, Induction heating	Low secondary contamination of metal, high productivity, continuous production	difficult and costly to operate	Still in the research stage

水平区熔技术成熟、应用广泛，能够适应绝大多数金属提纯。垂直区熔占地面积小，但操作繁琐，且区熔过程中存在坩埚破裂的风险，应用范围窄。悬浮区熔技术，熔区纵向移动且不与坩埚接触，避免二次污染，同时悬浮区熔对挥发性金属杂质和气体杂质脱除效果较好<sup>[40]</sup>。此外，对于在熔融态下有反应活性的金属，应用悬浮区熔技术提纯效果更好。连续区熔技术生产效率高、二次污染小，但该技术设备复杂，操作难度高、成本高，且尚处于研发阶段，距离实际应用仍有较大差距。

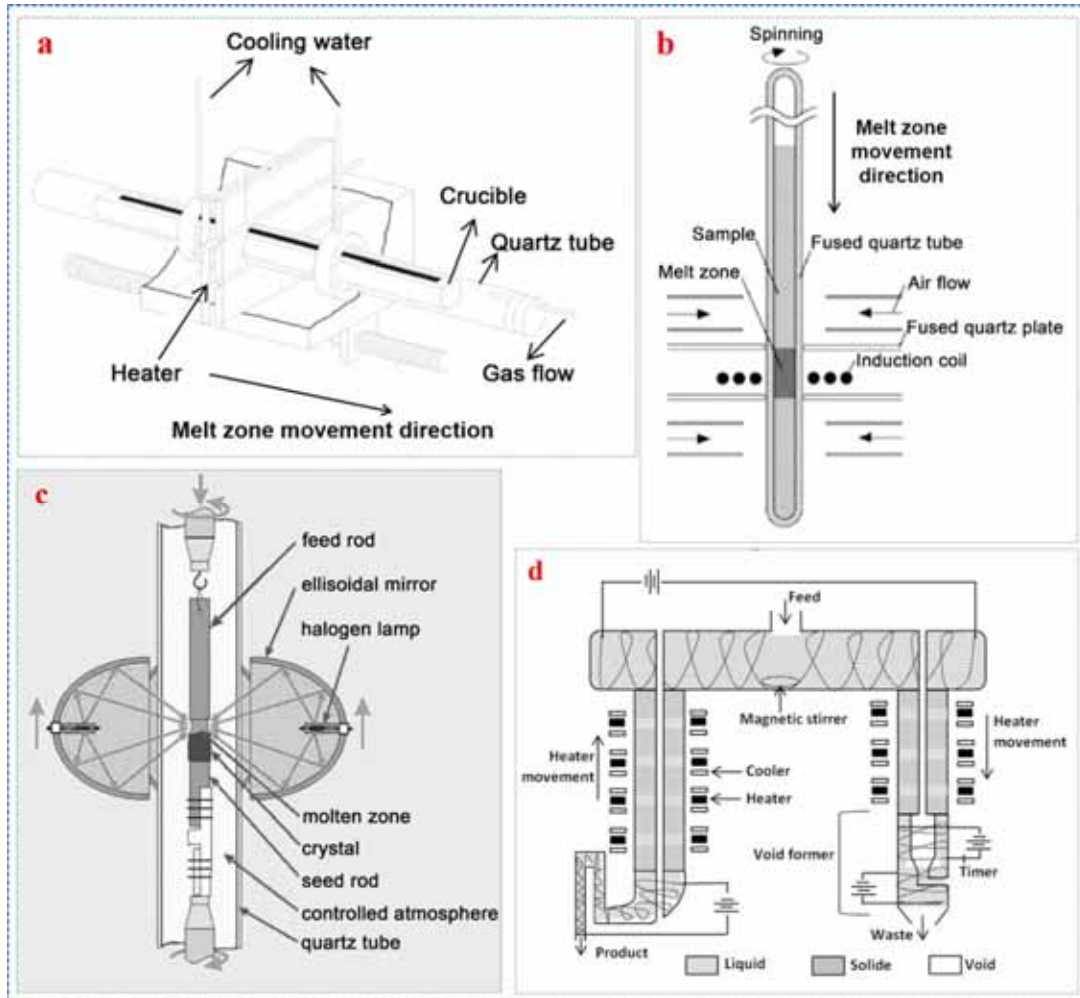


图 7 不同区域熔炼技术结构图：(a) 水平区域熔炼<sup>[41]</sup>；(b) 垂直区域熔炼<sup>[42]</sup>；(c) 悬浮区域熔炼<sup>[43]</sup>；(d) 连续区域熔炼<sup>[44]</sup>；

Fig.7 Structure of different zone melting technologies: (a) Horizontal zone refining; (b) Vertical zone refining; (c) Floating zone refining; (d) Continuous zone refining

## 4 高纯金属检测方法

高纯金属分析涉及痕量及超痕量金属元素测定。随着半导体、功能靶材、航空工业、超导产业、现代通信等材料领域发展，对金属材料纯度要求越来越高。相应的先进高纯材料分析技术得到广泛应用，主要包括质谱分析、化学光谱分析、离子活化分析、射线光谱分析等，分析技术选用应根据高纯金属种类、用途、杂质含量等综合考虑。表 5 中列出了高纯金属主要分析手段，并对其优缺点进行了分析比较<sup>[45]</sup>。

