

引用格式: 王伟豪, 谢剑波, 樊光尧, 等. 真空蒸馏提纯低纯度铟的影响因素研究进展[J]. 中国材料进展, 2026, 45(4): 330-339.
WANG W H, XIE J B, FAN G R, *et al.* Research Progress of Affecting Factors for the Purification of Low-Purity Indium by Vacuum Distillation[J].
Materials China, 2026, 45(4): 330-339.

真空蒸馏提纯低纯度铟的影响因素研究进展

王伟豪¹, 谢剑波², 樊光尧², 郑嘉璐¹

(1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 稀散高纯铟金属(纯度 $\geq 6N5$)及超高纯铟金属(纯度 $\geq 7N$)是磷化铟、砷化铟等第二代化合物半导体的重要原料。真空蒸馏提纯技术是制备高纯及超高纯铟金属的关键技术之一。围绕真空蒸馏原理,结合当前真空蒸馏技术提纯低纯度铟的研究现状,系统综述了在真空蒸馏过程中蒸馏温度、系统压力、蒸馏时间、气流通道尺寸、装料量、有效蒸发面积等可变因子对低纯度铟提纯的影响规律,分析了各变量对低纯度铟真空提纯效果的影响程度,归纳了真空蒸馏技术提纯低纯度铟的最佳复合工艺,总结了低纯度铟真空蒸馏提纯技术的难点,以期从事稀散金属真空蒸馏提纯研究的工程人员提供重要参考。

关键词: 低纯度铟; 真空蒸馏; 提纯; 温度; 压力

中图分类号: TF843.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2026)04-0330-10

Research Progress of Affecting Factors for the Purification of Low-Purity Indium by Vacuum Distillation

WANG Weihao¹, XIE Jianbo², FAN Guangrao², ZHENG Jialu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

Abstract: The rare-scattered high-purity indium metal (purity $\geq 6N5$) and ultra-high purity indium metal (purity $\geq 7N$) are important raw materials for the second-generation compound semiconductors, such as indium phosphide and indium arsenide. Vacuum distillation purification technology is one of the key technologies for preparing high-purity and ultra-high purity indium metal. This article focuses on the principle of vacuum distillation and the current research status of vacuum distillation technology for purifying low-purity indium. A systematic review is conducted on the effects of variable factors in the vacuum distillation process, including distillation temperature, system pressure, distillation time, gas flow channel size, charge amount and effective evaporation area, on the purification behavior of low-purity indium, and the optimal composite process for purifying low-purity indium by vacuum distillation technology is summarized. The technical difficulties of low-purity indium vacuum distillation purification are also summarized, so as to provide important references for engineers engaged in the research of vacuum distillation purification of rare-scattered metals.

Key words: low-purity indium; vacuum distillation; purification; temperature; pressure

1 前言

铟(In)是一种银白色并略带淡蓝色的金属元素, IIIA族, 密度为 $7.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点为 429.51 K, 沸点为 2333 K, 是我国14种关键战略稀缺金属之一, 主要作为磷化铟(InP)、砷化铟(InAs)、ITO靶材等重要半导体生产的原材料^[1-5]。自然界中, 铟没有富矿, 主要与硫化物矿伴生赋存^[6]。尽管我国铟金属储量世界第一, 约为13 000 t, 占世界总量的73%, 但目前大多数半导体企业所需要的超高纯铟(7N)原料仍要从美、日、欧等发达国

收稿日期: 2024-11-15 修回日期: 2025-09-15

基金项目: 西安稀有金属材料研究院有限公司(稀有院)预研项目(Y2402S); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2024JC-YBQN-0568)

第一作者: 王伟豪, 男, 1999年生, 硕士研究生

通讯作者: 谢剑波, 男, 1989年生, 高级工程师, 硕士生导师,

Email: xjbhwust@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202411014

家与地区高价进口^[7, 8]。

低纯度钢的主要提纯技术包括真空蒸馏、电解精炼、区域熔炼、直拉晶体生长等^[9]。其中，真空蒸馏可去除钢金属中的绝大多数杂质元素，是一种环境友好的提纯技术。在电解工艺中，电位比 In 负的杂质元素，如 Zn, Al, Fe, Ti 等易溶解于电解液中；电位比 In 正的杂质元素，如 Ag, Bi, As 等，以固体单质形式赋存于污泥中；但对于电位较近的元素，如 Pb, Tl, Cd, Sn, Sb, Cu 等却很难去除。区域熔炼和拉制单晶方法除杂原理相似，但粗钢中 Pb, Tl 分离难度大，Cu 易去除。然而真空蒸馏可以去除 Pb, Tl, Sn, Sb 等难去除的杂质^[10-12]。

目前，众多学者已围绕粗钢的真空蒸馏提纯开展了相关研究^[13-16]，主要是在低真空压力与超低真空压力条件下，采用真空蒸馏法将粗钢(2N)提纯至精钢(4N5)。Li 等^[17]在系统压力为 5 Pa 的条件下，采用两步真空蒸馏法，成功制得 5N 纯度的钢金属。研究表明，在 1223 K 下蒸馏 2 h，可去除 Cd, Zn, Tl 和 Pb；而在 1323~1348 K 下蒸馏 1~2 h，可显著降低 Cu 和 Sn 的含量。Li 等^[18]研究了温度、时间和压力对钢金属纯度的影响，结果表明，在 1~5 Pa 的系统压力、1223 K 的条件下蒸馏 2 h，2N 钢金属中 Cd, Zn, Tl 和 Pb 的含量减少至 6N 的标准。Deng 等^[19]发现在相同状态下，温度比蒸馏时间更重要。Lee 等^[20]研究了纯度为 3N7 的钢金属的真空蒸馏提纯，发现在 1273 K、 1.3×10^{-3} Pa 条件下蒸馏 1 h，Pb 和 Bi 被完全去除。Chen 等^[21]采用两级真空蒸馏法将粗钢提纯为精钢，结果表明当系统压力为 7×10^{-3} Pa 时，先在 1223 K 下蒸馏 3 h，再在 1473 K 下蒸馏 5 h，可将粗钢提

纯至 4N5 精钢。Zhang 等^[22]研究了温度、时间和压力对粗钢提纯效果的影响，结果表明在 1673 K、10~15 Pa 压力下蒸馏 1 h，钢金属提纯至 4N。最新研究表明^[23, 24]，采用复合真空蒸馏技术可将精钢金属提纯，制备出 7N 及以上的超高纯钢金属。基于此，大量学者采用真空蒸馏技术利用不同的工艺制备出了不同纯度级别的钢金属。

为了系统梳理出真空蒸馏提纯钢金属制备高纯、超高纯钢金属的技术难点，本文将综述前期关于真空蒸馏制备高纯度钢金属的相关研究，阐述钢金属的真空蒸馏原理及影响因素(蒸馏温度、蒸馏时间、系统压力、有效蒸发面积以及装载量)对低纯度钢提纯的影响，为真空蒸馏提纯稀贵金属的研究提供参考。

