

工业硅中杂质相的微观结构及分布规律研究

李 圣, 陈龙庆, 邱文彬

(四川大学原子核科学技术研究所 教育部辐射物理与技术重点实验室, 成都 610064)

摘 要: 工业硅中杂质相成分及比例直接影响有机硅单体合成的活性与选择性. 因此, 研究杂质相与杂质含量的对应关系尤为重要. 本文通过扫描电镜(SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(EDX)对精炼前和精炼后工业硅中夹杂物微观结构及赋存状态进行了研究. 由于精炼前工业硅的 Ca 和 Al 含量较高, 其杂质相主要以 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 、 Si-Al-Ca 和 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 等为主; 而精炼后 Fe 为主要元素, 故其析出相主要包括 $\text{FeSi}_2(\text{Al})$ 、 FeSi_2Ti 和 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 等. 此外, 本文通过 Image Pro Plus 进行统计, 得到精炼前硅中 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 和 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相分别占夹杂物成分的 48% 和 30%, 而精炼后硅中 $\text{FeSi}_2(\text{Al})$ 相占比 68%, 唯一含 Ca 相($\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$)仅占夹杂物含量的 7%. 本文将精炼前和精炼后的工业硅中杂质相成分及比例进行比较, 意为寻找硅中杂质含量对杂质相的影响规律, 以制备最佳的下游有机硅用工业硅原料.

关键词: 工业硅; 微观结构; 夹杂物; 二甲基二氯硅烷

中图分类号: TF89 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.065002

Study on the microstructures and distributions of impurity phases in metallurgical grade silicon

LI Sheng, CHEN Long-Qing, QIU Wen-Bin

(Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education,
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The compositions and contents of precipitates in metallurgical grade silicon (MG-Si) directly affect the activity and selectivity of silicone monomer synthesis. Therefore, it is particularly significant to investigate the relationship between impurity content and precipitates correspondence in MG-Si. In this study, the microstructures and distributions of precipitates in MG-Si before and after refining are investigated by using scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDX). It is found that due to the high content of Ca and Al contents in MG-Si before refining, its impurity phases are mainly $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, Si-Al-Ca , $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ etc., but after refining, Fe is the main element in MG-Si, so its phases mainly include $\text{FeSi}_2(\text{Al})$, FeSi_2Ti , $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, etc. In addition, the statistics conducted by Image Pro Plus show that the $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ and $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ phases account for respectively 48% and 30% of the precipitates composition before refining, while the $\text{FeSi}_2(\text{Al})$ phase accounts for 68% after refining, and the only Ca-containing phase ($\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$) accounts for 7% of the precipitates content. Here we compare the compositions and proportions of precipitates in MG-Si before and after refining, in order to explore the law of impurity content on precipitated phases, so as to prepare the

收稿日期: 2022-06-13

基金项目: 四川大学-达州市人民政府战略合作专项资金(2020CDDZ-03)

作者简介: 李圣(1995—), 博士研究生, 研究方向为化学硅的制备及调控研究. E-mail: 1214579804@qq.com

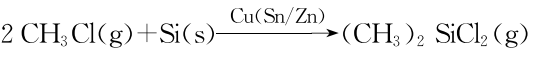
通讯作者: 陈龙庆. E-mail: chenlongqing@scu.edu.cn

best downstream MG-Si raw material for silicones.

Keywords: Metallurgical grade silicon; Microstructure; Precipitates; Dimethyldichlorosilance

1 引言

工业硅(MG-Si)为下游有机硅、多晶硅及硅合金制备过程中重要原料。其中,用于有机硅材料生产的工业硅原料称为化学硅。近年来,随着有机硅行业的日益增长,人们对化学硅产量及品质的要求也愈发增高。我国 2019 年下游有机硅行业消费工业硅高达 63 万吨,占国内消费总量的 39.8%^[1],俨然成为下游消费最主要渠道。同时随着国内有机硅行业的快速布局,我国对其产量及需求会持续增加。二甲基二氯硅烷(DMDCS)^[2]作为有机硅材料中最常见的单体,其生产采用氯甲烷和硅粉作为原料,Cu 为催化剂,Zn 或 Sn 为促进剂,在流化床的竖式反应器中大概 300 ℃ 下所获得。其反应过程如下^[3]:



