

真空电磁定向凝固制备高纯 TiSi_2 和共晶 Si-Ti 合金的研究

张亚坤¹, 雷云^{1,2}, 马文会^{1,2,3*}

(1. 真空冶金国家工程研究中心, 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093; 3. 普洱学院, 云南 普洱 665000)

摘要: 为了制备高纯 TiSi_2 和共晶 Si-Ti 合金, 研究新采用真空电磁定向凝固技术对 Ti-Si 合金进行了相分离与提纯。结果表明, 真空电磁定向凝固技术可以有效地提纯 Ti-Si 合金; Fe 、 Mn 和 Al 杂质通过其在固-液界面上的分凝效应去除 (富集在顶部); Ca 和 Mg 杂质由于蒸气压明显高于 Si 和 Ti , 因此可以通过真空挥发去除。 $\text{Ti-56\%Si}$ 合金 (纯度 96%) 经真空电磁定向凝固后, 在坩埚下部分离得到致密的 TiSi_2 合金, 而上部则分离得到物相均匀的共晶 Si-Ti 合金。由此制备的 TiSi_2 纯度达到 99.4%, 共晶 Si-Ti 合金纯度达到 99.1% (仅考虑主要杂质 Fe 、 Mn 、 Ca 、 Mg 和 Al 条件下)。

关键词: TiSi_2 ; 共晶 Si-Ti 合金; 真空精炼; 电磁定向凝固; 分离提纯

中图分类号: TF133, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)06-0058-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.008

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of high-purity TiSi_2 and eutectic Si-Ti alloys by vacuum electromagnetic directional solidification

Zhang Yakun¹, Lei Yun^{1,2}, Ma Wenhui^{1,2,3*}

(1. National Engineering Research Center of Vacuum Metallurgy, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clear Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 3. Pu'er University, Pu'er 665000, Yunnan, China)

Abstract: To prepare the high-purity TiSi_2 and eutectic Si-Ti alloys, the vacuum electromagnetic directional solidification technique was used to separate and purify Ti-Si alloys in this study. The results show that the vacuum electromagnetic directional solidification can effectively purify the Ti-Si alloys. Fe , Al , and Mn impurities were removed through their segregation effect at the solid-liquid interface (enriched at the top). Ca and Mg impurities were removed by vacuum volatilization due to the vapor pressure being significantly higher than that of Si and Ti . After vacuum electromagnetically directed solidification of the $\text{Ti-56\% Si}$ alloy (purity 96%), the dense TiSi_2 alloy was separated in the lower part of the crucible, and the eutectic Si-Ti alloy with a homogeneous phase was separated in the upper part. The purity of the TiSi_2 thus prepared was 99.4%, and that of the eutectic Si-Ti alloy was 99.1% (only considering the main impurities Fe , Mn , Ca , Mg , and Al).

收稿日期: 2023-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1702251); 云南省科技重大专项 (No. 202202AG050007)。

作者简介: 张亚坤, 1995 年出生, 男, 云南保山人, 博士, 主要从事硅材料分离提纯、硅基功能材料制备及钛硅资源回收等方面研究, E-mail: yakunzhang_kust@163.com; * 通讯作者: 马文会, 1973 年出生, 男, 四川西充人, 博士, 教授, 主要从事有色金属冶金、工业硅生产、晶硅制备新技术及新能源材料制备等领域研究, E-mail: mwhsilicon@126.com。

Key words: TiSi_2 , eutectic Si-Ti alloys, vacuum refining, electromagnetic directional solidification, separation and purification

0 引言

随着社会经济的快速发展, Ti-Si 材料被广泛应用于国防工业、航空航天、汽车制造和日常生活用品等领域。其中, Ti-Si 二元系中的金属间化合物 TiSi_2 和 Si-Ti 共晶合金 (商用纯度要求为 99.7% 以上) 因性能优异而引起了人们极大的研究兴趣。例如: TiSi_2 具有高熔点 ($1\,500\text{ }^\circ\text{C}$)、低密度 (4.07 g/cm^3)、良好的抗氧化性 ($1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气下氧化速率为 $7.9\times 10^{-3}\text{ mg}^2/(\text{cm}^4\cdot\text{h})$) 和耐腐蚀性^[1-2] 等优异性能, 可用作高温合金的抗氧化涂层; TiSi_2 电阻率低 ($15\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 场发射性能优异^[3], 是一种卓越的材料, 在集成电路接触和键合技术中扮演着重要的角色^[4]。Si-Ti 共晶合金 (由 Si 和 TiSi_2 组成) 具有良好的附着力、润湿性和较高的强度, 被广泛用做 SiC 连接的焊接钎料^[5], 并且也是一种富有前景的锂离子电池材料^[6]。

