

稀土金属学

原著
翻译

(苏)

Е. М. Саринкин

В. Ф. Терехова

张宝琦 孙志臣 刘志富

合著

合译

Sc

Y

La

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

ISBN 7-119-01198-8

定价 1.20 元

包头市科学技术委员会

Академия наука СССР

институт металлургии им. А. А. Байкова

(苏联科学院巴依克夫冶金研究所)

Е. М. Савицкий В. Ф. Терехова

(Е. М. 萨维茨基 В. Ф. 捷列浩娃)

Металловедение

редкоземельных металлов

(稀土金属学)

Издательство «Наука»

Москва 1975

(莫斯科科学出版社 1975年版)

内 容 简 介

《稀土金属学》一书是苏联当代著名科学家、苏联科学院通讯院士E·M·Савицкий和B·Ф·Терехова在1975年出版的一本专著出版之后便引起了国际学术界的重视，获得好评。本书作者通过大量的试验材料，并综合苏联国内和国际上有代表性的关于稀土金属制取、提纯及物理化学性质的文献，详细地叙述了稀土金属在电子、机械制造、冶金、原子技术、航空工业以及在医学、生物学等领域中的应用，详细地阐明了稀土金属与元素周期表中各族元素之间的相互作用，系统介绍了二元及三元状态图。特别可贵的是，本书作者在掌握大量实验数据的基础上，将理论与实践相结合阐明稀土金属电子结构与它们的性质、新相及化合物生成之间的关系。所有这些，有益于我国读者了解国外稀土金属学的研究动向以及理论和方法，有益于我国在稀土理论研究和应用研究时借鉴参考。

本书适合于电子、机械制造、冶金、原子技术、航空工业、仪表工业、稀土金属工业、武器工业以及化学、医学、生物学等科研、生产部门的科技人员使用，也可作为我国高等院校有关专业师生的参考书。

本书简要说明

(根据俄文版原文译出)

本书介绍了作者大量的试验材料及近来关于稀土金属制取、提纯及其物理化学性质的文献。

作者研究了稀土金属与元素周期表中各族元素的相互作用，系统介绍了二元及三元状态图，确定了稀土金属电子结构与它们的性质、新相和化合物生成的关系。对稀土金属及其合金单晶的制取和性质的研究也非常重视。

本书较详尽地叙述了稀土在电子、机械制造、冶金、原子技术、航空工业及其在医学、生物学等方面的广泛应用以及可能应用的领域。

这本书对于在科学研究机构、设计院以及从事新技术研究和在工业企业中工作的物理化学、冶金学、机械制造、金属物理学、结构学及其它专门领域工作的科学工作者，是一本有益的书。

本书可以作为手册，也可以作为高等院校冶金、物理化学及机械制造等专业教师、研究生、大学生的教科书。

本书有图表70幅、插图123张，568种参考文献。

主编

苏联科学院通讯院士

E·M·萨维茨基

绪 论

笔者在1962年到1967年间先后出版的专著，已被专家们广泛采用，并在美国译制出版，关于稀土金属方面的研究报道引起了广大读者浓厚的兴趣。笔者在稀土金属、合金和化合物的结构和物理、化学性质以及应用方面的论述，与已经发表的其它文献资料一起，无疑地对推动稀土工业的形成和发展，对稀土金属的物理化学及金属学的产生，对增加稀土工业产量和稀土金属的科研、试验及其在新技术方面的应用等都起到了促进作用。

最近10—15年来有关稀土金属的研究报导，和稀土金属的生产量几乎是成指数地增长。目前，稀土金属几乎完全失去了它本身“稀有”的奇异色彩，其中的几个元素（镧、铈、钇）甚至已经开始由稀有金属向相当普通的有色金属种类过渡，并日益广泛地在冶金、机械制造及仪表工业的生产实践中获得应用。从金属学观点看，这意味着稀土金属正在变成与元素周期表中其它金属一样的金属“资源”，作为周期表中金属的一个系列，亦可同它们一起进行理论研究，设计具有所需性能的合金，以及他们的生产和作用。为了这个目的，金属学家们迫切需要掌握和了解有关稀土金属物理和化学性质，稀土金属合金状态图，合金化的行为、合金和化合物性质以及实际应用动向等方面的最新资料。这些资料也是工艺家、设计家们所迫切需要的。基于这样的看法，促使作者完成了这本有关稀土金属物理化学和金属学的著作。

