



厦门大学学报(自然科学版)  
*Journal of Xiamen University(Natural Science)*  
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: Si-Cu 合金化渣剂精炼去除冶金级硅中金属杂质  
作者: 张陈通, 刘应宽, 温卫东, 窦鹏, 李洋, 苏静, 黄柳青, 罗学涛  
收稿日期: 2018-03-30  
网络首发日期: 2018-09-25  
引用格式: 张陈通, 刘应宽, 温卫东, 窦鹏, 李洋, 苏静, 黄柳青, 罗学涛. Si-Cu 合金化渣剂精炼去除冶金级硅中金属杂质. 厦门大学学报(自然科学版).  
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20180921.0949.002.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# Si-Cu 合金化渣剂精炼去除冶金级硅中金属杂质

张陈通<sup>1</sup>, 刘应宽<sup>2</sup>, 温卫东<sup>2</sup>, 窦鹏<sup>2</sup>, 李洋<sup>2</sup>, 苏静<sup>2</sup>,  
黄柳青<sup>1</sup>, 罗学涛<sup>1</sup>✉

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 宁夏东梦能源有限公司, 宁夏 银川 750021)

✉通信作者 xuetao@xmu.edu.cn

**摘要** 采用 Si-Cu 合金精炼与 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 渣剂精炼相结合的方法对冶金级硅进行精炼, 通过多种分析方法考察了合金造渣过程、渣剂添加剂和合金成分对金属杂质铁(Fe)、铝(Al)和钙(Ca)去除效果的影响。结果表明, 提高 Si-Cu 合金中的 Cu 含量可以有效增加 Cu<sub>3</sub>Si 相在 Si 中的含量, 合金造渣过程会产生多而弥散的合金相, 造渣后的金属杂质 Fe、Ca 聚集在 Si-Cu 合金的 Cu<sub>3</sub>Si 相中。在渣剂中添加 CaCl<sub>2</sub> 助溶剂可有效提高金属杂质 Fe、Al 和 Ca 的去除率。此外, 随着 Si-Cu 合金中 Cu 含量的增加, Cu 在合金中的析出现象明显, Fe 的去除率上升, Al 的去除率不变, Ca 的去除率下降。当 Si-30%Cu 合金与 45%CaO-45%SiO<sub>2</sub>-10%CaCl<sub>2</sub> 渣剂进行精炼后, Fe 的去除率为 68%, Al 的去除率为 94%, Ca 的去除率为 86%。

**关键词** 冶金级硅; 金属杂质; 合金精炼; 渣剂精炼

中图分类号 TB 321

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201803064

## Removal of Metallic Impurities from Metallurgical Grade Silicon by Si-Cu Solvent Refining and Slag Treatment

ZHANG Chentong<sup>1</sup>, LIU Yingkuan<sup>2</sup>, WEN Weidong<sup>2</sup>, DOU Peng<sup>2</sup>, LI Yang<sup>2</sup>, SU Jing<sup>2</sup>, HUANG Liuqing<sup>1</sup>, LUO Xuetao<sup>1</sup>✉

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Ningxia Dongmeng Energy Co., Ltd., Yinchuan 750021, China)

**Abstract** A combined process of Si-Cu solvent refining and CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> slag refining was used to remove metallic impurities, iron (Fe), aluminum (Al), and calcium (Ca), from metallurgical grade silicon (MG-Si). Effects of refining procedure, slag additive, and alloy composition on the removal efficiency were investigated using several methods. It was found that the mass ratio of the Cu<sub>3</sub>Si phase in the Cu-alloyed MG-Si increased when the content of Cu increased. The slag refining would affect the phase transformation of the Si-Cu alloy, and impurities, Fe and Ca, were found to concentrate in the Cu<sub>3</sub>Si phase after slag refining process. The addition of CaCl<sub>2</sub> facilitated the mass transfer process by decreasing the viscosity of the slag, thus enhancing the removal efficiency of impurities, Fe, Al, and Ca. With the content of Cu increasing, more Cu was precipitated after slag treatment. The impurities, Fe, Al, and Ca, had responded differently to the change of the alloy composition, attributing to their different segregation behavior in the alloy. When Si-30%Cu alloy was treated with CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> slag, the removal efficiencies of Fe, Al, and Ca were 68%, 94%, and 86%, respectively.

**Key words** metallurgical grade silicon; metallic impurity; solvent refining; slag refining

随着全球经济的快速发展, 世界各国对能源的需求不断增加, 传统的化石能源已经不能满足人类社会的发展; 同时, 环境的污染已经严重威胁到人类的生存。在 21 世纪, 太阳能的开发和利用倍受关注。目前, 多晶硅太阳能电池是使用最为广泛的商业化太阳能电池之一, 其光电转换效率最高可达 22%<sup>[1]</sup>。近年来, 我国太阳能光伏产业发展迅速, 大力促进了我国的工业结构转型和能源结构调整。

为进一步发展我国的光伏产业,采用低成本、节能环保的技术生产太阳能级多晶硅(纯度 99.9999% 以上)是必然的选择。冶金法制备的产品纯度适宜,这不仅能够避免纯度浪费,同时减少了掺杂过程的能量消耗,因此该法逐渐成为业界公认的最具发展潜力的太阳能级多晶硅的制备方法<sup>[2]</sup>。