2 真空蒸馏提纯低纯度钢的原理

2.1 纯物质的沸点

通常，根据粗金属中各杂质组分的沸点高低可粗略判定它是否适宜采用真空蒸馏来分离提纯。在真空蒸馏提纯钢金属的过程中，低沸点组分比高沸点组分更容易蒸发，低沸点的组分挥发进入气相，高沸点的组分则在液相中富集，如 Cd, Zn, Tl, Pb 的沸点低于 In，先挥发，富集在气相，Al, Cu, Sn, Fe, Ni 的沸点高于 In，残余在液相，如表 1 所示。两者沸点相差越小，越难分离，同时能形成高熔点化合物的元素组分也难分离。尽管可依据 In 与各杂质金属元素沸点的差异，初步判断是否适用真空蒸馏进行提纯，但这种方法仅能对分离的可行性作出粗略判断，无法精准界定分离的实际程度。

表 1 In 及杂质元素沸点

Table 1 Boiling points of In and impurity elements

Elements	In	Cd	Zn	Tl	Pb	Al	Cu	Sn	Fe	Ni
Boiling point/K	2333	1040	1180	1746	2023	2793	2836	2876	3133	3187
Density/(g·cm ⁻³)	7.31	8.65	7.13	11.8	11.3	2.7	8.96	7.31	7.87	8.9

2.2 纯物质的饱和蒸气压

当粗金属加热气化后，形成的不同金属气体的蒸气压不同。根据 Clausius-Clapeyron 公式推导，金属蒸气压(P)与温度(T)的关系如下^[25, 26]：

$$\lg P = MT^{-1} + N \lg T + QT + R \quad (1)$$

式中， M , N , Q , R 均代表物质特征常数，可查询相关文献或热力学手册得到。在同一温度下，计算出 A、B 组分的饱和蒸气压 P_A 和 P_B ，令 $\frac{P_A}{P_B} = 10^n$ ， n 的绝对值越大，则 A、B 两组分越容易分离，且分离越彻底，即杂质

与 In 的饱和蒸气压差异越大，越容易去除。根据热力学相关手册，查出钢及其杂质元素的 M , N , Q , R 的值，如表 2^[27]。将表 2 中的部分数据带入式(1)中，可得到金属的饱和蒸气压与温度的关系，进而得到不同元素的饱和蒸气压与温度($\lg P-T$)的关系，如图 1 所示。

根据图 1 可初步判定 In 与其他金属杂质分离的可能性。不同金属的 $\lg P-T$ 曲线相距越远，越易分离。在实际真空蒸馏提纯金属钢时，可利用 $\lg P-T$ 曲线的特点来调控温度与压强，进而实现杂质与主金属的分离^[28, 29]。

表 2 部分元素的 M 、 N 、 Q 和 R 值^[27]
Table 2 The M , N , Q and R values of certain elements^[27]

Elements	$-M$	$-N$	$-Q$	R	Temperature range/K
Al	16 380	1.0	0	14.445	933~2 600
As	6 160	0	0	11.945	873~1 173
Bi	10 400	1.26	0	14.47	300~1 837
Cd	5 819	1.257	0.16×10^{-4}	14.407	867~1 323
Cu	17 520	1.21	0	15.33	1 356~2 840
Fe	19 710	1.27	0	15.39	1 809~3 343
In	12 580	0.45	0	11.915	430~2 333
Ni	22 400	2.01	0	19.07	1 726~1 728
Pb	10 130	0.985	0	13.28	600.5~2 013
Sn	15 500	0	0	10.355	778~2 896
Sb	6 500	0	0	8.495	904~1 860
Tl	9 300	0.892	0	13.255	973~2 073
Zn	6 620	1.255	0	16.52	699~1 180

Notes: M , N , Q and R are substance-specific constants

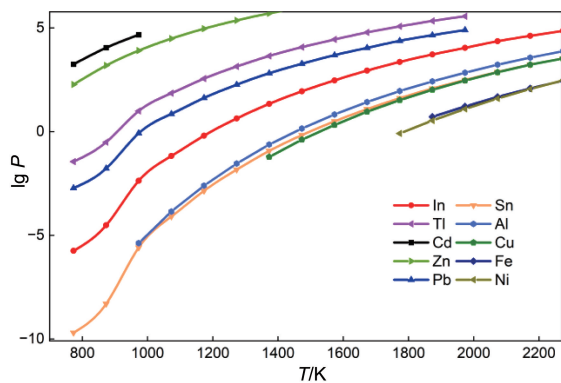


图 1 In 与杂质元素的饱和蒸气压与温度的关系曲线

Fig. 1 The relationship curves between the saturated vapor pressure of In and impurity elements and temperature

进一步地, 为了分离粗钢中 Pb, Zn, Cd, Tl 和 Sn 等主要杂质, 可利用杂质元素与 In 在指定温度区域内饱和蒸气压的差异实现有效分离。图 2 展示了 In 与杂质元素的饱和蒸气压在关键温度区的分布特征, 可明确不同杂质元素在特定温度条件下的挥发行为^[30]。

图 2 表明在真空蒸馏时饱和蒸气压高的金属会比饱和蒸气压低的金属更早挥发, 因此通常采用两步真空蒸馏法对粗钢进行提纯。在同一温度下, 粗钢中 Cd, Zn, Tl, Pb, In, Sn 杂质元素依次挥发。第一阶段为低温蒸馏工艺, 若将系统压力设为 22 Pa, 温度设置在 1137~1376 K, 则在图 2 中形成 A、B 两个区域, 使饱和蒸气压大于 22 Pa 的元素, 如 Cd, Zn, Tl, Pb 进入气相, 饱和蒸汽压小于

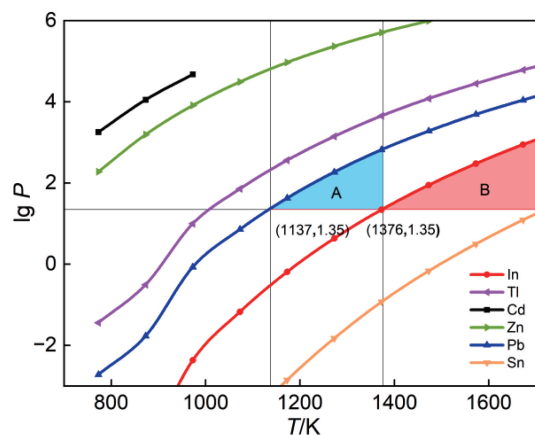


图 2 In 与部分杂质元素的饱和蒸气压与温度的关系曲线^[30]

Fig. 2 The relationship curves between the saturated vapor pressure of In and part of impurity elements and temperature^[30]