笔者热诚希望本书能对学者、工程师在从事稀土科学研究和发展稀土工业的实践工作中有所裨益。

事实表明，鉴于资源和工艺问题已经解决，目前存在的主要问题是稀土金属在国民经济中的应用范围、解决这些问题，取决于固有的稀土资源开发程度与工艺和研究工作的规模。

毫无疑问，稀土金属物理化学应该是实践应用的理论基础，是一门科学。这门科学是研究稀土金属及它们的合金、化合物的物理、化学、工艺、使用性能、电子结构、晶体结构、原子键方式、生成合金及化合物的能力、杂质及缺陷的结构、性质以及浓度、温度、压力等外界条件的变化，不同的极值条件场的作用等相互联系的一门科学。

因此研究内容是丰富多彩的，上述问题有许多已作了相当明确的阐述，有一些只能做概括性的叙述。另还有许多问题我们尚不清楚。

在目前的研究资料和试验工作的报道文献中，主要注意力集中在地质资源、化学工艺、分析化学等方面。但是，十分清楚，要为稀土金属应用建立一个相当稳固的科学基础，必须即要从事几个稀土元素族，又要从事专具特征的每一个单一稀土元素的物理化学、金属学、金属物理学方面的研究。

科学发展到今天，可以说，已经到了建立每种稀土元素物理化学和金属学的时候了。特别重要的是，稀土金属新性质的发现将引起稀土金属应用的崭新方向。使人们关注这方面的研究，也是本书的一个重要任务。

前 言

近十几年来，在物理、化学、冶金、金属学和工艺学方面的卓越成就使开发和具有特殊性质的材料成为可能，这是为了适应新技术领域的发展和提高整个国民经济的水平。

金属学的主要目的，是寻找为国民经济需要的物理、化学及使用性能的、金属材料，及其最佳成份、制备和加工方法。

随着科学技术的发展，金属学的内容在不断地扩展，研究的对象和方法也在很快地扩大。越来越多地需要依靠于物理学、化学，其中包括量子效应等基础学科的概念。已经并正在建立电子材料、难熔金属、超导体等一系列稀有的和贵重金属材料金属学的全新篇章。为元素周期表中每一个金属建立金属学的任务已经提到了议事日程上来，所需进行的工作，和我们以前为铁、铜、镍、铝等工业上较为重要的金属所做过的工作应相同。

现代金属学，它不仅是金相学，而且也是在不同的热力学及动力学条件下，研究一定成分、物理、化学、工艺和使用性能的，金属及合金的组织、与电子结构之间相互关系的一门科学。

在苏联的文献资料中经常会遇到“金属体系的物理化学分析”这一术语。大家都非常清楚，Н·С·Курнаков物理化学学派着重指明了这个方面的研究方向，它主要是研究物理性质与合金成分变化的关系。

金属学研究的对象是金属和合金材料。这门科学研究的基本目标在前面已经作过介绍。解释试验规律和创建新的理论，最终应将金属合金按给定参数进行定量计算。目前，在这方面已经取得了若干成就。

本世纪四十年代以来，随着原子、火箭、电子、宇航等新技术领域的蓬勃发展，几乎所有元素周期表中所有的元素都成为工业材料。

近年来，由于新技术的需求，世界上铀、钍、钷、铀、钷的生产也急剧增加。由此而产生了一个非常重要的任务。就是在矿石中与它们伴生的稀土金属资源的利用。

稀土金属以及和它们相类似的铷、钫占元素周期表的六分之一，它们是发展新技术的巨大后备资源。稀土金属族有17个元素，这些元素性质区别于其它元素。

实际上，稀土金属是取之不尽的具有独特性质的材料资源。

研究单一稀土金属的结构和性质，从中可以发现它们所具有的特殊性质。这些性质是制作最新的物理仪器所不可缺少的。揭示出稀土金属的特性（物理、化学、工艺）可确定它们在电子、电子真空、原子、航空、机械制造、冶金等工业应用的有效程度。稀土金属在上述每一项中的应用都是建立在它们特殊性能的基础上；真空技术中是利用它们的优良吸气性；电子技术中利用了它们低的电子逸出功和高的磁性；在原子技术中利用它们高的热中子吸收；在冶金工业中利用它们脱氧和脱硫的特性。铷和钫的低比重（3和4.5）可以用作飞行器设备的材料。镧在温度绝对零度区域转变到超导状态。钷、铷、铯、钷、铷、钷六种稀土金属在室温和低于室温时具有铁磁性，有可能用于制作新的磁性材料。

混合稀土金属和它们的氧化物可以用来抛光玻璃，玻璃的着色和脱色。铈玻璃在射线的照射下不发暗。

在化学工业中，稀土金属，它们的氧化物和化合物用作催化剂，收到了较大的效益。

稀土金属的晶体及电子结构方面的特性，要求进一步发展有关稀土金属及其合金的科学。这就需要使用精密的物理和化学设备及精确的研究方法，甚至需要我们扩大在金属物理和化学方面的知识。