冶金级硅中的杂质富集状态不尽相同,冶金法可针对硅中各类杂质的特性进行精准除杂。冶金级硅中的杂质主要分为金属杂质和非金属杂质两类。金属杂质(如 Fe、Al、Ca 等)的分凝系数较小,在凝固过程中容易偏析在晶界或者晶体表面;非金属杂质(如 B、P 等)的分凝系数较大,在凝固过程中趋于聚集在硅的基体中。冶金法工艺包括:造渣精炼<sup>[3]</sup>、酸洗浸出<sup>[4]</sup>、定向凝固<sup>[5]</sup>、等离子氧化精炼<sup>[6]</sup>、电子束精炼<sup>[7]</sup>等。目前,国内外冶金法制备太阳能级硅的方法仍存在工艺流程较长、规模小等不足。合金精炼法可以改变硅中杂质的富集状态,是当前冶金法提纯多晶硅的研究热点之一<sup>[8]</sup>。它的基本原理是利用合金相改变杂质的分凝行为及化学状态,使杂质趋于富集在合金相中,最后通过去除合金相以达到提纯的效果。目前,溶剂金属主要有 Al<sup>[9]</sup>、Cu<sup>[10]</sup>和 Sn<sup>[11]</sup>等。由于 Cu 对多数 Si 中的杂质元素具有较强的亲和力,且与 Sn 相比,Cu 的价格低廉;与 Al 相比,则原料成本较高,但是 Cu 杂质酸洗更易被去除,不容易被氧化<sup>[12]</sup>。除此之外,Si-Cu 合金表面张力随着合金中 Cu 含量的增加而增加<sup>[13]</sup>,当界面张力较小时,不利于两相分离;当界面张力较大时,则有利于两相分离,所以选取适当成分的 Si-Cu 合金,有助于分离提纯 Si 与硅铜合金。同时,由于 Si 与 Cu 的密度差较大,这也将进一步促进提纯 Si 与硅铜合金的分离<sup>[10]</sup>。已有的研究表明,可使用重介质分离<sup>[10]</sup>和酸洗<sup>[14]</sup>等方法可以去除硅铜合金相,且由于室温下 Si 相中的 Cu 固溶度低于 10 ppma<sup>[15]</sup>,所以结合后续的定向凝固工艺可以进一步降低 Si 中的 Cu 含量,以达到太阳能级硅的纯度要求。将合金精炼法与传统的造渣精炼工艺相结合,不仅能够降低合金的熔化温度,又可以提高合金密度,促进两相分离。研究<sup>[16-20]</sup>表明该组合工艺可以有效提高硅中 B、P 杂质的去除效率,具有良好的应用前景。然而,该组合工艺对于冶金级工业硅中的 Fe、Al、Ca 等金属杂质的影响鲜有报道。

因此本文采用 Si-Cu 合金精炼与 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 造渣法相结合的组合工艺,先将冶金工业级硅与纯铜制成 Si-Cu 合金后,再进行造渣精炼对冶金级硅提纯,对合金造渣过程的物相变化进行表征,并重点考察了渣剂和合金的成分对冶金级硅中金属杂质去除效率的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂

冶金级硅(纯度 99%)购于宁夏某硅业公司,铜粉(纯度 99.99%)、CaO、SiO<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> 均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

首先,将冶金级硅块与铜粉以一定比例混合均匀,倒入高纯石墨坩锅中,样品放置于立式管式炉中以 10 °C/min 的速度加热至 1500 °C,保温 3 h,随后以 5 °C/min 降至 800 °C 后关闭电源使之随炉冷却,得到成分为 Si-30%Cu、Si-50%Cu 和 Si-70%Cu (30%, 50%, 70% 为合金中 Cu 的质量分数)的 Si-Cu 合金,本实验制备的 Si-Cu 合金的样品及对应的 Si-Cu 二元相图如图 1 所示;然后,将制备的 Si-Cu 合金与渣剂(CaO-SiO<sub>2</sub> (质量比 1:1) 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> (质量比为 9:9:2))置于中频感应熔炼炉中进行造渣精炼,具体参数为:渣料与合金的质量比为 1:1,每炉总质量为 50 g,中频感应炉功率为 30 kW,快速升温至 1650 °C 熔炼 20 min;熔炼结束后将硅液快速倒入另一坩锅中,待冷却后进行渣硅分离;最后,将得到的精炼硅进行破碎酸洗去除合金相及残余渣剂,得到高纯硅粉。本文中杂质的去除率为工业硅在合金造渣酸洗前后的硅中杂质含量的差值与原始杂质含量的比值。