表 5 高纯金属分析技术对比

Table.5 Comparison of high purity metal analysis techniques

Analytical Method	Sampling Method	Measuring Range (g/g)	Advantage	Disadvantage
GD-MS	Solid	Constant ~ $10^{-12}$	Multiple elements can be determined simultaneously. high detection efficiency, low detection limit, and low matrix effect.	Expensive.
ICP-MS	Solution	$10^{-6} \sim 10^{-12}$	High resolution and sensitivity, a wide measurement range.	There are matrix effects and isotope interference. And the sample processing process is longer.
NTIMS	Solution	$10^{-10} \sim 10^{-14}$	High degree of ionization, strong resistance to isotopic interference.	Cumbersome measurement process and a narrow measurement range.
NAA	Solid/ Solution	$10^{-6} \sim 10^{-13}$	High sensitivity, high accuracy, and it can simultaneously determine Cl, Br, I elements.	There is a risk of nuclear radiation and poor sensitivity to Pb.
TXRF	Solid	Constant ~ $10^{-12}$	Small matrix effect, Less sampling, and the detection limit is low.	It can only perform surface analysis.
GF-AAS	Solid	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	High sensitivity.	Small measurement range, and it not suitable for high melting point metals.
ICP-OES	Solution	Constant ~ $10^{-6}$	Fast, High sensitivity, Small matrix effect.	The detection limit is not low enough, and the matrix effect is serious.

为减少测样过程中二次污染，优先采用固体进样方式。如上表所示，NTIMS 和 NAA 分析技术检出限低，但分析过程繁琐，且测量范围较窄；TXRF 技术只能进行样品表面分析，误差较大；相比之下，GD-MS 和 ICP-MS 分析技术测量范围宽，检测精度高，在高纯金属分析方面具有明显优势，且 GD-MS 技术采用固体进样，在同时分析多元素时，精度高于 ICP-MS。

高纯金属分析技术在推动高纯材料领域发展方面起着重要作用。随着科学的进步，高纯金属分析技术不断完善，朝着分析仪器智能化、多元素同时检测、检测结果后处理等方向发展，分析过程高效快捷，测试数据更加完整和准确。

## 5 模拟技术在区域熔炼中的应用

### 5.1 预测杂质分布

区熔实验周期长，耗能高，仅通过因素实验研究高纯金属制备耗时、耗能，甚至不可行。因此，建立数值模型预测区熔过程中杂质的分布，优化实验参数，并为实验提供指导，是非常必要的。

对于一次区熔，杂质分布由公式（2）预测。处理多次区熔时，Reiss 等<sup>[46]</sup>基于质量守恒原理，建立主金属中各杂质浓度之间的微分方程，预测杂质分布。以一个熔区为研究单位，对进入和离开该熔区的杂质通量之差进行积分即可得到该次区熔杂质的富集量。

$$\begin{cases} \frac{Z}{k} dC_{S(X)}^n = (C_{S(X+Z)}^{n-1} - C_{S(X)}^n) dx, 0 \leq X \leq 1-Z \\ dC_{S(X)}^n = \frac{1-k}{L-X} C_{S(X)}^n dx, 1-Z \leq X \leq 1 \end{cases} \quad (7)$$

Reiss 模型仅对有效分配系数为 0.9 ~ 1.1 范围内的杂质有效，应用范围窄。因此研究者提出了优化模型。

Nakamura 等<sup>[47]</sup>在 Reiss 模型的基础上，基于杂质扩散区域提出了一种新的数值模型。利用该模型计算 Al 中杂质 Ti、V 和 Si 的结果与实验结果一致，证明该模型计算区熔过程中杂质分布是有效的。该模型将熔融区分为扩散区和搅拌区，同时在模型中引入了凝固过程中从扩散区扩散到搅拌区的杂质  $n$  的传递比  $q$ 。熔区示意图及计算模型如图 8 所示：