在金属学中利用了极其多种多样的物理和化学研究方法，首先是物质内部结构的研究方法，因为材料的性质与结构有关。

金属学的任务，还需要研究工业金属和合金的性能，以及它们在加工过程的行为，研究改进合金性能的途径，并创作出具有新性能的新材料。现在，在机械、声学、光学、热、电、磁、热电、X射线、热辐射、 γ -辐射和电子等方面的仪器帮助下，详尽研究出并运用了金属的各种研究方法。

在最近几年中，物理学家、化学家、金属学家、冶金学家经过共同努力，进行了大量有关稀土金属的实验工作，研究了几百个金属体系的本质和性能，为科学的金属学奠定了牢固基础。苏联及国外从事稀土金属及合金制取、科研、应用工作的科学工作者在积累、分析和综合大量试验结果方面做出了卓越的贡献。

最近几年，在一些国家，特别是苏联、美国、法国、英国、荷兰和西德等国，对稀土金属产生了强烈的兴趣。许多大的研究所和实验室都在从事稀土金属、合金、化合物的物理化学性质的研究。定期召开有关稀土金属的专门科学会议，并出版会议报告。

目前，出现了稀土金属及合金的科学研究中心，许多科学家在稀土研究方面取得了很大的成就。在我们以前报道过的科学家中，应该补充进著名的英国科学家Taylor，荷兰科学家K. H. I. Buschow, Коха, 日本科学家Хагивару以及波兰科学家Тжебитовский和Стамиский。

有关现代稀土金属方面的知识水平和问题的现状，在苏联和国外作者最近出版的专著中已经反映出来〔1—8〕。E. M. Савицкий的一系列重大问题的文章都涉及到稀土金属科研及应用发展中的主要问题〔9—11〕。国外出版的著作中最令人感兴趣的是F. H. Spedding和A. H. Daan〔12〕，K. A. Gschneidner〔13〕的著作。另外，稀土情报中心及《Мониторпорейшн》的刊物综合介绍稀土金属合金研究材料。对稀土金属日益增长的兴趣及其应用于科学技术领域的广阔前景，引起了召开全苏和国际性稀土金属学术会议的必要性。

1957年11月在苏联科学院A. A. Байков冶金研究所召开了首次全苏稀土金属合金会议，在会议上提出了大量有关稀土金属的报告〔14〕。1958年在列宁格勒召开了第二次会议，这次会议着重介绍了有关稀土金属改善钢及合金性能的应用研究情况。1962年在斯维尔德洛夫斯克举行了第三次会议，专题讨论了稀有金属和稀土金属在冶金方面的应用问题〔16〕。在第四次会议上（莫斯科 ИМЕТ，1963），重点围绕着有关解释纯稀土金属、合金、化合物新的物理化学性质的理论研究，这对于新技术的发展是极为重要的〔17〕。1968年在基辅召开了第五次会议，讨论了稀土金属、合金、化合物的物理性质与电子结构的问题〔18〕。有关稀土金属、合金、化合物的物理化学性质，1969年在莫斯科的第六次会议上进行了讨论〔19〕。1972年在莫斯科召开了关于稀土金属合金和化合物的第七次会议，许多外

国科学家出席了会议，并出版了这次会议的报告〔20〕。

美国金属研究协会和原子能委员会从1959年起每年召开稀土金属学术讨论会议，1971年10月召开了第九次会议，1973年召开第十次会议，在1974年召开了第十一次会议。法国、英国、丹麦也已经召开过一系列有关稀土金属的学术讨论会。

现在，稀土金属在工业部门及其它国民经济领域中的应用已成为稀土金属的主要问题。从事稀土应用事业的专家们根据经常的实践活动清楚地知道，有关稀土金属纯金属、合金、化合物性质方面知识的不足，和当前还没有有关稀土金属在工业领域中可靠试验结果的完整资料是稀土应用的第一个障碍〔17〕。

目前积累的实验材料令人信服地表明，正确应用稀土金属在一切基础上可以改善材料的组织机械、物理和其它一系列性能。当前最重要的问题是选择出最有成效、最经济的稀土应用领域。当前，当稀土金属能获得工业数量时，许多有趣的研究和试验工作即有可能实现。

