金属镥定向凝固过程中杂质分布的理论研究

纪凡^{1,2*} 何荧^{1,2} 向金秋^{1,2} 罗立平^{1,2} (1. 粒子输运与富集技术全国重点实验室 天津 300180; 2. 核工业理化工程研究院 天津 300180)

Theoretical Study on Impurity Distribution during Directional Solidification of Lutetium

JI Fan^{1,2*}, HE Ying^{1,2}, XIANG Jinqiu^{1,2}, LUO Liping^{1,2}

National Key Laboratory of Particle Transport and Separation Technology, Tianjin 300180, China;
Research Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China)

Abstract High purity lutetium, as a rare earth metal, has important research value. In this study, the distribution of impurities Fe and Al in lutetium ingots under vacuum electron beam melting and directional solidification was analyzed through theoretical calculation. The purification effect and influencing mechanism of metal lutetium under the coupling effect of evaporation and segregation were studied. The results show that during the process of electron beam directional solidification of lutetium, although the saturated vapor pressure of impurity Al is greater than that of Fe impurity, the evaporation mass transfer coefficient of Fe is greater than that of Al. The distributions of impurity Fe and Al in metal lutetium are not only controlled by solid-liquid interface segregation, but also by gas-liquid interface evaporation. The Fe content in the area below 60% of the height of lutetium ingot decreased from 4.836×10^{-3} to 6.2×10^{-5} , and the Al content decreased from 7.75×10^{-4} to 3.3×10^{-8} , indicating a good purification effect. Temperature and solidification rate are two important parameters that affect the distribution of impurities in the process of electron beam directional solidification of lutetium. A lutetium metal ingot with high purity and uniform distribution can be obtained by reasonably adjusting the melt temperature and solidification rate.

Keywords Vacuum melting, Directional solidification, Lutetium, Evaporation, Segregation

摘要 高纯镥作为稀土金属,有着重要研究价值。文章通过理论计算分析了真空电子束熔炼和定向凝固下镥锭中杂质 Fe和Al的分布,研究了蒸发和分凝效应耦合作用下金属镥的提纯效果以及影响机制。结果表明,电子束定向凝固金属镥过 程中,虽然杂质Al的饱和蒸气压大于 Fe杂质的饱和蒸气压,但 Fe杂质蒸发传质系数大于杂质Al。金属镥中杂质 Fe和Al 分布不仅受固液界面分凝的控制,还受气液界面蒸发的控制,金属镥锭高度 60% 以下区域的 Fe含量由 4.836×10⁻³ 降低到 了 6.2×10⁻⁵, Al 含量由 7.75×10⁻⁴ 降低到了 3.3×10⁻⁸, 有着较好的提纯效果。熔炼温度和凝固速率是影响电子束定向凝固镥金 属过程中杂质分布的两个重要参数。一个纯度较高且分布均匀的镥金属锭可以通过合理控制熔体温度和凝固速率来获得。

关键词 真空熔炼 定向凝固 金属镥 蒸发 分凝 中图分类号:TF134 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202403005

金属镥作为一种稀土金属,由于其有着特殊的 物理和化学性质,在磁性材料、光学镀膜、电子信息 材料等领域具有重要价值。镥作为一种珍贵的矿 物资源,在多个高科技领域扮演着至关重要的角色, 它在进行高能物理实验研究、核医学图像诊断、安 全检测以及地质勘探等活动中发挥着不可或缺的 作用^[1]。金属元素镥具有多种同位素,其中镥-177 是重要的医用同位素^[2],在肿瘤治疗中,镥-177被用 来标记药物和疾病标记物从而实现精准的肿瘤靶 向治疗^[3-4]。随着科技的快速发展,特别是在高科技

*联系人: E-mail: jifan911@163.com

收稿日期:2024-03-12

基金项目:粒子输运与富集技术全国重点实验室稳定支持项目(GZ-WZJC-2023-04)