22 Pa 的元素, 如 In, Sn, 留在液相。第二阶段为高温蒸馏工艺, 在保持压强 22 Pa 不变时, 在 1376 K 以上温度进行真空蒸馏, 使饱和蒸气压较大的 In 进入气相, 而饱和蒸气压较小的杂质 Sn 则留在液相, 此时便将 In 与难挥发杂质元素 Sn 分离。挥发的 In 经过坩埚口到达冷凝室冷凝后, 便可得到较为纯净的钢金属。

2.3 分离系数

不同元素之间存在的相互作用力会对各元素的实际蒸气压产生影响, 例如 A-B 二元合金之间存在相互作用, 使得 A、B 的实际蒸气压不等于其饱和蒸气压。因此, 利用 A、B 纯物质的蒸气压作为判别物质能否分离的临界条

件具有局限性。为了更好地判断两组元真空蒸馏分离的可能性及分离程度，需综合考虑纯物质的蒸气压和元素间的相互作用，戴永年等^[31]引入了分离系数(β):

$$\beta_A = \frac{P_A \cdot \gamma_A}{P_B \cdot \gamma_B} \quad (2)$$

其中， A 为杂质元素， B 为主金属， P_A 和 P_B 分别为纯物质 A 和 B 的饱和蒸气压， γ_A 和 γ_B 分别为纯物质 A 和 B 的活度系数， β_A 为 A - B 二元合金的分离系数，通过判断 β_A 的大小就可以判断 A - B 二元合金能否分离。当 $\beta_A < 1$ 时， A 、 B 两组分可以实现分离，且 β_A 值越小，越易分离；当 $\beta_A = 1$ 时， A 、 B 两组分无法分离；当 $\beta_A > 1$ 时， A 、 B 两组分可以分离，且 β_A 越大，越易分离^[32, 33]。

为了探究 In 与其他杂质元素的分离系数的关系，进而判断它们在合金存在相互作用的情况下能否实现有效

分离，图 3 呈现了 In 与不同杂质元素的分离系数随温度的变化关系^[34, 35]。图 3 表明绝大多数杂质元素与 In 的分离系数随温度的升高而降低，且不同元素在同一温度下与 In 的分离系数呈现较大差异，说明真空蒸馏分离 In 与不同杂质的难易程度不同。图 3 中 In 与 Cd 和 Zn 的分离系数达到 10^5 数量级以上，说明通过真空蒸馏分离 In 与 Cd 和 Zn 较为容易。其中，In 与 Sn 的分离系数在 130~846，控制蒸馏温度在 1173~1673 K，利用 In 与 Sn 在不同温度下饱和蒸气压的差异，使 In 挥发，而 Sn 在液相富集，可达到 In 与 Sn 分离的目的^[34]。对于其他分离系数较小的杂质，可通过调控温度、真空度、蒸馏时间等可变因素进一步实现分离，提升产物纯度，同时减少主体金属 In 的损失^[35, 36]。

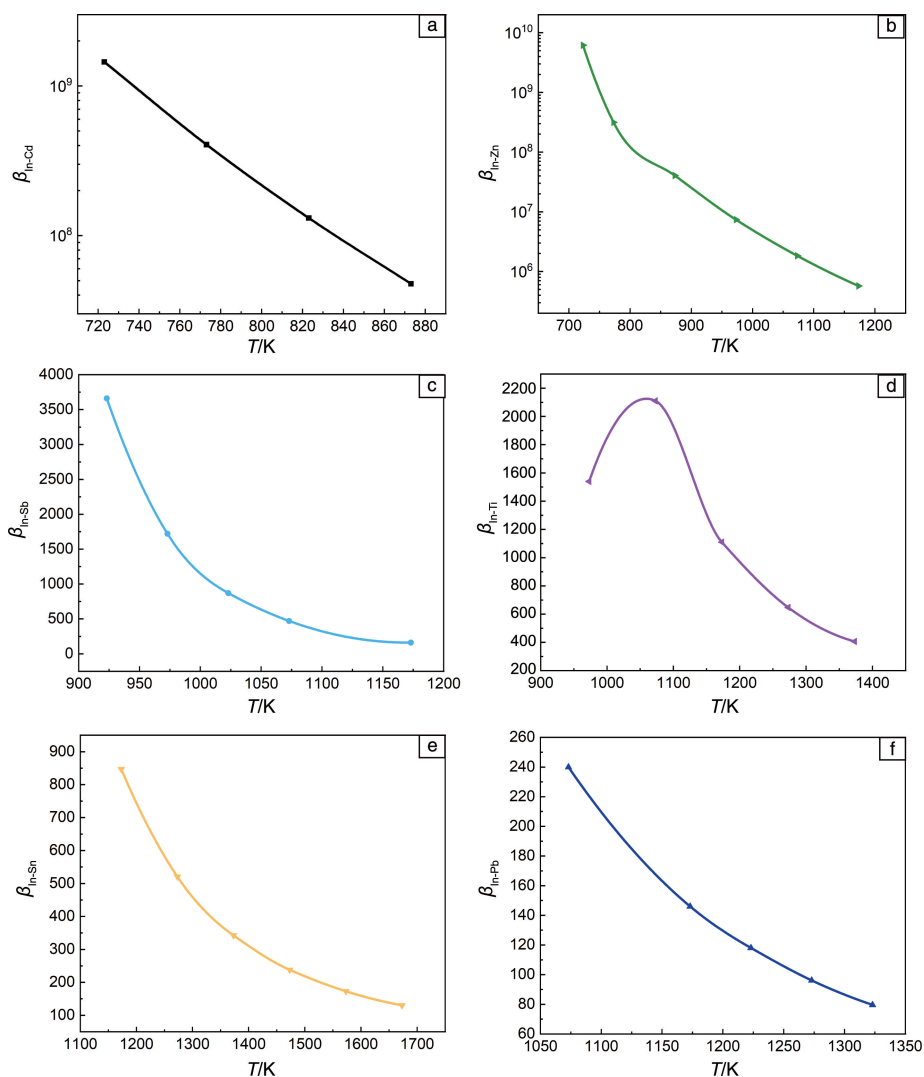


图 3 部分杂质元素与主金属 In 的分离系数与温度的变化关系^[34, 35]

Fig. 3 The relationship between the separation coefficient of part of impurities and In and temperature^[34, 35]

3 真空蒸馏制备高纯钢的影响因素

3.1 蒸发速率

蒸发速率是体现真空蒸馏效率的关键因素之一,表示待提纯金属中各组分的蒸发快慢,在生产过程中这一参数尤为重要。根据 Langmuir 蒸发速率公式,熔体中组分 A 的蒸发速率为^[37]:

$$\omega_A \propto \frac{\alpha}{P^*} \cdot \sqrt{TM_A} \quad (3)$$

式中, ω_A 为金属 A 在温度为 T 时的蒸发速率($\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), α 为蒸发系数(金属蒸发系数为 1), M_A 为组分 A 的原子量, P^* 为组分 A 在温度 T 下的饱和蒸气压(Pa)。蒸发速率受蒸馏温度影响显著。随着温度升高,蒸发速率可提高数倍,甚至数十倍,可通过改变温度、压强等影响因素来提升金属的蒸发速率,减少蒸馏所需的时间,从而提高生产效率^[38, 39]。