目 录

本书简要说明	
绪论	(1)
前言	(1)
第一章 稀土金属的自然资源制取及其提纯方法	(1)
稀土金属的自然资源和基本矿物	(2)
稀土金属的制取方法	(3)
稀土金属各种提纯方法的基本杂质比较	(13)
第二章 稀土金属的电子结构及其物理化学性质	(17)
电子结构	(17)
费米面	(21)
晶体结构	(26)
多晶形态	(27)
晶格常数	(34)
原子尺寸和镧系收缩	(35)
熔点、沸点、沸腾热与升华热、键能	(36)
蒸气压	(39)
热容、电子热容常数和德拜温度、状态密度	(39)
霍耳系数和霍耳效应	(41)
电离电位	(42)
电子逸出功	(43)
热电势	(44)
热膨胀	(46)
电阻	(50)
超导性	(53)
磁性质	(55)
光学性质	(60)
核性质	(62)
机械性能	(63)
压力加工	(74)
化学性质	(75)
稀土金属单晶的制取及其性质的研究	(76)
对稀土金属物理化学性质的探讨	(79)

第三章 稀土金属的合金状态图及其性质	(81)
稀土金属同第 I 族元素的相互作用.....	(83)
稀土金属同第 II 族元素的相互作用.....	(100)
稀土金属同第 III 族元素的相互作用.....	(109)
稀土金属之间的相互作用.....	(123)
稀土金属同第 IV 族元素的相互作用.....	(128)
稀土金属同第 V 族元素的相互作用.....	(143)
稀土金属同第 VI 族元素的相互作用.....	(151)
稀土金属同第 VII 族元素的相互作用.....	(161)
稀土金属同卤族元素的相互作用.....	(164)
稀土金属同第 VIII 族元素的相互作用.....	(164)
稀土金属合金状态图类型的分类.....	(189)
尺寸因素和电子浓度对稀土化合物生成的影响.....	(192)
有稀土金属参加的三元状态图.....	(192)
第四章 稀土金属及其合金在科技领域中的新应用	(199)
稀土金属在无线电工程及电子工业上的应用.....	(201)
稀土金属在激光技术中的应用.....	(205)
稀土金属在彩色电视中的应用.....	(207)
稀土金属及合金在电子技术上的应用.....	(208)
稀土金属在玻璃陶瓷技术上的应用.....	(212)
稀土金属在核技术上的应用.....	(213)
含有稀土金属的黑色、有色和稀有金属的研究.....	(214)
稀土催化剂.....	(217)
稀土元素在农业上的应用.....	(218)
稀土元素在生物学和医学领域的应用.....	(218)
稀土金属在其它领域中的应用.....	(220)
结束语.....	(221)

第一章：稀土金属的自然资源、 制取及其提纯方法

稀土金属是门捷列耶夫元素周期表上ⅡA族元素，原子序数从57到71。金属唯一的科学分类基础为周期表。根据周期表钪、钇及全部稀土元素都同属一族，它们具有相同的原子价（除铈、镨外），相同的晶体结构及一系列相近的性质。是否将钪、钇和镧列入稀土族，一些学者还有较大的争议，理由是它们都没有4f一层电子。我们遵照普通化学及应用化学国际联合会的推荐意见把钪、钇及从镧到铈这些元素称为“稀土金属”〔21〕。

文献中将稀土金属分成二组：钪组和钇组。钪组包括：钪、钬、铈、钇、钆及钷；钇组包括铈、镨、钕、钐、铽、镱及镱。在某些情况下，又将镧归属于钪组，而钷属于钇组。钇

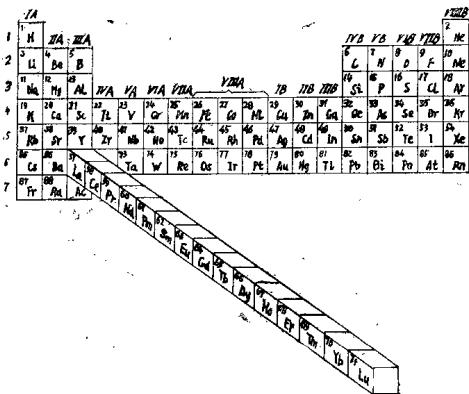


图1 稀土金属在元素周期表中的位置

本身通常也列于钇组。有时将钪组和钇组分别称为“轻稀土金属”和“重稀土金属”。

稀土金属或镧系元素按自己的位置移至门捷列耶夫元素周期表的下部。根据美国学者者K·A·Gschneidner的意见，稀土金属的相近似性，在周期表中应如图(1)所表明的那样造型〔22〕。在资料中也存在稀土金属在周期表中位置的其它方案〔23〕。

稀土金属的自然资源和基本矿物

稀土金属在自然界中有着极其广泛的分布。在地壳中它们的含量为0.016%左右。它的含量比锌多2倍，比钼多4倍，是铅含量的10倍，比钨、钨及贵金属高出100倍以上〔24〕。

