

Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов:

II. Дистилляционная перекристаллизация

Н. Б. Кольчугина

Рассмотрены процессы очистки празеодима и неодима методом дистилляционной перекристаллизации. Показана возможность заметного повышения чистоты этих металлов. Проведена термодинамическая оценка эффективности процесса дистилляции празеодима. Редкоземельные металлы (РЗМ) повышенной чистоты были использованы для синтеза интерметаллических соединений, относящихся к сильнокоррелированным электронным системам с необычными физическими свойствами.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, дистилляция, интерметаллиды, сильнокоррелированные электронные системы.

The purification of praseodymium and neodymium by distillation is considered. The possibility of marked increase in the purity of these metals is demonstrated. The efficiency of the process for the purification of Pr was estimated thermodynamically. The pure rare-earth metals were used in synthesizing intermetallics, which are among strongly correlated electron systems characterized by unusual physical properties.

Key words: rare-earth metals, distillation, intermetallics, strongly correlated electron systems.

Введение

Разработка новых металлических материалов — научное направление в материаловедении, которое развивается во взаимосвязи с другими областями науки, в частности, такими как физика и химия высокочистых веществ. Развитие этого направления связано с разработкой технологий очистки исходных материалов и синтеза высокочистых металлических веществ с целью исследования их фундаментальных свойств и последующей разработки функциональных материалов с особыми физическими свойствами.

Разнообразие и уникальность свойств соединений РЗМ делает их интересными объектами для фундаментальных исследований и определяет практическую полезность этих работ. Это связано в первую очередь с определением истинных, неискаженных влиянием примесей, свойств сплавов и последующим исключением случайного влияния

примесей при получении материалов с заранее заданными характеристиками.

Цель нашей работы — отработка процессов очистки празеодима и неодима технической чистоты методом дистилляции и использование металлов повышенной чистоты для синтеза соединений с особыми физическими свойствами.

Материалы и методы

Очищали празеодим марки ПрМ-1, в котором техническими условиями регламентируется суммарное содержание элементов аналогов — (Nd + La + Ce) — до 0,2 масс.%; для неодима марки НМ-1 сумма РЗМ (La + Ce + Pr + Sm) — до 0,1 масс.%. В этих металлах содержание примесей железа, кальция и меди не должно быть более 10^{-2} масс.% каждого. Нормируется также содержание металлов Мо или Nb — не более $2 \cdot 10^{-2}$ масс.%. Дистилляции также

подвергался неодим, предварительно очищенный с использованием зонной перекристаллизации [1].

Содержание газообразующих примесей в РЗМ, основные из которых — кислород, азот, водород, углерод, не регламентируется.

Режимы дистилляции празеодима и неодима были отработаны в процессе очистки, и в качестве оптимальных температур были приняты 1400 и 1200°C, то есть на 450–500 и 150°C выше температур плавления этих металлов, соответственно. При этих температурах скорость возгонки 1–1,5 и 1,5 г/(см²·ч). Исходный материал загружается в тигель в количестве ~350 г. Очищенный металл осаждается на медный водоохлаждаемый конденсатор в течение 8–10 ч после предварительной дегазации печи и металла и последующей выдержки в течение ~2 ч при 1200 и 1050°C, соответственно. Основная масса металла конденсируется в твердую фазу, последние слои — в жидкую [2, 3].

Весь процесс очистки занимает 10–11 ч и ведется до накопления на конденсаторе максимально 130–150 и 200 г, соответственно, празеодима и неодима; при этом вес остатка в тигле 170–200 и 150 г и безвозвратные потери ~40 г, что составляет 10–12%. Выход чистого металла 50 и ~60% для празеодима и неодима, соответственно. Для следующего опыта остаток не удаляется из тигля, а производится дозагрузка тигля, таким образом, выход чистого металла повышается. Дистиллят достаточно легко снимается с конденсатора.

Результаты и обсуждение

Теоретическая оценка эффективности процесса дистилляции празеодима

Поскольку использование дистилляции для очистки празеодима не является традиционным, была теоретически оценена эффективность этого процесса для двух температур — 1200 и 1400°C.

Нами рассматривались основные примеси празеодима: Nd, Al, Ca, Cu и Fe. Несмотря на то, что алюминий имеет давление пара на 2 порядка больше, чем празеодим, не происходит испарения Al в начале процесса.