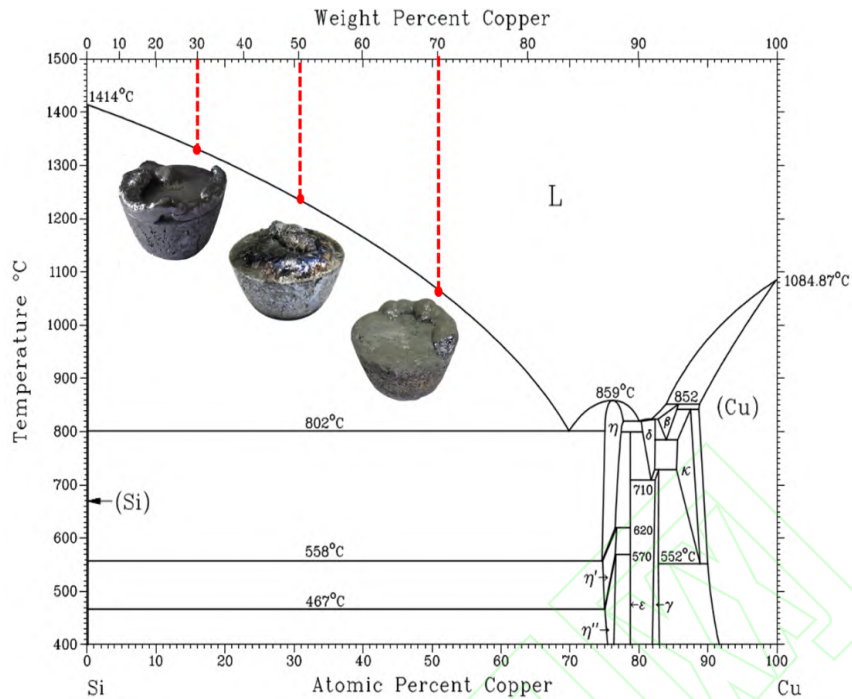


图 1 Si-Cu 合金相图及实验样品照片

Fig.1 Phase diagram of Si-Cu alloy and the photos of the prepared Si-Cu alloys

### 1.3 表征手段

采用 SU-70 型扫描电镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行表征, 采用 X 射线能谱 (EDS) 仪对样品的微区成分进行分析, 通过 Bruker-axs 型 X 射线衍射 (XRD) 仪获得样品的物相结构, 通过 NETZSCH STA 449F3 同步热分析 (TG-DSC) 仪对合金造渣过程进行表征, 通过电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定样品金属杂质的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Si-Cu 合金微观形貌分析

图 2(a)为制备的 3 种成分的 Si-Cu 合金的 XRD 谱图, 通过对比标准 PDF 卡片可知, 合金中主要由 Si 和  $\text{Cu}_3\text{Si}$  两相构成, 同时合金相中有少量 Cu 析出。随着合金中 Cu 质量分数的增加,  $\text{Cu}_3\text{Si}$  和 Cu 峰的强度增加, 推测二者在合金中的含量增加。图 2(b)为破碎研磨后的 Si-50%Cu 合金颗粒断面 SEM 图。结合 EDS 分析可知, 颗粒断面中的浅色区域为  $\text{Cu}_3\text{Si}$  相, 部分硅颗粒从该合金相中析出。由此可以推断, 在合金凝固过程中, 熔点高的 Si 先凝固, 而后析出的合金相  $\text{Cu}_3\text{Si}$ , 在温度继续降低的过程中, 由于 Si 的密度变化带来的体积膨胀, 造成了部分 Si 延伸到合金相中并形成凸起的特殊形貌。



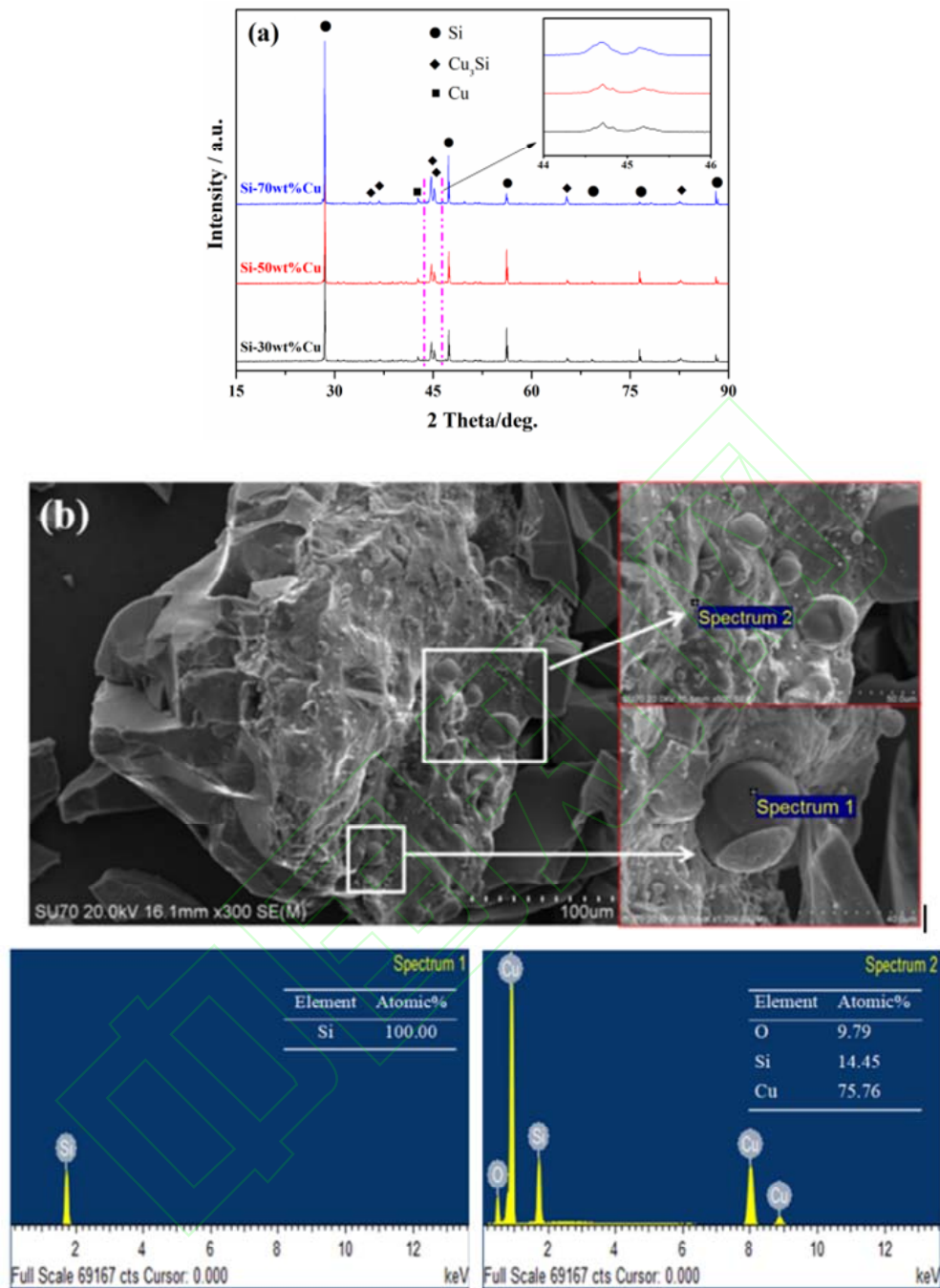


图 2 Si-Cu 合金的 XRD 谱图(a)、Si-50%Cu 合金颗粒的断面 SEM 图(b)及对应 EDS 图  
Fig.2 XRD patterns of Si-Cu alloys (a) SEM image of cross-section of a Si-50%Cu alloy powder (b) and the corresponding EDS images