铈和钇分布得最广。稀土金属中原子序数为偶数的元素较多，它们占整个稀土金属的88.5%。钷族元素的分布是比较少的，它们仅占稀土金属总量的14.5%〔24〕。

稀土金属存在于许多矿物之中，数量达100余种，其中有工业价值的矿物仅有独居石、氟碳铈镧矿、钽铌酸钠铈矿，以及钷族矿物磷钷矿、硅铈钷矿、黑稀金矿等〔25〕。

在铀、钍分裂时与其它元素同时生成稀土金属。核反应器的分离物是提取钍的唯一来源。在分离一些工业上重要的金属，如铀、钍、铈、钷及钷等又可获得副产品一稀土金属。

稀土元素的发现历史在Д. Н. Трифонов〔26〕, Г. Г. Диогенов〔27〕, Н. А. Фигуровский〔28〕的报告中已有相当详细的介绍。

镧系金属做为一种元素，最早在1750年左右被发现，然后在十九世纪成为许多化学家们的研究对象。稀土族中获得最晚的元素是钷。

稀土元素的发现历史是相当曲折的。在1926年美国伊利诺斯州大学的化学家 Гаррис、Унтема及Гопкинс声称他们发现了61号元素，并起名为“Уллийн”。后来意大利学者Рома及Фернадес也想成为61号元素的发现者〔29〕。他们称此元素为“Флоренций”。但是，在以后相当长的时间里未有一个学者能获得61号元素〔29〕。1940年稀土族中最后的一个元素在铀核的裂变产物中得到。它被称之为钷。同样用中子照射钷时也获得了钷。尽管从前任何时候从天然矿石中都未发现钷。于1964年芬兰化学家从磷盐的残渣中获得了数量很少的钷。这是因为长寿命的同位素 Pm^{147} 的半衰期为2.64年，因此在自然界中发现它是相当困难的〔29〕。

尽管稀土金属存在于100多种矿物之中，但是，其中可供使用的富稀土元素的矿物也只有少数几种。

独居石 $(Ce, La, Th, Y) PO_4$ 。镧系铈族磷酸盐中一般都含有一定数量的钍。呈单斜晶格，构成针状晶体，颜色从淡黄色到褐色及绿色。硬度 $H=5-5.5$ ，比重5。在火山岩和变性岩的伴生矿中存在，在古代及现代含金的脉石中都曾发现过。

氟碳铈镧矿 CeF_2CO_3 。是铈族元素的氟碳化物，晶体呈六方结构，淡黄色到褐色，硬度 $H=4-4.5$ ，比重近于5，可在产地同时找到。

磷灰石 $Ca_3(PO_4)_2F$ 。其中包括氟磷灰石、氯磷灰石、含水氯磷灰石、碳一氟磷灰石，主要是磷酸钙，但也可能含有稀土金属。它呈六方结构， $H=5$ ，比重为3.17—3.23。无色或呈白色、黄色、绿色、蓝色、褐色。磷灰石中稀土元素的含量，由于产地不同而有差异。

磷钷矿 YPO_4 。是稀土金属钷族的磷酸盐。它呈四方结构，晶体通常呈棱柱状，像锆石亮黄色或者褐色，褐绿色， $H=4-5$ ，比重为4.5。在矿物中可能有独居石伴生，另外，在变性矿物及其沉积层中也可能发现。

含稀土元素的矿物可以分成三种：（一）富钍组元素的矿物；（二）富钷族元素的矿

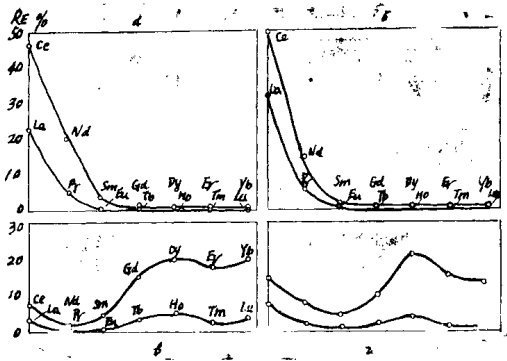


图2 稀土金属 (RE) 在各种矿物中的分布 (3)
 a—独居石, b—氟碳铈镧矿
 g—磷钇矿, z—黑稀金矿

物；(三)同时含有钇组与镧组元素的矿物。矿物的单个样品按其成分，互相之间经常有明显的差异，这种现象在复杂的稀土氧化物的矿物中更经常可以发现。图2 表明了稀土金属在四种矿物中的分布，提供了专门产地的矿物样品的分析数据。

图2 上面的曲线表示原子序数为偶数的稀土金属在矿物中含量的变化，下面的曲线是原子序数为单数的稀土金属在矿物中含量的变化。从图2 (a, b) 的数据可以看出，独居石、氟碳铈镧矿基本上是含镧组元素的矿物。而磷钇矿 (图2, g) 恰恰相反，钇组元素含量丰富，其中以铈和镧占优势。