虽然 DMDCS 产率可达 90%^[4],但仍不可避免会产生如(CH₃)₃SiCl、(CH₃)SiHCl₂和(CH₃)SiHCl₂等副产物。其中,决定 DMDCS 品质的两个重要参数为选择性和活性^[5, 6]。选择性是指 DMDCS 相对于其余副产物的比值,活性为氯甲烷与工业硅粉末的反应速率。在该反应中,影响选择性和活性的条件不仅包括催化剂和促进剂,硅粉末品质也起到举足轻重的作用。对于化学硅而言,硅中杂质的含量及其偏析形成的杂质相对 DMDCS 合成的选择性和活性起到决定性作用。目前,硅中杂质相主要包括 FeSi₂、Si₂Al₃Fe、Si₇Al₈Fe₅、Si₂Al₂Ca、CaSi₂、Si₈Al₆Fe₄Ca、Si₂FeTi 和 TiSi₂等,各种金属相对单体合成的选择性和活性的影响如表 1 所示。

表 1 金属相对 DMDCS 合成的选择性和活性的影响

Tab. 1 Effect of precipitated phases on the selectivity and activity of DMDCS synthesis

杂质相	FeSi ₂ (Al)	CaSi ₂	Si ₂ Al ₂ Ca	Si ₂ Al ₃ Fe	Si ₇ Al ₈ Fe ₅	Si ₂ FeTi	Si ₈ Al ₆ Fe ₄ Ca
选择性	×	×	×	0	×	×	√
活性	×	√	√√	0	0	×	0

注:√ 为正效应;√√ 为正效应增强;× 为负效应;0 为没有影响

尽管硅中杂质相复杂且多样,但应着重注意 Si₂Al₂Ca 和 Si₈Al₆Fe₄Ca 相,因为 Si₂Al₂Ca 相能够极大地增加反应活性,而 Si₈Al₆Fe₄Ca 相是唯一能够增加反应选择性的物相。因此,对于化学硅而言,更应注意硅中含 Ca 元素的杂质相。

本文将精炼前和精炼后的工业硅中杂质相成分及比例进行比较,意为寻找杂质含量对杂质相的影响规律,以制备最佳的下游有机硅用化学硅原料。

2 实验

2.1 原料

本原料购买自商业源,分别为吹氧精炼前和精炼后工业硅,对其进行破碎或磨粉后,进行相关检测。

2.2 实验步骤

使用玛瑙碾钵分别将精炼前和精炼后工业硅进行破碎、研磨后,用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)检测其杂质含量;另外,使用切割机将工业

硅切割为 1 mm 厚度的硅片,经不同规格砂纸打磨之后,再将其进行抛光处理至硅片表面光亮。经酒精超声清洗之后,使用扫描电镜(SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(EDX)对其杂质相进行形貌及成分检测。

3 结果与讨论

3.1 精炼前和精炼后工业硅中的杂质含量

表 2 为精炼前和精炼后工业硅中的主要杂质含量。由于 Fe 在 1450~1650 ℃ 下的标准吉布斯自由能(ΔG^θ)高于 Si,因此 Fe 元素不会被吹氧精炼去除。检测结果有少量降低,但在检测误差范围内。Al 和 Ca 元素分别由 7735 × 10⁻⁶和 8153 × 10⁻⁶降低至 640 × 10⁻⁶和 220 × 10⁻⁶,去除率分别为 91.7%和 97.3%,这是由于 Al₂O₃和 CaO 的 ΔG^θ远低于 SiO₂。另外,P 元素不能被氧化,但是仍然从 122 × 10⁻⁶降低至 86 × 10⁻⁶,这归咎于 P 的挥发。Ti、V 和 Mn 元素也有适当减少,但去除率并不理想。

表 2 精炼前和精炼后工业硅中的主要杂质含量(10^{-6})
Tab. 2 The major impurity contents in MG-Si before and after refining (10^{-6})