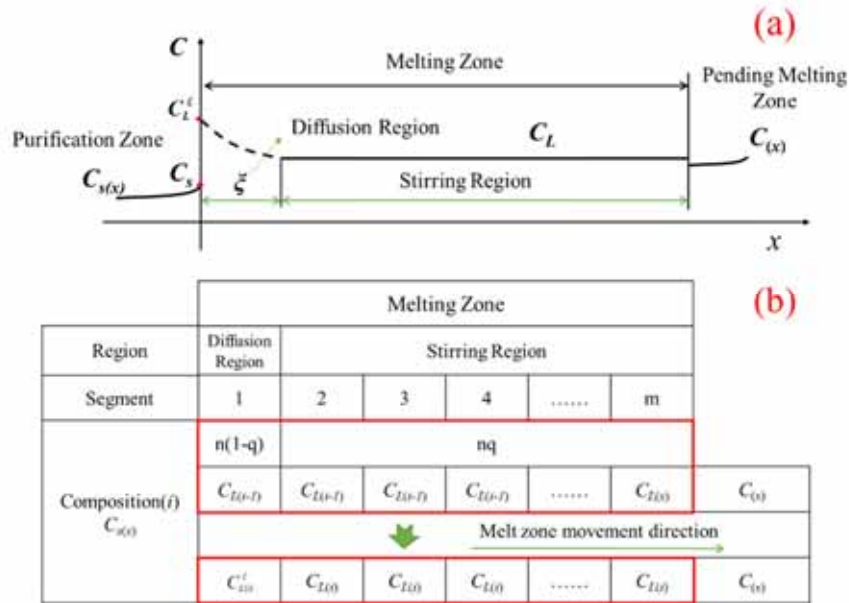


图 8 (a) 熔区示意图；(b) 计算模型

Fig.8 (a) Melting zone diagram; (b) Computational models

Nakamura 模型将熔区分成  $m$  等份，利用第  $i-1$  次区熔杂质浓度和扩散量计算扩散区的杂质浓度：

$$C_{L(i)}^\xi = C_{L(i-1)} + (1-k)C_{L(i-1)}^\xi \times (1-q) \quad (8)$$

式中， $C_{L(i)}^\sigma$  为第  $i$  次区熔扩散区杂质浓度， $C_{L(i-1)}$  表示第  $i-1$  次区熔搅拌区杂质浓度， $q$  表示杂质传递比。由扩散区杂质浓度  $C_{L(i)}^\sigma$  计算扩散区凝固时杂质浓度  $C_s$ ，式 (9)。经过迭代计算，得到最终杂质分布模型。

$$C_s = k \left[ C_{L(i-1)} + (1-k)C_{L(i-1)}^\xi \times (1-q) \right] \quad (9)$$

此模型计算过程中，存在两个未知数：扩散区厚度 和杂质传递比  $q$ 。Burton 等<sup>[48]</sup>提

出了两个与溶质在扩散层分布有关的重要方程，可有效解决扩散区厚度  $\delta$  和杂质传递比  $q$  的计算问题：

$$\frac{C_L - C_S}{C_L^\xi - C_S} = \exp\left(-\frac{R\xi}{D}\right) \quad (10)$$

$$\exp\left(-\frac{R\xi}{D}\right) = q \quad (11)$$

式中， $R$  为凝固速度， $D$  为杂质在熔体中的扩散系数。当  $R$  和  $D$  确定时，利用实验结果拟合出杂质传递比  $q$ ，根据上式可计算扩散区宽度。该模型的优点是可利用一种杂质的参数拟合出扩散区宽度，再用此值推导其他杂质的分布曲线。

T. Cheung 等<sup>[49]</sup>基于该遗传算法对锡的区域熔炼过程进行了优化，通过模型计算能够有效获得最佳区熔效率下的区熔次数、熔区宽度及样品的最大长度。首先通过遗传算法计算出不同区熔次数、熔区宽度下杂质沿金属棒方向的分布；其次计算目标函数  $\sum T.I.L_1$ ，其中  $T$  为区熔次数、 $I$  为金属液相中杂质浓度、 $L_1$  为金属棒尾端截取长度，目标函数最小值即为最优方案。例如锡中杂质 Bi、Sb 的实验目标函数值分别为 3.33、6.46，利用遗传算法可将目标函数值优化至 2.33、4.68，有效提高区熔效率、降低能耗和节省材料。Nakamura 模型是区熔过程中预测杂质分布、提高区熔效率的有效计算工具。

## 5.2 优化实验参数

通过建立模型对实验参数进行模拟和优化具有重要意义。J. A. Spim 等<sup>[50]</sup>在 Pfann 模型的基础上提出了新的模型，首先对金属棒杂质分布区域进行划分，如图 9 所示：

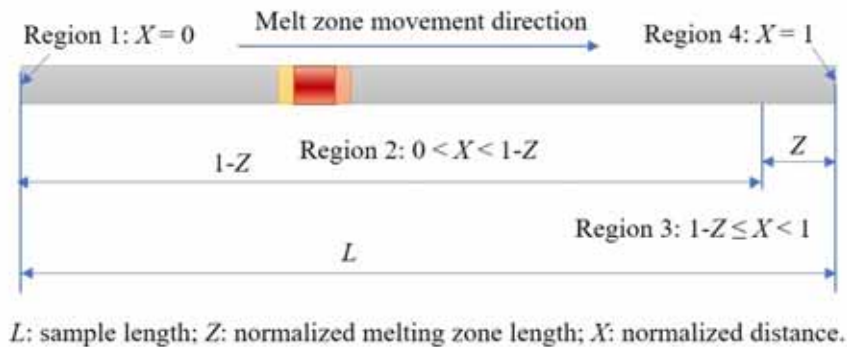


图 9 杂质分布区域划分

Fig.9 The division of Impurity distribution region

对每个区域建立模型，计算杂质分布：

$$C_{S(X)}^n = \begin{cases} k_i \left( \frac{dX}{Z} \right) \left( \sum_{q=0}^{M-1} C_{S(qdX)}^{n-1} \right), X=0 \\ C_{S(X-dX)}^n + \frac{k_i dX}{Z} \left( C_{S(X+Z-dX)}^{n-1} - C_{S(X-dX)}^n \right), 0 < X < 1-Z \\ \left[ 1 + \left( \frac{1-k_i}{1-X} \right) dX \right] C_{S(X-dX)}^n, 1-Z \leq X < 1 \\ \frac{C_0}{dX} - \left( \sum_{X=0}^{X=1-dX} C_{S(X)}^n \right), X=1 \end{cases} \quad (12)$$

该模型可用于研究熔区宽度、区熔次数和分配系数  $k$  对区熔效率的影响。当区熔次数  $n = 5$ ，归一化熔区宽度  $Z = 10\%$  时，不同平衡分配系数下杂质理论分布如图 10 所示。金属棒经过多次区熔后，杂质富集于两端，首尾各截去一个熔区长度后，即得纯化后的样品。通过计算不同实验条件下杂质分布，可针对不同原料得到最佳脱除效率下的熔区宽度、区熔次数，可有效提高实验效率及产品直收率。