黑稀金矿是一个复杂的氧化物矿，含有钇及钪组元素 (图2, z)。同时也有镧组元素占优势的黑稀金矿。

了解不同产地矿物中稀土元素的分布，对找矿和加工都有较大的经济意义。

稀土金属的制取方法

稀土金属矿物再加工时，一般都是将它们先分离成稀土氧化物或其它化合物。独居石和氟碳铈镧矿通常先用硫酸热分解，生成稀土金属硫酸盐，再用水从反应产物中浸出。浓缩物的进一步加工工艺是：首先将有价值的成份分离出来。目前采用的分离方法可以分成以下几种：(一)氢氟酸分解；(二)硫酸分解；(三)碱熔 (NaOH, KOH)；(四)氯化。经过上述方法加工所得到的氯化物、氟化物、氧化物、硫酸盐，便可作为再加工及制取单一稀土金属的原料。有关这方面较为详细的报道参看文献 [1, 12]。

第一批研究者采用金属热还原的方法制得了稀土金属。1826年Мозаитер在氢气保护

下用钙还原稀土金属氯化物获得了稀土金属粉末，但质量非常差并被沾污。晚一些时候Беллигер(1824年)和其它一些工作者用钠作还原剂。Клеммер(1925年)Центл(1933年)和Клемм(1937年)试图用碱金属还原稀土金属卤化物，得到了不同的结果。若干研究者用钙、镁、铝作还原剂得到了较好的结果。

1947年美国Ames试验室F. H. Spedding教授及同事曾采用钙金属热还原的方法还原稀土金属无水氯化物，获得了很高的收得率与很高纯度的稀土金属。

电解熔化的稀土金属卤化物是最成功的方法。1875年Хиллбранд和Нортон首先采用此法获得了镧、铈及镨钕金属。后来，许多的研究者又进一步完善了这个方法，其中有著名的法国学者Фелик, Тюрб(1930年)。1950年Грей利用电解的方法，在充满氩气的密闭容器里，从二氧化铈中成功的制得了金属铈，从设备中排出水份和空气这是第一例。从那时起电解法便成为工业上制得稀土金属，钇和混合稀土金属经常使用的一个方法〔30〕。

在若干技术领域稀土金属以混合物的形态使用，如混合金属及铈铁合金，也就是说，以它们在独居石或氟碳铈镧矿物中几乎相同的那种成份使用，而不要求将它们分离成单一的元素。但对其它的一些领域，如玻璃抛光、玻璃澄清等都要求将稀土金属粗略地分离成为轻稀土组和重稀土组。但也有些技术领域需用非常纯的稀土金属。

稀土金属的分离与制取是一个很复杂的工艺过程，这与其化学性质相近似有关。使用了很多的分离方法〔12, 30〕，其中最主要的方法有以下几种：(一)和稀土金属原子价变化有联系的反应；(二)沉淀反应；(三)分馏结晶；(四)离子交换；(五)溶剂萃取。所有这些方法在Spedding〔12〕和Агамс〔30〕的著作中都有较为详尽的报道。

用电解和金属热还原方法所得到的金属是属于工业纯等级的。大多数情况下它含有1~2%的杂质。这些金属不适用于精确的物理—化学性质的研究。为此，必须将它们继续进行提纯。

为了认识金属的本性，必须获得纯度很高的金属。金属纯度越高，它的晶体结构也愈完善，也能愈准确的测定诸如：熔化温度、晶格常数、密度、硬度及其它重要的参数。对于高纯度金属的研究能进一步发现一些新的尚不清楚的性能。科学和技术的需要高纯度的金属。

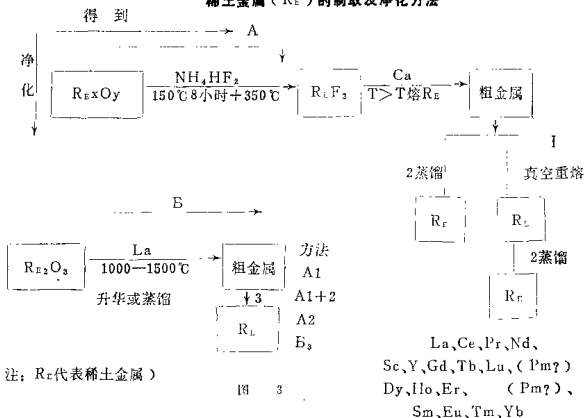
许多例子都表明，某些杂质，特别是非金属杂质对金属及其合金的机械性能、电、磁及化学性质存在有害的影响。