## 2.2 Si-Cu 合金造渣过程研究

造渣精炼是通过往熔融硅中加入氧化性渣剂进行精炼的过程。在此过程中硅中的杂质会扩散到渣硅界面处被氧化，最后进入到渣相中从而起到除杂的目的<sup>[21]</sup>。渣剂的主要成分包括两种化合物，一是能够吸引杂质的碱性氧化物（如 CaO 和 Na<sub>2</sub>O 等），二是提供氧势的 SiO<sub>2</sub>。造渣精炼过程的反应快速而激烈，合金及渣剂在该高温过程中的物相变化很难通过一般手段进行表征。图 3 (a)为 Si-50%Cu 合金的 TG-DSC 曲线，该曲线在 805.7 和 859.4 °C 时出现了吸热峰，该结果与 Si-Cu 合金相图中的相转变温度一致(图 1)，可知在该温度发生了 Si-Cu 合金的固态相变。图 3(b)为 Si-50%Cu 合金和 CaO-SiO<sub>2</sub>

渣剂造渣精炼的 TG-DSC 曲线。该曲线不仅在 807.8 和 858.9 °C 时出现了微弱的吸热峰，在 400.7、514.3 和 669.6 °C 时也出现了吸热峰。对比两组数据可知，合金造渣的过程发生了较为剧烈的反应，合金和渣剂都经历了多次物相转变；发生固体相变的两个吸热峰的强度明显减弱，造渣的过程中的 Si-Cu 合金中产生了很多小而弥散的合金相。

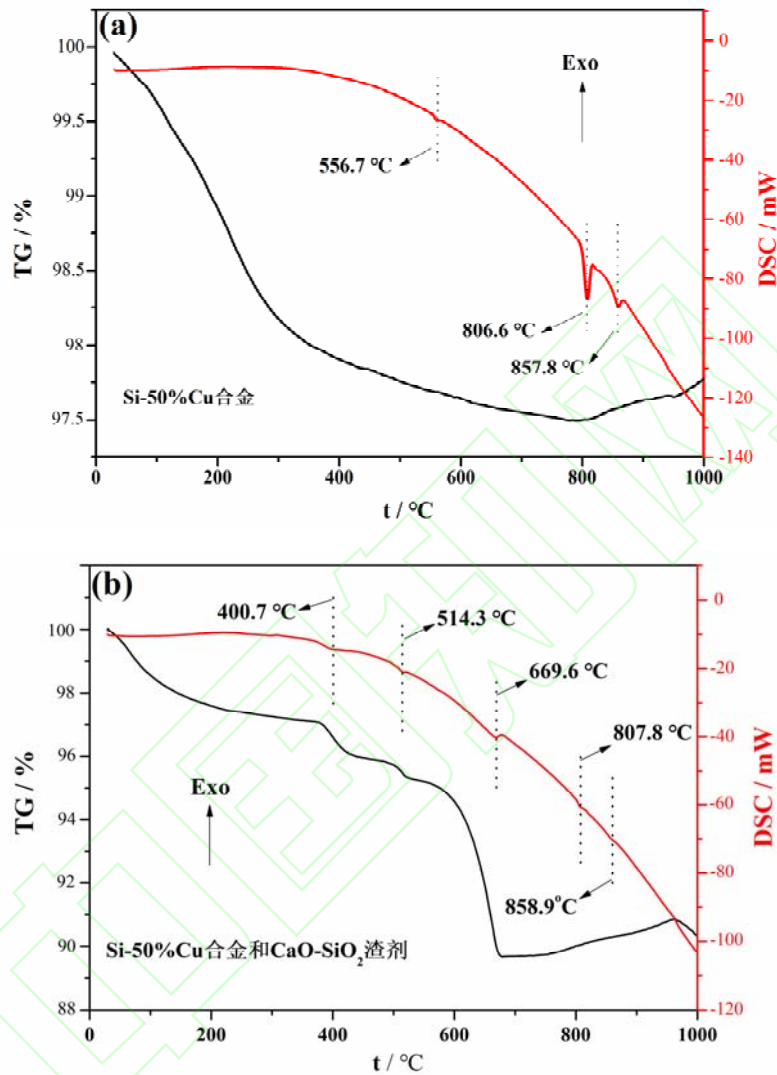


图3 合金和渣剂精炼的 TG-DSC 曲线  
Fig.3 TG-DSC curves of the samples

图 4(a)是以 CaO-SiO<sub>2</sub> 为渣剂造渣精炼后的 Si-Cu 合金的表面形貌，发现 Si-Cu 合金相中存在杂质富集的区域。通过 EDS 分析发现，金属杂质 Fe 和 Ca 明显聚集在合金相中，Fe 与 Si 可能生成 Si-Fe 相。图 4(b)为造渣精炼后的渣剂表面形貌，可以发现少量的铜溶剂进入渣相中。对该相进行 EDS 分析发现，富集的主要杂质是 Fe，并形成了 Si-Fe 相。因此对于金属杂质 Fe，在熔炼过程中主要生成 Si-Fe 相并溶解于 Si-Cu 合金相中。由于在造渣精炼的快速凝固过程中，一部分 Cu 溶剂进入渣相中，故在两相中均检测到 Fe 杂质的存在。