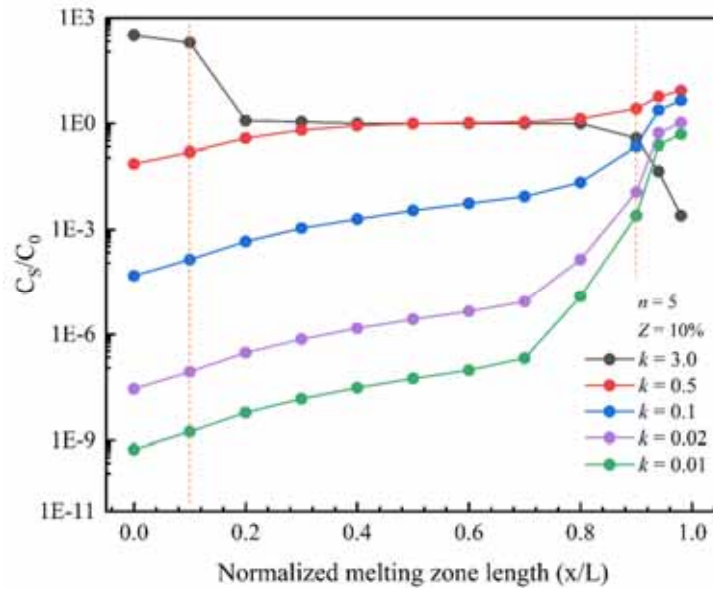


图 10 不同平衡分配系数下杂质理论分布

Fig.10 Theoretical distribution of impurities with different equilibrium distribution coefficient

此外，通过对实验数据拟合，该模型可对杂质平衡分配系数  $k_0$  进行修正。Zhang 等<sup>[51]</sup>利用 Spim 模型，首先计算不同熔区移动速率下 Sb 中 Pb、As、Fe 等杂质的理论分布，其次再通过对实验数据拟合，修正杂质平衡分配系数，得到杂质在该条件下的有效分配系数；例如在熔区移动速率为 2.0 mm/min 时，Sb 中 Pb、As、Fe 等杂质的分配系数分别为 0.33、0.80、0.10；利用 Spim 模型修正后的分配系数为 0.15、0.80、0.30。在实际区熔过程中，有效分配系数  $k_{eff}$  是一个变值。Cheung 等<sup>[41]</sup>研究了变值  $k_{eff}$  对杂质分布曲线模拟的影响，分别对常数  $k$  和变值  $k_{eff}$  进行模拟，结果表明变值  $k_{eff}$  的模拟结果更接近实验杂质分布曲线。当区熔次数达到 8 次时，二者对杂质 Al 预测的分布结果相差达到了两个数量级，有效分配

系数预测更精确。

此外，M. Ezheiyar 等<sup>[52]</sup>利用 Spim 模型计算了 Ge 中杂质小于 1 ppb 时所进行的区熔次数，同时计算了金属 Ge 达到纯度要求时，始端和尾端应去除的长度。由此可知，Spim 模型对于优化有效分配系数、探究最佳区熔次数是有效的。

### 5.3 温度场的模拟

对区熔过程进行三维稳态模拟，利于控制区熔过程中的杂质扩散区域，提高区熔效率<sup>[53]</sup>。例如 J. Haas 等<sup>[54]</sup>对区熔过程中温度场进行了模拟，分析了不同温度下的熔区形状、温度梯度，对杂质扩散区域的控制具有重要意义。C. W. Lan 等<sup>[55]</sup>通过模拟研究了旋转对水平区熔过程温度场界面的控制机理，证明旋转能使界面处等温线更均匀、密集，对于控制界面形状具有重要意义；此外，C. W. Lan<sup>[56]</sup>通过计算模拟研究了轴向振动对垂直区域熔炼的影响，结果表明振动对于热流和熔区形状控制是有效的。

模拟过程能进一步明确区熔过程中的传热机制，获得熔区宽度与实验参数之间的相关性，例如设备的尺寸、加热元件、保温层材料及厚度、功率大小等。Roussopoul. G. S 等<sup>[57]</sup>通过建立三维稳态模型发现，大直径石英管和较窄的加热元件能够减少输入能量的波动，从而精确控制熔区宽度，确保熔区的稳定性，促进平整熔区界面的形成，如图 11 所示。石英管表面温度分布均匀，石英管内部等温线向内凹入。输入功率随石英管直径增大而增加。通过模拟增加保温材料，能够获得合适的热源宽度，精确控制熔区。

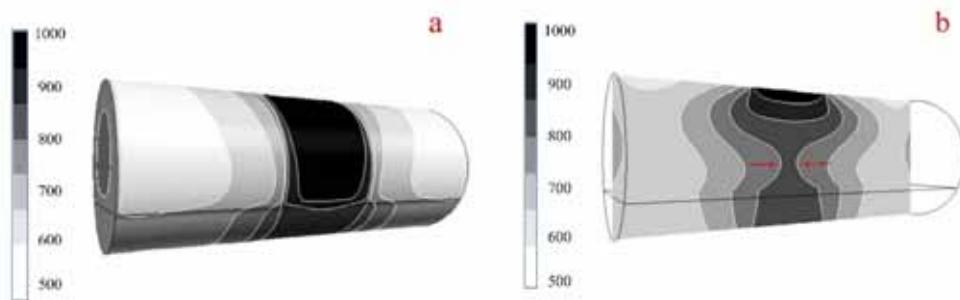


图 11 (a) 石英管表面温度分布；(b) 垂直中线上的等温线<sup>[57]</sup>

Fig.11 (a) Surface temperature (K) distribution over the quartz tube, (b) Contours of temperature (K) on the vertical mid-plane.