在文献〔2, 12, 31〕中较为详细地介绍了稀土金属的现代净化方法。稀土金属制取和提纯方法如图所示〔31〕。示意图上指出了两种制取稀土金属的基本方法(A、B)。A过程是把稀土金属的氧化物粉末同氟氢化铵(NH_4HF_2)相混合并加热到150℃，保温八小时，然后再将温度升高到350℃，从而获得了稀土氟化物，随后将它真空中重熔以得到致密的物质。在钨坩埚中用钙还原氟化物得到稀土金属及 CaF_2 。当把温度升高到高于金属和氟化物的熔化温度时，得到含钙为10%的粗金属。

近年来，成功的实现了还原过程的各个阶段。工业纯的氟氢化铵通常被铁所沾污，所以，在最终的产品中含铁量达0.05%。由于能得到比较纯的氟化铵，使杂质铁含量有可能降低。稀土金属的制取及净化方法不可能截然分开，因为获得纯金属主要是依靠改变某些制取过程的精度等级。

目前，在离子交换柱中可以得到5—6个九纯度的稀土金属，通过仔细的选择相应的分离

稀土金属 (R_E) 的制取及净化方法



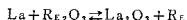
和沉淀方法，从溶液中沉淀出稀土草酸盐，随后煅烧其氧化物。

在稀土金属中所发现的除氧以外的全部杂质一般都是在稀土金属的制取和净化的各过程中带进来的。此外，由于化学活性很大，特别是对于那些非金属杂质，是难以除掉它们的。因此为了获得纯稀土金属，其基本的努力方向在于改善它们的制取方法。降低氟化物中氧的含量可以通过混合所得到的稀土氟化物及过量的 NH_4HF_2 并重复反应过程。在 10^{-5} 毫米汞柱的真空度下在钽坩埚中进行重熔，可以除掉残留的氟化铵及某些吸附气体。

在制取钇时，使用高纯度蒸馏钙可有效地降低碳、氮、氧含量。使用经过三次蒸馏的钙能使钇中氧的含量减少 $2/3-4/5$ 。

上面介绍的方法不适用于 Sm、Eu 及 Yb 的还原制取，因为这些金属与钙的氧化-还原电位仅使 $R_E F_3$ 产生部份还原，得到 $R_E F_2$ ($R_E = Sm, Eu, Yb$)、 CaF_2 和 Ca 的混合物。

Daan 及其同事研究的方法 (32) 经常用于钐、铈、镱和铥的制取。这个方法 (B 过程) 是运用钐、铈、镱的高蒸汽压、镱的低蒸汽压及勒夏特利埃原理 (Ле-Шателье)。将稀土金属氧化物与镱的碎屑充分混合，加热到 $1000-1500^\circ C$ 建立了以下的平衡：



但是，由于钐、铈、镱在该温度下蒸发，平衡被破坏，反应向右进行，并得到了 $La_2 O_3$ 及收集在冷凝器上的被蒸馏金属。在蒸馏的金属中经常夹带有镱和以氧化物形式存在的氧 (SmO, EuO, TmO 及 YbO)。这个方法改进的基本措施在于制取高纯度金属镱。

按示意图 (A、B 过程) 得到稀土金属后，再用熔化或蒸馏的方法提纯。Gschneidner 认

为真空重熔和蒸馏是稀土金属的最基本的提纯方法(31)。

真空熔炼 该方法的主要目的是清除金属中的钙、氟(呈稀土金属氟化物形态)及其它易挥发的杂质。

真空熔炼的规范如下(压力 10^{-6} 毫米汞柱)：

金属	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Tb	Lu
温度℃	1650	1625	1450	1450	1450	1450	1450	1475	1750

用电子轰击真空熔炼稀土金属时,能使稀土金属得到有效净化,但金属本身因挥发损失达15—25%。镨和铈在真空熔炼后,进行蒸馏,金属的纯度得到了一定程度的提高。文献(31)的作者认为镧经2000℃真空重熔后,金属中的杂质和氧的含量降低。氧含量的降低可能是依靠有较高蒸汽压的一氧化物的挥发。用钽坩埚重熔金属时,钽的含量增加10—100倍。金属熔体在缓慢的冷却过程中大部分钽将沉积在坩埚的底部。

铈、钇、钆、铽、镱首先在真空中重熔,为了进一步提纯,再进行蒸馏。用真空重熔的方法只能降低上述五个金属中的钙、氟及其它易挥发的杂质。但其中的钷、铈、镱和铥下降的不明显(31)。

