



“十二五”国家重点图书

稀土金属材料

唐定骧 刘余九 张洪杰 孟健 主编

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Sc Y
RE



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

“十二五”国家重点图书
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

稀土金属材料

唐定骧 刘余九 张洪杰 孟 健 主编

北 京
冶金工业出版社
2011

内 容 提 要

本书共分 10 章,主要分三个方面深入系统阐述了稀土金属材料:一是介绍以稀土金属为主要成分的金属间化合物功能材料,包括我国重大科技成果之一的稀土永磁材料、业已规模化生产的稀土贮氢合金材料和稀土磁致伸缩材料等;二是介绍以稀土为重要成分的高性能稀土金属材料,包括具有中国特色的稀土铝合金、稀土镁合金以及稀土-贵金属、稀土锌、稀土铜合金材料等;三是介绍以稀土作为添加剂的金属结构材料,包括中国自主创新的稀土铸铁、稀土钢和一些稀土有色合金。此外设专章推荐了稀土金属材料中稀土的分析方法,便于相关人员查询。本书力求理论联系实际、研发应用结合资源和市场,注重科学发展、可持续发展,兼顾综合性和系统性、新颖性和前瞻性,将一些正处于研究阶段但具有广阔应用前景的稀土金属新材料,如稀土磁制冷材料、稀土磁光材料、稀土金属基玻璃材料、稀土镁合金生物材料、核工业用稀土合金材料、铅酸电池板栅用稀土铝合金等纳入书中,便于读者了解稀土金属材料的最新发展情况。

本书适合于从事稀土金属和合金的研发、稀土在金属材料中的应用、稀土金属间化合物功能材料以及稀土合金结构材料领域的科研人员、生产技术人员阅读,亦可作为高等院校稀有(稀土)冶金专业和金属材料专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

稀土金属材料/唐定骧等主编. —北京:冶金工业出版社,
2011. 8

ISBN 978-7-5024-5523-1

I. ① 稀… II. ① 唐… III. ① 稀土金属—金属材料
IV. ① TG146. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 150708 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

策 划 曹胜利 责任编辑 戈 兰 谭学余 美术编辑 李 新

版式设计 孙跃红 责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5523-1

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 8 月第 1 版,2011 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;54.25 印张;1319 千字;852 页

140.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

18世纪末,人们发现了稀土,这时也正是人类社会开始进入工业革命的时代。随着科学技术的发展,人们对有17个元素(包括钐、钇)的稀土的发现、提取分离方法、理化性质和用途的认识有个漫长的发展过程。在稀土的应用方面,19世纪还只以混合稀土形式有了少量个别用途,直到第二次世界大战后,进一步完善了稀土的提取分离方法和对每个单一稀土元素及其化合物理化性能深入了解,才发现了其在工业上的广泛用途——稀土在冶金机械中的应用、稀土在玻璃陶瓷中的应用、稀土在石化等催化剂中的应用,促进了人们对稀土的经济价值的重视。特别是到20世纪六七十年代高新技术的迅速发展,激光、稀土发光材料、稀土永磁材料等以稀土为主要成分的新材料相继成功研发及迅速拓开军工应用市场,使稀土进入了“黄金时代”。80年代的钕铁硼稀土永磁、钇钡铜氧等高温超导材料的发明,以及这些新材料的应用开发,更促成稀土战略价值的提升。