为提高杂质迁移效率及样品直收率，在固定区熔条件下探索最优的熔区宽度是十分必要的。模拟过程除控制熔区移动速率、加热功率等参数外，还可以在模拟过程中改变坩埚的尺寸、形状，加热器及保温层的尺寸、形状、材料等，进而优化对金属锗的加热过程，有助于改善区熔提纯的效果。此外，通过对多熔区的温度场模拟，可以精确地确定加热器

安装位置，提高区域熔炼效率。如图 12 所示，加热器沿金属棒移动，熔区随之移动。在金属棒首端和尾端，熔区宽度明显更长且不稳定，这与实验现象相符，通过模拟对此可进一步优化<sup>[58]</sup>。

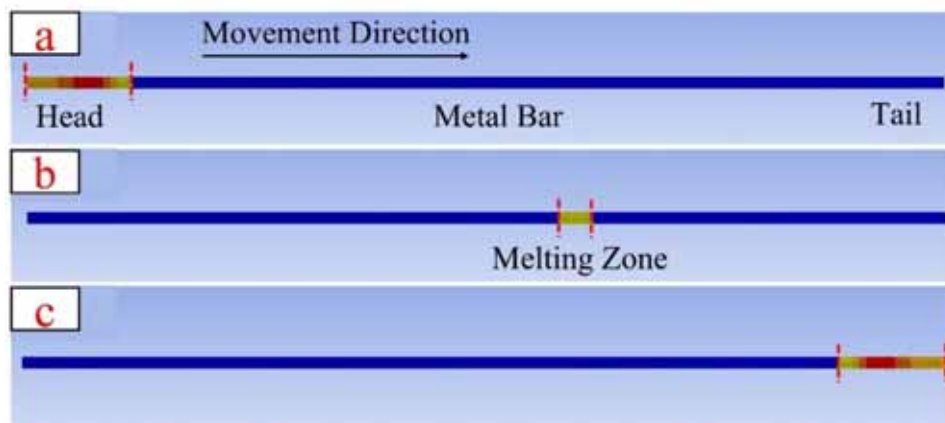


图 11 区熔过程温度场变化<sup>[58]</sup>

Fig.12 Zone melting process temperature field change

针对区熔过程中的熔区宽度难以测量的问题，Danilo C 等<sup>[59]</sup>提出一种利用红外成像技术精确测量熔区宽度的方法，采用红外摄像机测量熔融表面温度，通过数学软件 MATLAB 对数据进行进一步分析，所得结果与熔区宽度的观测结果有很好的相关性。该技术有助于将模拟结果与实验结果统一起来。通过模拟多个加热元件、多个保温材料耦合下的温度场，得到最佳耦合方案，同时得到单个加热元件的最佳宽度。通过模拟区熔过程的温度场，对区熔过程中熔区宽度控制、熔区移动速率控制、设备改进方面是有效的。

由此可见，目前对区熔温度场的模拟主要局限于优化实验过程参数、设备改进方面，在多物理场耦合及杂质迁移机理方面研究较少。

#### 5.4 小结

区域熔炼提纯效果受平衡分配系数、区熔次数、熔区移动速率、杂质种类及浓度等因素影响，通过实验优化参数非常耗时，甚至不可行。采用模型预测杂质分布及模拟区熔温度场过程中，存在较多假设条件，例如忽略杂质分配系数随温度变化、忽略杂质在固相中的迁移、假设扩散界面均匀等，这就不可避免地导致模拟结果与实际情况存在偏差。

现阶段区熔模拟的研究重点应注重以下几个方面：（1）优化实验参数，提高区熔效率：通过模拟与实验相结合，优化杂质有效分配系数、区熔次数及熔区移动速率；同时优化杂质分布模型参数。（2）区熔温度场、气体流场及杂质浓度场之间的耦合：通过多物理场耦合，精确模拟区熔过程，研究杂质迁移机理，提高杂质脱除效率。（3）改进设备参数：通