产业中,对稀土金属的品质要求日益提高^[5]。研究 表明,稀土金属中即使是微量的杂质也会对其性能 产生显著的负面影响^[6]。因此,近年来,全球对高纯 度稀土金属的生产和使用给予了极大的关注。学 术界和工业界都在积极研究和改进稀土金属的提 纯技术,以满足日益增长的高纯度稀土金属需求, 并促进其在关键新兴产业中的广泛应用^[7-8]。目前, 国内关于金属镥高纯化研究的报道较少,诸多创新 的纯化精炼方法目前仍在实验阶段进行探索和完 善着,相关的精炼工艺尚未达到成熟水平。稀土金属 镥提纯的相关理论计算对于开辟制备高纯稀土金 属镥的新路径尤为重要。

电子束熔炼技术是通过在高真空的环境中将 电子束流高速的动能转化为热能作为热源对材料 进行熔炼的一种真空熔炼方法^[9-10],电子束熔炼过程 中利用杂质的蒸发可获得较好的提纯效果。电子 束熔炼是制备高纯材料最有效方法之一,该方法在 工业上被广泛用于提纯含有高饱和蒸汽杂质的金属。 谭毅课题组利用电子束熔炼技术在提纯太阳能级 多晶硅领域做了大量工作并取得了显著效果^[11-12]。 在电子束熔炼过程中,高能量密度的电子束轰击材 料使熔体中大部分杂质元素和非金属夹杂物能有 效去除。定向凝固技术是利用杂质在固相和液相 中溶解度不同产生的分凝效应,将分凝系数小的杂 质元素富集到液体中,使固体部分杂质含量降低, 最终将具有分凝特性的杂质富集到金属锭顶部区 域,从而达到提纯的目的^[13-15]。

本文基于满足分凝效应的 Scheil 方程¹⁶,考虑 电子束定向凝固过程中杂质的蒸发传质,建立蒸发 和分凝耦合模型。基于该模型,首先计算杂质 Fe 和 Al 在金属镥中的蒸发传质系数,然后计算分析金 属镥在电子束定向凝固过程中杂质 Fe 和 Al 的分布 规律,最后讨论熔炼温度和凝固速率对 Fe 杂质分布 的影响规律。该研究对后续电子束定向凝固提纯 金属镥的实验具有一定参考价值。

1 理论模型

1.1 分凝效应

定向凝固过程中,杂质元素 Fe 和 Al 在液态镥 与固态镥中有着不同的溶解度,使 Fe 和 Al 在镥的 固液界面发生分凝从而向液相富集。杂质元素在金 属镥完全凝固后在固相中浓度分布遵循 Scheil 方程:

$$C_{\rm s} = k_{\rm e} C_0 (1 - f_{\rm s})^{k_{\rm e} - 1} \tag{1}$$

式中, C_s是杂质在固相中含量, C_o是定向凝固开始 时镥熔体中杂质含量, f_s是凝固分数, k_e是有效分凝 系数, 关系式为:

$$k_{\rm e} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\nu\delta/D}}$$
(2)

其中, *D*、δ、v和k₀分别是杂质在熔体中的扩散系数、 固液界面杂质扩散层厚度、熔体的凝固速率以及杂 质的平衡分凝系数^[17]。

1.2 蒸发传质

电子束熔炼过程中,电子束轰击镥金属表面使 其完全熔化,熔融态杂质从熔体表面蒸发的传质系 数^k;满足关系式:

$$J_{\rm i} = k_{\rm i}^{\rm s} N_{\rm i}^{\rm s} \tag{3}$$

$$N_{\rm i}^{\rm s} = \frac{X_{\rm i}^{\rm s} \rho_{\rm j}}{M_{\rm i}} \tag{4}$$

$$X_{i}^{s} = \frac{X_{i}^{b}}{X_{i}^{b} + X_{j}^{b} / e^{[A_{i}(\sigma_{j} - \sigma_{i})/RT]}}$$
(5)