目前, Ti-Si 材料的制备方法主要包括自蔓延高温合成法 (SHS)^[7]、电弧熔炼法 (AM)^[8]、机械合金化法 (MA)^[9] 和化学沉积法 (CVD)^[10] 等。然而, 上述绝大部分工艺存在过程不易控制 (偏析形成中间相) 和纯度较低等不足。因此, 需要开发一种稳定的高纯 TiSi_2 和 Si-Ti 共晶合金制备新工艺。

真空电磁定向凝固是一种可以同时实现相分离与提纯的绿色技术, 该技术可以有效抑制合金中间相的析出, 已被广泛用于提纯 Si, 并从 Si 二元合金中分离出 Si 晶体, 例如 Si-Al^[11]、Si-Sn^[12] 和 Si-Ni^[13]。因此, 笔者新采用真空电磁定向凝固技术对 Ti-Si 合金进行了相分离与提纯, 目的是实现 Ti-Si 合金的高效分离和深度除杂, 制备出高纯 TiSi_2 和 Si-Ti 共晶合金。与此同时, 真空电磁定向凝固提纯和分离 Ti-Si 合金的机理也被详细讨论。

1 试验方法

1.1 试验原料与方法

原料采用低纯 Ti-56%Si 合金 (纯度 96%, 粒径 $2\sim 5\text{ mm}$), 通过硅还原含钛高炉渣制备得到。该合金的主要杂质及其含量是通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 分析得到的, 如表 1 所示, 其主要含有 Fe、Mn、Ca、Mg 和 Al 杂质。

表 1 低纯 Ti-Si 合金中的主要杂质及其含量

Table 1 Main impurities and their contents of the low purity Ti-Si alloys %				
Fe	Mn	Ca	Mg	Al
2.43	0.81	0.18	0.21	0.13

如图 1 所示, 使用真空电磁定向凝固炉开展 Ti-Si 合金的相分离和纯化试验。设备主要由四个主要部分构成, 分别为感应加热系统、定向凝固系统、真空系统 (机械泵-分子泵) 和冷却水循环系统。首先, 将 50 g 低纯 Ti-Si 合金装入高纯致密的石墨坩埚 (99.98%, 内径 26 mm, 外径 32 mm, 深度 60 mm, 高度 65 mm) 中, 并将其放置在感应线圈正中央, 其中石墨坩埚的底部与感应线圈的下端齐平放置, 该位置作为定向凝固开始的初始位置。样品加热前, 使用真空泵将炉内抽至高真空 ($4.56\times 10^{-3}\text{ Pa}$); 然后, 将 Ti-Si 合金在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔化, 并熔炼 $1\sim 2\text{ h}$ 使易挥发性杂质充分挥发, 形成均匀的 Ti-Si 合金熔体; 随后, 以 $3\text{ }\mu\text{m/s}$ 的速率将 Ti-Si 合金熔体从感应线圈 (加热区) 中逐渐拉出, 以进行定向凝固相分离和提纯。