中国稀土由于自然资源优势加上国家对稀土的重视,20世纪70年代初开始进入世界市场,80年代我国富产的中、重稀土又充实了这些与高新技术密切相关而国外又稀缺的原料来源,有利于稀土的大规模广泛应用。20世纪70年代末80年代初人们曾预测到2000年世界稀土矿产品量会从当时的两万多吨(1980年为27300t稀土REO含量,当时我国只产1000多吨)增加到6万吨左右。实际2000年世界稀土矿产品产量已达9万多吨。进入21世纪发展的更快,截至2008年已达到近13万吨,八年间增加了1/3还多,我国产量约占世界总产量的97%。稀土不但在国民经济中得到普遍的应用,更在军工上发挥着不可替代的作用。美国将稀土材料及其制品视为重要战略物资,用于各种功能和型号的精确制导武器——包括导弹和“灵巧”炸弹、飞机、激光、光纤通信、声学武器、雷达系统、光学装备、彩色显示、防止中子辐射涂层、电子计算机和电子对抗装备等。稀土在所有武器上几乎无所不在,涉及到的稀土材料也包罗万象,稀土永磁钕钴和钕铁硼、磁致伸缩材料、稀土贮氢材料、稀土发光材料、液晶抛光粉、稀土激光晶体(YAG, YIG, YGG等)和纯稀土金属等。

我国稀土用于发展国民经济多个领域,自20世纪60年代就大力开展稀土的应用推广工作,1988年就以近3万吨稀土矿产品产量超过美国历史最高年产量水平(1984年的2.6万吨),稳居世界稀土产量第一位,2003年又以近3万吨稀土消费量超过美国历史最高用量(1990年的2.87万吨),居世界稀土消费量

第一位。2008年我国稀土消费量已达7.0万吨,占世界稀土消费量的50%以上,其中用于冶金机械、石化催化、玻璃陶瓷和具有我国特色的用于农业和轻纺等传统产业领域的稀土消费量约3.16万吨。其中,可喜的是在农业领域稀土得到了广泛应用。稀土用于钢铁、有色金属及合金领域主要利用其化学性质使用稀土金属及合金为添加剂,起到调质、净化、细化晶粒及微合金化作用,其特点是用量少、提高性能作用大,可谓四两拨千斤。

稀土金属材料是稀土材料领域的一个重要部分。它的应用领域非常广泛,在传统工业领域中稀土以合金形式用于冶金机械;在高新技术中的稀土永磁和稀土贮氢等新材料,绝大部分是稀土金属与过渡族金属间化合物,如稀土永磁材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 SmCo_5 、稀土超磁致伸缩材料如 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$ 、稀土贮氢材料如 LaNi_5 、稀土磁制冷材料如 $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$,以及稀土非晶薄膜磁光转换材料 TbDyFe 、 TbDyCo 等。稀土功能材料的特点是稀土元素为主成分且利用其4f电子层结构、合金的晶体结构和磁结构等稀土金属的物理性质。上述稀土功能金属材料除磁制冷和磁光材料外,都已产业化。2010年稀土永磁材料、贮氢材料产量分别达到78000t(实物量)和17800t(实物量)。2010年稀土金属材料国内市场消费量达到了40425t(REO),占稀土总用量的46.5%。

目前稀土金属材料的相关资料大都包含在稀土专著的相关章节中,或以某种材料论文形式发表在相关杂志中,缺少系统综合的稀土金属材料方面的书籍。

本书是稀土金属材料的专著,由拥有实践经验的著名专家、学者编写。书中主要介绍稀土金属材料理论和目前已生产和应用的稀土及合金结构材料、稀土功能材料,并对各种稀土金属材料发展趋势、存在问题和改进措施进行了评述。

相信本书的出版,会有助于我国稀土金属材料的研发、应用和推广,本书不但可供从事稀土金属领域的教师、研究工作者、工程技术人员和管理人员参考;也有助于研究生、大专学生的学习。我国稀土除具有资源、生产、应用、出口和领导的重视等优势外,还拥有一大批科技人员,这支队伍从理论到实际、从科研到生产,专业齐全,功绩显赫。我与本书主编相识四十余年,深知其功底深厚,敬业专一,对我国稀土的开发和应用,做出过重大贡献。相信在稀土科技人员努力下,我国不但会保持稀土规模的大国,更能早日成为稀土领域的科技强国。