过区熔温度场模拟，改善设备加热器尺寸及保温层的设计，针对不同金属提纯开发更高效的区熔设备。

## 6 总结

经过近 70 年的发展，区域熔炼技术成熟，工艺研究和应用领域得到广泛拓展，但仍存在以下几个方面的问题：

(1) 对原材料要求高。原料的纯度必须满足特定的要求，超过一定纯度范围的杂质对区熔工艺影响较大。金属在进行区熔前要经过多次的化学提纯、真空蒸馏等，控制特定杂质的含量。例如在金属碲进行区熔提纯前，电解精炼及真空蒸馏过程应严格控制杂质硒的含量，此外在真空蒸馏之后，需加氢化脱硒工艺，进一步降低杂质硒的含量。(2) 对平衡分配系数接近 1 的杂质去除效果较差：例如 Bi 中的杂质 Mg、Ca、Fe、Sb 等；In 中的杂质 Pb、Mg、Si、Al 等；Te 中的杂质 Se 等。目前主要通过增加区熔次数、采用多熔区区熔的手段解决这一问题，生产周期长、能耗高。(3) 生产效率低，成本高。区域熔炼需要在低熔区移动速率下进行多次熔炼，生产周期长，能耗高。同时产品必须去除头、尾等杂质富集区，区熔效率较低。例如，目前在实际生产中由 5N Al 区熔制备 6N5 高纯 Al，熔区移动速率为 40 mm/h 条件下需要区熔 12 次以上；由 5N Te 区熔制备 7N5 超高纯 Te，熔区移动速率为 60 mm/h 条件下需要区熔 18 次以上，同时区熔过程中需维持氢气还原气氛；生产周期均在一周以上，效率较低，能耗较高。(4) 高纯金属的分析检测技术发展相对滞后，目前检测技术不能实现实时在线分析，对于高纯材料物理缺陷的分析手段相对落后。此外，对高纯金属物相分析技术滞后，增加了对区熔过程杂质迁移机理研究的困难。(5) 区熔过程中存在二次污染，不能实现在线监测，投资成本较高等问题限制了区域熔炼技术的进一步发展。高纯金属制备需要在全流程管控下进行，包括前端原料制备、原料转移、样品保存、取样方法、检测技术等。

近年高端材料领域持续膨胀，市场对高纯度金属的需求持续扩大。区域熔炼是深度除杂技术，是高纯金属和半导体材料制备的首选方法，具有广阔应用前景。现阶段区域熔炼的研究重点应注重以下几个方面：

(1) 区熔过程中难除杂质迁移机理研究，提高难除杂质脱除率。(2) 区熔技术与其他提纯技术耦合，如真空蒸馏、熔融氢化、直拉法、电迁移等，开发短流程、提纯效率高、稳定可靠的工艺技术。(3) 升级区熔设备，提高自动化程度，改进区熔技术，缩短操作流

程，提高生产效率，降低生产成本。(4)改进痕量杂质分析技术，实现痕量、超痕量杂质连续测定。(5)开展高纯金属应用测试研究，研究杂质对应用端的影响机制，针对不同用途制定不同金属纯度及特定杂质标准。随着研究的深入，区域熔炼技术将向低成本、高效率、高可靠性、高针对性的产业化方向发展。

## REFERENCES

- [1] 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.  
GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. High-pure Metallic Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [2] 车玉思, 杜胜敏, 宋建勋等. 金属镁生产新工艺研究现状与进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1719-1734.  
CHE Yu-si, DU Sheng-min, SONG Jian-xun, et al. Research status and progress of novel technology for magnesium production[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1719-1734.
- [3] 刘伟, 胡树兵, 颜文杰. 热处理对金纳米棒光学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 815-822.  
LIU Wei, HU Shu-bing, YAN Wen-jie. Significance of heat treatment on optical properties of gold nanorods [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 815-822.
- [4] 赵二雄, 罗果萍, 张先恒等. 高纯稀土金属制备方法及最新发展趋势[J]. 金属功能材料, 2019, 26(3): 47-52.  
ZHAO Er-xiong, LUO Guo-ping, ZHANG Xian-heng, et al. Preparation methods of high purity rare earth metals and the latest development trend[J]. Metallic Functional Materials, 2019, 26(3): 47-52.
- [5] 刘文胜, 刘书华, 马运柱等. 区域熔炼技术的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(1): 66-72.  
LIU Wen-sheng, LIU Shu-hua, MA Yun-zhu, et al. The latest development of zone melting technology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013, 41(1): 66-72.
- [6] 杨晓京, 刘浩, 罗良等. 单晶锆微纳米尺度切削特性实验研究[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(07): 1457-1465.

- YANG Xiao-jing, LIU Hao, LUO Liang, et al. Experimental study on micro-nano scale cutting characteristics of single crystal germanium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(07): 1457-1465.
- [7] WAN He-li, XU Bao-qiang, YANG Bin, et al. Effect of silicon separation on the preparation of high-purity aluminum[J]. Silicon, 2020, 13(2): 399-407.
- [8] LI W L, LUO Y H. The review of high purity metal produced by zone refining[J]. Min. Metall, 2010, 19: 57-62.
- [9] ROUMIé M, ZAHRAMAN K, ZAIOUR A, et al. Study of segregation process of impurities in molten tellurium after one pass of three conjoint zones in zone refining[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289(1): 260-268.
- [10] 黄哲, 伍思远, 陈柏杉等. 探测器级碲锌镉晶体生长及缺陷研究进展[J/OL]. 中国有色金属学报, 2022: 1-31[2022-09-06].
- HUANG Zhe, WU Si-yuan, CHEN Bai-shan, et al. Research Progress on CdZnTe Crystals Growth and Defect for Radiation Detection Applications[J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022: 1-31[2022-09-06].
- [11] ZAIOUR A, ZAHRAMAN K, ROUMIE M, et al. Purification of tellurium to nearly 7n purity[J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 131(1-3): 54-61.
- [12] 于丽敏, 蒋文全, 孙海峰等. 精锟的化学清洗提纯[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(03): 589-594.
- YU Li-min, JIANG Wen-quan, SUN Hai-feng, et al. Chemical purifying process of refined indium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(03): 589-594.
- [13] 李明旭. 高纯锟垂直区熔过程物理场数值模拟及实验研究[D]. 上海: 上海大学, 2021.
- LI Ming-xu. Numerical Simulation on Physical Fields and Experimental Analysis for High-purity Indium during Vertical Zone Refining[D]. Shanghai: Shanghai University, 2021.
- [14] WANG S, FANG H S, JIN Z L, et al. Integrated analysis and design optimization of germanium purification process using zone-refining technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 408: 42-48.
- [15] YANG G, GOVANI J, MEI H, et al. Investigation of influential factors on the purification of zone-refined germanium ingot[J]. Crystal Research and Technology, 2014, 49(4): 269-

275.