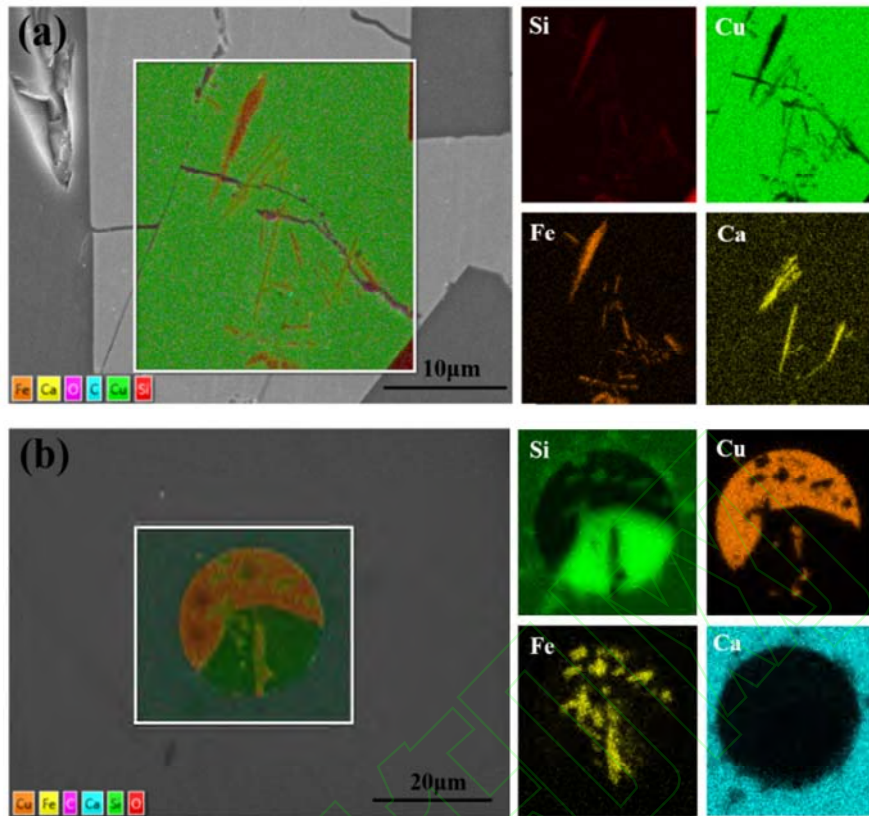


图4 Si-50%Cu 和 CaO-SiO<sub>2</sub> 造渣后合金 (a) 和渣剂 (b) 中合金相的 SEM-EDS 谱图  
Fig.4 SEM-EDS analysis of the Si-50%Cu alloy (a) and CaO-SiO<sub>2</sub> slag (b) after refining

### 2.3 添加助熔剂对 Si-Cu 合金造渣的影响

研究<sup>[22]</sup>表明, 添加助熔剂 CaCl<sub>2</sub> 不仅能够降低渣剂的熔炼温度, 而且还能降低渣剂粘度。由图 4(a)可知, 以 CaO-SiO<sub>2</sub> 为渣剂造渣后 Si-50%Cu 合金相表面平整, 当渣剂中含有 CaCl<sub>2</sub> 时, 造渣后的 Si-Cu 合金及渣剂的微观形貌均发生了明显变化。从图 5(a)可看出, 以 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 为渣剂造渣后 Si-50%Cu 合金表面有析出物且有层片状撕裂现象, 这可能是对样品表面进行抛光时造成的表层撕裂。对此撕裂部分进行 EDS 分析(表 1), 发现该区域 Cl 含量要远远高其他区域; 另外, 从渣剂的微观形貌图 5(b)中可以看出, 有圆形浅色区域覆盖于表面, 将电子枪聚焦其中一个圆形浅色区时, 发生的撕裂如图 5(b), 对其进行 EDS 分析(表 1), 同样发现其 Cl 含量高于其他非圆形浅色覆盖区域。由此可推测, 造渣精炼结束后, 熔体迅速凝固, CaCl<sub>2</sub> 均匀分布在合金及渣相中。由于 CaCl<sub>2</sub> 可以溶于水及酸液中, 故不会对合金与渣剂的分离造成影响。对 2 种渣剂造渣后的合金样品进行 ICP-AES 测试, Si-Cu 合金中 3 种主要金属杂质(Fe、Al 和 Ca)的去除率如图 6 所示, 含有 CaCl<sub>2</sub> 的渣剂明显具有较好的除杂效果, 其原因可能是因为造渣精炼过程中, Fe、Al 和 Ca 杂质由于与 O 具有较强的亲和力, 在高温状态下生成金属氧化物, 这些金属氧化物在高温状态下可能与熔融 CaCl<sub>2</sub> 发生如下反应<sup>[23]</sup>:



式中, MO<sub>x</sub> 代表金属氧化物。

由于生成的金属氯化物的沸点较低, 故在高温造渣条件下可以从熔渣中挥发, 从而使得 Fe、Al 和 Ca 杂质的去除率升高。除此之外, 渣剂中添加适量的 CaCl<sub>2</sub> 可提高渣剂的流动性, 有利于形成薄边界层, 从而提高杂质元素的质量传输与扩散能力, 确保造渣过程中 Si-Cu 合金与渣剂之间的物质传输, 这有利于加快杂质与渣剂的反应速率, 提高杂质的去除效率。此外, 已有的研究结果表明<sup>[15]</sup>, 当

CaCl<sub>2</sub> 的含量过高时，渣剂中与杂质发生反应的 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 的有效含量将降低，导致 Si 中杂质被氧化的效果也随之降低，最终导致杂质的去除效率下降。