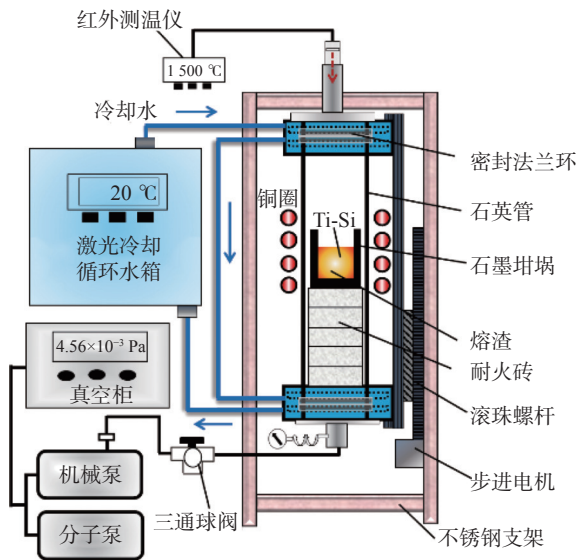


图 1 真空电磁定向凝固炉

Fig. 1 Vacuum electromagnetic directional solidification furnace

1.2 试样表征

定向凝固后, 将固化的试样沿横截面切成两块, 抛光一块, 使用电子探针显微分析仪 (EPMA) 对其

微观形貌进行定性和定量分析。将第二块沿纵向从下到上切成5等分(1~2 g),并溶解在HF(40%,优级纯)和HNO₃(65%~68%,优级纯)混合液中。其中,HF和HNO₃体积比为1:1。随后,对酸液进行ICP-OES分析(外标法,精度达0.0001%)以研究杂质的纵向分布。

2 结果与讨论

2.1 Ti-Si合金的分离

图2(a)显示了Ti-Si合金真空电磁定向凝固后的纵向宏观形貌,合金从底部至顶部被分离成两个不同的部分。EPMA分析结果表明,下部和上部的合金分别为TiSi₂和共晶Si-Ti合金。由于低纯Ti-Si合金的主要成分是Ti和Si(Ti和Si占比96%),因此可将该Ti-Si合金视为Ti-Si二元系,如图3所

示^[14]。蓝线和红色箭头分别表示Ti-Si合金的成分和析晶路径。因此,在真空电磁定向凝固过程中,当Ti-Si合金熔体离开加热区,下部温度降至液相线时,TiSi₂合金(晶体)将开始从液态熔体中析出。TiSi₂的析晶反应如式(1)所示。



随着电磁定向凝固的进行,Ti-Si合金熔体成分沿着图3中的红色箭头析晶路径变化,TiSi₂在合金熔体下部不断析出。当Ti-Si合金熔体的成分达到固相线上的共晶点(温度从液相线降低到固相线)时,TiSi₂析晶停止。随后,共晶Si-Ti合金(晶体)开始析出。共晶Si-Ti合金(晶体)的析出反应如式(2)所示。由此表明Ti-Si合金电磁定向凝固相分离的试验结果(图2(a))与理论结果十分吻合(图3)。

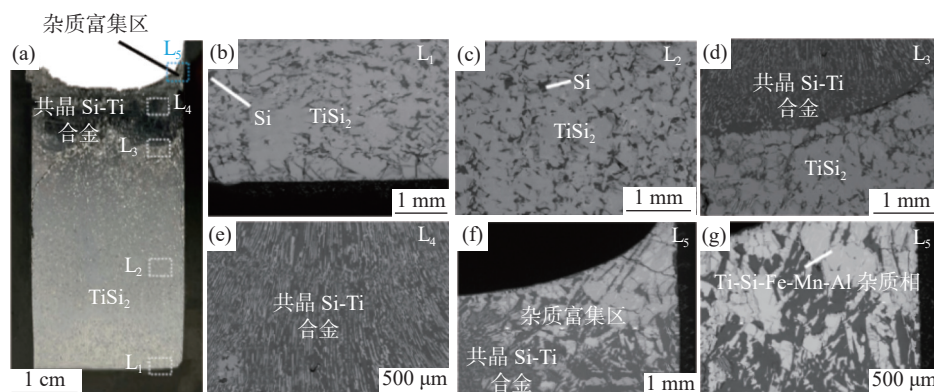


图2 Ti-56%Si合金真空电磁定向凝固后,(a)合金纵截面的宏观图像和(b)~(g)合金在纵向位置的微观结构分析

Fig. 2 (a) Macroscopic image of the longitudinal section of the alloy and (b)~(g) microstructure analysis of alloys in the longitudinal position after vacuum electromagnetic directional solidification



如图2(b)~(e)的EPMA分析结果所示,通过电磁定向凝固相分离制备的TiSi₂合金和共晶Si-Ti合金十分的致密,这可以归因于定向凝固过程中电磁力对TiSi₂合金和Si-Ti合金分离(团聚)的促进作用,其机理如图4(a)所示。在电磁感应定向凝固过程中,感应涡流与磁场相互作用产生的电磁力指向熔体中心,引起向上和向下的流体流动。与此同时,坩埚的垂直方向形成了温度梯度。因此,TiSi₂晶体将在坩埚下部温度较低区域开始析出,这些析出的TiSi₂晶体在电磁力诱导的流体流动作用下被带到底部,然后相互粘结生长。随着电磁定向结晶的进行,TiSi₂晶体逐渐析出,直至获得致密的TiSi₂合金,如图4(b)所示。当TiSi₂析晶结束后(液相成分变化至共晶点),共晶Si-Ti合金(由Si和