其中, *J*_i是杂质元素的蒸发速率、*N*ⁱ_i是杂质在熔体 表面的摩尔浓度、*X*ⁱ_i是杂质在熔体表面相中的摩尔 分数、*X*^b_i是杂质在体相中的摩尔分数、σ_i是杂质元 素的表面张力、*A*_i是比表面积; ρ_i是镥元素密度、*M*_j 表示镥的摩尔质量、*X*^b_j是镥在体相中的摩尔分数、 σ_i是镥的表面张力; *T*为绝对温度, *R*是气体常数。在 高真空环境下,杂质蒸发速率可通过 Hertz–Knudsen– Langmuir 方程求得:

$$J_{\rm i} = \frac{\alpha_{\rm i} P_{\rm i}}{\sqrt{2\pi RT M_{\rm i}}} \tag{6}$$

式中, *α*_i、*P*_i、*M*_i分别为元素i的活度、饱和蒸气压、 摩尔质量。由上述公式可以计算得到杂质在气液 界面的蒸发传质系数*k*_i。

1.3 杂质蒸发和分凝耦合机制

在电子束定向凝固过程中,对于金属镥中同时 具有蒸发和分凝特性的 Fe、Al等杂质元素,杂质在 固液界面的分凝和气液界面的蒸发并不是彼此独 立的过程,可以结合这两种特性建立金属镥中杂质 蒸发和分凝耦合机制,获得杂质在金属镥定向凝固 过程中的分布。根据溶质守恒原则,溶质从固相排 出量减去从熔体表面蒸发量等于液相中溶质的增 加量^[12],即

$$(F_{\rm L} - F_{\rm S})dV_{\rm S} - k_{\rm i}^{\rm s}F_{\rm L}S\,dt = V_{\rm L}dF_{\rm L} \tag{7}$$

其中, Fs、FL分别为固相和液相中的杂质含量, Vs、 VL分别为固相和液相的体积, S、t分别为熔体表面 积和时间。因此, 通过分析杂质在固相到液相的偏 析以及液相到气相的挥发过程, 可以推导出杂质在 镥金属锭内的分布表示为:

$$C_{\rm s}^{\rm v} = C_0 k_{\rm e} (1 - f_{\rm s})^{k_{\rm e} + \frac{k_{\rm i}^2}{\nu} - 1} \tag{8}$$

其中, k_e和k_i/v分别表示杂质在固液界面分凝和气液 界面蒸发的贡献。由式 (6) 可知, 杂质的蒸发主要 受熔炼温度的影响。

2 结果与讨论

2.1 蒸发速率

电子束定向凝固过程在高真空环境下进行,不同元素有着不同的饱和蒸气压。结合式(6)可知, 在同一熔炼温度下,通常具有高饱和蒸气压的纯元 素蒸发速率比低饱和蒸气压的纯元素蒸发速率高。 根据文献[18],纯元素的饱和蒸气压只是温度的函数,可通过下式计算:

$$\log_{10}^{P_i/133} = L_1 - \frac{L_2}{T + L_3}$$
 (9)

式中, L_1 、 L_2 、 L_3 是与挥发物质相关的常数,纯物质态 Lu、Fe 和 Al 饱和蒸气压对应的常数值如表 1 所示。

表1 Lu、Fe、Al 元素饱和蒸气压计算常数

Tab. 1 Calculation constants for vapor pressure of Lu, Fe, and Al

			_	
元素	L ₁	L_2	L ₃	温度范围/K
Lu	7.83211	17422.3777	-156.40	1873~3675
Fe	8.37930	16213.5121	-184.63	1708~3133
Al	8.24073	14524.8870	-80.90	1482~2791

根据表1中参数值,结合式(9)可以计算得到 Lu、Fe、Al元素饱和蒸气压随温度变化的关系如 图1所示。由图可知,随着温度的上升,Lu、Fe、Al 元素的饱和蒸气压也随之增大。在同一温度下,Al 元素的饱和蒸气压最大,其次是Fe元素,Lu元素饱 和蒸气压最小。因此在电子束定向凝固熔炼镥金 属过程中,一部分Fe、Al杂质会从镥熔体中蒸发 出去。