При анализе дистилляции в замкнутом объеме устанавливается связь между типом диссоциации молекул паровой фазы в растворителе и характером зависимости концентрации примеси в растворе (обобщенный закон Генри).

С целью выяснения влияния термодинамических свойств систем Pr-примесь на ход процесса дистилляции и возможности удаления примесей проанализи-

зированы два варианта термодинамического поведения на примере систем Pr–Nd и Pr–Al, соответствующих двум различным типам диаграмм состояния — неограниченной растворимости в твердом и жидком состояниях и образованию ряда интерметаллических соединений и эвтектик, соответственно.

Система Pr–Nd

Как известно [4], сплавы системы Pr–Nd характеризуются во всем интервале концентраций поведением, близким к поведению идеальных растворов (рис. 1а). Расчеты были проведены с использованием формул Мартина (представлены графически на рис. 1 (кривые М)) и Рихтера [5]. Формула Рихтера была выведена на основе двух законов — Рауля и Генри, которым подчиняются в разбавленном растворе растворитель и растворенное вещество, соответственно. Для испарения с открытой поверхности

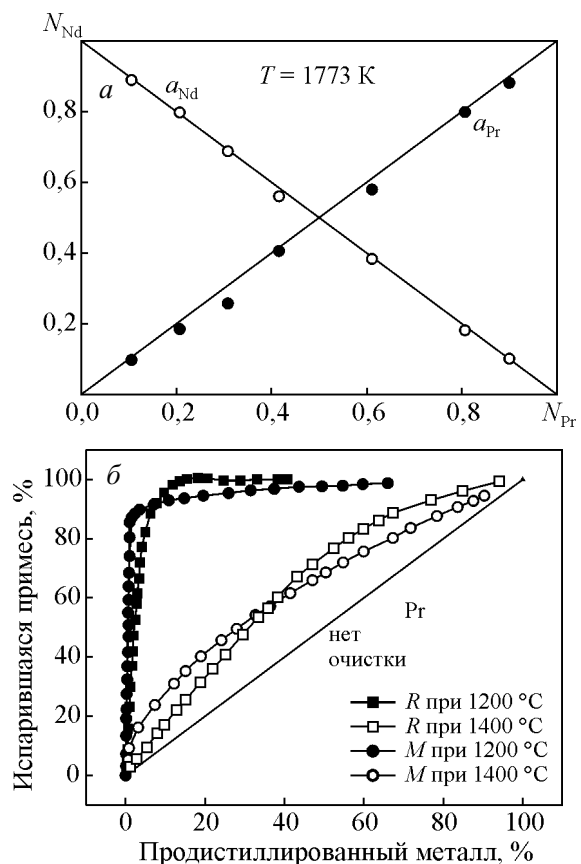


Рис. 1. а — Активности (a) Nd и Pr в системе Nd–Pr при 1500°C [4], N — мольная доля, б — расчетная диаграмма дистилляции празеодима для примеси неодима: R — расчет по формуле Рихтера (с учетом активности примеси) и M — расчет по формуле Мартина (без учета активности примеси).

характерен изотермический ход процесса. В этом случае установившаяся газообразная фаза сразу удаляется с поверхности расплава, и поэтому в равновесии с жидкой фазой находится лишь мгновенно выделившееся и бесконечно малое количество пара. Термодинамическое равновесие в данном случае существует лишь в самом материале в испарителе, и длина свободного пробега молекулы намного больше расстояния между испарившейся поверхностью и конденсатором. Результаты расчета представлены графически на рис. 1б (кривые R).

Ход расчетных кривых для системы Pr – Nd, полученных по двум различным формулам, аналогичен, и результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с данными анализа дистиллированного празеодима, демонстрирующего его не очень эффективную очистку от неодима. Формула Мартина и формула Рихтера удовлетворительно описывают процесс разгонки идеальной системы. Видно, что большая часть неодима испаряется в начале дистилляции при ведении процесса при 1200°C в течение первых 1 – 2 ч и затем при 1400°C. Подъем

температуры сразу же до 1400°C приводит к равномерному испарению неодима в течение всего процесса, и эффекта очистки не наблюдается.

