

Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация

Н. Б. Кольчугина

Рассмотрены процессы очистки редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой подгруппы — церия, лантана и неодима методами зонной перекристаллизации. Показана возможность заметного повышения чистоты этих металлов при использовании предложенных способов очистки. Комбинация вакуумного плавления и перекристаллизации, используемая для La и Ce, позволяет заметно понизить содержание примесей в этих металлах технической чистоты. Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих примесей и восстановления потребительских свойств технического неодима низких марок.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, зонная перекристаллизация, лантан, церий, неодим, интерметаллиды,

The purification of cerium-group rare-earth metals, such as cerium, lanthanum, praseodymium and neodymium, by zone recrystallization are considered. The possibility of marked increase in the purity of these metals is demonstrated. The combination of vacuum melting and zone recrystallization used for La and Ce allows the impurity content of the commercial metals to be decreased substantially. A new procedure of zone recrystallization in using an arc furnace and an originally-designed copper crystallizer was suggested. It can be recommended for the purification of low-grade commercial Nd with respect to gas-forming impurities, and recovery of properties of low-grade Nd.

Key words: rare-earth metals, cerium, lanthanum, neodymium, zone melting, intermetallics

Введение

Использование РЗМ повышенной чистоты для синтеза интерметаллических соединений является одним из подходов к решению задачи разработки новых функциональных материалов и оптимизации технологии их получения. Необходимость использования металлов повышенной чистоты определяется тем фактом, что редкоземельные соединения относятся к сильнокоррелированным электронным системам с необычными физическими свойствами (реализуемыми, в том числе, при низких температурах), которые сильно “чувствительны” к примесному и фазовому составам этих соединений.

Для РЗМ цериевой подгруппы La, Ce, Pr, Nd характерны низкие температуры плавления и

давления паров (высокие температуры кипения), что определяет способы их получения и очистки. Основные способы их получения — металлотермическое и электролитическое восстановление солей и оксидов. Электролиз является более дешевым способом по сравнению с металлотермией и в первую очередь применяется для La, Ce и Nd [1 – 3].

Используются различные конструкции и материалы ячеек для электролитического восстановления, в зависимости от чего получаемые металлы могут различаться по содержанию примесей. Обычно, для восстановления используются хлориды и хлоридные ванны. В лабораторных масштабах используются фторидные ванны. Электролитическое восстановление оксидов является экономически более выгодным процессом и в настоящее время успешно адап-

тируется в промышленных масштабах именно для неодима в связи с развитием производства высокоэнергетических магнитов. В соответствии с данными работ [4 – 8] в настоящее время один из основных способов получения неодима — электролиз оксидно-фторидных расплавов, практически вытеснивший металлотермию. При использовании данного метода возможно получение чистого неодима (до 95% содержания основного металла) и околоэвтектического сплава Nd–Fe. Применяя данную технологию, Китай стал единоличным лидером по производству РЗМ и, в частности неодима, и их соединений: 85% производимой в мире редкоземельной продукции производится на Китай.

В связи с ориентацией редкометалльной промышленности России на разработку технологий переработки нетрадиционного сырья, в частности, ресурсов Севера, отвалов и отходов производств разработка технологий очистки получаемых металлов является актуальной задачей.

Цель наших работ — отработка процессов очистки лантана, церия и неодима технической чистоты для использования очищенных металлов при синтезе соединений с особыми физическими свойствами.

Материалы и методы

Для повышения чистоты редкоземельных металлов цериевой подгруппы, используемых для синтеза соединений и исследований их фундаментальных свойств, в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН были разработаны и эффективно используются методы дистилляционной и зонной перекристаллизации [1, 9, 10]. В настоящей работе рассмотрены различные варианты зонной перекристаллизации, используемые для очистки церия, лантана и неодима.

Процедура очистки лантана и церия технической чистоты объединяет два процесса — вакуумное плавление и перекристаллизацию в условиях высокого вакуума.

Очистке подвергались электролитические лантан и церий марок ЛаЭ-0 и ЦеЭ-0, соответственно. Содержание железа в них не превышает 0,2 масс.%. В церии стандартом определено содержание двух сопутствующих (в минералах) металлов — лантана и неодима (не более 0,07 масс.% каждого); в лантане определяется содержание Се (< 0,06 масс.%), Pr (< 0,04 масс.%) и Nd (< 0,08 масс.%). Содержание газообразующих примесей не регламентируется.