熔体中组元i的活度*a*_i可以采用 Miedema 生成 热模型通过计算偏摩尔过剩自由能求得:

$$\alpha_{\rm i} = x_{\rm i} e^{\overline{G_{\rm i}^{\rm E}}/RT} \tag{10}$$

式中, xi、Gi分别为熔体中组元i的摩尔分数和偏摩







尔过剩自由能。某一批次纯度约 99.5% 的镥金属 块中,杂质Fe和Al含量分别约 0.4836% 和 0.0775%。 结合上述公式能够计算获得熔体中Fe和Al的蒸发 速率以及蒸发传质系数。图 2(a)和(b)分别给出了 温度从 1600 K 到 3000 K 范围下,Fe、Al的蒸发速 率和蒸发传质系数的变化趋势。从图 2(a)中可以 看出,熔体中杂质蒸发速率随温度增大而升高。虽 然 Al 元素饱和蒸气压大于Fe,但由于熔体中Fe元 素活度高于Al,因此Fe元素蒸发速率大于Al 元素 蒸发速率。由图 2(b)可知,杂质Fe和Al 在熔体表 面的蒸发传质系数随温度变化趋势与蒸发速率变 化趋势一致,且Fe元素在熔体表面的蒸发传质系数 大于Al 元素。

2.2 杂质分布

金属镥中 Fe、Al 杂质的平衡分凝系数&可由 Lu-Fe、Lu-Al 二元系热力学数据^[19-20] 计算得到。在 本研究中选用的金属镥纯度较高,因此熔炼温度可 以选取纯金属镥的熔点进行计算。一般情况下,扩 散层厚度约1.0×10⁻³ m,搅拌存在时约1.0×10⁻⁴ m^[21], 本研究扩散层厚度为1.0×10⁻³ m。根据硬球理论模 型^[22] 可以计算获得杂质在金属镥中的扩散系数D。 目前电子束定向凝固速率可在10⁻⁶ m/s 量级及以上 进行调控^[23-25],本研究选定凝固速率为1.0×10⁻⁵ m/s 来讨论杂质 Fe 和 Al 在镥金属锭中的分布情况。结 合式 (2) 可以计算出杂质 Fe 和 Al 在金属镥中的有 效分凝系数ke。表2 是计算获得的熔炼温度为 1936 K 时,金属镥中 Fe、Al 元素的相关参数。

图 3 给出了沿熔体凝固方向上杂质 Al 和 Fe 的 理论分布,本研究中凝固方向为竖直方向,即由金



图2 Fe、Al杂质蒸发速率 (a) 以及传质系数 (b) 随熔池表面温度的变化关系

Fig. 2 Evaporation rates (a) and mass transfer coefficients (b) of Fe and Al impurities as a function of melt pool surface temperature

表 2 Lu 中 Fe、Al 元素参数 Tab. 2 Parameters of Fe and Al in Lu

元素	k_0	<i>v</i> (m/s)	$\delta(m)$	$D(\text{m}^2/\text{s})$	k _e
Fe	4.21×10^{-3}	$1.0\!\times\!10^{-5}$	1.0×10^{-3}	$1.50\!\times\!10^{-8}$	8.17×10^{-3}
Al	1.68×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-3}	9.73×10^{-8}	1.86×10^{-5}