Данные работы [6] для системы Pr – Al дали возможность определить зависимость активности алюминия от содержания празеодима в их сплавах (рис. 2а [6]) и, таким образом, найти значение константы Генри K , входящей в формулу Рихтера и определяемой как угловой коэффициент касательной, проведенной через начало координат к кривой. Результаты расчета представлены графически на рис. 2б.

Как уже отмечалось, исходя из значений давлений паров компонентов, алюминий должен хорошо отделяться в начале процесса. Однако этого не происходит из-за отрицательных отклонений от закона Рауля в системе празеодим-алюминий. Наиболее интенсивно алюминий начинает испаряться в середине процесса, то есть при выходе на режим — при 1400°C. Наиболее чистая часть конденсата по содержанию алюминия может быть получена в конце процесса, когда отгонка идет из остатка дистиллируемого празеодима, уже обедненного алюминием. На основании полученных данных можно сказать, что формула Рихтера, по которой рассчитывалась разгонка системы Al – Pr, характеризующейся отрицательными отклонениями от закона Рауля, применима и дает результаты, близкие к экспериментальным данным.

Дистилляция празеодима и неодима

Для оценки изменений чистоты металла в процессе дистилляции использовалось отношение электросопротивлений, измеренных при 300 и 4,2 К. Исходный празеодим характеризуется отношением $R_{300}/R_{4,2} = 5 - 20$. После очистки эта величина достигает 40 – 75 и даже 78,5, что для РЗМ цериевой подгруппы соответствует высокой чистоте.

Говоря о повышении чистоты металла в результате вакуумной дистилляции на основании данных по величине $R_{300}/R_{4,2}$, необходимо рассмотреть вопрос о форме существования примесей в металле. Известно, что влияние примесей, присутствующих в виде второй фазы намного слабее, чем примесей в виде твердого раствора. Обнаруженное увеличение отношения электросопротивлений подтверждает тот факт, что наблюдаемые микроструктурные изменения произошли не за счет перераспределения примесей, а из-за уменьшения их общего содержания.

Образец празеодима с величиной $R_{300}/R_{4,2} = 75$ был проанализирован на содержание 55 примесей. Установлено, что наибольшее число примесей в тех-

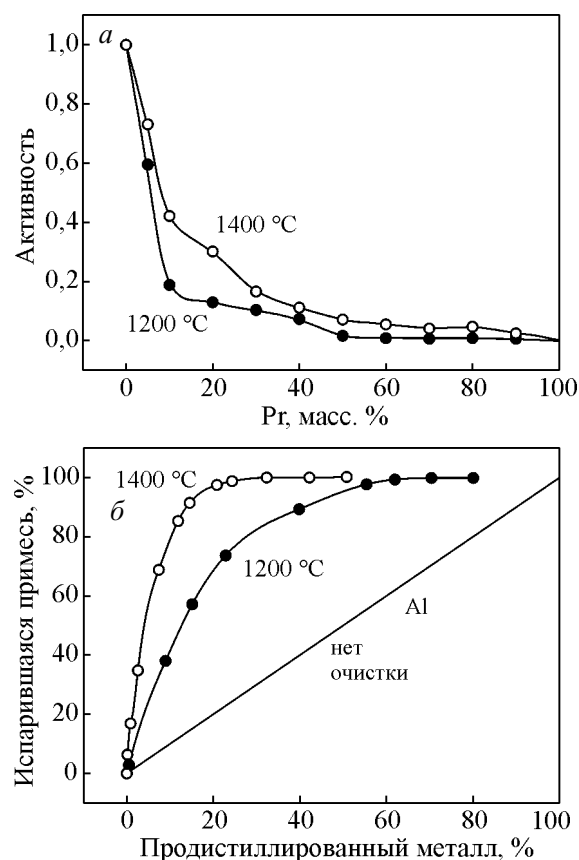


Рис. 2. а – Активность алюминия в сплавах системы Al – Pr [6], б – расчетная диаграмма дистилляции празеодима для примеси Al.