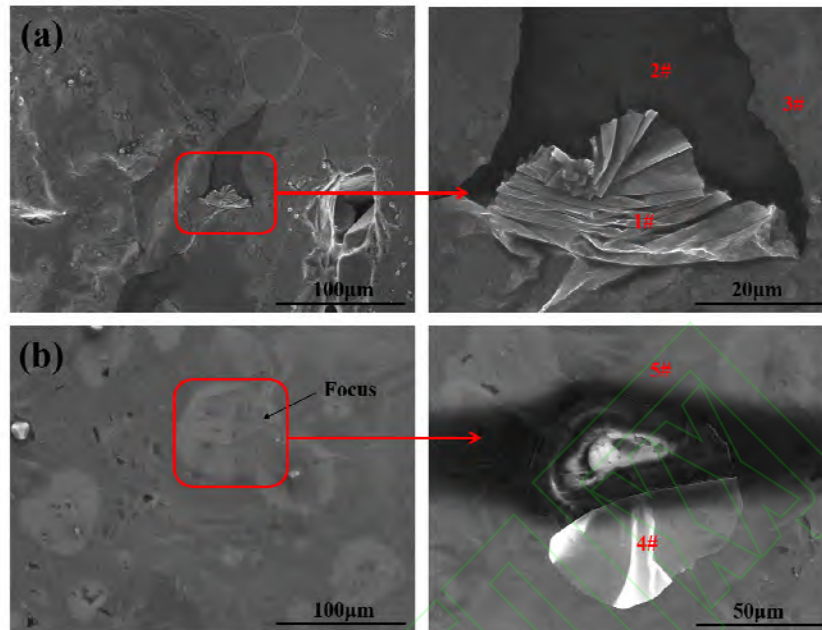


图 5 Si-50%Cu 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 造渣后的合金(a)和渣剂(b)的表面 SEM 图  
Fig.5 SEM images of Si-50%Cu alloy (a) and CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> slag (b) after refining

表 1 Si-50%Cu 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 造渣后区域的 EDS 分析  
Tab.1 EDS analysis on the Si-50%Cu 和 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> phases

测量点	原子分数/%				
	Si	Cu	Ca	O	Cl
1#	11.68	2.24	10.48	40.31	24.28
2#	90.21	—	0.22	3.53	0.62
3#	84.07	0.48	0.57	8.44	1.24
4#	25.92	—	25.29	39.09	7.36
5#	23.03	—	16.87	53.65	6.45

注：— 表示含量低于 EDS 的检测极限，下同。

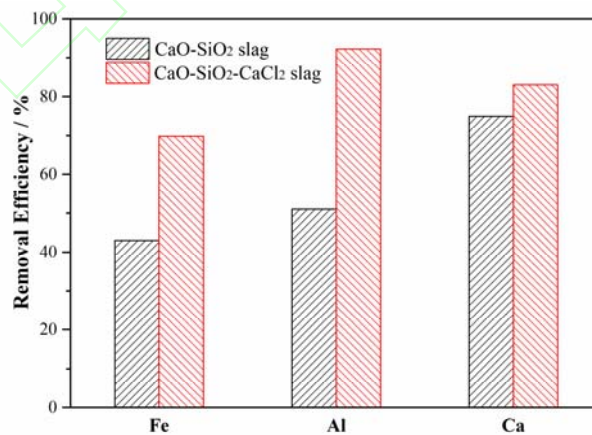


图 6 Si-50%Cu 造渣酸洗后的杂质 Fe、Al 和 Ca 的去除效率  
Fig.6 Removal efficiency of Fe, Al, and Ca from Si-50%Cu alloy after slag refining and acid leaching



## 2.4 不同合金含量对合金造渣的影响

本实验研究了不同成分的 Si-Cu 合金对造渣精炼效果的影响。表 2 为 Si-Cu 合金析出相的 EDS 成分分析, 图 7 为 3 种合金造渣前后的微观形貌对比图。可以发现, 随着合金中 Cu 质量分数的增加, Si-Cu 合金中的  $\text{Cu}_3\text{Si}$  合金相增多, 这与 XRD 的分析结果一致。在造渣结束后, 3 种成分的合金在造渣后均有不同程度的 Cu 析出。这是由于造渣冷却速度快, Cu 在 Si 中溶解度降低导致 Cu 在 Si 中析出。随着 Cu 含量的增加, 造渣后合金相 Cu 析出现象越来越明显, 且未析出部分的 Cl 含量要高于析出部分的 Cl 含量。可能因为 Cl 趋于聚集覆盖在 Cu 表面, 并且改变了 Cu 的还原电位, 对合金中 Cu 的析出产生一定影响<sup>[24,25]</sup>。通过 ICP-AES 测试发现(图 8), Al 的去除率在 90%以上, 这是由于 Al 与氧的亲合力较强, 易生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  并迁移入渣相, 最终通过渣硅分离而被去除; 而 Al 的去除率基本不随合金成分得变化而变化, 这是由于 Al 的分凝系数相对较大, 在合金相中的分布与 Si 相相比没有发生明显变化, 所以改变 Si-Cu 合金的成分不会对 Al 的去除率产生明显影响。然而随着合金中 Cu 含量的增加, 不易被氧化的 Fe 杂质的去除率由不到 50%提升至 70%。这是由于在金属 Cu 的作用下, Fe 杂质分凝至 Si-Cu 合金相中, 最终随着 Si-Cu 合金相与 Si 相的分离而去除, 因此增加合金相可以有效提高 Fe 的去除率。与之相反的是, Ca 的去除率随 Cu 含量的增加而下降。这可能是因为本实验使用的渣剂为钙系渣, 合金相的增加溶解了更多的 Ca 杂质, 从而使得 Ca 的去除率不升反降。