属锭底部向金属锭顶部凝固。图中实线表示不考 虑杂质蒸发时定向凝固后 Al 和 Fe 在镥金属锭中的 分布(即 Scheil 方程计算结果),虚线表示考虑蒸发 和分凝耦合作用下金属镥锭中 Al 和 Fe 的分布情况。 由图可知,在镥金属锭高度 60% 以下的区域杂质分 布比较均匀,在镥锭顶部杂质含量明显增加。相比 于无蒸发传质的情况,蒸发和分凝耦合作用下杂质 的分凝效果较好且镥金属锭中杂质含量更低。其 原因主要是定向凝固过程中,杂质在固液界面分凝 向液相中富集,同时杂质在气液界面由液相向气相 蒸发降低了镥熔体中的杂质含量,有利于杂质的分 凝。金属锭高度 60% 以下区域的 Fe 含量由 4.836×10⁻³降低到了 6.2×10⁻⁵, Al 含量由 7.75×10⁻⁴ 降低到了 3.3×10⁻⁸,金属镥在电子束定向凝固过程 中具有明显的除杂效果,有利于金属镥的提纯。此 外,通过对比图 3(a)和 (b)可以看出,蒸发分凝耦合 作用下对 Fe 杂质富集和去除效果的改善明显优于 Al 杂质富集和去除效果的改善,这主要是因为熔体 中 Fe 杂质的蒸发传质系数比 Al 杂质蒸发传质系数 大,如图 2(b)所示。

2.3 温度和凝固速率对杂质分布的影响

蒸发传质系数和有效分凝系数是影响杂质在 熔体中分布的主要因素,熔体温度和凝固速率是控 制杂质蒸发和分凝的关键物理量。图4给出了不同 熔体温度和凝固速率下Fe杂质在镥金属锭中的分 布情况。由图可知,随着温度升高杂质Fe在镥熔体 中的富集和去除效果更明显,甚至出现镥金属锭底 部到顶部Fe杂质含量降低的趋势。这是因为在较 高温度下加强了镥熔体中Fe杂质的扩散和熔体表 面Fe杂质的蒸发。尤其温度为2036K时,熔体表 面Fe元素蒸发传质占主导作用,使得凝固开始阶 段Fe杂质含量变化程度小于后期Fe杂质含量变化 程度,从而导致镥金属锭顶部Fe杂质含量较低。





Fig. 3 Distributions of Al (a) and Fe (b) in Lutetium ingot after vacuum directional solidification



图4 不同温度和凝固速率下镥锭中 Fe 的分布



由式 (2) 和 (8) 可知, k。和ki/v的值与凝固速率v 有关,因此凝固速率对杂质分凝和蒸发都有一定影 响。从图 4 可以看出,凝固速率越低,镥金属锭中 Fe 杂质含量越少。凝固速率为 5.0×10⁻⁶ m/s 时, Fe 杂质在镥锭中的分布趋势与高温下分布趋势一致, 都是镥锭顶部杂质含量低于底部。这主要因为凝 固速率较低时, Fe 杂质在熔体中的富集作用增强, 杂质在熔池表面增多,同时熔体降温速度减小有助 于 Fe 杂质从熔体表面蒸发。因此,较小的凝固速率 有利于镥金属锭中 Fe 杂质的去除。

对于同时具有蒸发与分凝特性的杂质,在真空 定向凝固过程中,该杂质会向液相富集并由熔体表 面蒸发去除,获得的金属锭中杂质分布与传统分凝 效应下杂质分布不同。另外,熔体温度和凝固速率 是电子束定向凝固过程中的关键参数,合理控制熔 体温度和凝固速率有利于获得纯度较高及均匀性 较好的金属锭。如图 4 所示,在熔炼温度达到 1986 K 且凝固速率保持在 1.0×10⁻⁵ m/s 的条件下, 金属锭高度 90% 以下区域的 Fe 杂质含量大致稳定 在 5.0×10⁻⁵,显示出良好的均匀性和较高的纯度。

3 结论

(1) 电子束定向凝固金属镥过程中,杂质 Al 的 饱和蒸气压大于杂质 Fe 的饱和蒸气压,且杂质 Al 和 Fe 的饱和蒸气压都比熔体金属镥饱和蒸气压大。 定向凝固过程中,会有部分杂质 Al 和 Fe 从金属镥 中蒸发去除。此外,由于 Al 和 Fe 元素与金属镥的 相互作用能不同,使得 Fe 元素在镥熔体表面的蒸发 传质系数大于 Al 元素的蒸发传质系数。

