

文章编号: 1005-2712(2005)01-0031-02

高纯金属铽制备工艺研究

杨庆山, 柳术平, 欧阳宇平, 刘时中, 苏正夫

(湖南升华稀土金属材料有限责任公司, 湖南 长沙 410014)

摘 要: 在 SL63—7BL 真空电阻炉中使用钨坩埚, 钽片做收集筒, 在真空度为 10^{-3} Pa 和 1750~1800℃ 温度下蒸馏提纯金属铽, 工艺可靠, 可以批量生产。

关键词: 金属铽; 真空蒸馏; 制备工艺

中图分类号: TF845

文献标识码: A

0 前 言

随着稀土超大磁致伸缩材料的飞速发展, 金属铽用量急剧增加。但传统的钙热还原法制备金属铽的工艺, 在质量上不能满足磁致伸缩材料的要求。人们在后续工艺上增加蒸馏工艺来降低金属铽中的杂质, 从而提高品质。但由于金属铽的熔点 ($1\ 356^{\circ}\text{C}$) 低, 沸点 ($3\ 041^{\circ}\text{C}$) 高, 蒸汽压低 ($1\ 939^{\circ}\text{C}$ 下 133Pa), 这样给蒸馏工艺带来许多困难, 特别是工业生产时产品的质量难以控制。

我国是稀土大国, 每年有数万吨的稀土产品出口, 但从出口的情况来看, 原料出口仍占主导地位。因此开展高纯金属的制备研究工作, 开发具有高附加值的高纯产品出口, 对充分利用我国的稀土资源, 变资源优势为产业优势有着重大的意义。

1 实 验

1.1 原材料及设备

原材料: 99.5% 粗金属铽、99.95% 氧化铽、高纯金属钙、化学纯 HF 酸、化学纯盐酸。

设备: 真空脱水炉、ZG—0.01 真空感应炉、SL63—7BL 真空炉、100t 油压机、钨坩埚、镍舟。

1.2 工艺路线及工艺过程

氧化铽加盐酸溶解后过滤, 加氢氟酸沉淀获得氟化铽, 氟化铽用清水洗数遍, 将 Cl^- 洗净后过滤。在真空脱水炉中脱水获得无水氟化铽, 无水氟化铽

加过量 20% 高纯钙在真空中频感应电炉 (ZG—0.01) 中用钨坩埚还原。还原工艺为: 首先使炉内真空度达到 10^{-2} Pa 后, 加热让物料放气后, 充氩气 $0.04\sim 0.06\text{MPa}$ 压力后升温至 $1\ 450\sim 1\ 500^{\circ}\text{C}$ 保温 $10\sim 15\text{min}$, 氟化铽被钙还原出粗金属铽, 粗金属铽在 ZG—0.01 真空感应炉中重熔除钙。除钙后的金属铽在 SL63—7BL 真空电阻炉中蒸馏提纯, 蒸馏提纯使用钨坩埚, 钽片做收集筒, 其蒸馏工艺真空度为 10^{-3} Pa, 温度 $1\ 750\sim 1\ 800^{\circ}\text{C}$, 蒸馏时间根据蒸馏金属量来确定。蒸馏完后, 真空冷却至室温出炉。将钽片收集筒与金属铽剥离后获得蒸馏态 (丝状) 的高纯金属铽。

2 蒸馏工艺摸索

我们采用 99.5% 粗金属铽和 99.95% 氧化铽制备的粗金属铽分别进行了蒸馏提纯工艺的摸索。影响金属铽蒸馏的主要因素有炉子的真空度、蒸馏温度、蒸馏时间和收集筒的温度。

2.1 真空度

提高炉子的真空度, 降低蒸馏塔内残余气体的压强, 这样减少蒸气原子和残余气体分子相碰撞的几率, 即可有效降低高纯金属铽中的气体杂质, 又有利于提高铽的蒸馏速率。SL63—7BL 真空电炉极限真空度为 $3.3\times 10^{-3}\text{Pa}$, 蒸馏过程真空度应保持在 10^{-3}Pa 。