Лантан и церий подвергаются электронно-лучевой плавке (с использованием нагрева, созда-

ваемого “электронной пушкой” при бомбардировке анода (слитка) электронным пучком) в глубоком вакууме (не хуже 10^{-5} Па) в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе размером $200 \times 30 \times 15$ мм. Данный способ плавления, по сути являющийся дегазацией металла при одновременном проходе зоны шириной ~30 мм, может быть использован только для нелетучих металлов. Этот метод позволяет получать (с очень небольшими потерями 2 – 3 % в основном за счет разбрызгивания) достаточно большие слитки церия и лантана (~ 250 – 300 г) с пониженным содержанием газообразующих и легко летучих примесей и заметным неравномерным распределением примесей вдоль их длины.

Дополнительный эффект очистки в условиях плавления в высоком вакууме достигается за счет многократного прохода расплавленной зоны вдоль слитка. Однако этот процесс не может быть назван зонной плавкой, поскольку не соблюдается соотношение ширины зоны к длине слитка 1 : 10.

При проходе расплавленной зоны вдоль слитка примеси, более растворимые в расплавленном металле, перемещаются в направлении движения расплавленной зоны; примеси, менее растворимые в жидком металле, остаются в твердом металле и таким образом двигаются в противоположном направлении. В результате проходов расплавленной зоны вдоль достаточно протяженного слитка происходит перераспределение примесей по его длине в соответствии с их равновесными коэффициентами распределения и их накопление на концах слитка. Средняя часть слитка получается наиболее чистой.

Предельная степень очистки данным методом зависит от растворимости примесей в твердой фазе, а именно, содержание примеси не может быть ниже ее равновесной концентрации в твердой фазе. Результаты очистки данным методом рассмотрены на примере лантана.

Для очистки неодима нами был разработан другой вариант зонной перекристаллизации, осуществляемой в атмосфере гелия марки ВЧ, дополнительно очищаемом вымораживанием паров воды путем пропускания гелия через селикагель и активированный уголь, охлаждаемых жидким азотом. Плавление проводится в дуговой печи с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода на медном водоохлаждаемом поду с подковообразным кристаллизатором длиной 420 мм и шириной 30 мм (оригинальная конструкция пода является разработкой ИМЕТ РАН). Расплавленная зона шириной 20 мм проходит вдоль слитка со скоростью 100 мм/мин. Использовался трехкратный проход зоны в одном и том же направлении. Очистке подвергался

неодим марки НМ-2. В неодиме данной марки содержание железа 10^{-2} масс.%, кальция до $3 \cdot 10^{-2}$ масс.% и меди $5 \cdot 10^{-2}$ масс.%, а содержание элементов-аналогов (других РЗЭ) — порядка $5 \cdot 10^{-1}$ масс.%. Нормируется также содержание примесей металлов Ta, W, Mo, Nb — не более $2 \cdot 10^{-1}$ масс.%. Содержание газообразующих примесей не регламентируется, а их содержание, особенно кислорода, может достигать 2 масс.%.

Результаты и обсуждение

Очистка лантана

Возможность использования зонной перекристаллизации для очистки лантана предварительно оценивали на основании равновесных коэффициентов распределения K_0 , которые рассчитывались с использованием данных по двойным фазовым диаграмм [11].

Было установлено, что для лантана следующие примеси имеют коэффициенты распределения больше единицы: Н (1,15), N (>1), Na (>1), Мо (>1), Y (1,6), Sm (1,52), Pr (1,04), Gd (1,59). Из интересующих нас других металлических примесей, такие элементы как Al (<0,1), Ca (0,62), Fe (0,032), Co (<0,1), Ni (<0,1), Cu (<0,1), в системе с лантаном имеют коэффициенты распределения меньше единицы, и будут накапливаться в противоположной стороне (в конце слитка) от примесей с $K_0 > 1$, среди которых

много других РЗМ. Следует заметить, что для ряда систем лантан – РЗМ K_0 близки к 1, что не способствует эффективному отделению этих примесей. Однако некоторый рафинирующий эффект даже в отношении этих примесей тем не менее заметен.

Примесный состав лантана (в средней и концевой части слитка) был определен методом искровой масс-спектрометрии (на содержание 66 элементов, в том числе и газообразующих) (табл. 1).

Было установлено, что содержание газообразующих примесей в средней части слитка лантана, подвергнутого вакуумному плавлению при проходе зоны, находится на уровне 10^{-2} – 10^{-3} масс. % (O — 60, C — 200, N — 100, F — 8–0,3, S — 4 ppmwt). Таким образом, лантан, получаемый в результате, достаточно чистый по содержанию газообразующих примесей и других редкоземельных элементов (их концентрация находится на уровне 10^{-4} – 10^{-5} масс.% (Y — 0,3, Tb — 0,4, Dy — 1, Er — 0,6, Tm — 0,2, Yb — 0,9, Gd — 2, Sm — 1 ppmwt). Более высокое содержание Ce, Pr, Nd (металлов цериевой подгруппы) (суммарное содержание — до 200 ppmwt) связано, как указывалось выше, с близостью их K_0 к 1 [11].