状态	Fe	Al	Ca	Ti	V	Mn	P	Total
精炼前	3536	7735	9153	205	122	79	122	20952
精炼后	3428	640	220	142	90	54	86	4660

3.2 工业硅中杂质相分布

3.2.1 精炼前工业硅 精炼前的工业硅纯度大致在 98%左右,其杂质主要来源于硅石、碳质还原剂及石墨电极等. 通常,根据杂质在工业硅中的分布,可将其分为两类:即金属杂质 Fe、Al、Ca、Ti、V、Mn、Ni 和非金属杂质 B、P 等^[7, 8]. 由于金属杂质的分凝系数普遍较小^[9, 10],所以当工业硅在铸锭凝固过程中,金属杂质以硅化物的形式偏析于晶界处. 而非金属杂质由于其分凝系数较大^[11, 12],通常以置换或填充 Si 原子间隙的形态赋存,这也就导致杂质相中通常没有 B、P 元素的存在.

如图 1 所示,硅中杂质在铸锭过程中按照不同分凝系数偏析至晶界,故而形成杂质相. 从图 1a 和图 1b 的宏观图可以发现,硅基体颜色为深灰色,杂质相则为亮白色存在,其形状主要为丝状或块状为主,尺寸通常为几百微米到几毫米不等,这主要受到工业硅凝固界面的对流方式影响. 另外,硅中出现大量的孔洞,这是由于取样过程中,凝固速率较快,气体来不及溢出所导致. 图 1c 和图 1d 中的典型夹杂物中二次析出相呈现出分散且复杂状态,各析出相的成分经 EDX 检测对应于表 3. 其中, #1 位置杂质相为典型 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$,而 #2 位置的析

出相比 #1 位置在背散射(BSE)状态下更加明亮,这归咎于 #2 析出相中增加的 Ti 元素. 另外, #3 位置的 Si-Al-Ca 相呈现出与 Si 基体相近的颜色,这是由于该物相中 Si 元素本身就占比 78.867%. 而 #4 位置的 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}(\text{Si})$ 相颜色更深,这是由于 Al 元素增加. 在 BSE 状态下,原子序数越靠前的元素越多,则该物相颜色就越深. #5 与 #4 位置的物相颜色及成分大致相同,对应于 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相. 且 #4 和 #5 位置物相存在少量 P 元素赋存,这是由于 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相对 P 有较强烈的亲和力,可将部分 P 捕获至该物相内. #6 和 #7 位置的物相成分大致相同,但是 #6 位置物相的 Ti 元素含量更高,导致该物相呈现出更亮的状态.

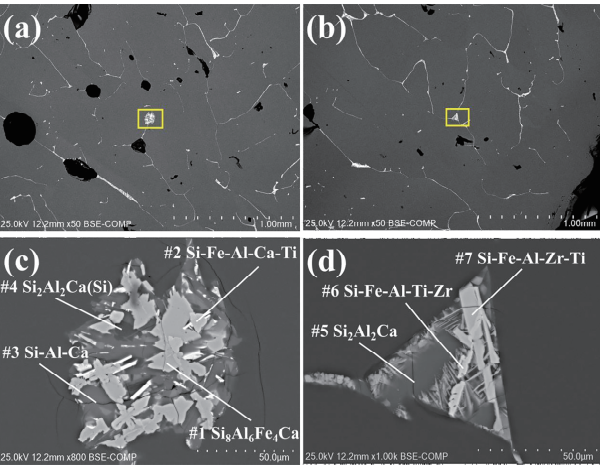


图 1 精炼前工业硅中杂质相的微观结构: (c)和(d)分别是(a)和(b)局部放大图

Fig. 1 Microstructures of precipitated phases in MG-Si before refining: (c) and (d) are partial enlargements of (a) and (b), respectively

表 3 精炼前工业硅中典型杂质相的化学成分(at. %)
Tab. 3 Chemical compositions of typical impurity phases in MG-Si after refining (at. %)

