

高纯金属铈的制备工艺研究

成 维，黄美松，苏正夫，王志坚，贾帅广，杨露辉，包新军

(湖南稀土金属材料研究院，湖南 长沙 410126)

摘 要：高纯金属铈是多种功能材料的原材料，其纯度对材料性能有较大影响，结合稀土金属制备工艺，系统研究高纯金属铈制备工艺，为工业生产提供依据。分析氟化铈等原料物像对还原过程的影响，确定最佳还原工艺条件：还原剂过量 10%，1570 °C 保温 10 min，金属收率大于 95%，分析不同设备对金属纯度的影响，高真空和清洁蒸馏环境的钼片炉多次蒸馏可制备 99.9904% (质量分数)的高纯金属铈。

关键词：金属铈；高纯稀土金属；真空蒸馏

中图分类号：TF845.3

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2015)06-1509-04

铈是一种重要的稀土原材料，加工制备的多种功能材料在能源、医疗器件、结构材料等领域应用非常广泛。铈对铝合金的微合金化作用类似于钒，铝铈合金强度能提高 20%，成本较铝钒降低 60% 以上，是铝合金中研究的热点之一^[1,2]；对镁合金同样能有效细化晶粒，提高抗拉强度，增强耐腐蚀性能^[3,4]；Er₃Ni 系列合金在低温下比热下降慢，是液氦温区回热式低温制冷机的可靠磁性蓄冷材料^[5]；Er 掺杂 Si 基材料发光波长 1.54 μm 正好对应通信光纤的最小吸收波长，用 Si₃N₄ 取代 SiO₂ 作为 Er 掺杂的基质材料可有效解决带隙宽带来的高电压注入问题，保障器件的稳定性和寿命^[6]；铈氢化物是某些荧光材料的激活剂，也是一种高能质子束源材料，可作反应堆控制材料，圣地亚实验室和 R. Griessen 等少数研究小组利用激光共沉积的方法，直接在基底上沉积氢化铈薄膜，通过控制激光能量、沉积气氛及基底温度以控制氢化铈的晶体组成，质子转换效率从 7% 提高到 15%^[7-10]。

杂质元素会影响功能材料性能，因此高纯原料是关键，目前没有高纯金属铈的研究报道，本研究结合稀土金属制备工艺，利用钙热还原-真空蒸馏工艺制备得到高纯金属铈。

1 原理

1.1 氟化铈的制备

稀土氟化物主要有湿法和干法 2 种制备工艺：湿法流程长，氟化物颗粒细小，呈胶体状，分离较难，纯度较低；干法流程短，引入杂质少，纯度高，HF 气体

800 °C 左右与氧化物反应，(NH₄)HF₂ 400 °C 左右与氧化物反应生成氟化物，后者温度低，坩埚污染少，本实验采用氟化氢铵干法氟化制备高纯氟化铈原料^[11-12]。

1.2 高纯金属铈的制备

钙热还原和真空蒸馏两步法制备高纯金属铈。氟化铈比氯化铈稳定，氟化铈流动性好，金属和渣分离效果好，故金属铈主要采用钙热还原法制备。真空蒸馏是利用元素蒸气压差异分离，钙、镁等低熔点杂质低温下蒸气压大于金属铈，优先蒸发去除，钽、钼等高熔点低蒸气压杂质残留在坩埚内形成渣，图 1 为稀土金属蒸气压图^[13]，1700 °C 左右金属铈的蒸气压大于 150 Pa，可通过真空蒸馏提纯。

2 实验

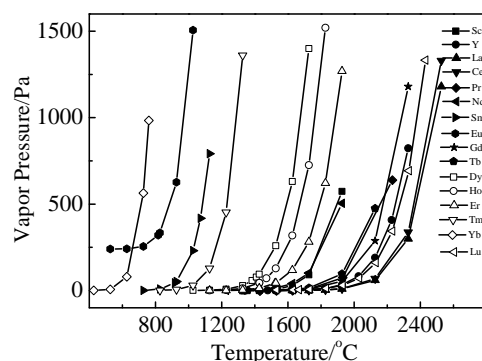


图 1 稀土蒸气压图

Fig.1 Vapor pressure of rare-earth

收稿日期：2014-06-20

基金项目：国家高技术研究发展计划（“863”计划）(2011AA03A409)

作者简介：成 维，男，1985 年生，硕士，湖南稀土金属材料研究院，湖南 长沙 410126，电话：0731-85597347，E-mail: hnxytcw@126.com

本实验采用高纯氧化铈为原料，相对纯度为 99.999%，具体如表 1 所示；氟化氢铵，优级纯；金属钙，普通工业纯，蒸馏态；还原蒸馏采用钨坩埚；保护气体采用高纯氩气，纯度 99.999%。