中国工程院院士 李东英

2011年7月

前 言

稀土资源包含 15 个镧系元素和钪、钇共 17 个元素。由于它们具有特殊的核外电子排布,特殊的化学活性和光、电、磁特性,被誉为工农业的“维生素”和“国防战略物资”,稀土金属对改造和提升传统钢、铁、有色金属及其合金产业,发展稀土金属间化合物及其合金高科技尖端技术、高端产品正起着越来越大的作用。事实证明,稀土金属材料在国民经济建设和国防军工多个领域发挥着重要作用,产生了巨大经济效益,它是我国提高自主创新能力和核心竞争力不可或缺的重要材料。

稀土材料可概略分为稀土金属材料 and 稀土非金属材料。顾名思义,稀土金属材料是指含有稀土的金属(合金)材料,或者说,在金属(合金)中应用了稀土金属的材料。鉴于稀土金属很少独自作为材料应用,本书把稀土金属材料分为三类:(1)以稀土金属为主体成分,其中稀土金属含量(质量分数)超过 25%,与其他元素化合,制备出具有特殊功能的金属间化合物,如稀土磁性材料,对高新技术起着支撑作用。(2)以稀土金属作为添加剂(稀土含量 0.01%~1%),在钢、铁、有色金属及其合金中可产生净化、细化变质和微合金化作用,从而提升合金产品的综合物化性能。(3)以稀土金属作为合金的重要成分(其中稀土含量为 1%~20%,居于(1)、(2)类之间),在有色合金中除了作为添加剂所起的作用外,还凸显出固溶强化、时效硬化和弥散强化作用,如耐热、高强的稀土镁合金、铝合金和铜合金在制造业中日益彰显出其重要作用。本书就此三类稀土金属材料进行描述和讨论以便彼此交流借鉴,旨在了解各种稀土金属在诸多金属材料中作用的共性和个性,探寻不同稀土在不同合金中特有的效用,逐步认识稀土金属在各种金属材料中的作用规律,这是本书的第一个特点。

鉴于稀土金属材料发展迅速,稀土金属功能材料产业化规模越来越大,稀土添加剂在黑色和有色金属中应用越来越广,本书增加了合金的耐热、高强、耐蚀等性能方面内容的阐述。稀土有色金属品种越来越多,新型稀土金属材料不断涌现,稀土金属材料研发课题越来越红火,相关科技人员和大专院校师生对稀土金属材料方面图书的需要越发渴求。在此情况下,我们应冶金工业出版社邀请编写此书,注重基础性、系统性、综合性和前瞻性兼备,这是本书的第二个特点,旨在有助于促进稀土金属材料又好又快的发展,促进稀土从资源优势转化为技术和经济优势。

本书力求理论与实际紧密结合,将研发、生产与市场紧密结合,稀土金属材料推广应用与稀土资源、产销状况紧密结合,这是本书的第三个特点。

本书主要篇幅介绍了稀土金属在多个领域已有的应用基础和生产应用实践,同时还介绍了一些具有应用前景的新型重要稀土材料:稀土磁制冷材料、稀土金属基块体玻璃材料、稀土核能应用材料、可降解人体植入稀土镁合金材料等,以飨读者,这是本书的第四个特点。

本书各章邀请工作在或曾在第一线工作过、有基础、有经验的知名学者专家牵头撰写,多数章节由研发团队协作而成。本书还有一个特点是:每章最后都提出了存在的问题、对策和建议,旨在活跃学术思想、交流经验、起抛砖引玉作用。此外,为保证各章节内容的系统、完整,不同章节间的内容会有少量重叠,请广大读者谅解。