序号	Si	Al	Fe	Ca	Ti	V	Mn	Ni	Zr	P	物相
1	39.259	29.181	24.016	6.53	0.08	0.063	0.535	0.319	0.016	/	Si-Fe-Al-Ca-Ti
2	41.63	24.401	22.811	5.641	3.058	1.413	0.63	0.311	0.105	/	$\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$
3	78.867	14.018	0.247	6.546	0.065	0.039	0.071	0.146	/	/	Si-Al-Ca
4	45.014	33.35	3.194	17.650	0.042	0.087	0.206	0.257	/	0.201	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}(\text{Si})$
5	36.74	40.188	2.555	19.861	0.091	0.07	0.112	0.107	0.048	0.229	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$
6	46.529	12.171	24.201	3.541	8.362	1.668	0.434	0.414	2.681	/	Si-Fe-Al-Ti-Zr
7	50.356	10.336	30.517	1.556	2.959	0.146	0.218	0.674	3.238	/	Si-Fe-Al-Zr-Ti

3.2.2 精炼后工业硅 精炼后工业硅中 Al、Ca 被大量去除后,其纯度约为 99%. 如图 2a 和 2b 所示,夹杂物赋存形式由丝状转变为块状,其含量明显减少. 图 2c 和 2d 分别是图 2a 和 2b 中典型夹杂物的放大图,各析出相的成分经 EDX 检测对应于

表 4. 其中, #1 和 #4 位置的杂质相为 $\text{FeSi}_2(\text{Al})$ 相,存在少量 Al 原子可能是由于 Al 与 Si 的原子序数相近,凝固过程中 Al 原子替代 Si 原子所导致^[13, 14]. 另外仔细观察可发现:其 Al 原子含量分别为 3.829%和 7.069%,表明虽然均为典型 FeSi_2

(Al)相,但是其 Al 原子比例却存在差别. 这也从侧面表明 FeSi_2 (Al)相具有极高的稳定性. 另外,经过吹氧精炼后,尽管 Ca 含量降低至 220×10^{-6} ,但仍旧为除 Fe、Al 外最多的杂质元素. #2 和 #5 位置的 EDX 结果表明 Ca 元素近存在于 Si_8

$\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相^[15, 16]. 而 #3 和 #7 位置的 FeSi_2 Ti 相由于 Ti 元素的存在,导致其在 BSE 模式下更明亮. 而 #6 位置的 Ti、V 元素出现共存,这是由于硅中 Ti、V 的低偏析系数和高扩散率所导致^[17, 18].

表 4 精炼后工业硅中典型杂质相的化学成分 (at. %)
Tab. 4 Chemical compositions of typical impurity phases in MG-Si after refining (at. %)

序号	Si	Fe	Al	Ca	Ti	V	Mn	Ni	Zr	物相
1	61.112	34.143	3.829	0.051	0.099	0.03	0.564	0.162	0.011	FeSi_2 (Al)
2	37.589	27.076	29.082	4.745	0.122	0.291	0.433	0.663	/	$\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$
3	42.702	27.604	2.6	0.097	23.346	0.744	1.227	0.37	1.31	FeSi_2 Ti
4	56.395	35.26	7.069	0.056	0.114	0.074	0.72	0.299	0.014	FeSi_2 (Al)
5	37.481	26.931	29.548	4.537	0.086	0.319	0.295	0.794	0.01	$\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$
6	71.281	1.471	1.481	0.023	11.689	13.267	0.63	0.146	0.012	Si-Ti-V
7	44.386	27.484	1.152	0.113	24.171	1.005	0.86	0.305	0.524	FeSi_2 Ti