本实验采用的设备有真空氟化炉，中频感应炉，真空碳管炉，真空手套箱，油压机。

用 ICP-MS 分析测定稀土和非稀土金属杂质，惰性脉冲红外法分析测定 O、N 含量，高频红外燃烧法分析测定 C、S 含量，X 射线衍射 (XRD) 分析氟化物组成。

3 结果与讨论

3.1 原料准备

3.1.1 氟化铈的制备

不同反应舟中不同部位材质含量如图 2 所示。可看出，氟化物中钽和钼含量远大于镍，故镍是制备反应舟的最佳材质之一；反应舟中物料接触面杂质含量高，镍舟中心部位为高纯产品^[14]。

第 1 次氟化氢铵过量 20%，均匀混合氧化铈后升 300 °C 氟化 2 h，然后 500 °C 脱氨 3 h，冷却得到氟化铈；再次加入 20% 氟化氢铵进行二次氟化，重复一次氟化工艺，得到高纯氟化铈成分如表 2。

对比可知，氟化后镍、硅含量上升，是氟化反应舟和氟化氢铵带入杂质，不可避免。

表 1 氧化铈杂质含量分析

Table 1 Composition of impurities in erbium oxide ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Contents	0.4	0.3	0.2	0.8	0.04	0.02	0.05	0.08	0.1
Element	Ho	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	Fe	Si	Ca
Contents	2.2	4	0.2	0.2	0.14	0.4	1	3	3
Element	Mg	Al	Co	Ni	Cd	Cu	Ti	Zn	Cr
Contents	0.71	4.8	0.5	0.1	0.1	3	0.8	0.3	1.7
Element	Mn	Pb	W	Ta	Mo	Nb			
Contents	0.4	1	1	0.2	0.1	0.1			

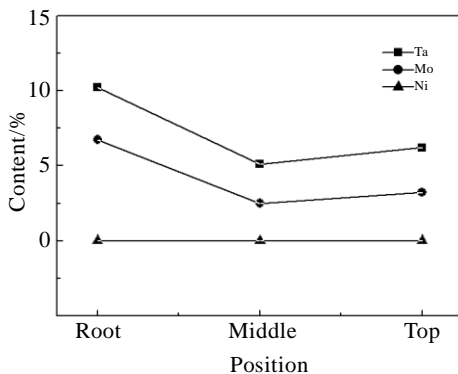


图 2 坩埚材质对氟化物的影响

Fig.2 Effect of crucible material on fluoride

表 2 氟化铈杂质含量分析

Table 2 Composition of impurities in erbium fluoride ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Contents	0.4	0.3	0.3	0.6	0.08	0.04	0.1	0.15	0.2
Element	Ho	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	Fe	Si	Ca
Contents	2.2	4.1	0.3	0.2	0.14	0.45	1.5	5.8	3.1
Element	Mg	Al	Co	Ni	Cd	Cu	Ti	Zn	Cr
Contents	1	4	0.5	30	0.1	3	0.83	0.3	2
Element	Mn	Pb	W	Ta	Mo	Nb			
Contents	0.4	1	1	0.2	0.1	0.1			

对不同批次制备的氟化铈进行钙热还原，两次收率相差很大，分别进行物相分析，结果见图 3。可以看到 2 号是纯 ErF_3 相，1 号氟化物中含有 $\text{Er}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 相，该相应为氟化过程中空气进入体系造成，其无法还原成金属，造成收率降低。

3.1.2 高纯金属钙的制备

金属钙一般采用熔盐电解和金属热还原法制备，主要含铁、铝、锰、镁等杂质^[15]，图 4 为金属钙中主要元素的蒸气压，金属钙比大部分杂质元素蒸气压高，可采用真空升华提纯^[16]。

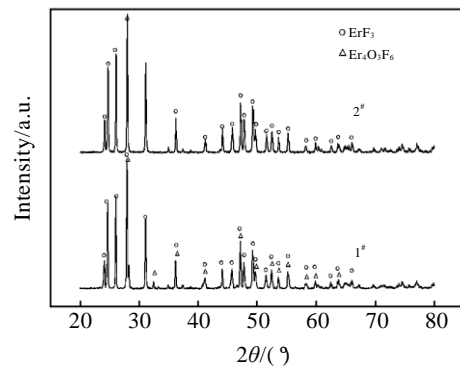


图 3 氟化物原料 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of erbium fluoride