(2) 对于金属镥中同时具有蒸发和分凝特性的

杂质 Fe 和 Al, 定向凝固后在金属锭中的分布趋势 与 Scheil 方程计算得到的分布趋势一致, 但由于考 虑了蒸发传质的作用, 使得镥金属锭中杂质 Fe 和 Al 的含量较少, 尤其金属锭顶部区域杂质含量比 Scheil 方程计算得到的结果低很多。

(3) 熔炼温度和凝固速率对金属镥中 Fe 杂质含量及分布有着重要影响,较高的熔炼温度或较小的凝固速率会使得金属镥中 Fe 杂质含量明显减少,甚至金属锭顶部杂质 Fe 的含量可能低于底部 Fe 杂质含量。在定向凝固提纯金属镥过程中,合理控制熔炼温度和凝固速率是获得纯度较高金属锭的关键。

参考文献

- [1] Tan X P, Geng Y, Xiao Shijiang, et al. Dynamic material flow analysis of lutetium resources in China during 2011-2020[J]. Resources Science, 2023, 45(02): 344–360 (谭 雪萍, 耿涌, 肖诗茳, 等. 2011—2020 年中国镥资源动态物质流分析 [J]. 资源科学, 2023, 45(02): 344–360(in Chinese))
- [2] Vogel W V, Vander M S C, Versleijen M W J. Challenges and future options for the production of lutetium-177[J]. Eur J Nucl Med Mol Imaging, 2021, 48: 2329–2335
- [3] Yang Y C, Kan W T, Yang X, et al. The recent research development of ¹⁷⁷Lu radiopharmaceuticals[J]. Journal of Isotopes, 2022, 35(03): 164–178 (杨宇川, 阚文涛, 杨夏, 等. ¹⁷⁷Lu 放射性治疗药物研究新进展 [J]. 同位素, 2022, 35(03): 164–178 (in Chinese))
- [4] Niu T T, Du X B. Current application of ¹⁷⁷Lu in solid tumors[J]. West China Medical Journal, 2023, 38(07): 1100–1106 (牛婷婷, 杜小波.¹⁷⁷Lu 在实体肿瘤中的应用现状 [J]. 华西医学, 2023, 38(07): 1100–1106(in Chinese))
- [5] Lu C L, Chen Y Z, Wang F, et al. The application of vacuum metallurgy in the preparation and purification of rare earth metals[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(04): 691–700 (陆从理, 陈钰臻, 王飞, 等. 真空冶金在稀土金属制备及提纯领域的应用 [J]. 中国稀土学报, 2023, 41(04): 691–700(in Chinese))
- [6] Xu K. Distribution of impurities of lanthanum during zone refining process[D]. Beijing: China General Research Institute for Nonferrous Metals, 2020 (徐克. 区域 熔炼提纯镧过程中杂质迁移规律的研究 [D]. 北京: 北 京有色金属研究总院, 2020(in Chinese))
- [7] Wen K, Huang M S, Liu H, et al. Preparation of high purity aluminum scandium alloys[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2020, 36(5): 41-44 (文康, 黄美松, 刘华, 等. 高

纯度铝钪合金的制备 [J]. 湖南有色金属, 2020, 36(5): 41-44(in Chinese))