收稿日期: 2004-12-20

作者简介: 杨庆山 (1970—), 湖南新化人, 工程师, 主要从事稀土金属材料研究工作。

2.2 蒸馏温度

随着蒸馏温度的升高,铽蒸发速度增快,我们分别在 1 700℃、1 750℃、1 800℃下蒸馏,结果见表 1。

表 1 蒸馏温度与蒸馏速率的关系

实验 序号	蒸馏时间 h	温度 ℃	真空度 Pa	装炉量 kg	金属蒸出量 kg	蒸馏速率 g/cm ² ·h
1	8	1700	5×10 ⁻³	2	0.56	0.9
2	8	1750	5×10 ⁻³	2	1.01	1.6
3	8	1800	5×10 ⁻³	2	1.82	2.9

2.3 收集筒温度

收集筒的温度对蒸馏金属有很大的影响,收集筒的温度过低,高度分散的金属组成的冷凝物有很高的比表面积,当金属从真空系统取出放到空气中时,将会迅速氧化,收集筒温度过高时金属蒸气不

在收集筒冷凝而跑到收集筒外。收集筒的温度也是变化的,随着金属蒸气在收集筒上冷凝放热及坩埚对收集筒的辐射放热,若收集筒散失的热量小于前者的热量时,收集筒的温度将上升,严重时将会使已经冷凝的金属重新熔化出现金属回流,回流会使收集筒和坩埚粘成一体,甚至将收集筒熔穿,收集筒的温度主要通过收集筒在冷却区的高度来调节,若通过调节高度还不能达到需要的温度时,就在收集筒上加水冷套,通过水冷来达到温度的调节。经过摸索,金属铽蒸馏提纯时,收集筒温度应控制在不高于 1 100℃。

3 实验结果及分析

我们分别采用 99.5%粗金属铽及 99.95%氧化铽还原的粗金属铽,分别进行蒸馏提纯实验,杂质情况见表 2~表 5。

表 2 99.5%粗金属铽蒸馏前后稀土杂质分析情况表 1×10⁻⁴%

杂质	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
蒸前	51	20	20	10	10	10	990	1 000	10	15	10	10	10	17
蒸后	10	10	10	10	8	5	500	950	10	10	10	10	10	10

表 3 99.5%粗金属铽蒸馏前后非稀土杂质分析情况表 1×10⁻⁴%

杂质	Si	Fe	Ca	Cu	Ni	Al	Ta	W	C	O
蒸前	83	370	400	62	150	140	200	420	100	1400
蒸后	34	180	10	47	100	110	74	80	100	600

表 4 99.95%氧化铽还原的金属铽蒸馏前稀土杂质分析情况表 1×10⁻⁴%

杂质	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
蒸前	50	27	50	25	17	10	59	25	10	15	10	55	59	21
蒸后	29	17	25	17	10	10	33	10	10	10	10	21	10	15

表 5 99.95%氧化铽还原的金属铽蒸馏前非稀土杂质分析情况表 1×10⁻⁴%

杂质	Si	Fe	Ca	Cu	Ni	Al	Ta	W	C	O
蒸前	50	120	10	28	150	140	180	370	100	1000
蒸后	10	79	5.4	20	100	100	45	86	100	450

从以上的实验数据可以看出铽通过蒸馏提纯,可明显降低非稀土杂质,特别是杂质 O、W、Ta、Fe、Ni、Si 下降幅度很大。

粗金属铽中各种杂质元素的蒸汽压是有差异的,根据在蒸馏温度下的蒸汽压将杂质元素分几类。第一类比铽蒸汽压高,依次是 Zn、Mg、Ca、Mn 等;第二类比铽蒸汽压低,依次是 Ti、Mo、Zr、Ta、W 等;第三类是与铽蒸汽压接近的 Al、Cu、Co、Fe、Ni、