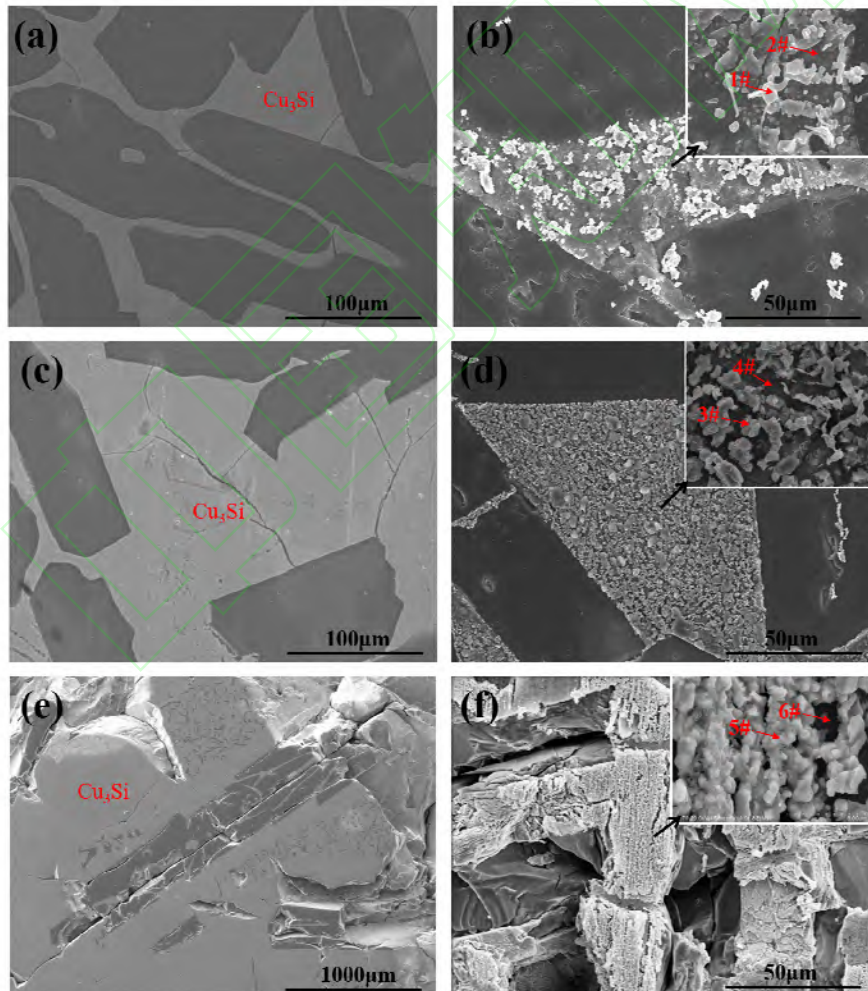


图 7 Si-30% Cu (a,b)、Si-50% Cu (c,d)、Si-70% Cu (e,f) 3 种合金分别与  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$  造渣前(a,c,e)后(b,d,f)的 SEM 图  
Fig.7 SEM images of Si-30%Cu(a,b), Si-50% Cu (c,d), Si-70% Cu (e,f) alloys before (a,c,e) and after (b,d,f)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$  slag treatment.

表2 Si-Cu合金相的EDS分析  
Tab.2 EDS analysis on the Si-Cu alloy phase

测量点	原子分数/%				
	Si	Cu	Ca	O	Cl
1#	15.10	38.14	—	43.27	—
2#	19.84	29.70	—	46.77	0.34
3#	16.91	49.01	0.37	32.95	0.77
4#	20.75	35.78	0.32	42.03	1.12
5#	4.79	86.06	—	9.15	—
6#	96.13	1.39	—	2.48	—

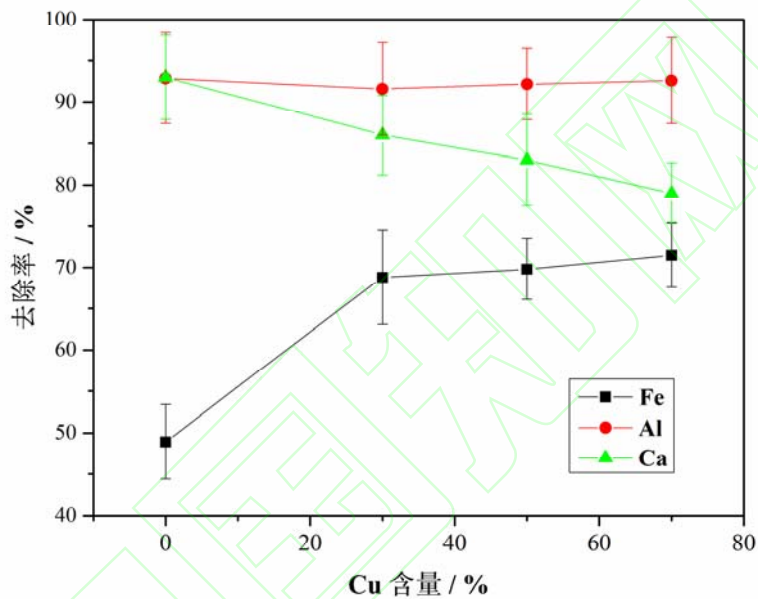


图8 不同成分的 Si-Cu 合金造渣后 Fe、Al 和 Ca 杂质的去除率  
Fig. 8 Removal efficiencies of Fe, Al, and Ca from Si-Cu alloy with various Cu content