蒸馏 蒸馏是稀土金属提纯最为有效的方法。多次蒸馏能使稀土金属的纯度提高到99.9—99.99%。

由于蒸馏是一个难度较大的过程,并伴随有较多的稀土金属损失,最终使成本有比较显著的升高。为了测定蒸馏或升华速度,Gschnedner(31)引用了下式:

$$r = \frac{2\pi RM}{PT^{\frac{3}{2}}}$$

式中, R表示气体常数, M表示分子量, p表示压力, T表示绝对温度。

表1中援引了稀土金属蒸馏所必须的压力和温度数据。从提供的数据可以得出:在恒压下稀土金属的蒸馏和升华速度正比于分子量,反比于相应压力下温度的平方根。

显而易见,在相同的条件下,虽然镨和铈的蒸汽压相同,但镨的蒸馏量比铈大50%,除此之外,铈和镧相比,虽然它们有几乎相同的分子量(173和175),但铈的升华比镧高80%,这是由于它们的蒸汽压达到1毫米汞柱时的温度差2.5倍(Yb是651℃而镧为2098℃)镧、铈、镨和铈真空蒸馏的主要困难,是它们有相当低的蒸汽压及相当低的熔化温度(798到1016℃)。与其它稀土金属相比,要求冷凝器要有低得很多的温度。

用各种蒸馏回收的方法都未能使镨和铈中杂质含量降低,其中特别是氧的含量。对于镧和铈,在现有的设备上获得2000℃以上的蒸馏温度是有困难的。为了清除钷、铈、镱和铥(根据B₂方法)中在蒸馏时带入的氧,镧及铈可采用升华和蒸馏,这些杂质沉积在渣里。在铈、镧、铈及铈中的氧和铈在蒸馏时也能被清除,沉积在渣里,在蒸馏铈、钇、钆和铈时,铈的含量明显地降低。

对于用钙还原(A2方法)并未在真空中重熔的金属(铈、钇、铈),为了降低其中钙的含量(金属中钙的含量可达重量百分比的10%),同样可采用蒸馏的方法。这些金属蒸馏采用缓慢的加热,直到钙从冷凝器上挥发为止,随后升高温度并蒸馏稀土金属。

表1.

稀土金属升华及蒸馏条件*

金属	在p = 1mm 汞	在p = 1mm 汞柱	蒸馏的大概温度	冷凝器温度
	柱时的温度	时的蒸馏速度 克/厘米 ² ·小时	℃	℃
Sc	1773	33	2000	1200—1300
Y	2082	43	2000	1200—1300
La	2217	53	—	—
Ce	2174	53	—	—
Pr	1968	56	—	—
Nd	1759	60	—	—
Sm	964	83**	1000**	700—800
Eu	837	90	1000	700—800
Gd	2022	59	1900	1100—1200
Tb	1939	60	1900	1100—1200
Dy	1439	71	1700	1000—1100
Ho	1526	69	1700	1000—1100
Er	1609	68	1700	1000—1100
Tm	1095	83**	1500**	900—1000
Yb	651	108**	1000	700—800
Lu	2098	61	2000	1200—1300

(*表中第二、第三列数据取之文献^[33]中**升华

按照A1+2的方法所进行的蒸馏,对钷、铈及镨中氧的含量未有明显的影响,同样对于使用金属的热还原及未经真空重熔所得到的铈、铈、铈中氮的含量也未显出影响。

一些挥发性与稀土金属相近似的金属杂质(铁、镍、钨等),真空蒸馏时降低的不显著[31]。

作者在苏联科学院冶金研究所难熔金属和稀有金属合金实验室里开发和实验了各种稀土金属的净化方法。稀土金属最有效的净化方法有以下几种:(一)在净化了的氩气或氮气中电弧重熔;(二)电子轰击重熔及区域精炼;(三)蒸馏;(四)固态电迁移的方法(电解)。

以前改善稀土金属的纯度主要是依靠改变金属的制备工艺过程以及在过程中采用较纯的原材料,其中主要是采用纯度较高的稀土氧化物或者氟化物。

工业纯的稀土金属中存在的基本杂质是:(一)分离后遗留下来的其它稀土金属(0.1—0.3%);(二)在金属还原过程中的还原剂和为了得到低熔点合金作为添加剂加入的钙和镁,有时还包括铍和锌(1%);(三)氧、氮、碳、氢等杂质。金属中的氧来源于金属的还原剂(钙及其它),空气及仪器设备。氮的沾污主要来源于氟化物从液体金属中分离不完全以及氟化物在稀土金属中有若干溶解度;(四)从电弧炉及使用的坩埚容器带入稀土金属中的铝、钨、铜、铁等杂质。

稀土金属有相当大的化学活性,特别是对非金属杂质,因此从稀土金属中除掉这些杂质