Сравнительный анализ содержания ряда металлических примесей, таких как Fe, Co, Ni, Cu, в концевых частях слитка показывает, что наблюдается их существенное перераспределение. Эти металлы, имея коэффициент распределения, существенно меньший единицы, оттесняются в конец слитка (движутся в направлении движения расплавленной зоны). В

Таблица 1

Примесный состав лантана после очистки

Примесь	Содержание, 10^{-4} масс.%*	Примесь	Содержание, 10^{-4} масс.%*	Примесь	Содержание, 10^{-4} масс.%*
B	<1	Zn	20 – 100	Ir	0,4
C	≤200	Ge	<0,7	W	0,7
N	≤100	As	<0,4	Re	<0,6
O	≤60	Se	<0,1	Os	<1
F	8 – 0,3	Rb	<0,1	Pt	<0,7
Na	0,1	Sr	0,09	Au	<0,2
Mg	2000 – 10	Y	0,3	Tl	<0,4
Al	8 – 0,5	Zr	0,5	Pb	3
Si	90 – 2	Nb	<0,08	Bi	<0,3
P	6 – 0,6	Mo	80	Th	<0,3
S	4	Ru	<0,3	U	<0,3
Cl	300	Pd	0,4	Nd	200
K	0,03	Ag	0,2	Sm	1
Ca	5 – 0,03	Cd	40 – ≤2	Gd	<2
Ti	2	In	<0,1	Tb	0,4
V	0,05	Sn	2	Dy	<0,1
Cr	100	Sb	<0,2	Er	0,6
Mn	300 – 50	Te	3	Tm	<0,2
Fe	100 – 10	I	<0,1	Yb	<0,9
Co	10 – 0,3	Cs	<1	Lu	—
Ni	8 – 0,9	Ba	<2	Pr	—
Cu	6 – 400	Hf	<0,6	Ho	—

*Интервал указан для средней и концевой частей слитка.

результате содержание этих металлов в начале и конце слитка отличается более чем на порядок.

Таким образом, использование данного метода плавки позволяет получить достаточно большой слиток лантана (или церия) с пониженным содержанием, как газообразующих, так и металлических примесей. Существенным в данном способе очистки лантана является использование высокочистой атмосферы — вакуума. Чистота металла в средней части слитка существенно выше, в том числе и в отношении газообразующих примесей, чем чистота образца, представленного на Выставке-коллекции веществ особой чистоты [12].

Очистка неодима

Результаты масс-спектрального анализа технического неодима марки НМ-2, очищенного методом зонной перекристаллизации, представлены в табл. 2.

Видно, что данный метод достаточно эффективен для очистки неодима от газообразующих примесей — углерода, кислорода, азота, фосфора, кремния, а также ряда РЗМ (Er, Ho, Dy, Tb, Sm). Содержание легких элементов (B, Na, Mg, Cl, K, V, Mn, Zn) —

Таблица 2

Содержание примесных элементов (10^{-4} масс.%) в исходном неодиме (марка НМ-2) и неодиме, очищенном зонной перекристаллизацией

Элемент	Исходный	Начало слитка	Середина слитка	Конец слитка
C	99,8	179,9	158,2	460,9
N	1949,1	262,2	475,8	471,9
O	3438,6	3893,4	2440,3	1946,7
F	289,8	569,0	1580,6	1209,1
Al	33,7	35,4	31,8	35,4
Si	81,8	63,1	91,5	128,8
P	105,2	29,0	120,3	182,6
S	42,2	42,0	64,5	39,0
Ca	169,5	2,2	4,7	1,7
Ti	7,6	53,8	53,1	313,8
Cr	3,1	3,1	4,0	2,4
Fe	158,7	146,4	178,1	177,7
Ni	8,1	10,4	11,8	12,1
Co	1,2	1,7	2,2	4,6
Cu	11,0	17,2	15,9	33,9
Y	35,7	56,6	43,8	42,4
Nb	2705,3	1130,4	3735,8	3826,0
La	183,0	195,0	163,7	182,0
Ce	47,6	48,5	45,7	51,1
Pr	19537,9	18463,4	17584,2	17144,6
Sm	187,7	23,9	17,7	10,0
Gd	207,1	264,9	218,0	206,0
Tb	93,7	93,7	70,5	66,9
Dy	270,4	273,8	225,3	124,7
Ho	25,2	24,7	9,7	17,0
Er	40,6	34,4	16,2	26,6
W	2,5	3,4	17,8	75,7
Sc	0,1	0,3	0,5	0,9

$< 0,1 \cdot 10^{-4}$ масс.%. Содержание тяжелых элементов (Zr, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Hf, Ta, Re, Os, Hg, Bi и др.) — $< 0,05 \cdot 10^{-4}$ масс.%.