3.2 系统压力

系统压力对金属的沸点有着显著影响。当压力降低时,大多数金属的沸点也会随之降低,因为在较低的压力下,金属原子或分子之间的相互作用力减弱,使得金属更容易从液态转变为气态^[40]。例如,在 1 个标准大气压下,In 的沸点为 2335 K,而在 1.3×10^{-3} Pa 压力下,In 的沸点降至 926 K。在真空蒸馏过程中,系统压力同样会对金属的蒸发速率产生影响,系统压力降低时,金属的蒸发速率随之升高,其变化规律如图 4 所示^[31]。

图 4 表明在一定温度下金属的蒸发速率随着压强的下降而明显升高,但压强降低到某一定值以后,金属的蒸发速率不再增大。将蒸发速率开始降低的转折点处的压强称为临界压强(P_{crit})。若系统的压强已经低于临界压强, ω - P 曲线便趋向水平,蒸发速率不再随系统压强的降低而上升;此时若继续提高系统真空度,金属挥发率将保持不变,同时还会加剧设备损耗。

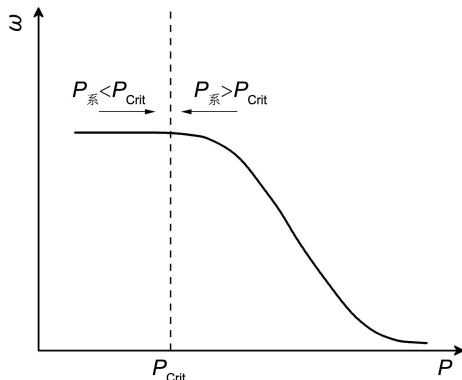


图 4 金属的蒸发速率与压强的变化关系^[31]

Fig. 4 Relationship between metal evaporation rate and pressure^[31]

Xie 等^[24]通过真空蒸馏技术深度去除了粗钢中的 Sn, Pb, Sb 等杂质,成功制备出纯度为 7N1 的超高纯钢金属。在此研究基础上,蒸馏温度设定为 1373 K 且其他工艺参数保持不变,进一步探究了系统压力改变对钢熔体蒸发速率的影响,如图 5 所示。图 5 表明在高温蒸馏过程中,随着系统压力的增加,钢熔体的蒸发速率快速降低,在低于 10^{-1} Pa 的系统压力下,钢熔体的蒸发速率较大。例如,在 5×10^{-3} Pa 压力下,平均蒸发速率为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$;在 $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ Pa 时,平均蒸发速率为 $1.65 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$;压力 ≥ 1 Pa 时,蒸发速率降至 10^{-6} 数量级。当压力分别为 1 和 23 Pa 时,平均蒸发速率分别为 5.4×10^{-6} 和 $1.05 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。由此可见,系统压力对 In 的蒸发速率有着重要影响。

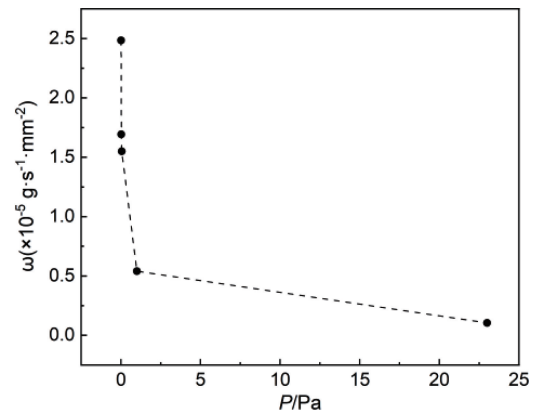


图 5 高温蒸馏过程中 In 熔体蒸发速率与压力的变化关系^[24]

Fig. 5 The relationship between the evaporation rate of In melt and pressure during high-temperature distillation process^[24]

因此,在系统压强高于临界压强的范围内,采用较低的真空压力有利于提高钢金属的蒸发速率,进而提升生产效率。

3.3 蒸馏温度与时间

Li 等^[17]采用两步蒸馏法制备高纯钢,以温度和时间作为变量,在 5 Pa 的真空条件下分别开展低温和高温实验。在 1223 K 下开展了低温蒸馏实验,以除去高挥发性杂质,实验分别进行 60, 90, 120 和 150 min 的蒸馏,发现蒸馏时间为 60 min 时,原料仅发生部分蒸发;增至 120 min,仅 17% 的原料被蒸发;增至 150 min 时,原料蒸发量增至 21%。在此过程中,In 与高挥发性杂质实现了有效分离。然而,尽管在 1223 K 时 In 的蒸气压低于高挥发性杂质,但并非完全为零。因此,即便在这一“低温”条件下(相对更高的蒸馏温度而言),原料中的 In 仍能克服液体表面张力,在真空环境中逸入气相^[41-43]。由此可见,随着蒸馏时间的增加,更多的 In 蒸气进入气相,进而导致残余物中钢的纯度下降。在 1223 K 的蒸馏温度下,经过 120 min 蒸馏后,金属残余物中杂质 Cd, Zn, Tl, Pb 的含量已降

至 10^{-8} 数量级, 达到了 7N 标准, 如图 6 所示^[17]。随后, 在系统压力为 5 Pa、1323 K 开展了高温蒸馏实验, 发现在蒸馏 60 min 后, 物质蒸发率太低; 当蒸馏 120 min 后, 蒸发率达到 90%。高温蒸馏阶段, Ni 和 Fe 的饱和蒸气压比 In 的饱和蒸气压低近 10^4 倍, 而 Cu 和 Sn 的饱和蒸气压比 In 的饱和蒸气压低 150 倍, 随着蒸馏的进行, 大量 In 挥发进入气相, Ni, Fe, Cu, Sn 留在液相, 但仍有极少量杂质挥发并且凝结在蒸馏的 In 中。低挥发性杂质中 Cu 和 Sn 的含量略高于 Ni 和 Fe, 蒸馏产物中的 Ni, Fe, Cu, Sn 等杂质被大量去除, 所有低挥发性杂质元素含量均满足 5N 高纯钢金属的标准。在此过程中, 通过调控温度实现了高挥发性杂质、低挥发性杂质与 In 的有效分离, 并在最优蒸馏时间下将杂质含量降至 5N 水平。

Deng 等^[19]在高温真空蒸馏阶段研究了温度与时间对钢蒸发率的影响, 以及温度与时间对难挥发杂质 Sn 的影响。研究人员采用两步蒸馏法, 在低温蒸馏阶段(低于 1273 K)将高挥发性杂质降低至 5N 标准后, 第二阶段在 5 Pa、1273~1373 K 下蒸馏, 钢蒸发率随温度与时间的变化关系, 以及冷凝钢中 Sn 的含量随温度与时间的变化关系, 如图 7 所示^[19]。

