

讲 座

稀土在金属表面处理工艺中的应用技术(1)

——稀土的概念和基本情况

杨胜奇

(宜兴市新新稀土应用技术研究, 江苏 宜兴 214246)

【摘 要】介绍了稀土的概念以及稀土元素原子结构状态,并介绍了稀土元素的物理、化学性能和常用稀土化合物的制备方法;同时简述了稀土在金属表面处理工艺应用中的关键事项。

【关键词】稀土;金属表面处理;应用

【中图分类号】TG174.4 【文献标识码】B 【文章编号】1001-1560(2008)04-0076-02

0 前 言

稀土被人们称为新材料的“宝库”,已被美国、日本等国家列为发展高技术产业的关键元素,其开发和应用将会引发一场新的技术革命^[1]。所以,大力研究和推广稀土的应用对科技创新具有十分深远的意义。

1 稀土元素的基本结构及性能

1.1 稀土元素的概念

稀土是对钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Pm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)17种元素的总称^[2],其中镧、铈、镨、钕、钐、铕7个元素为轻稀土元素,并称铈组稀土元素;钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱则称为重稀土元素,亦称钇组重稀土元素^[1]。稀土工业和稀土应用技术一般是指除钪外的16种元素的分离、提纯、应用方法^[2]。

1.2 稀土的原子结构和特征

稀土元素内层4f轨道具有不充满性,留有填充电子的空位,这就是稀土元素具有独特性质的根源^[3]。稀土离子半径越小,导电率越大,吸附电子的能力越强,活动性能越好。这是由于稀土离子半径越小,产生

的空位越多,稀土离子容易移动的缘故。

1.3 稀土元素的理化性能及其化合物的制备方法^[2]

1.3.1 稀土金属

(1)物理性质 大多数稀土金属是银灰色的,高纯度的稀土金属有可塑性,其中铈、钐还具有良好的延展性,稀土金属质地轻软,铈、镧与锡相似。铈组轻稀土金属的熔点为798~1072℃,钇组重稀土金属的熔点较高,为1311~1656℃。

(2)化学性质 稀土元素是典型的金属元素,金属活泼性仅次于碱金属,金属活泼性由钪、钇到镧递增,由镧到镱递减。

①与氧作用:稀土在室温下就能与空气中的氧作用,镧、铈、镨等在空气中极易氧化,如铈200℃以上就能迅速氧化,甚至自燃。

②与卤素作用:200℃以上稀土金属与卤素发生剧烈反应生成卤化物,与氟作用最强烈,其次是氯,依次递减。

③与酸作用:稀土金属溶于稀的盐酸、硫酸、硝酸中,放出氢,生成相应的盐,较难溶于硫酸中,微溶于氢氟酸和磷酸。

④与水作用:稀土金属能与水缓慢作用放出氢气,在热水中反应加剧。

⑤与非稀土金属的作用:稀土金属能与镁、铝、银、金、锌、硼、铋、铟、锡、钴、镍、铁等在熔融状态下作用,

生成金属间化合物。

1.3.2 稀土氧化物

稀土氧化物具有碱性,其碱性随着原子序数的增加而递减;不溶于水,但能与水化合转变为氢氧化物;能从空气中吸收水分和二氧化碳,氧化铈的吸收能力最强;经低温灼烧后的氧化物易溶于盐酸、硝酸、硫酸、醋酸中,生成相应的三价盐,而经高温灼热后的氧化铈难溶于盐酸或硝酸,但能溶于浓硫酸。

1.3.3 稀土卤化物

(1)稀土氯化物:稀土氧化物加盐酸可制得呈微酸性的氯化稀土溶液,溶解度为50%左右,一般都易潮解,但氧化铈和盐酸反应不完全,难溶物多,需转换成其他盐类或加助溶剂才能反应完全,且反应时必须严格控制酸度,酸度太高溶解不完全,会影响产品质量。