- [16] WAN He-li, XU Bao-qiang, YANG Bin, et al. The impurities distribution and purification efficiency of high-purity aluminum preparation by zone melting in vacuum[J]. Vacuum, 2020, 171: 108839.
- [17] 祝佳林, 毛宇成, 刘施峰等. 高纯钽退火过程中储存能演变及其对再结晶行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 54-65.  
ZHU Jia-lin, MAO Yu-cheng, LIU Shi-feng et al. Stored energy evolution of high-purity tantalum during annealing and its effect on recrystallization behavior [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(1): 54-65.
- [18] Pfann W G. Principles of zone-melting[J]. JOM, 1952, 4(7): 747-753.
- [19] CHEUNG N, BERTAZZOLI R, GARCIA A. Numerical and experimental analysis of an approach based on variable solute distribution coefficients during purification by zone refining[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 52(3): 504-511..
- [20] SU C H, SHA Y G. Segregation coefficients of impurities in selenium by zone refining[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 187: 569-572.
- [21] 李文良, 罗远辉. 区域熔炼法制备高纯锌的研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(4): 537-542.  
LI Wen-liang , LUO Yuan-hui. Preparation of High Purity Zinc by Zone Refining[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(4): 537-542.
- [22] PRASAD D S, MUNIRATHNAM N R, RAO J V, et al. Effect of multi-pass, zone length and translation rate on impurity segregation during zone refining of tellurium[J]. Materials Letters, 2006, 60(15): 1875-1879.
- [23] MEI P R, MOREIRA S P, CARDOSO E, et al. Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 233-239.
- [24] HUANG Jun, REN Qing-bo, HU Zu-qi, et al. Application of a genetic algorithm to optimize redistribution process in zone refining of cerium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(12): 3633-3638.
- [25] HO C D, YEH O M, YEH T L. Numerical analysis on optimal zone lengths for each pass in multipass zone-refining processes[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998, 76: 113-120.
- [26] Ghosh K, Mani V N, Dhar S. A computational study and experimental validation of zone

- refining for ultra-purification of gallium for opto-electronic application[J]. *Trans. Indian Inst. Met*, 2008, 61: 201-206
- [27] MUNIRATHNAM N R, PRASAD D S, SUDHEER C H et al. Zone refining of cadmium and related characterization[J]. *Indian Academy of Sciences*, 2005, 28(3): 209-212.
- [28] Rambabu U, Munirathnam N R, Reddy R C et al. Segregation behaviour of trace metal impurities during ultra high purification of gallium by zone refining[J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2005, 43: 783-786.
- [29] 万贺利. 区域熔炼提纯铝过程中杂质元素迁移行为研究[D]. 云南: 昆明理工大学, 2021.
- WAN He-li. Study on the migration behavior of impurity elements during zone melting and purification of aluminum[D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [30] 石洁, 罗超, 王怀胜等. 感应区域熔炼法制备高纯铜[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(1): 418-422.
- SHI Jie, LUO Chao, WANG Huai-sheng, et al. Preparation of high purity copper by vertical zone refining[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(1): 418-422.
- [31] 杨振飞. 电子束熔炼提纯金属镧的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
- YANG Zhen-fei. Study on purification of La by electron beam melting[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019.
- [32] MIMURA K, KOMUKAI T, ISSHIKI M. Purification of chromium by hydrogen plasma-arc zone melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 403(1-2): 11-16.
- [33] 何梦园, 董福宇, 张悦等. 高熔点金属氢氩等离子弧纯化研究[J]. *稀有金属*, 2019, 43(4): 402-409.
- HE Meng-yuan, DONG Fu-yu, ZHANG Yue, et al. Purification of High Melting Point Metal by Hydrogen Argon Plasma Arc[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019, 43(4): 402-409.
- [34] MIMURA K, SATO T, ISSHIKI M. Purification of lanthanum and cerium by plasma arc zone melting[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(8): 2721-2730.
- [35] DOST S, LIU Y C, HAAS J, et al. Effect of applied electric current on impurity transport in zone refining[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 307(1): 211-218.