由图 7a 可知, In 的蒸发率随着蒸馏温度的升高或蒸馏时间的延长而增加, 在 1273 K 下, 蒸馏时间由 3 h 延长至 5 h, In 的蒸发率达到了 60%, 提升了约 10%。在蒸馏时间 3 h, 蒸馏温度为 1273 K 时, In 的蒸发率为 50.37%; 当温度升至 1348 K 时, In 的蒸发率为 99.75%, In 的蒸

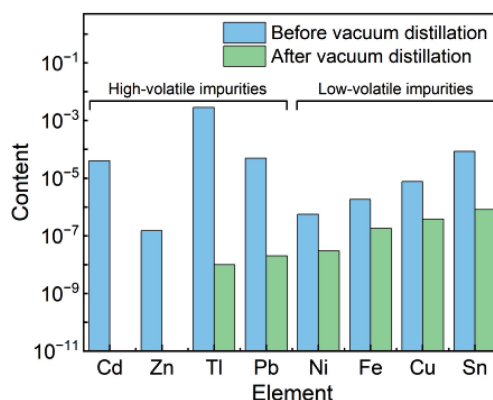


图 6 钢金属在 5 Pa 真空度下分别进行 1223 K 低温蒸馏与 1323 K 高温蒸馏后的杂质元素含量变化^[17]

Fig. 6 Changes in impurity element contents of crude indium metal after low-temperature distillation at 1223 K and high-temperature distillation at 1323 K under a vacuum of 5 Pa^[17]

发率提高了 48.38%。因此, 相较于蒸馏时间, 蒸馏温度对钢金属挥发速率的影响更为显著^[44]。

从图 7b 中可以发现, 随着蒸馏温度的升高, 冷凝液中 Sn 的含量显著增加。当蒸馏温度高于 In 的沸点, 在 1273 K 时 In 大量挥发, 而 Sn 的蒸发量在 0.44~0.52 ppm; 随着温度进一步升高, Sn 开始随 In 一同蒸发, 至 1373 K 时, 挥发物中 Sn 的含量达到 1.165 ppm。由此可见, 在高温蒸馏阶段, 为避免 Sn 蒸气进入冷凝室, 需在保证 In 挥发率的前提下, 将温度尽可能控制在 1373 K 以下。

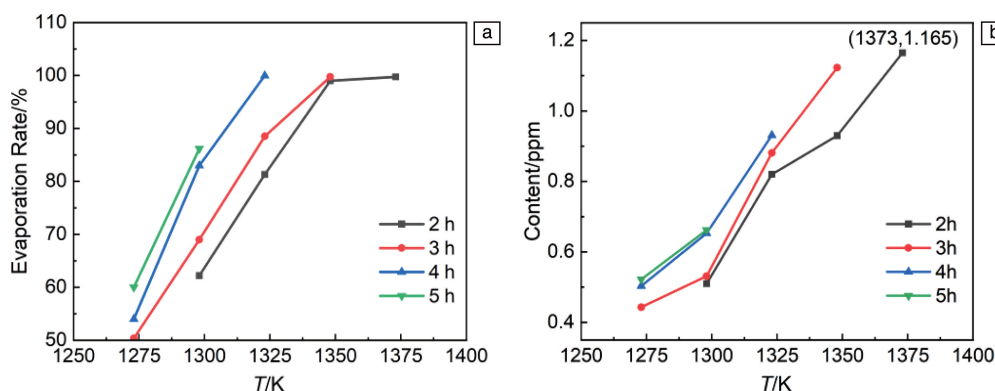


图 7 不同条件下钢蒸发率的变化(a)和冷凝钢中 Sn 含量的变化(b)^[19]

Fig. 7 Variations in indium evaporation rate (a) and Sn content in condensed indium (b) under different conditions^[19]

3.4 低纯度钢装载量

在真空蒸馏制备高纯钢金属的过程中, 低纯度钢的装载量会直接影响最终的提纯效果。近期, 研究人员在制备 7N 级别的钢时, 通过调整低纯度钢的装载物料高度 (h) 与坩埚整体高度 (H) 的比值实现了最佳的提纯效果^[24], 使较难去除的 Pb 和 Tl 杂质含量达到 10^{-9} 数量级。

研究表明在 10^{-3} Pa 和 1073 K 下, 坩埚中钢金属的

最初装入高度为 h_1 时 ($h_1/H > 0.064$), 蒸馏 8 h 后坩埚中钢金属高度减少至 h_0 , 钢金属中的 Pb、Tl 浓度仍很高, 然而在相同的条件下, 再蒸馏 2 h, 实现了 Pb 与 Tl 含量均低于 0.005 ppm; 在整个蒸馏过程中, 近 80% 的 In 物料挥发, 降低了 In 的回收率。在 10^{-3} Pa 和 1073 K 下, 低纯度钢的最初装载高度为 h_2 时 ($h_2/H < 0.064$), 蒸馏 8 h 后便实现了杂质 Pb 与 Tl 含量均小于 0.005 ppm; 在

蒸馏实验过程中,近 20%的 In 物料挥发。相比于前者,后者 In 的回收率更高。因此,在真空蒸馏提纯的过程中,适量的低纯度钢装载量有助于脱除基体中大部分的低沸点杂质。

3.5 蒸气流通道尺寸

在真空蒸馏过程中 In 的蒸气流进入冷凝空间的通道尺寸决定了低纯度钢的有效蒸发面积,影响 In 蒸发的速率及除杂效果。最新研究表明^[24],在装载高度 h_1/h_4 为 0.35、气流通道尺寸 $d_1=0.133d_0$ 下(其中, h_4 为坩埚内部高度, d_0 为坩埚口尺寸),钢熔体的蒸发速率小,这可归因于小通道气流尺寸的强烈限制,如图 8 所示。因为在一定温度 T 下,大部分蒸气流在钢熔体液面反复循环,使蒸气与液体界面的压力迅速升高,降低了钢蒸气的挥发强度。在气流通道尺寸 $d_2=0.4d_0$ 以及温度 T 下,钢熔体的蒸发速率比气流通道尺寸 d_1 下的蒸发速率快;当气流通道尺寸增至 $d_3=0.6d_0$ 以及温度为 T 时,大部分蒸气通过气流通道进入冷凝区,开始冷却;当气流通道尺寸增至 d_0 以及温度为 T 时,全部钢金属蒸气流进入冷凝区。

在相同低纯度钢装载厚度 h_1 、真空压力和温度 T 下,分别采用 d_1 与 d_2 2 种不同的气流通道尺寸进行真空蒸馏来提纯钢。研究表明, d_2 通道尺寸下低纯度钢表面有效蒸