(2)稀土氟化物:白色的稀土氟化物一般在水和酸性物质中较难溶解,但添加相应的助溶剂后,溶解度大大增加。直接用氢氟酸和稀土氧化物或稀土金属反应很难制得稀土氟化物,必须首先把稀土氧化物制成硝酸盐溶液后,在70~80℃下边搅拌边加入氢氟酸,产生氟化稀土沉淀,然后清洗、过滤、烘干得到稀土氟化物,反应过程必须在聚乙烯塑料或金属铝容器中进行。

1.3.4 稀土硫酸盐

将稀土金属或氧化物、氢氧化物等溶解于硫酸可得到稀土硫酸盐,硫酸稀土能溶于水,但是随着温度升高,其溶解度反而会降低,在金属表面处理中,一般常用硫酸高铈镀铈合金。

(1)硫酸高铈的制备:取纯度为99.9%以上经800℃灼烧的氧化铈,放入有柄蒸发器内,加入试剂硫酸,在电炉上边加热边搅拌,到颗粒细稠呈桔红色时,乘热加入去离子水将硫酸高铈浸出,加水时注意保持溶液沸腾,并要不断搅拌加热,至氧化铈完全反应后即可停止加热和搅拌,冷却、澄清,取上清液,放置过夜,待结晶析出后过滤,并在烘箱内烘烤24h后,即得 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,收率可大于85%。

(2)硫酸亚铈的制备:制备硫酸亚铈的方法和制备硫酸高铈的方法、操作步骤基本相同,不同之处是所用的氧化铈为99.9%以上经300℃灼热所得,这样得到的产品收率高,浸出时残渣少。

1.3.5 稀土硝酸盐

将稀土金属、氧化物、氢氧化物溶于硝酸可制得硝酸稀土盐,其结晶物多含六个结晶水,易潮解,很易溶于水。硝酸铈的制作上较复杂些,氧化铈难以用硝酸

直接溶解,需加助溶剂才能溶解完全。

1.3.6 稀土磷酸盐

稀土磷酸盐不能用磷酸和稀土氧化物反应制得,而是在稀土生产过程中当稀土溶液 $\text{pH}=4.5$ 左右时加入磷酸钠产生磷酸稀土沉淀,然后浓缩结晶而得,由于稀土磷酸盐用途少,一般无单独商品。

2 稀土在金属表面处理领域的应用要点

稀土在金属表面处理中已得到越来越多的应用,笔者在以后将分别介绍其优越性和使用方法。要充分发挥稀土的优异特性,一定要合理科学地使用稀土,一般必须掌握以下四点关键事项^[4]:第一、稀土元素很多,用什么品种十分重要,在不同的电解液中必须根据电解质中金属离子电位差的正负而选择合适的稀土元素,“多稀土”不科学,有些稀土在不适合的电镀液中不但起不到促进作用,反而有副作用;第二、稀土的化学构成形式很多,在不同的电解液中必须选择相适应的化学组成形式,盲目乱用必将适得其反;第三、在电镀液中必须相对稳定地保持稀土的用量,用量少了效果不明显,用量过多,效果不一定更好,反而会浪费材料,增加成本;第四、稀土用于电镀液中必须选用合适的激活剂作为辅助材料,才能真正发挥其应有的作用,单独使用不能完美地发挥其优异性能。

3 稀土的放射性

放射性元素钍、铀与镭在一些稀土矿中(如独居石、磷钇矿等,但非所有的稀土矿)与稀土共生,但是其量极微而不至于有危害^[2]。稀土应用时纯度较高,一般都在99.5%,在金属表面处理工艺中所使用的稀土元素所要求的纯度更高,都在99.9%以上,放射性元素已全部除尽,不存在放射性危害。笔者1982年开始从事稀土的生产和应用,接触稀土已有20多年时间,目前身体状况很好,这就是最好的证明。

[参考文献]

- [1] 徐光宪. 稀土(第2版,上册)[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 金贵铸,卢克义. 稀土湿法冶炼工艺学[M]. 北京:中国有色金属工业总公司教材编辑部,1986.
- [3] 足立吟也. 稀土及其应用原理浅论[M]. 北京:中国稀土学会,1993.
- [4] 杨胜奇. 稀土在几种电镀工艺中的特异性能[J]. 材料保护,2005,38(7):63.

[编辑:魏兆军]