Трехкратный переплав неодима, первоначально непригодного для изготовления магнитов с высокой остаточной магнитной индукцией и высокой магнитной энергией, делал его пригодным для получения магнитов. Используя окисленный неодим, невозможно получить магниты с остаточной индукцией B_r более чем 0,9 Тл. Использование неодима после тройного переплава с применением пода специальной конструкции давало возможность получать магниты с $B_r = 1,35$ Тл.

Метод зонной перекристаллизации был также использован для очистки лигатуры NdFe (76% Nd). Эффективность очистки некондиционного неодима (непригодного для производства высокоэнергетических постоянных магнитов) и лигатуры контролировалась по изменению содержания оксида неодима методом рентгенофазового анализа. Установлено, что даже однократный переплав (проход) зоны позволяет уменьшить содержание оксида неодима в центре получаемого слитка неодима в 1,8–2 раза; для лигатуры это снижение составляет 2,0–2,5 раза.

Этот метод очистки и восстановления потребительских свойств неодима и лигатуры был использован на ОАО “НПО Магнетон” (г. Владимир).

Заключение

Комбинация вакуумного плавки и перекристаллизации, используемая для очистки РЗМ цериевой подгруппы (La и Ce), позволяет заметно понизить содержание примесей в этих металлах технической чистоты и получить в значительных количествах металлы, чистота которых сравнима с чистотой образцов РЗМ, принятых на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты.

Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих свойств технического неодима низких марок, восстановления потребительских свойств окисленного некондиционного неодима и в качестве операции по подготовке шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

Литература

1. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993, 224 с.

- Gschneidner K.A., Jr. Preparation and Purification of Rare-Earth Metals and Effect of Impurities on Their Properties. In "Science and Technology of Rare Earth Metals", Eds. E.C. Subbarov and W.E. Wallace, New-York – London: Academic Press. Inc., 1980, p. 25 – 47.
- Beaudry B.J., Gschneidner K.A., Jr. Preparation and Properties of the Rare Earth Metals. In "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths", Eds. Gschneidner K.A., Jr. and Eyring L., New-York: North-Holland Publ. Comp., 1978, v. 1, p. 173 – 232.
- Гребнев В.А., Дмитриенко В.П., Макашеев Ю.Н., Шаповал В.Ю. Электролитическое получение неодима. В сб. *Металлургия цветных и редких металлов: Матер. II Междунар. конф. В 2-х томах*, Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003, т. 2, с. 283 – 286.
- Патент 2574434 Франция. МКИ С25С 1/22, 7/00. Электролитический способ производства РЗМ и устройство для его осуществления, 1987.
- Анисимов Д.Д., Житков С.А., Терентьев Г.А. и др. Получение железо-неодимовой лигатуры электролизом в солевых расплавах. В Сб. докл. 5-ой научно-техн. конф. Сибирского химического комбината, Северск: НИКИ, 1999, с. 45 – 53.
- Гребнев В.А., Дмитриенко В.П. Получение неодима электролизом из расплавов. *Известия Томского политехнического университета*, 2007, т. 311, № 3, с. 76 – 79.
- Keller R., Larimer K.T. Electrolysis of neodymium oxide. Report, U.S. Department of Energy Assistant Secretary for Energy Efficiency and Renewable Energy, Washington, DC, DOE/ID/13 104, p. 1 – 190.
- Burkhanov G.S., Chistyakov O.D., Kolchugina N.B. High-purity rare earth metals for research and technology. *Elements*, 1998, v. 7, no. 1, p. 6 – 9.
- Кольчугина Н.Б., Чистяков О.Д., Бурханов Г.С., Беляев И.В., Кутепов А.В. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы. В сб. *"Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов"*. Труды междунаучной конференции, г. Пенза, 3 – 6 окт., 2005, Пенза: НИИЭМП, с. 226 – 235.
- Драпала Я., Кухарж Л., Бурханов Г.С. Периодическая зависимость коэффициентов распределения примесей в металлах от атомного номера примеси. *Неорганические материалы*, 1998, т. 34, № 2, с. 1 – 14.
- Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003, 238 с.

Кольчугина Наталья Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, и.о. ведущего научного сотрудника. Специалист в области материаловедения редкоземельных металлов и их сплавов. E-mail: natalik@imet.ac.ru.