发面积大于 d_1 ,经过相同时间的蒸馏,选择 d_2 气流通道尺寸挥发的物料更多,而 d_1 尺寸下想要达到 d_2 的挥发效果需要蒸馏更多的时间。随着蒸馏的进行,最终在气流通道尺寸 d_2 下的冷凝 In 中杂质 Sb 和 Sn,浓度均不高于 0.005 ppm。然而,在气流通道尺寸 d_1 下蒸馏,想要实现杂质 Sb 和 Sn 的浓度均不高于 0.005 ppm,则需要降低真空度或升高温度。

由此可见,气流通道的尺寸不仅会影响钢熔体的蒸发速率,还会对冷凝钢的纯度产生影响。采用敞口通道(d_0)或较宽的气流通道,有利于钢熔体的挥发;若在纯度达标的情况下,选择较宽的蒸气流通道可提高真空蒸馏提纯钢金属的效率,减少资源浪费。在一定的温度与真空度下,当装料量为 $h_1/h_4=0.35$ 时,采用直径 $d=0.4d_0$ 的蒸气流通道,有利于将低纯度钢中 Sb 和 Sn 的含量降至超高纯钢的标准。

3.6 真空蒸馏去除共沸杂质制备 7N 钢的调控机制

采用真空蒸馏工艺制备超高纯 7N 钢时,需要综合考虑多个影响因素,如装料高度、蒸馏温度、蒸馏时间、气流通道尺寸、系统压力等变量,以控制低纯度钢熔体中杂质的去除程度。真空蒸馏去除共沸杂质制备 7N 钢金属的调控机制如图 9 所示^[24]。

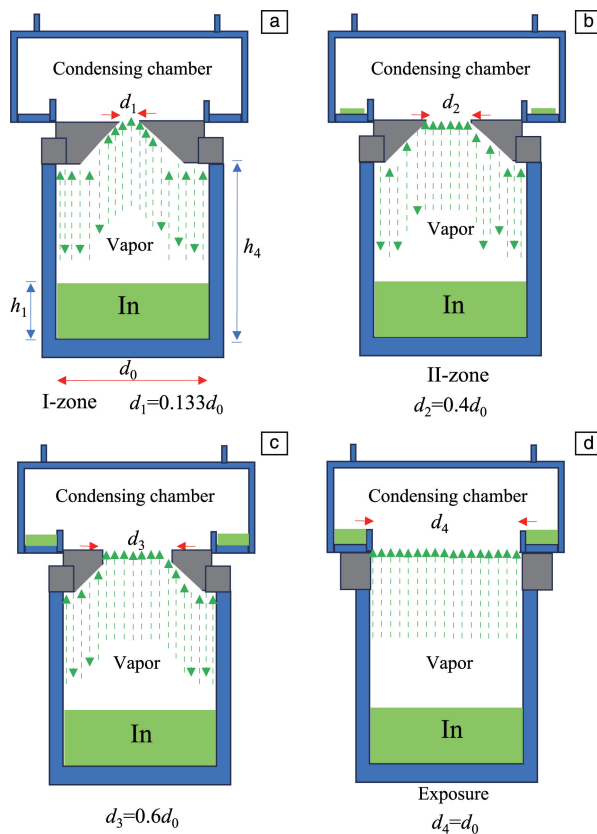


图 8 冷凝通道尺寸对钢熔体的蒸发速率的影响^[24]

Fig. 8 The effect of gas passage size on evaporation rate of indium melt^[24]

图 9a 表明在压力和温度一定下，钢金属随蒸馏时间的延长而不断蒸发；当时间到达 t_0 时，钢金属停止蒸发，由 Sn, Sb, Pb 和 In 原子组成的大部分金属蒸气无法进入冷凝室，这是因为蒸气原子受能量驱动，每个温度驱动的原子的热运动具有有限的沸腾高度。也就是说，每种类型的原子在一定温度下都有极限沸腾高度且极限沸腾高度不同， h_5 代表蒸气流的极限高度。因此，充分利用这一特性有利于在真空蒸馏过程中从钢熔体中分离杂质。根据上述讨论，In 的蒸发速率和有限沸腾高度远大于 Sn 或 Sb，因此通过图 9a 进行蒸馏有利于实现 Sb 和 Sn 的超低浓度 (<0.005 ppm)。此外，经时长 t_0 的首次蒸馏后，将坩埚中剩余的钢进一步蒸馏至 t_1 ；此时，降低真空压力或升高温度均可在冷凝室中获得更多钢。杂质 Sn 和 Sb 在坩埚底部的钢渣中富集。在整个蒸馏过程中，提纯后的钢料收得率很高。图 9a 与 9b 有相同的钢装载量、真空压力和温度，前者 (II 区) 的有效蒸发面积大于后者 (I 区)。结果表明，随着时间的推移，钢金属在大蒸发面积下的蒸发速度比在小蒸发面积下快。因此，当钢料挥发剩余至 h_9 的高度时，I 区与 II 区相比需要更多

的时间。如果需要更多的钢蒸发，则需要降低真空压力或提高温度。这种蒸馏也有利于实现 Sb 和 Sn 的超低浓度 (<0.005 ppm)。

图 9c 给出了 2 种实现 Pb 超低浓度的真空蒸馏方式。对于方式 1#，在低真空压力和低温下，将大量钢装入坩埚中，蒸馏 t_4 后，坩埚中剩余钢达到 h_{10} 高度，此时钢中 Pb 浓度仍很高，继续蒸馏 t_5 后，可实现 Pb <0.005 ppm 的超低浓度。然而，在这个蒸馏过程中，近 80% 的钢料损失。相比之下，蒸馏方式 2# 更好，在较低的真空压力、低温和少的钢装载量 ($h_1/h_4 < 0.064$) 下，蒸馏 t_6 时间后，钢金属中 Pb <0.005 ppm。在这个蒸馏过程中，近 20% 的钢料损失。

4 真空蒸馏制备超高纯钢的工艺

目前，采用两步法真空蒸馏的工艺仅能将低纯度钢的纯度提升至 5N，主要受限于 Sn, Sb, Pb 等多种杂质的深度去除。然而，随着半导体产业的发展，现有真空蒸馏技术提纯制备的高纯钢金属已无法满足市场要求。西安秦创高纯新材料科技有限公司 (简称秦创高纯) 采用多