### 3 结 论

本文将合金精炼新工艺与造渣精炼传统工艺相结合，探索了该组合工艺对工业硅中的重点金属杂质的去除效果。可以得到以下结论：

1) Si-Cu 合金中主要物相为 Si、Cu 和  $\text{Cu}_3\text{Si}$ ，其中  $\text{Cu}_3\text{Si}$  的含量随合金中 Cu 质量分数的增加而增加。

2) 造渣后的合金相中，Fe 与 Si 形成了 Si-Fe 相。由于造渣后样品的快速冷却，部分 Cu 溶剂进入到渣相中，在渣中的也发现了 Si-Fe 相的存在。

3)  $\text{CaCl}_2$  添加剂可以有效提升钙系渣剂的除杂效率，金属杂质(Fe、Al 和 Ca)的去除效率均有提升。

4) 提高 Si-Cu 合金中的铜含量可以提高合金相的含量，但对金属杂质的去除效率有不同影响，Fe 的去除效率升高，Al 的去除效率无明显变化，而 Ca 的去除效率则降低。

### 参考文献:

- [1] SCHINDLER F, MICHL B, KREENCKEL P, et al. Optimized multicrystalline silicon for solar cells enabling conversion efficiencies of 22% [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 171: 180-186.

- [2] 李亚琼, 张立峰, 马玉生, 等. 凝固精炼、造渣精炼提纯冶金硅的研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(3): 3028-3034.
- [3] SAFARIAN J, TRANELL G, TANGSTAD M. Boron removal from silicon by CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> ternary slag [J]. Metallurgical and Materials Transactions E, 2015, 2: 109-118.
- [4] MARGARIDO F, MARTINS J P, Figueiredo M O, et al. Kinetics of acid leaching refining of an industrial Fe-Si alloy [J]. Hydrometallurgy, 1993, 34(1): 1-11.
- [5] GALGALI R K, MOHANTY B C, GUMASTE J L, et al. Studies on slag refining and directional solidification in the purification of silicon [J]. Solar Energy Materials, 1987, 16(4): 297-307.
- [6] DELANNOY Y, ALEMANY C, PROULX P, et al. Plasma-refining process to provide solar-grade silicon [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 72(1/2/3/4): 69-75.
- [7] JIANG D C, TAN Y, SHI S, et al. Removal of phosphorus in molten silicon by electron beam candle melting [J]. Materials Letters, 2012, 78: 4-7.
- [8] KHAJAVI L T, MORITA K, YOSHIKAWA T, et al. Thermodynamics of boron distribution in solvent refining of silicon using ferrosilicon alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 634-638.
- [9] YOSHIKAWA T, MORITA K, et al. Refining of silicon during its solidification from a Si-Al melt [J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 311(3): 776-779.
- [10] MITRAŠINOVIĆ A, UTIGARD T. Refining silicon for solar cell application by copper alloying [J]. Silicon, 2009(1): 239-248.
- [11] 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, 2009, 377(15): 192-196.
- [12] 张立峰, 李亚琼. 太阳能级多晶硅的精炼方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017: 81-85.
- [13] KEENE. B. J. A review of the surface tension of silicon and its binary alloys with reference to Marangoni flow [J]. Surface and Interface analysis, 1987(10): 367-383.
- [14] HUANG L Q, LAI H X, GAN C H, et al. Separation of boron and phosphorus from Cu-alloyed metallurgical grade silicon by CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> slag treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2016(174): 408-416.
- [15] OHSHIMA Y, YOSHIKAWA T, MORITA K. Effect of solidification conditions on Si growth for Si-Cu melts [C]. in: Supplemental proceedings: materials processing and energy materials, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011: 677-684.
- [16] MA X, YOSHIKAWA T, MORITA K. Purification of metallurgical grade Si combining Si-Sn solvent refining with slag treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 125: 264-268.
- [17] LI M, UTIGARD T, BARATI M. Removal of boron and phosphorus from silicon using CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2014, 45(1): 221-228.
- [18] 葛治, 王志, 孙丽媛, 等. 复合熔析精炼去除工业硅中的非金属杂质硼 [J]. 过程工程学报, 2015, 15(3): 393-399.
- [19] KRYSTAD E, JAKOBSSON L K, TANG K, et al. Thermodynamic behavior and mass transfer kinetics of boron between ferrosilicon and CaO-SiO<sub>2</sub> slag [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2574-2582.
- [20] 曹盼盼, 李佳艳, 李亚琼, 等. 铝硅合金低温造渣精炼提纯冶金硅的研究 [J]. 热加工工艺, 2016, 45(13): 73-80.
- [21] JOHNSTON M D, BARATI M. Effect of slag basicity and oxygen potential on the distribution of boron and phosphorus between slag and silicon [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(3): 970-975.
- [22] PARK J H, MIN D J, SONG H S. The effect of CaF<sub>2</sub> on the viscosities and structures of CaO-SiO<sub>2</sub>(-MgO)-CaF<sub>2</sub> slags [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33(5): 723-729.
- [23] MEHDI A, JAFARZADEH K. The effect of pre-oxidation treatment on corrosion behavior of Ni-Cu-Fe-Al anode in molten CaCl<sub>2</sub> salt [J]. Oxidation of Metals, 2018, 89(5/6): 623-640.
- [24] GUO H Z, CHEN Y Z, PING H M, et al. Facile synthesis of Cu and Cu@Cu-Ni nanocubes and nanowires in hydrophobic solution in the presence of nickel and chloride ions [J]. Nanoscale, 2013, 5(6): 2394-2402.
- [25] 徐俊杰, 朱律均, 齐航等. Cu的腐蚀与缓蚀的光电化学研究 [J]. 金属学报, 2008, 44(11), 1360-1365.