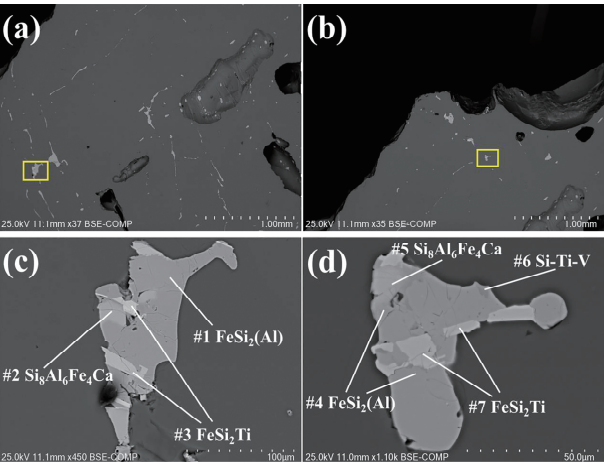


图 2 精炼后工业硅中杂质相的微观结构:(c)和(d)分别是(a)和(b)局部放大图
Fig. 2 Microstructures of precipitated phases in MG-Si after refining: (c) and (d) are partial enlargements of (a) and (b), respectively

3.3 精炼前和精炼后工业硅中杂质相对比

除上述典型夹杂物外,另选取精炼前和精炼后各 5 个典型夹杂物,并对杂质相成分进行确定. 之后,分别对上述 10 个杂质相成分比例通过 Image Pro Plus 进行统计,其结果如图 3 所示.

对比精炼前和精炼后工业硅中的杂质相成分,发现精炼前工业硅中夹杂物 48% 为 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相,其余为 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 、Si-Al-Ca 和 Si-Fe-Al-Ca-Ti 等相. 经过吹氧精炼后,大量的 Ca 和 Al 元素被去除,导致 Fe 元素成为硅中主要杂质,即夹杂物中 68% 为 FeSi_2 (Al)相,其次为 FeSi_2 Ti、 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 、 $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$ 和 Si-Ti-V 和 $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ 等相.

值得注意的是,精炼后 Ca 元素赋存状态仅为 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相,而该相能够增加有机硅单体合成

的选择性,有利于有机硅单体的合成. 但是 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相又能够提高 DMDCS 合成过程的活性. 因此,应在保持 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相含量不降低的前提下,适当提升 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相的比例. 但是,对于 DMDCS 合成而言,工业硅中杂质含量不宜过高,因此,对精炼前工业硅进行吹氧精炼是必要行为. 根据元素质量守恒定律,可推断若 Fe、Al 元素含量不变,则随着 Ca 含量的增加,含 Ca 相则由 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 衍变为 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$,最终转变为 CaSi_2 相. 本文精炼前硅中含 Ca 相并未发现 CaSi_2 相,这归咎于精炼前硅中 Al 含量过高. 因此,对精炼后工业硅而言,在确定 Fe、Al 含量的情况下,调控 Ca 含量使其杂质相介于 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相与 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相之间,将更有利于 DMDCS 的合成.

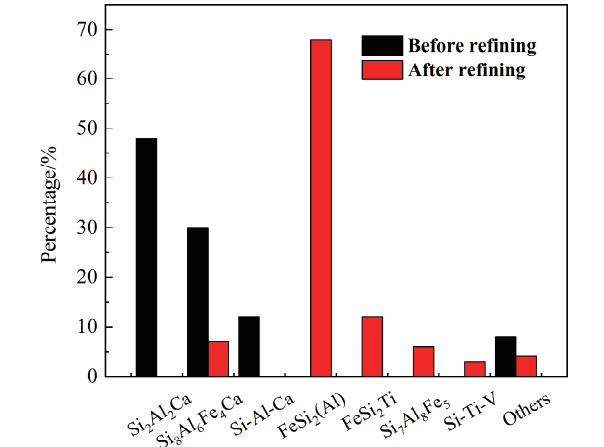


图 3 精炼前和精炼后工业硅中杂质相占夹杂物含量比
Fig. 3 Proportions of impurity phases to precipitates in MG-Si before and after refining

4 结 论

(1) 由于吹氧精炼能够将精炼前工业硅中

Al、Ca 等杂质大量去除,故其夹杂物也明显较少,其形状从丝状转变为块状。二次析出相的存在形式较复杂且相互之间关联性较小,其中,精炼前夹杂物中 48% 为 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$,其余为 Si-Al-Ca 和 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 等相;而精炼后 $\text{FeSi}_2(\text{Al})$ 占夹杂物含量的 68%,含 Ca 相($\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$)仅占 7%,其余 $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$ 、 FeSi_2Ti 等相少量赋存于 $\text{FeSi}_2(\text{Al})$ 相周围。

(2) 精炼后工业硅中含 Ca 相赋存形式仅为 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相,这对有机硅单体合成的选择性有益,然而 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相可以大幅提高 DMDCS 合成的活性。因此,应适当提高硅中 Ca 含量,使得 $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$ 相和 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ 相的比例适当,尽可能提高 DMDCS 合成的效率及质量。

参考文献:

[1] 闫瑾. 近十年我国工业硅产业格局变化浅析[J]. 中国金属通报, 2020, 23: 231.