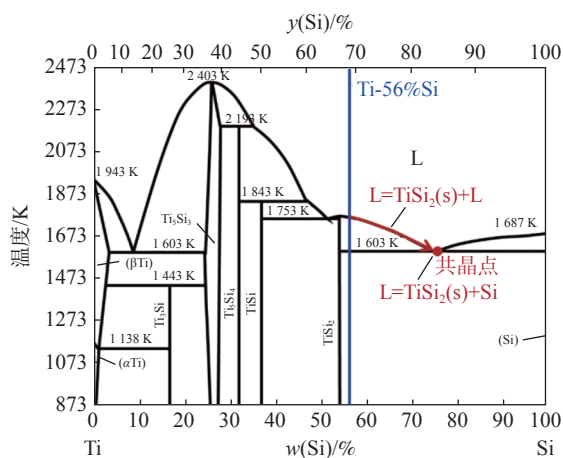


图3 Ti-Si二元合金相图^[14]和原始Ti-56%Si合金的析晶路径

Fig. 3 Ti-Si binary alloy phase diagram and precipitation path of the Ti-56%Si alloy

TiSi_2 组成) 便开始析出。同理, 共晶 Si-Ti 合金也将在电磁力的作用下不断在 TiSi_2 合金上部团聚和生长形成致密的共晶 Si-Ti 合金, 如图 4(c) 所示。另一方面, 图 2(b)~(e) 的 EPMA 分析结果还表明由此制备的 TiSi_2 和共晶 Si-Ti 合金物相均匀, 偏析较少。这是因为电磁定向凝固过程中, 析晶的温度梯度很小 (析晶过程稳定), 且物相的析出严格遵循相图的析晶顺序。因此, 电磁定向凝固可以有效的抑制 TiSi_2 和共晶 Si-Ti 合金的偏析 (中间相的形成)。

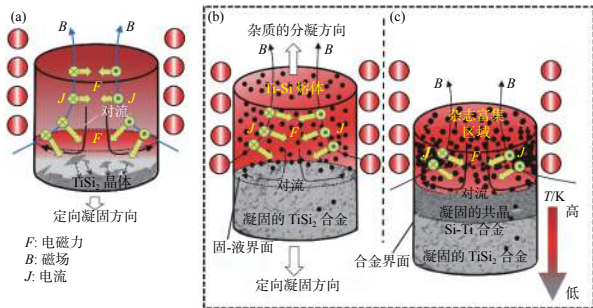


图 4 (a) 电磁力促进凝固晶体分离的机制, (b) 电磁定向凝固分离与提纯 Ti-Si 合金的全过程图解

Fig. 4 (a) Mechanism of electromagnetic force promoting the separation of solidified crystals, (b) and (c) illustration of the whole process of electromagnetic directional solidification separation and purification of Ti-Si alloy

2.2 Ti-Si 合金的提纯

图 2(f) 和 (g) 显示了电磁定向凝固后 Ti-Si 合金顶部 (L_5 区域) 的微观结构。与 Ti-Si 合金的 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 区域 (只观察到较少的杂质相) 相比, 合金的顶部富集了大量的杂质, 这表明绝大部分杂质从 TiSi_2 和共晶 Si-Ti 合金中去除。通过 EPMA 点分析确定了顶部杂质相的主要元素 Ti 、 Si 、 Fe 、 Mn 、 Al 的含量分别为 26.4%、43.2%、18.4%、11.3%、0.5%。图 5(b) 显示了 Ti-Si 合金真空电磁定向凝固后, 杂质在合金纵向位置的分布。显而易见, 大部分杂质均从目标合金中去除, 特别是 Fe 、 Mn 和 Al 杂质在合金的顶部大量富集, 而在合金的底部或中间则存在较少的杂质, 这与 EPMA 分析的结果一致。这表明真空电磁定向凝固可有效去除 Ti-Si 合金中的杂质。