Si 等;另一类是气体杂质 O、N、H。作为第一类杂质,在重熔时大部分可以除掉,第二类杂质在蒸馏时富集在坩埚中与铽分离,第三类杂质用蒸馏工艺很难将它们分离。气体杂质降低主要与真空系统的真空度有很大的关系,实验中第三类杂质 Fe、Ni、Si 明显降低与使用钨坩埚有关,因为 Fe、Ni、Si 在 W 中的溶解度远大于在铽中的溶解度,国内外研究(下转第 44 页)

表 1 两批样品进行小量研磨试验数据

产品编号	研磨时间	密度	硬度
	h	g/cm ³	HRA
1 [#]	4	14.56	88.6
2 [#]	4	14.55	90.5

的扫描电镜图片也直观地反映出其物理性能与产品性能的关系。

3 展 望

综上所述,扫描电镜作为钨制品生产中的检测手段,不仅可以直观地反映产品的外观形貌,还可反映出诸如粒度分布、分散性等重要物理性质,为生产出优质产品提供最直接的信息。近年来,随着电子计算机信息处理技术应用到扫描电镜中,已实现了用两种颜色(例如红色和蓝色)来分别显示立体图像,

然后用偏光镜来进行复合的立体彩色图象观察^[3]。此外,从发展来看,随着扫描电镜数字图像处理技术的发展,如果把构成立体的数字图象进行处理,则不必通过人工几何测量而直接给出立体几何分析数据也是可能的。那么在以后用扫描电镜进行形貌观测的同时,还可以给出钨制品的粒度确切的数据。总之,随着扫描电镜功能的不断改进,扫描电镜将成为钨制品生产中研究表面微观世界的全能仪器。

参考文献:

- [1] 魏全金. 材料电子显微分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.149-163.
- [2] 彭泽辉. 紫色氧化钨制取工艺的研究及其应用[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(2): 8-11.
- [3] 廖乾初, 蓝芬兰. 扫描电镜分析技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990.3-78.

The Application of Scanning Electronic Microscope to Producing Tungsten Products

ZHANG Dong-mei, WANG Wen-hua

(Ganzhou Huaxing Tungsten Products Co., Ltd, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The operating principle of scanning electronic microscope is introduced, as well as its application to producing tungsten products.

Key words: scanning electronic microscope; tungsten powder; tungsten carbide powder

(上接第 32 页)

者曾在 Sc 和 Y 蒸馏中利用这一原理收到很好的效果。

4 结 论

(1) 金属铽采用真空蒸馏提纯工艺可以降低杂质含量, 提高金属纯度。

(2) 真空蒸馏提纯时使用钨坩埚对降低 Fe、Ni、Si 有明显效果。

(3) 使用 SL63—7BL 真空电阻炉蒸馏提纯粗金属铽, 真空度在 10^{-3} Pa, 温度为 $1\ 750\sim 1\ 800^{\circ}\text{C}$ 的工艺能用于批量生产高纯金属铽。

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.56-86.
- [2] 姜银举, 郝占忠. 金属铽蒸馏速度的实验测定及理论计算[J]. 稀土, 1999, 20(6): 11-13.
- [3] 姜银举, 郝占忠. 金属铽、钬、铈蒸馏提纯效果的研究[J]. 稀土, 1999, 20(6): 14-15.

Study on Production Technology of High-purity Terbium Metal

YANG Qing-shan, LIU Shu-ping, OUYANG Yu-ping, LIU Shi-zhong, SU Zheng-fu

(Hunan Shenghua Rare Earth Co., Ltd., Changsha 410014, Hunan, China)

Abstract: The tungsten melting pot is used in SL63-7BL vacuum resistance furnace, and tantalum plate is used to gathering bulk, raw terbium metal is purified by distillation at the temperature of $1\ 750\sim 1\ 800^{\circ}\text{C}$ with the vacuity of 5×10^{-3} Pa. The technology is reliable and can be batch production.

Key words: terbium metal; distillation; production technology