本书由唐定骧、刘余九、张洪杰、孟健担任主编,并承担了内容策划和审稿、统稿工作。具体编写分工及参编人员为:第1章由刘余九、唐定骧、王国珍、卢忠效、张洪杰、孟健编写;第2章由胡伯平、饶晓雷、王亦忠编写;第3章由伍虹、杨妹娟、陈云贵、唐永柏编写;第4章由陈云贵、唐定骧编写;第5章由唐定骧、张洪杰、孟健、张密林、王立民、吴耀明、张德平、韩伟、颜永德、陈云贵、王立东、鲁化一、李远发、姜永正、单巍巍、李扬德、李卫荣、姚远、卫中领、黄元伟、邱鑫、房大庆、田政、孙伟、牛晓东编写;第6章由巫瑞智、唐定骧、张密林、张洪杰、孟健、王立民、张德平、鲁化一编写;第7章由谈荣生、蒋建清、毛向阳、方峰、涂益友、宋人英、唐定骧、张德平、唐有根、张景怀、王成辉、赵昆、罗强、汪卫华、彭秋明、张清、张涛、李然编写;第8章由王龙妹编写;第9章由盛达编写;第10章由刘文华编写。

感谢中国工程院李东英院士为本书写序,感谢李冬英院士、倪嘉缙院士和苏锵院士对本书的推荐,也感谢各参编人员付出的辛勤劳动以及冶金工业出版社谭学余总编辑多次莅临本书编著会议进行的指导帮助。本书编写中参阅了不少资料,对这些文献的作者表示感谢。张德平、张景怀、邱鑫、刘轲、薛江参与本书文字收录及整理工作,在此对所有为本书的出版做出贡献的人们一并表示诚挚的谢意。

由于编者水平所限,书中不妥之处恳请读者和专家指正。

编者
2011年7月

目 录

1 稀土金属基础	1
1.1 稀土金属简介	1
1.2 稀土资源现状	2
1.2.1 世界稀土资源	2
1.2.2 中国稀土资源	8
1.3 稀土金属的基本物理化学性质	10
1.3.1 稀土原子和离子的电子构型	10
1.3.2 稀土原子和离子的大小	12
1.3.3 稀土元素的价态	14
1.3.4 稀土金属的电负性	14
1.3.5 稀土金属的晶体结构	15
1.3.6 稀土金属的主要物理性质	17
1.3.7 稀土金属的磁性及其他物理性质	18
1.3.8 稀土金属与其他元素相互作用	21
1.4 稀土金属及合金生产工艺方法	21
1.4.1 稀土火法冶金技术发展概况	21
1.4.2 金属热还原法的简明原理及工艺技术	22
1.4.3 熔盐电解法生产稀土金属基本原理及工艺技术	30
1.5 稀土金属与合金产品应用及市场	38
1.5.1 概述	38
1.5.2 混合稀土金属产品及应用	39
1.5.3 稀土发火合金	39
1.5.4 稀土中间合金	39
1.5.5 稀土钢	40
1.5.6 稀土金属	40
1.5.7 稀土金属间化合物	42
1.5.8 稀土在有色金属合金中的应用	44
1.6 存在问题、对策和建议	47
参考文献	51

2 稀土永磁材料	54
2.1 引言.....	54
2.1.1 永磁材料的磁性特征.....	54
2.1.2 永磁材料发展简史.....	56
2.2 稀土永磁材料的结构、磁性和其他特性.....	58
2.2.1 稀土过渡族金属间化合物的磁性.....	58
2.2.2 稀土永磁材料的晶体结构.....	68
2.2.3 稀土永磁材料的内禀磁性.....	70
2.2.4 稀土永磁材料的硬磁特性.....	76
2.2.5 稀土永磁材料的其他特性.....	92
2.3 稀土永磁材料的制备.....	102
2.3.1 烧结磁体的制备工艺.....	103
2.3.2 粘结磁体制备工艺.....	117
2.3.3 热压、热变形方法和铸造磁体.....	123
2.3.4 磁体表面防护处理技术.....	125
2.3.5 磁体充磁.....	130
2.4 稀土永磁产业状况.....	132
2.4.1 全球稀土永磁产业.....	132
2.4.2 中国稀土永磁产业.....	135
2.5 稀土永磁材料标准及企业磁体规格.....	138
2.5.1 稀土永磁材料相关标准.....	138
2.5.2 国内外典型厂家的牌号和规格.....	147
2.6 稀土永磁材料的应用.....	156
2.6.1 稀土永磁材料的应用分类.....	157
2.6.2 应用效果和市场前景.....	170
2.7 稀土永磁材料的改进和研发.....	174
2.7.1 对现有三代稀土磁体的改进.....	174
2.7.2 新型稀土永磁材料的研发.....	180
2.8 稀土永磁材料发展与展望.....	187
2.8.1 稀土永磁材料发展建议.....	187
2.8.2 稀土永磁材料展望.....	188
参考文献.....	189
3 稀土磁性材料	201
3.1 稀土超磁致伸缩材料(GMM)及其应用.....	201
3.1.1 磁致伸缩及磁致伸缩材料.....	201
3.1.2 稀土超磁致伸缩材料(GMM).....	203