[2] De Cooker M G R T, De Bruyn J H N, Van Den Berg P J. The direct synthesis of methylchlorosilane and dimethylchlorosilane [J]. J Organomet Chem, 1975, 99: 371.

[3] Kewes E, Dahlem F, Bec S, *et al.* Multi-scale chemical characterization of a ground metallurgical-grade silicon powder [J]. Powder Technol, 2015, 270: 98.

[4] Clarke M P. The direct synthesis of methylchlorosilanes [J]. J Organomet Chem, 1989, 376: 165.

[5] Wessel T, Rethwisch D. Activation of CuSi and CuZnSnSi contact masses for the direct synthesis of methylchlorosilanes [J]. React Kinet Catalys Lett, 1996, 58: 7.

[6] 王清元. 硅中金属相对甲基氯硅烷合成的影响[J]. 吉化科技, 1996(2): 37.

[7] Ma X D, Zhang J, Wang T M, *et al.* Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon [J]. Rare Metals, 2009, 28: 221.

[8] Ma X, Yoshikawa T, Morita K. Purification of metallurgical grade Si combining Si-Sn solvent refi-

ning with slag treatment [J]. Sep Purif Technol, 2014, 125: 264.

[9] Sahu S K, Asselin E. Effect of oxidizing agents on the hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon [J]. Hydrometallurgy, 2012, 121: 120.

[10] Meteleva-Fischer Y V, Yang Y X, Boom R, *et al.* Slag treatment followed by acid leaching as a route to solar-grade silicon [J]. JOM, 2012, 64: 957.

[11] Jiang D C, Qin S Q, Li P T, *et al.* Electromagnetic separation of silicon carbide inclusions with aluminum penetration in silicon by imposition of super-sonic frequency magnetic field [J]. J Clean Prod, 2017, 145: 45.

[12] Zhang C T, Lai H X, Zhang Y H, *et al.* Extraction of phosphorus from metallurgical grade silicon using a combined process of Si-Al-Ca solvent refining and CaO-CaF_2 slag treatment [J]. Sep Purif Technol, 2020, 232: 115954.

[13] Li S, Deng X C, Wei K X, *et al.* Effect of electromagnetic strengthening on microstructure of precipitates in metallurgical grade silicon [J]. J Alloys Compd, 2020, 816: 152507.

[14] Li S, Deng X C, Wen J H, *et al.* Microstructure evolution of precipitates during solidification in metallurgical grade silicon [J]. Intermetallics, 2021, 128: 106987.

[15] Meteleva-Fischer Y V, Yang Y, Boom R, *et al.* Microstructure of metallurgical grade silicon during alloying refining with calcium [J]. Intermetallics, 2012, 25: 9.

[16] Li S, Deng X C, Zhang C, *et al.* Leaching behavior of impurities in metallurgical grade silicon subjected to electromagnetic strengthening [J]. J Alloys Compd, 2020, 831: 154888.

[17] Anglezio J C, Servant C, Dubrous F. Characterization of metallurgical grade silicon [J]. J Mater Res, 1990, 5: 1894.

[18] Franti G, Koss D. On the equilibrium silicide in beta Ti-V alloys containing Si [J]. Metall Mater Trans A, 1977, 8: 1639.

引用本文格式:

中 文: 李圣, 陈龙庆, 邱文彬. 工业硅中杂质相的微观结构及分布规律研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 065002.

英 文: Li S, Chen L Q, Qiu W B. Study on the microstructures and distributions of impurity phases in metallurgical grade silicon [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 065002.