- [36] KOVTUN G P. Electrotransport as a way of metals deep purification[J]. East European Journal of Physics, 2014, 1(1): 37-46.
- [37] 郭小东, 魏昶, 李兴彬等. 次氧化锌酸性浸出液中萃取分离铟的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2590-2597.
- GUO Xiao-dong, WEI Chang, LI Xing-bin, et al. Solvent extraction and separation of indium from leaching solution of zinc oxide [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2590-2597.
- [38] 殷涛, 郭林江, 胡忠武等. 电子束悬浮区域熔炼炉上料装夹机构的设计[J]. 装备制造技术, 2017, 7: 48-50.
- YIN Tao, GUO Lin-jiang, HU Zhong-wu, et al. Design of Feeding Clamping Component Applied in Electron Beam Floating Zone Melting Furnace[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2017, 7: 48-50.
- [39] ROZIN K M, VIGDOROVICH V N, KRESTOVNIKOV A N. The continuous zone-refining method[J]. Metall. i Topl., 1961, 5: 56-73.
- [40] 彭翔, 刘文才, 吴国华. 镁锂合金的合金化及其应用[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3024-3043.
- PENG Xiang, LIU Wen-cai, WU Guo-hua. Alloying and application of Mg-Li alloys: A review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3024-3043.
- [41] CHEUNG N, BERTAZZOLI R, GARCIA A. Experimental impurity segregation and numerical analysis based on variable solute distribution coefficients during multi-pass zone refining of aluminum[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(6): 1274-1280.
- [42] IKEDA T, MAROLF N J, SNYDER G J. Zone leveling crystal growth of thermoelectric pbte alloys with sb<sub>2</sub>te<sub>3</sub> widmanstätten precipitates[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(9): 4183-4189.
- [43] MA Y, YASUDA K, IDO A, et al. Silicon refining by solidification from liquid si-zn alloy and floating zone method[J]. Materials Transactions, 2021, 62(3): 403-411.
- [44] KENNEDY J K. Continuous zone refining apparatus[J]. Review of Scientific Instruments, 1964, 35(1): 25-28.
- [45] 梁静, 李延超, 林小辉等. 高纯金属检测技术应用[J]. 中国铝业, 2019, 43(1): 5-8.
- LIANG Jing, LI Yan-chao, LIN Xiao-hui, et al. Application of high purity metal detection

- technology[J]. China Molybdenum Industry, 2019, 43(1): 5-8.
- [46] REISS H. Mathematical methods for zone-melting processes[J]. Journal of metals, 1954, 6: 1053-1059.
- [47] NAKAMURA M, WATANABE M, TANAKA K, et al. Zone refining of aluminum and its simulation[J]. Materials Transactions, 2014, 55(4): 664-670.
- [48] BURTON J A, PRIM R C, SLICHTER W P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part i. Theoretical[J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(11): 1987-1991.
- [49] CHEUNG T, CHEUNG N, TOBAR C M T, et al. Zone refining of tin: Optimization of zone length by a genetic algorithm[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2013, 28(7): 746-752.
- [50] SPIM J J A, BERNADOU M J S, GARCIA A. Numerical modeling and optimization of zone refining[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298: 299-305.
- [51] ZHANG Xiao-xin, FRIEDRICH S, LIU Bin, et al. Computation-assisted analyzing and forecasting on impurities removal behavior during zone refining of antimony[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2): 1221-1230.
- [52] EZHEIYAN M, SADEGHI H. Simulation for purification process of high pure germanium by zone refining method[J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 462: 1-5.
- [53] LV, Guo-qiang, MA, Wen-hui, WANG, Hua, et al. Numerical simulation of heat transfer indirectional solidification process for polycrystalline silicon[J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2011, 10(6): 733-737.
- [54] Haas J, Liu Y C, Dost S. Design of a zone rener for optimization studies[J]. Scientia Iranica, 2007, 14(5): 474-485.
- [55] LAN C W, CHIAN J H, WANG T Y. Interface control mechanisms in horizontal zone-melting with slow rotation[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 218(1): 115-124.
- [56] LAN C W. Effects of axial vibration on vertical zone-melting processing[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000, 43(11): 1987-1997.
- [57] ROUSSOPOULOS G S, RUBINI P A. A thermal analysis of the horizontal zone refining of indium antimonide[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 271(3-4): 333-340.
- [58] 李情. 区域熔炼提纯钢及仿真模拟[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2018.

LI Qing. Zone refining and simulation of indium[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2018.

- [59] CURTOLO D C, ZHANG Xiao-xin, ROJAS M, et al. Realization of the zone length measurement during zone refining process via implementation of an infrared camera[J]. Applied Sciences, 2018, 8(6): 875-887.

## **Research progress of high purity metals prepared by zone melting**

QIAN Qing-hua, HE Zhi-qiang, GUO Xue-yi, XU Zhi-peng

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, ChangSha 410083, China)

**Abstract:** The zone melting method is a deep purification technique for the preparation of ultra-high purity metals. With the further development of precision electronic instruments, aerospace, modern communications, photovoltaic semiconductors and other strategic emerging industries, the demand for high purity metals will further expand. Reducing the impurity content, clarifying the impurity migration mechanism, and improving the production efficiency have been the focus of high-purity metal research. This paper systematically summarizes the research progress on the preparation of high-purity metals by zone melting, including the principle of zone melting, parameter optimization, analysis methods, limitations and future development directions, which provides theoretical guidance for the study of zone melting mechanism, process parameter improvement, equipment optimization and production cost reduction, and gives an outlook on the development direction of zone melting preparation technology.

**Keywords:** zone melting; high purity metals; purification; simulation; impurity distribution

**Foundation item:** Projects(2019YFC1907402) supported by the National Key R&D Program of China; Projects(52104355 , 52074363 , 51922108, and U20A20273) supported by the National Natural Science Foundation of China.

**Corresponding author:** XU Zhi-peng; Tel: +86-18175150670; E-mail: zhipeng.xu@csu.edu.cn