- [8] Zhang X W, Miao R Y, Zhou L, et al. Recent developments of purification of rare earth metals[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(03): 385–394 (张小伟, 苗睿瑛, 周林, 等. 稀土金属提纯研究 进展 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(03): 385–394(in Chinese))
- [9] Cheng C, Jia Z Z, Lv X M, et al. Modular design and application of cooling device for vacuum electron beam melting furnace[J]. Vacuum, 2023, 60(02): 68-72 (成成, 贾子朝, 吕绪明, 等. 真空电子束熔炼炉用冷却装置的 模块化设计和应用 [J]. 真空, 2023, 60(02): 68-72(in Chinese))
- [10] Li W P, Yang S, Liu J Y, et al. The microstructure and properties of the surface layer of continuous-electron-beam-scanning processed U-5.5Nb alloy[J]. Chinese Journal Vacuum Science and Technology, 2022, 42(10): 761-768 (李文鹏, 杨苏, 刘泾源, 等. 连续电子束扫描处 理的 U-5.5Nb 合金的表面层微结构和性能 [J]. 真空科 学与技术学报, 2022, 42(10): 761-768(in Chinese))
- [11] Tan Y, Shi S, Jiang D C. Progress in research and development of solar-grade silicon preparation by electron beam melting[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(08): 785-792 (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(08): 785-792(in Chinese))
- [12] Shi S. Study on transportation and removal mechanisms of impurities during silicon purification by electron beam melting[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017 (石爽. 电子束提纯多晶硅过程中杂质的传输与去 除机制研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017(in Chinese))
- [13] Jiang J B, Huang Y P, Li S L, et al. Influence of directional solidification induced by electron beam on segregation of Fe in silicon[J]. Materials Reports, 2020, 34(Z2): 01173-01176 (蒋健博, 黄以平, 李少林, 等. 电子束诱导定向凝固对硅中 Fe 杂质分凝的影响 [J]. 材料导报, 2020, 34(Z2): 01173-01176 (in Chinese))
- [14] Ren S Q, Hu Z Q, Li P T, et al. Influence of crystal morphology on impurity distribution during directional solidification induced by electron beam[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy Section), 2021(06): 90–94 (任世强, 胡志强, 李鹏廷, 等. 电子束诱导定向凝固过程中晶体形貌对杂质分布的影响 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(06): 90–94(in Chinese))
- [15] Jiang D C. Study on purifying polycrystalline silicon by

electron beam melting[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012 (姜大川. 电子束熔炼提纯多晶硅的 研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012)

- Scheil E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung[J]. International Journal of Materials Research, 1942, 34(3): 70–72
- [17] Wen S T. Distribution and transfer mechanism of iron impurity during silicon purification by directional solidification[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018 (温书涛. 多晶硅定向凝固提纯中 Fe 杂质分布与传输 机制的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018(in Chinese))
- [18] Yaws C L. The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients[M]. Gulf Professional Publishing, 2015
- [19] Kardellass S, Servant C, Selhaoui N, et al. Thermodynamic evaluations of the iron–lutetium and iron–thulium systems[J]. Calphad, 2014, 46: 42–54
- [20] Benmechri A, Amer A S. Linking ab initio-calphad for the assessment of the aluminium-lutetium system[J]. International Refereed Journal of Engineering and Science, 2017, 6(6): 109–112
- [21] Shi J, Luo C, Zhang X J, et al. Numerical and experimental studies of zone melting for uranium purification[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(4): 833-836 (石洁, 罗超, 张新建, 等. 区域熔炼法净化金属 铀的理论与实验研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(4): 833-836(in Chinese))
- [22] Schwitzgebel G, Langen G. Application of the hard sphere theory to the diffusion of binary liquid alloy systems[J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 1981, 36(11): 1225–1232
- [23] 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: 314–319
- [24] Cui C J, Yang M, Yang C, et al. Solid/liquid interface evolution of the directionally solidified Ni-Si eutectic alloy with electron beam floating zone melting technique[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(03): 3085-3089 (崔春娟, 杨猛, 杨程, 等. 电子束区 熔定向凝固 Ni-Si 共晶合金的固-液界面演化规律 [J]. 功能材料, 2016, 47(03): 3085-3089(in Chinese))
- [25] Wen Y G, Cui C J, Tian L L, et al. Research progress and application of the directional solidification technology[J]. Materials Reports, 2016, 30(03): 116–120 (问亚岗, 崔春 娟, 田露露, 等. 定向凝固技术的研究进展与应用 [J]. 材 料导报, 2016, 30(03): 116–120(in Chinese))