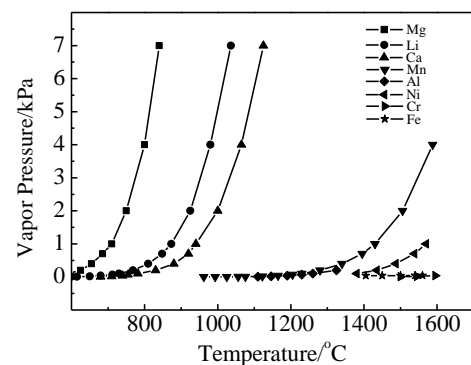


图 4 金属钙中杂质蒸气压图

Fig.4 Vapor pressure of different elements in calcium

以普通工业纯金属钙为原料,通过真空升华提纯,真空手套箱内处理后即得到高纯金属钙。

3.2 金属铈的制备

钙热还原法主要影响因素有还原剂量、温度和保温时间,其他金属制备过程中已经明确还原剂过量 10% 为佳^[14]。

金属钙过量 10%, 1300~1600 °C 范围内保温 10 min, 考察温度对金属收率的影响,从图 5 中可以看出,低于氟化铈熔点,反应不完全,金属和氟化渣分离不彻底,造成收率降低,温度过高会有金属挥发损失,坩埚杂质污染,故最佳还原温度为 1570 °C 左右,金属收率可达到 97% 左右。

金属钙过量 10%, 1570 °C 下保温,考察保温时间对金属收率的影响,从图 5 中可以看出,保温 10 min 左右金属收率最高,保温时间短,还原不完全,保温时间长会造成金属挥发损失,同时坩埚污染更高。

确定还原条件为金属钙过量 10%, 1570 °C 下保温 10 min, 浇铸冷却后去除反应渣,金属铈用油压机破碎成小块,方便下一步提纯处理。

3.3 金属铈的蒸馏

还原金属铈中钙含量较高,需先进行去钙处理,真空碳管炉内 900 °C 下保温 1 h,用钽片收集易挥发杂质,去钙后金属呈灰色,金属和坩埚粘连,难以取样分析。更换钽片收集筒后开始真空蒸馏,分别采用真空碳管炉和真空钽片炉蒸馏,蒸馏后金属分析结果如表 4 所示。

结合实验过程和原料对比可知:

表 3 金属钙杂质含量分析

Table 3 Composition of impurities in calcium ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Element	Fe	Si	Mg	Al	Ni	Mn	Cu	Cr
Material	20	20	100	60	5	50	4	10
Sublimation	0.69	5	53	1.2	0.1	1	0.1	0.05

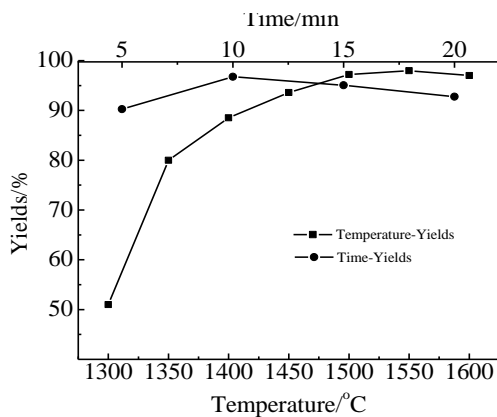


图 5 还原温度和保温时间与金属收率的关系

Fig.5 Relationship about temperature/time and the Er yields

(1) 还原剂带入钙、镁等杂质,其蒸气压高首先蒸发去除;氟化物带入镍、钨带入钨等杂质,其蒸气压低,以渣的形态留于坩埚去除;气体杂质蒸发过程中以气态或高熔点化合物态去除;真空蒸馏可有效提高金属铈的纯度。

(2) 设备真空度和气密性对纯度影响较大,真空度高金属熔液表面处于不饱和状态,高蒸气压杂质蒸发速度变大,去除更彻底。碳管炉高温时真空为 10^{-2} Pa,钽片炉为 10^{-3} Pa,钽片炉蒸馏的金属铈更具金属光泽,纯度更高。

(3) 蒸馏环境同样影响金属纯度,碳管炉为石墨发热、碳毡保温,蒸馏环境中碳含量较高,金属蒸馏过程中易带入更多气体杂质,钽片炉为金属发热和保温,气氛清洁,气体杂质更易去除。

表 4 金属铈杂质分析

Table 4 Composition of impurities in Erbium ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
a	0.4	0.5	0.3	0.4	0.1	0.1	0.4	0.2
b	0.4	0.6	0.3	0.2	0.1	0.1	0.35	0.2
c	0.4	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2
Element	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	Fe
a	0.5	2.3	4.2	0.4	0.2	0.14	0.3	2
b	0.65	2.2	4.1	0.35	0.1	0.13	0.2	2
c	0.7	2.1	4.3	0.4	0.1	0.1	0.1	2.1
Element	Si	Ca	Mg	Al	Co	Ni	Cd	Cu
a	5.5	50	20	3.5	0.6	30	0.1	3
b	5.3	5	1	3	0.55	1.5	0.1	3.5
c	5	3.8	0.52	2.1	0.52	1	0.1	3.1
Element	Ti	Zn	Cr	Mn	Pb	W	Ta	Mo
a	0.87	0.3	1.5	0.3	1	10	0.2	0.1
b	0.85	0.3	1	0.25	1	1.5	0.5	0.1
c	0.9	0.2	1	0.2	0.8	1.1	0.4	0.1
Element	Nb	P	C	N	O	S		
a	0.1	150	220	500	1000	170		
b	0.1	10	100	120	110	60		
c	0.1	5	15	8	25	10		