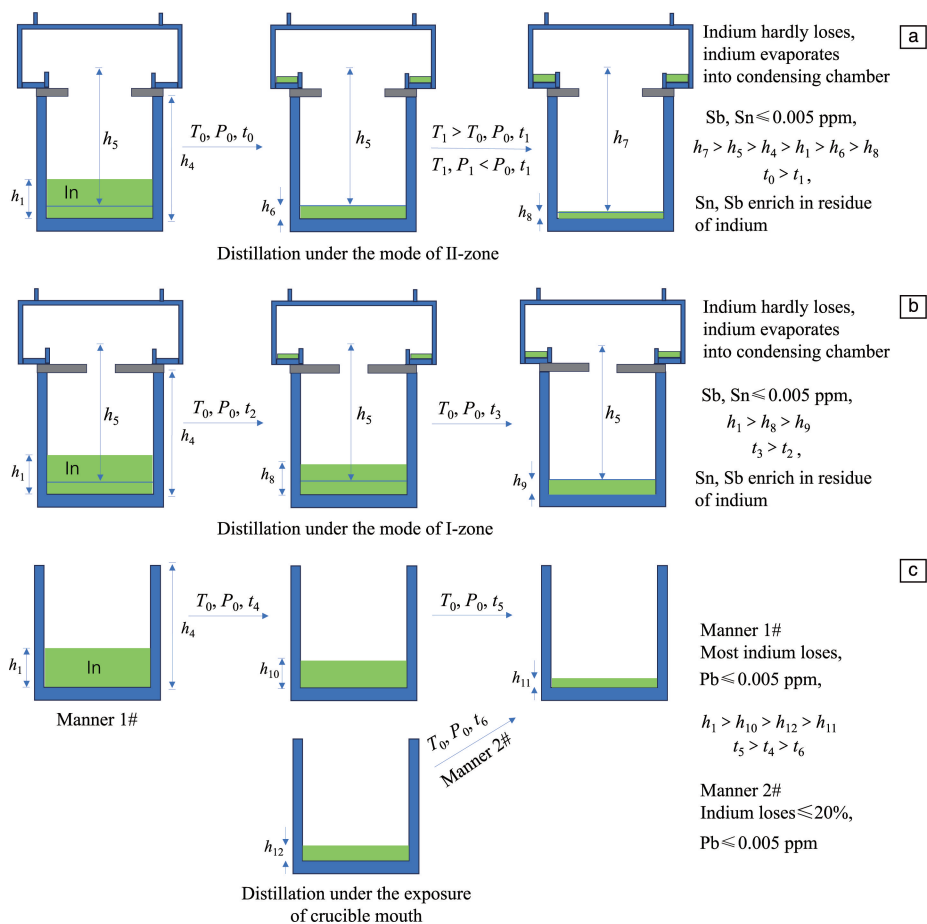


图 9 真空蒸馏去除共沸杂质制备超高纯钢的调控机制^[24]

Fig. 9 Regularity mechanism of purification of indium by vacuum distillation during removal of azeotropic impurities^[24]

步复合真空蒸馏工艺将低纯度钢的纯度进一步提升。先采用两步高温蒸馏分离 Sn 和 Sb, 再使用较低温度分离 Pb, 从而制备出超高纯 7N 钢, 期间通过调节炉内真空压力、蒸馏温度、蒸馏时间、蒸气流通道内径、装载钢重量等变量来分离杂质。首先通过控制真空蒸馏过程中气态原子的运动行程, 将温度保持在 1298 K 以上, 压力保持在 10^{-3} Pa 不变, 蒸馏 3 h 以上, 精钢中 Sb 和 Sn 的浓度均降至 0.005 ppm 以下。再采用低温蒸馏工艺有效去除 Pb, 根据其饱和蒸气压的特性, 将坩埚口敞开, 装载高度 $h/H \leq 0.064$, 保持系统压力 $\leq 10^{-3}$ Pa、温度在 1173 K 以上, 经过 7 h, 精钢中 Pb 和 Tl 浓度降至 0.005 ppm 以下^[24]。

秦创高纯在真空蒸馏制备 7N 钢这一领域技术领先同行, 产品纯度稳定, 并配合相关的工艺可使其纯度稳定在 8N 水平, 经检验 Sn, Sb, Pb 的含量均低于 0.005 ppm。目前, 该公司已建成年产 10 t 的超高纯钢金属生产线, 可为我国相关超高纯钢金属基化合物半导体材料的生产提供充足的原材料供应保障, 彻底摆脱超高纯钢金属依赖国外进口的困局。

5 结 语

本文总结了在真空蒸馏制备高纯钢中温度、压力、时间、装载量等可变因子对不同杂质分离的作用以及对最终提纯效果的影响, 具体结论如下。

(1) 在真空蒸馏过程中, 钢熔体的蒸发速率会影响提纯效率。在系统压强高于临界压强时, 可通过降低系统压强来提高蒸发速率, 进而提升整体效率。当温度为 1373 K, 系统压强保持在 10^{-1} Pa 时, 钢熔体的蒸发速率较大, 而当系统压强维持至 10^{-3} 数量级时, 其蒸发速率还可大幅提升。

(2) 两步法蒸馏的过程中, 低温蒸馏阶段设定合适的温度与蒸馏时间(如 1223 K、120 min), 可将高挥发性杂质 Cd, Zn, Tl, Pb 的含量降至 10^{-8} 数量级, 同时能尽量减少主金属钢的挥发。

(3) 在相同条件下, 使用不同的装载量会有不同的提纯效果, 采用较低温度分离 Pb 这种高挥发性杂质时, 根据坩埚的容积设置合适的装载量可在较短时间内达到除杂的目的, 并且减少 In 的损失。

(4) 其他条件不变, 在较小气流通道内径时钢熔体的有效蒸发面积小, 而在较大的气流通道内径时有效蒸发面积大, 蒸发速率也更大; 较小气流通道尺寸需要搭配更长的蒸馏时间或更低的系统压力。

(5) 三步法真空蒸馏提纯低纯度钢, 以精钢为原料, 控制气流通道尺寸与装载量, 在一定的温度与较低真空压力下, 可制备出超高纯钢。设置气流通道尺寸 $d \geq$

$0.4d_0$ 、装载量 $h/H \geq 0.064$ 、蒸馏温度 $T \geq 1348$ K、系统压力 $P \leq 10^{-3}$ Pa, 蒸馏时间 $t \geq 3$ h 等条件, 经多次蒸馏后将 Sn, Sb 浓度降至 0.005 ppm; 装载量和压力不变, 将坩埚口完全暴露, $T \geq 1173$ K 及 $t \geq 7$ h 的条件有利于将杂质 Pb 和 Tl 浓度均降至 0.005 ppm 以下。