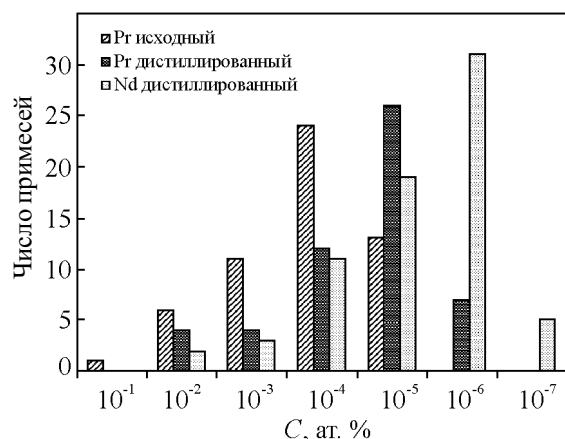


Рис. 3. Распределение примесей в празеодиме различной чистоты и дистиллированном неодиме.

ническом празеодиме находится на уровне 10⁻⁴ ат.%; после очистки максимум смещается в область концентраций 10⁻⁵ ат.%. Значительно снижается число примесей, содержание которых было на уровне 10⁻³ ат.%, часть примесей в дистиллированном празеодиме обнаруживается в пределах 10⁻⁶ ат.%.
 Распределение примесей в исходном и дистиллированном празеодиме представлено на рис. 3.

Суммарное содержание основных примесей в празеодиме — Ca, Cu, Al и Fe — 6820 ppm до очистки; после очистки содержание снижается до 401 ppm в основном за счет значительного уменьшения содержания кальция. Содержание таких примесей как алюминий и железо практически не уменьшается, поскольку с точки зрения термодинамики это наиболее трудно удаляемые из празеодима примеси.

Содержание меди снижается примерно в 2,5 раза, кремния — в 16 раз, серы — в 10, марганца — в 50 раз и т.д.; суммарное содержание примесей снижается с ~0,8 до 0,06 ат.%, то есть более чем на порядок.

Интересны результаты рафинирования празеодима от других редкоземельных металлов и, в частности, от неодима. Содержание неодима снижается в 4 раза, остальных редкоземельных примесей в 1,5–12,5 раз, причем эффективнее очистка от тяжелых РЗМ. До очистки суммарное содержание РЗМ — 460,33 ppm, а после очистки — 115,55 ppm (соответственно — 60,33 ppm и 15,55 ppm — без учета неодима).

Особый интерес представляет очистка празеодима от газообразующих примесей. В результате очистки празеодима методом вакуумной дистилляции возможно снижение содержания кислорода в 3,5 раза. Предполагается, что большая часть кислорода присутствует в исходном металле в виде оксидов,

разложение и испарение которых происходит при температурах выше 1650°C, то есть выше температуры дистилляции [7]. Таким образом, кислород в виде оксидов должен накапливаться в остатке. Однако, существует предел очистки по кислороду для каждого металла, после которого дальнейшая очистка невозможна из-за образования азеотропной смеси RO и R. Оплавленная часть дистиллята содержит меньше кислорода, чем кристаллическая, что, по нашему мнению, объясняется более развитой поверхностью мелких кристаллов и взаимодействием с остаточными газами в системе. Кроме того, существует критическая величина отношения поверхности к объему, определяемая температурой конденсации, при которой конденсат получается очень рыхлым, с большой поверхностью взаимодействия с остаточными газами. Очистка празеодима от азота достаточно успешна — его содержание снижается в 2 раза. Проведенные исследования показывают, что очистка празеодима методом вакуумной дистилляции возможна и достаточно эффективна — суммарное содержание примесей снижается в 14 раз, то есть более чем на порядок. Большие трудности вызывает очистка от следующих примесей: Al, Cu, Fe, Nd.

При проведении повторного цикла дистилляции существенного увеличения чистоты не достигается (табл. 1). Анализ на содержание меди по высоте конденсата показывает (табл. 2), что содержание меди

Таблица 1

Выборочный анализ (ppm) празеодима после одного и двух циклов дистилляции (масс-спектральный анализ, ГИРЕДМЕТ)

Примесь	Исходный	Дистиллированный	Двойной дистилляции
Si	160	70	10
Fe	120	100	130
Cu	560	360	300
Ni	6	4	1
Y	13	4	0,5
Sc	6	2	0,1
Gd	30	17	10
Tm	0,13	0,3	0,4

Таблица 2

Распределение основных примесей празеодима по высоте конденсата (ppm wt.)

Примесь	Начало процесса	Середина процесса	Конец процесса
Cu	80	70 – 60	40
Fe	40	40 – 30	20
Nd	3300	480	170
Al	10	50 – 30	20
Ca	10	3 – 4	1

в порциях, примыкающих к конденсатору, значительно больше, чем в последующих. Однозначно объяснить это загрязнением медью с конденсатора нельзя. В конце процесса получается достаточно чистый по содержанию меди празеодим.