Fe 、 Mn 和 Al 杂质在合金顶部的大量富集可归因于电磁定向凝固过程中杂质在固相和液相之间的分凝效应。杂质的分凝效果可以用分凝系数定量表示, 如等式 (3) 所示。

$$k = \frac{x_i \text{ 固相}}{x_i \text{ 液相}} \quad (3)$$

其中 k 是杂质 i 的分凝系数, $x_i \text{ 固相}$ 和 $x_i \text{ 液相}$ 分别表示杂质 i 在固相和液相中的浓度。只要 k 小于 1, 杂质就可以通过定向凝固过程中的分凝效应去除。 k 越小, 杂质的去除效果也越好。在此前的研究中, 通过高温化学平衡法近似测定了 TiSi_2 中 Al 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Ca 和 Mg 杂质的平衡分凝系数, 它们的值如表 2 所示^[15]。可见这些杂质在 TiSi_2 中的平衡分凝系数均小于 1。由此表明, TiSi_2 中的大部分杂质在定向凝固过程中都可以通过分凝效应去除, 实现合金的深度提纯。共晶 Si-Ti 合金由 Si 和 TiSi_2 组成, Fe 、 Mn 、 Al 、 Ca 和 Mg 杂质在 Si 当中的固溶度也非常小, 这意味着共晶 Si-Ti 合金中的大部分杂质在定向凝固过程中也可以被去除。定向凝固过程中杂质在固-液相之间的分凝效应如图 4(b) 和 (c) 所示。当 TiSi_2 在坩埚底部开始凝固, 杂质将不断地从 TiSi_2 晶体迁移到液态合金熔体。类似地, 当共晶 Si-Ti 合金开始析出时, 杂质也将共晶 Si-Ti 合金迁移到液态合金熔体。最终, 这些杂质富集在合金的顶部, 形成杂质富集相。

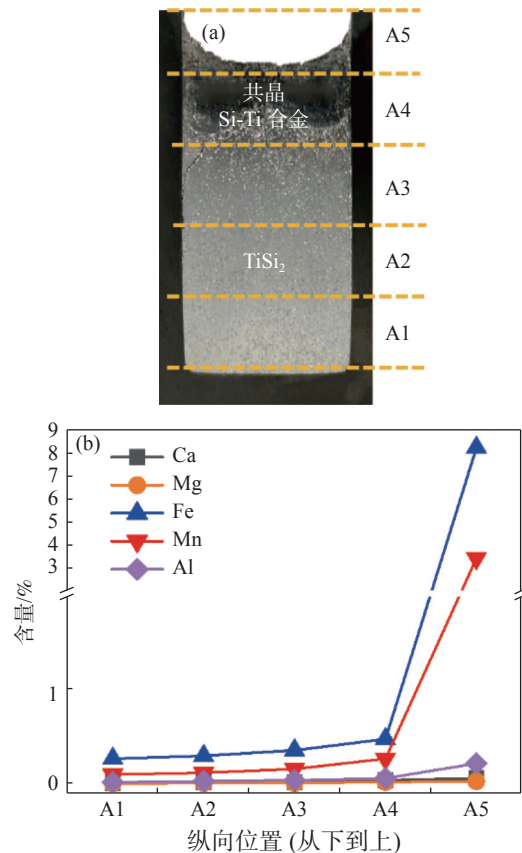


图 5 (a) Ti-Si 合金试样被切成五等份进行 ICP-OES 分析; (b) Ti-Si 合金试样从底部到顶部的杂质分布

Fig. 5 (a) ICP-OES analysis of the Ti-Si alloy cut into five equal parts, (b) impurity distributions of the Ti-Si alloy from the bottom to the top

表2 不同温度下, Al、Fe、Mn、Ni、Cu、Ca和Mg在TiSi₂固相中的平衡分凝系数(近似值)^[15]

Table 2 Equilibrium coefficient segregation (approximate values) of Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Ca, and Mg in TiSi₂ solid phase at different temperatures

	温度/K	k(近似)
Al	1 653	0.1
Fe	1 703	<1
Mn	1 653	0.07
Ni	1 733	0.06
Cu	1 653	0.08
Ca	1 653	<1
Mg	1 653	<1