3.1.3 超磁致伸缩材料的应用	223
3.1.4 存在的问题及对策	230
3.2 稀土磁制冷材料及其应用	231
3.2.1 引言	231
3.2.2 磁制冷基本原理及磁热效应的表征和测量	233
3.2.3 稀土磁制冷材料	236
参考文献	263
4 稀土贮氢合金	273
4.1 引言	273
4.2 贮氢合金的理论基础	274
4.2.1 贮氢合金的固-气吸放氢原理	274
4.2.2 贮氢合金的电化学吸放氢原理	275
4.3 稀土贮氢合金的结构及氢的占位	276
4.3.1 LaNi_5 的晶体结构及氢的占位	276
4.3.2 AB_5 型贮氢合金及其氢化物的电子结构	279
4.3.3 非 AB_5 型贮氢合金的晶体结构及氢的占位	282
4.4 稀土-镍系 AB_5 型贮氢合金的性能	288
4.4.1 LaNi_5 二元合金的性能	288
4.4.2 A 侧元素的作用	291
4.4.3 B 侧元素的作用	299
4.5 La-Mg-Ni 系贮氢合金的性能	313
4.5.1 La-Mg-Ni 系 AB_2 型贮氢合金	315
4.5.2 La-Mg-Ni 系 AB_3 型贮氢合金	319
4.5.3 La-Mg-Ni 系 A_2B_7 型贮氢合金	326
4.5.4 其他 La-Mg-Ni 系贮氢合金	332
4.6 稀土贮氢合金的制备技术	336
4.6.1 真空感应熔铸技术	336
4.6.2 真空热处理技术	345
4.6.3 真空制粉技术	352
4.7 稀土贮氢合金的应用与发展趋势	358
4.7.1 贮氢合金在镍氢电池上的应用	358
4.7.2 稀土资源平衡利用与无钕贮氢合金	367
4.7.3 废旧镍氢电池的回收利用	374
4.7.4 新型稀土贮氢材料	384
参考文献	398
5 稀土镁合金	416
5.1 引言	416

5.2 稀土镁合金发展概况	416
5.3 稀土在镁合金中的作用和效果	419
5.3.1 稀土在镁合金中的主要作用	419
5.3.2 稀土元素在镁合金中的冶金物理化学原理	421
5.3.3 各稀土元素在镁中作用效果比较	424
5.4 稀土镁中间合金	425
5.4.1 稀土镁中间合金概述	425
5.4.2 氯化物体系熔盐电解制备稀土镁中间合金	425
5.4.3 氯化物体系熔盐电解与还原法制备稀土镁中间合金	433
5.5 稀土镁合金材料	434
5.5.1 含稀土的高强耐热镁合金	434
5.5.2 含稀土的镁锂合金	461
5.5.3 含稀土的耐蚀镁合金	473
5.5.4 含稀土的阻燃镁合金	480
5.5.5 含稀土的阻尼镁合金	485
5.5.6 稀土提升镁合金耐摩擦磨损性能的作用	486
5.6 稀土镁合金存在的问题和建议	490
5.6.1 镁合金的研发应用事关全球和中国金属材料结构的发展战略	490
5.6.2 如何面对金属镁的价格高、波动大等问题	490
5.6.3 开发新型稀土镁合金大有作为	491
5.6.4 优化稀土加入工艺,开发低成本稀土镁合金	492
5.6.5 加强稀土在镁合金中的作用机理及其规律的研究	493
参考文献	493
6 稀土铝合金	504
6.1 引言	504
6.2 稀土铝合金的发展概况	505
6.3 稀土在铝和铝合金中的作用机理	506
6.3.1 净化作用机理	506
6.3.2 细化作用机理	509
6.3.3 变质作用机理	511
6.3.4 微合金化作用机理	512
6.3.5 活化作用机理	513
6.3.6 强化作用机理	513
6.4 稀土铝中间合金	515
6.4.1 混熔法	515
6.4.2 电解法	519
6.4.3 还原法	525