Распределение примесей в дистиллированном неодиме также представлено на рис. 3. Установлено, что наибольшее число примесей в дистиллированном неодиме находится на уровне 10^{-6} ат.%, и существенное число примесей на уровне 10^{-5} ат.%, то есть эффект дистилляции более существенный в сравнении с очисткой празеодима. Часть примесей обнаруживается на уровне 10^{-7} . Суммарное содержание основных примесей — Ca, Cu, Al и Fe 85,2 ррм, что почти в пять раз меньше, чем в дистиллированном празеодиме. Основное содержание приходится на медь и железо. Суммарное содержание всех примесей без учета газообразующих 0,0117 ат.% и с учетом газообразующих — 0,075 ат.%, таким образом, чистота без учета газообразующих примесей и с учетом их — 99,982 и 99,925 ат.%, соответственно. Неодим, полученный в Эймской лаборатории при последовательном использовании зонной плавки и электропереноса, имеет чистоту 99,992 и 99,97 ат.%, соответственно [7]. Чистота неодима, получаемого нами методом вакуумной дистилляции, несколько ниже, тем не менее, он имеет чистоту три девятки в отношении всех примесей и может быть классифицирован как высокочистый РЗМ.

Суммарное содержание других РЗМ в дистиллированном неодиме — 12,55 ррм, что примерно равно суммарному содержанию РЗМ в празеодиме (без учета сложной для удаления примеси неодима (15,55 ррм)).

По результатам арбитражных анализов, проведенных в ИХВВ РАН г. Нижний Новгород, празеодим и неодим, очищенные методом вакуумной дистилляции в ИМЕТ РАН, признаны наиболее чистыми образцами из полученных в нашей стране и приняты на постоянно-действующую Выставку-коллекцию веществ особой чистоты [8]. Однако, очевидно, что использование вакуумной дистилляции для очистки неодима более эффективно, чем ее использование для празеодима (рис. 3).

Использование высокочистых РЗМ для разработки материалов с особыми физическими свойствами

В Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН накоплен большой опыт синтеза высокочистых интерметаллических соеди-

нений, с аттестованным химическим и фазовым составом, для фундаментальных физических исследований и построения фазовых диаграмм [9 – 15] с использованием РЗМ, предварительно очищенных методами дистилляционной и зонной перекристаллизации.

Редкоземельные соединения относятся к сильнокоррелированным электронным системам с необычными физическими свойствами [16]. В современной литературе термин сильнокоррелированные электронные системы используется для обозначения класса веществ, на свойства которых существенно влияет взаимодействие между локализованными и делокализованными электронами. Понятие сильнокоррелированных электронных систем объединяет и так называемые “аномальные” редкоземельные системы, которые в основном интерметаллиды. В “аномальных” системах имеется нескомпенсированный локальный магнитный момент, связанный с f -электронной оболочкой РЗ иона. Благодаря особенностям электронного строения редкоземельные интерметаллические соединения характеризуются большим многообразием свойств: от сверхпроводника до диэлектрика и от парамагнитного до магнитоупорядоченного основного состояния. Реально наблюдаются практически все комбинации этих крайних, а также возможных промежуточных состояний, которые определяются эффектами кристаллического поля, обменного взаимодействия и валентной нестабильностью (концентрированные Кондо-системы и системы с промежуточной валентностью) [17].

Среди важных и перспективных особенностей редкоземельных интерметаллидов — возможность получения теплоемкости, на два-три порядка превышающей соответствующие показатели меди. Появление гигантской теплоемкости при гелиевых температурах, связанной с вкладами в теплоемкость и определяемой электронной подсистемой, наблюдается в редкоземельных соединениях, и в частности, в CeCu_6 , CeCu_2Si_2 и HoCu_2 и др., которые также были синтезированы с использованием РЗМ, очищенных по технологии ИМЕТ РАН. Это свойство определяет возможность их практического использования в качестве термостабилизирующей добавки в составе сверхпроводящего кабеля [17]. Применение этих соединений основано на термодинамических аномалиях, являющихся следствием различных по физической природе явлений — эффектов кристаллического поля, эффекта Кондо (тяжелые фермионы) и упорядочением локальных моментов, связанных с особенностями РЗМ — наличием в системе незаполненной f -электронной оболочки, взаимодейству-

ющей с кристаллическим окружением и другими f -электронами. Эффекты наблюдаются при низких температурах и, таким образом, особенно “чувствительны” к примесному и фазовому составам соединений, что определяет необходимость использования РЗМ повышенной чистоты для их синтеза.