值得注意的是,真空电磁定向凝固后,整个Ti-Si合金中的Ca和Mg杂质的浓度远低于初始Ti-Si合金中的浓度。例如:Ti-Si合金原料中Ca和Mg的杂质浓度分别为0.18%、0.21%(见表1),定向凝固后的Ti-Si中Ca和Mg的杂质浓度分别降低至0.04%、0.02%(图5(b)A1-A5区域中Ca和Mg杂质浓度的平均值)。这是因为Ca和Mg的去除主要归因于高温高真空下的挥发(即Ca和Mg的饱和蒸气压高)。纯物质饱和蒸气压和温度之间的关系可以用克劳修斯-克拉珀龙方程(Kubaschewski-Alcock)^[16]表示,如等式(4)所示。

$$\lg P_i = A \cdot T^{-1} + B \cdot \lg T + C \cdot T + D \quad (4)$$

式(4)中,A、B、C和D为热力学常数,通过查阅热力学手册获得^[16];P为纯组分的蒸汽压,单位为10³ Pa。基于等式(4)和Ti、Si、Fe、Mn、Ca、Mg和Al(A、B、C和D)的热力学常数,这些元素的蒸汽压与温度之间的关系被表示在图6中。如图6所示,Ca和Mg杂质的饱和蒸汽压远高于Ti和Si的蒸汽压;因此,在高真空(4.56×10⁻³ Pa)和电磁搅拌(增强传质)作用条件下,Ca和Mg很容易从Ti-Si合金熔体中被挥发除去。仅考虑合金中的主要杂质Fe、Mn、Ca、Mg和Al的条件下,基于ICP-OES分析结果,计算得到TiSi₂纯度达99.4%,其中Fe、Mn、Ca、Mg和Al杂质的去除率分别达到了87.2%、84.4%、85.2%、93.7%和76.9%。共晶Si-Ti合金纯度达99.1%,其中Fe、Mn、Ca、Mg和Al杂质的去除率分别达到了80.2%、66.7%、72.2%、85.7%和53.8%。

真空电磁定向凝固制备高纯TiSi₂和共晶Si-Ti合金的技术如图7所示。该技术可以将低纯Ti-

Si合金相分离与提纯制备成高纯TiSi₂和共晶Si-Ti合金。真空电磁定向凝固过程中,Ti-Si合金中的杂质通过固-液界面的分凝效应和真空条件下的挥发行为被去除,整个生产过程低碳环保,是一种简单、可持续工艺,在高纯TiSi₂和共晶Si-Ti合金的制备方面显示出了广阔的应用前景。

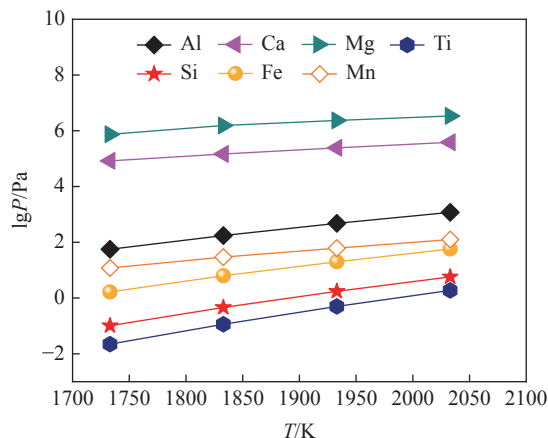


图6 Ti、Si、Fe、Mn、Ca、Mg和Al元素在不同温度下的蒸气压

Fig. 6 Vapor pressures of Ti, Si, Fe, Mn, Ca, Mg, and Al elements at different temperatures

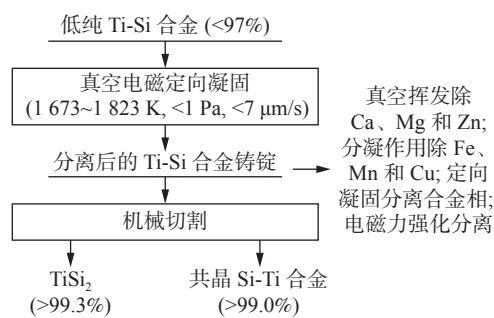


图7 真空电磁定向凝固制备高纯TiSi₂和共晶Si-Ti合金技术流程

Fig. 7 New green process for the preparation of high-purity TiSi₂ and eutectic Si-Ti alloys by vacuum electromagnetic directional solidification

3 结论

将真空精炼、定向凝固和电磁分离三种技术耦合,提出了Ti-Si合金真空电磁定向凝固相分离与提纯的绿色新技术,主要结论如下:

1) 低纯Ti-56%Si合金(纯度96%)真空电磁感应定向凝固后,可分离制备得到TiSi₂和共晶Si-Ti合金;电磁定向凝固过程中,来自感应涡流与磁场相互作用产生的电磁力促进了TiSi₂和共晶Si-Ti合金的分离和团聚。

2) Ti-Si合金在真空电磁感应定向凝固过程中,

Fe、Mn 和 Al 杂质由于在固-液界面的分凝效应被去除, Ca 和 Mg 杂质由于在真空条件下的挥发行为被去除。 TiSi_2 中 Fe、Mn、Ca、Mg 和 Al 杂质的去除率分别达到了 87.2%、84.4%、85.2%、93.7% 和 76.9%; 共晶 Si-Ti 合金中 Fe、Mn、Ca、Mg 和 Al 杂质的去除率分别达到了 80.2%、66.7%、72.2%、

85.7% 和 53.8%。

3) 由于原料中的杂质含量较高 (4%), 因此其通过一次 $3\text{ }\mu\text{m/s}$ 拉速条件下的定向凝固并不能达到商用 TiSi_2 和共晶 Si-Ti 合金的纯度要求; 在未来的工作中, 可通过降低下拉速率、二次定向凝固、调整热场等手段进一步提高合金纯度。

参考文献

- [1] Melsheimer S, Fietzek M, Kolarik V, *et al.* Oxidation of the intermetallics MoSi_2 and TiSi_2 —A comparison[J]. *Oxidation of Metals*, 1997, 47: 139–203.
- [2] Frommeyer G, Rosenkranz R. Structures and properties of the refractory silicides Ti_5Si_3 and TiSi_2 and Ti-Si-(Al) eutectic alloys[J]. *Metallic Materials with High Structural Efficiency*, 2004, 146: 287–308.
- [3] Ting C Y, Heurle F M, Iyer S S, *et al.* High temperature process limitation on TiSi_2 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, 133(12): 2621–2625.
- [4] Milanese C, Buscaglia V, Maglia F, *et al.* Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples[J]. *Acta Mater*, 2013, 51: 4837–4846.
- [5] Wen Q, Zhong Z, Yang A, *et al.* Effect of adding of SiC particulate on the microstructure and shear strength of SiC ceramic joint brazed with Si-24Ti alloy[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2018: 1–13.
- [6] Zhou S, Liu X, Wang D. Si/ TiSi_2 heteronanostructures as high-capacity anode material for Li ion batteries[J]. *Nano Letter*, 2010, 10(3): 860–863.
- [7] Trambukis J, Munir Z A. Effect of particle dispersion on the mechanism of combustion synthesis of titanium silicide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 73: 1240–1245.
- [8] Agarwal S, Cotts E J, Zarembo S, *et al.* The heat capacities of titanium silicides Ti_5Si_3 , TiSi and TiSi_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 314(1-2): 100–102.
- [9] Lee Y, Lee S. Phase formation during mechanical alloying in the Ti–Si system[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 449: 1099–1101.
- [10] Fouad O A, Yamazato M, Hiroshi A, *et al.* Formation of titanium silicide thin films on Si (100) substrate by RF plasma CVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169: 632–635.
- [11] Yu W, Xue Y, Mei J, *et al.* Segregation and removal of transition metal impurities during the directional solidification refining of silicon with Al-Si solvent[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 198–204.
- [12] Ma X D, Yoshikawa T, Morita K. Si growth by directional solidification of Si-Sn alloys to produce solar-grade Si[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 377: 192–196.
- [13] Koyama T, Ike D M, Shibuta Y. Silicon crystal pulling from the melt of Si-45mass%Ni alloy[J]. *ISIJ International*, 2008, 94: 496–501.
- [14] Massalski T B. Binary alloy phase diagrams[M]. Ohio: 2nd edition, ASM International, Metals Park, 1990.
- [15] Zhang Yakun. Study on the preparation of Ti_5Si_3 , TiSi_2 , and low-Fe Al-Si alloys by regeneration of industrial wastes [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology. 2023.
(张亚坤. 工业废料再生制备 Ti_5Si_3 、 TiSi_2 和低铁 Al-Si 合金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学. 2023.)
- [16] Kubaschewski O, Alcock C B. Metallurgical thermochemistry [M]. Oxford: Pergamon Press, 1979.