参考文献 References

- [1] 周令治, 邹家炎. 稀有金属手册[M]. 长沙: 中国工业大学出版社, 1993.
ZHOU L Z, ZOU J Y. Handbook of Rare Metals[M]. Changsha: China University of Technology Press, 1993.
- [2] 王树楷. 钢冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
WANG S K. Indium Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [3] MANI V N, MUTHUKUMARAN G, RAMU A G, *et al.* Journal of Laser Applications[J], 2023, 35(4): 1201-1215.
- [4] 邱阳, 陈玉峰, 祖成奎, 等. 现代技术陶瓷[J], 2016, 37(5): 303-324.
QIU Y, CHEN Y F, ZU C K, *et al.* Modern Technology of Ceramics [J], 2016, 37(5): 303-324.
- [5] 林剑荣, 杜永权, 梁瑞斌, 等. 材料研究与应用[J], 2022, 16(3): 353-361.
LIN J R, DU Y Q, LIANG R B, *et al.* Materials Research and Application[J], 2022, 16(3): 353-361.
- [6] 李晓峰, 朱艺婷, 徐净. 科学通报[J], 2020, 65(33): 3678-3687.
LI X F, ZHU Y T, XU J. Chinese Science Bulletin[J], 2020, 65(33): 3678-3687.
- [7] WERNER T T, MUDD G M, JOWITT S M. Ore Geology Reviews[J], 2017, 86: 939-956.
- [8] 周艳晶, 王高尚. 地球学报[J], 2024, 45(6): 1033-1042.
ZHOU Y J, WANG G S. Acta Geoscientia Sinica[J], 2024, 45(6): 1033-1042.
- [9] LEE H S, YANG J Y, JUNG J, *et al.* Materials Today: Proceedings [J], 2021, 42: 304-311.
- [10] FAN H Q, LI F, ZHENG H X, *et al.* Chinese Journal of Chemical Engineering[J], 2024, 71(7): 148-160.
- [11] 李贻成, 刘越, 章长生, 等. 矿冶工程[J], 2014, 34(2): 104-107.
LI Y C, LIU Y, ZHANG C S, *et al.* Mining and Metallurgical Engineering[J], 2014, 34(2): 104-107.
- [12] 曹毅, 邓皓, 郭文斌, 等. 铜业工程[J], 2025(1): 1-8.
CAO Y, DENG H, GUO W B, *et al.* Copper Engineering[J], 2025(1): 1-8.
- [13] LEE M S, SOHN K Y. Journal of Materials Science[J], 2003, 38(24): 4843-4848.
- [14] 李冬生. 真空蒸馏-区域熔炼联合法制备高纯钢的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
LI D S. Study on Preparation of High-Purity Indium by Combined Vacuum Distillation and Zone Melting Method[D]. Kunming: Kunming

- University of Science and Technology, 2012.
- [15] 张丁川. 热还原-真空蒸馏法回收 ITO 废料中金属钢的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
ZHANG D C. Study on Recovery of Metal Indium from ITO Waste by Thermal Reduction-Vacuum Distillation Method[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [16] ZHANG L F, ALLANORE A, WANG C, *et al.* *Materials Processing Fundamentals*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc Press, 2013: 193-197.
- [17] LI D S, DAI Y N, YANG B, *et al.* *Journal of Central South University* [J], 2013, 20(2): 337-341.
- [18] LI D S, YANG B, LIU D C, *et al.* *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 2012, 32(4): 296-300.
- [19] DENG Y, LI D S, ZHANG D C, *et al.* Removal of less volatile impurities from crude indium by vacuum distillation[C]//The 3rd International Conference on Mechatronics and Information Technology (ICMIT). Shenzhen: Queensland University of Technology, 2016: 455-460.
- [20] LEE M S, AHN J G, OH Y J. *Materials Transactions*[J], 2002, 43(12): 3195-3198.
- [21] CHEN L L, WANG Y N, KONG L X, *et al.* *Journal of Materials and Research Technology*[J], 2024, 28: 1382-1392.
- [22] ZHANG D C, DENG Y, YANG B, *et al.* *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 2012, 32(4): 296-300.
- [23] 田庆华, 胡智向, 何志强, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2025, 54(8): 1947-1955.
TIAN Q H, HU Z X, HE Z Q, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(8): 1947-1955.
- [24] XIE J B, WU J P, LIU C Z, *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2024, 335: 129554.
- [25] 刘维赛, 苏正夫, 赵瑞山, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2024, 52(5): 1-5.
LIU W S, SU Z F, ZHAO R S, *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*[J], 2024, 52(5): 1-5.
- [26] 孙院军, 赵永喆, 杨双平, 等. 材料导报[J], 2025, 39(12): 108-112.
SUN Y J, ZHAO Y Z, YANG S P, *et al.* *Materials Review*[J], 2025, 39(12): 108-112.
- [27] 夏雯, 刘淑凤, 张丽民. 有色金属科学与工程[J], 2013, 4(4): 36-40.
XIA W, LIU S F, ZHANG L M. *Nonferrous Metals Science and Engineering*[J], 2013, 4(4): 36-40.
- [28] 张师凡, 杨鹏举, 赵雷, 等. 中国稀土学报[J], 2024, 42(4): 771-780.
ZHANG S F, YANG P J, ZHAO L, *et al.* *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*[J], 2024, 42(4): 771-780.
- [29] 梅青松, 查国正, 刘大春, 等. 昆明理工大学学报(自然科学版)[J], 2018, 43(2): 14-21.
MEI Q S, ZHA G Z, LIU D C, *et al.* *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*[J], 2018, 43(2): 14-21.
- [30] JIANG W L, DENG Y, YANG B, *et al.* *Rare Metals*[J], 2013, 32(6): 627-631.
- [31] 戴永年, 杨斌. 有色金属真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 35-50.
DAI Y N, YANG B. *Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 35-50.
- [32] XU Z P, JIA L L, HE Z Q, *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2024, 34(5): 1634-1654.
- [33] LI Z C, CHEN Z J, MA W, *et al.* *Vacuum*[J], 2024, 221: 112884.
- [34] 李冬生, 刘大春, 杨斌, 等. 真空科学与技术学报[J], 2012, 32(2): 176-179.
LI D S, LIU D C, YANG B, *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 2012, 32(2): 176-179.
- [35] 高远, 朱世明. 有色金属(冶炼部分)[J], 2013(7): 61-64.
GAO Y, ZHU S M. *Nonferrous Metals (Smelting Section)*[J], 2013(7): 61-64.
- [36] ZHAO W, KONG L, YANG B, *et al.* *Journal of Cleaner Production* [J], 2024, 450: 141860.
- [37] CHEN W L, CHAI L Y, MIN X B, *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2001, 11(6): 937-941.
- [38] CHEN W L, CHAI L Y, MIN X B, *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2002, 12(1): 152-155.
- [39] XIONG N, FRIEDRICH S, MOHAMED S R, *et al.* *Journal of Sustainable Metallurgy*[J], 2022, 8(4): 1561-1572.
- [40] VAN N N, HIEU H K. *Chemical Physics*[J], 2022, 553: 111389.
- [41] 王双平. 粗银真空分离与提纯理论及实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
WANG S P. *Theoretical and Experimental Study on Vacuum Separation and Purification of Crude Silver*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [42] 孔令鑫. Pb-Sn-Sb 三元合金气液相平衡研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
KONG L X. *Study on Vapor-Liquid Equilibrium of Pb-Sn-Sb Ternary Alloy*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [43] 雷浩成. 粗钢真空挥发-冷凝提纯的实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
LEI H C. *Experimental Study on Purification of Crude Indium by Vacuum Volatilization-Condensation*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [44] 伍美珍, 陈亮亮, 贾元伟, 等. 有色金属工程[J], 2023, 13(9): 42-47.
WU M Z, CHEN L L, JIA Y W, *et al.* *Nonferrous Metals Engineering* [J], 2023, 13(9): 42-47.