Заключение

Отработаны процессы дистилляционной перекристаллизации празеодима и неодима технической чистоты. Теоретически оценена эффективность использования дистилляции для очистки празеодима. Показана возможность существенного повышения чистоты празеодима и неодима (до 99,92%) и их использования после очистки методами зонной и дистилляционной перекристаллизации для синтеза соединений, демонстрирующих необычные физические свойства, характерные для сильнокоррелированных электронных систем.

Литература

1. Кольчугина Н.Б. Очистка РЗМ цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация. Перспективные материалы, 2011, № 4, с. 5 – 8.
2. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993, 224 с.
3. Burkhanov G.S., Chistyakov O.D., Kolchugina N.B., Bryskin B.D. High-purity rare-earth metals for research and technology, Elements, 1998, v. 7, no. 1, p. 6 – 9.
4. Lundin C.E., Yamamoto A.S., Nachman J.F. Studies of solution ideality in the praseodymium-neodymium system. Acta Metallurgica, 1965, v. 13, March, p. 149 – 154.
5. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия, 1969, 203 с.
6. Кононенко В.И., Шевченко В.Г., Сухман А.Л. Особенности взаимодействия празеодима и алюминия в жидкой фазе. Изв. АН СССР, Металлы, 1979, № 6, с. 85 – 88.
7. Beaudry B.J., Gschneidner K.A. 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.
8. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003, 238 с.
9. Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Кольчугина Н.Б. и др. Синтез высокочистого PrNi_5 и использование его в кристалах ядерного размагничивания. Высокочистые вещества, 1990, № 1, с. 204 – 208.
10. Бурханов Г.С., Илюшин А.С., Кольчугина Н.Б. и др. К вопросу о существовании интерметаллида PrFe_2 в системе $\text{Pr} - \text{Fe}$. Известия РАН. Металлы. 1998, № 2, с. 88 – 91.
11. Горемычкин Е.А., Кольчугина Н.Б., Мюле Э. и др. Исследование перехода от состояния Кондо-системы к состоянию с переменной валентностью в ряду $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$, ФТТ, 1985, т. 28, вып. 12, с. 3642 – 3647.
12. Алексеев П.А., Лазуков В.Н., Садиков И.П. и др. Эффекты “антиэкранировки” f -электронов в тяжелофермионной системе CeAl_3 с магнитной примесью. Письма в ЖЭТФ, 1988, т. 48, вып. 10, с. 557 – 560.
13. Лазуков В.Н., Алексеев П.А., Клементьев Е.С., Нефедова Е.В., Садиков И.П., Миньо Ж.-М., Кольчугина Н.Б., Чистяков О.Д. Влияние нестабильной валентности ионов церия на кристаллическое поле в соединениях типа ReNi . ЖЭТФ, 1998, т. 113, вып. 5, с. 1731 – 1747.
14. Алексеев П.А., Клементьев Е.С., Лазуков В.Н. и др. Влияние ближайшего окружения на валентность ионов Ce в соединениях типа RNi_5 и RNi . ФММ, 1994, т. 77, вып. 6, с. 60 – 68.
15. Lazukov V.N., Alekseev P.A., Clementyev E.S. et al. Evolution of Ce dynamic magnetic response in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}$ compounds, Europhys. Lett., 1996, v. 33, no. 2, p. 141 – 146.
16. Maple M.B., DeLong L.E., Sales B.C. “Kondo Effect: Alloys and Compounds” in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. Eds. K.A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North-Holland Publ. Comp., 1978, v. 1, p. 797 – 846.
17. Знаменский Н.В., Алексеев П.А., Лазуков В.Н. и др. Микроскопическая природа экстремально высокой теплоемкости в редкоземельных интерметаллидах при низких температурах и возможности ее использования в технической сверхпроводимости. ГИАБ, 2007, Отд. выпуск 2, Функциональные металлические материалы, с. 9 – 19.

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.