Note: a-reduced; b-distillation by carbon furnace; c-distillation by tantalum furnace

4 结论及展望

1) 系统研究了高纯金属铈的制备工艺流程,明确工艺条件及注意事项,防止原料及制备过程中带入杂质造成金属污染,为工业生产高纯金属铈提供数据支持。

2) 制备了高纯金属铈,通过真空蒸馏去除大部分杂质,纯度大于 99.95%,钽片炉多次蒸馏后纯度达到 99.9904%。

3) 电子束熔炼、电迁移等提纯手段可进一步去除

金属铈中气体杂质, 提高金属纯度; 国内设备真空度和气密性的提高, 有助于制备超高纯金属铈, 为其理化性能研究提供原料支撑^[17]。

参考文献 References

- [1] Nie Zuoren(聂祚仁), Wen Shengping(文胜平), Huang Hui(黄晖) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2361
- [2] Chen Zhiguo(陈志国), Yang Wenling(杨文玲), Wang Shiyong(王诗勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1499
- [3] Zhang Jintao(张晋涛), Chen Leping(陈乐平), Yin Jian(尹健) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2012, 33(2): 160
- [4] Zhang Jing(张静), Yuan Fuqing(袁付庆), Dou Yuchen(豆雨辰) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(11): 94
- [5] Xu Bin(许斌), Jin Tao(金滔), Li Conghang(李聪航) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 14
- [6] Ding Wuchang(丁武昌), Zheng Jun(郑军), Zuo Yuhua(左玉华) *et al.* *Semiconductor Technology*(半导体技术)[J], 2008, 33: 298
- [7] Offermann D T, Freeman R R, Van L D Woerkom *et al.* *Physics of Plasmas*[J], 2009, 16(9): 093113-1
- [8] Fu Zhibing(付志兵), Wang Chaoyang(王朝阳), Li Chaoyang(李朝阳) *et al.* *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与离子束)[J], 2011, 23(8): 2090
- [9] Craig R Tewell, Saskia H King. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253: 2597
- [10] Wang Weidu. *Investigating the H/D/T Isotope Effects of Erbium hydride*[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2012
- [11] Hou Yuan(侯远), Dong Xiangting(董相廷), Wang Jinxian(王进贤) *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2010, 28(5): 515
- [12] Xu Guangxian(徐光宪). *Rare Earth*(稀土, 中册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 28
- [13] Tang Dingxiang(唐定骧), Liu Yujiu(刘余九), Zhang Hongjie(张洪杰) *et al.* *Rare-Earth Metal Materials*(稀土金属材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 19
- [14] Cheng Wei(成维), Huang Meisong(黄美松), Wang Zhijian(王志坚) *et al.* *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 2013, 33(3): 104
- [15] Wang Shidong(王世栋), Gao Xiaolei(高晓雷), Li Quan(李权) *et al.* *Materials Review*(材料导报:研究篇)[J], 2012, 26(4): 1
- [16] Liu Guangqi(刘光启), Ma Lianxiang(马连湘), Liu Jie(刘杰). *Handbook of Chemical Property Data*(化学化工物性数据手册:无机卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 237
- [17] Fort D, Beaudry B J, Gschneidner K A. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1990, 166: 173

Preparation of High Purity Erbium

Cheng Wei, Huang Meisong, Su Zhengfu, Wang Zhijian, Jia Shuaiguang, Yang Luhui, Bao Xinjun

(Hunan Research Institute of Rare-Earth Materials, Changsha 410126, China)

Abstract: Erbium is the raw material of many functional materials, and its purity has a significant effect on the properties of functional material. Combined the rare-earth metal preparation process, the preparation process of high purity Er was studied, and the optimum conditions was confined as following: the reducing agent 10% excess, the reduction temperature 1570 °C, the holding time 10 min, and the yield of metal more than 95%, which can be used to support the industrial production. The effect of ErF₃ phase on the reduction process was analyzed, while the effect of equipments used in the distillation process was contrasted. The purity of Erbium can be 99.9904 wt%, when the multiple distillation process was conducted in a Tantalum-furnace which has high vacuum and clean environment.

Key words: erbium metal; high purity rare-earth metal; distillation

Corresponding author: Cheng Wei, Master, Engineer, Hunan Research Institute of Rare-Earth Materials, Changsha 410126, P. R. China, Tel: 0086-731-85597347, E-mail: hnxytcw@126.com