6.5 稀土在铝合金中的应用	532
6.5.1 稀土在铸造铝合金中的应用	532
6.5.2 稀土在变形铝合金中的应用	544
6.6 稀土铝合金存在的问题、对策和建议	581
6.6.1 要加强导电稀土铝合金的推广应用	581
6.6.2 推广新型廉价滞销的镧铈稀土在铝合金中的应用	581
6.6.3 大力开发高强、高韧新型稀土铝合金	582
6.6.4 快速凝固、含稀土、过渡族元素新型耐热铝基合金的研发应用	582
6.6.5 面对铝资源日趋枯竭如何发展稀土铝合金以及如何加以综合利用	582
6.6.6 扩大稀土在铸造和变形铝合金中应用的发展空间	582
参考文献	582
7 稀土在有色金属及合金中的应用	589
7.1 稀土有色合金	589
7.1.1 稀土在铜及铜合金中的应用	589
7.1.2 稀土在银及银合金中的应用	611
7.1.3 稀土在锌及锌合金中的应用	618
7.1.4 稀土在贵金属中的应用	630
7.1.5 稀土在钴、镍及其合金中的应用	632
7.1.6 稀土在钛、锆、钨、钒、铌、钽合金和发火合金中的应用	633
7.1.7 稀土在铬、钼、钨合金中的应用	638
7.2 稀土金属新材料	640
7.2.1 稀土基块体非晶合金	640
7.2.2 医用稀土金属材料	658
7.2.3 核工业用稀土金属材料	661
7.2.4 稀土铅酸蓄电池铅基板栅合金材料	664
7.3 存在问题和建议	670
参考文献	670
8 稀土钢	681
8.1 稀土在炼钢过程中的冶金物理化学	681
8.1.1 稀土化合物的标准生成自由能	681
8.1.2 稀土元素在铁液中的脱氧热力学	683
8.1.3 稀土元素在铁液中的脱硫热力学	685
8.1.4 稀土元素在铁液中的脱硫氧平衡常数	686
8.1.5 铁液中稀土元素对其他组元的相互作用系数	687
8.1.6 稀土元素脱氧脱硫产物生成规律热力学	688
8.1.7 钢中常见稀土夹杂物的特征	690

8.2 稀土在钢中的主要作用及机理	691
8.2.1 稀土对钢凝固组织的影响及机理	692
8.2.2 稀土对夹杂物的形态控制和变质作用	695
8.2.3 稀土对钢液净化和深度净化作用	699
8.2.4 稀土在钢中的微合金化作用	701
8.3 稀土对钢各项性能的影响	711
8.3.1 稀土对钢冲击韧性的影响	711
8.3.2 稀土对钢强度及钢塑性等的影响	718
8.3.3 稀土对钢耐磨及抗疲劳性能等的影响	720
8.3.4 稀土对钢热强性、热塑性及抗高温氧化性能的影响	726
8.3.5 稀土对钢耐腐蚀性能的影响	735
8.4 稀土钢种及性能	746
8.4.1 高强稀土耐候钢	746
8.4.2 高强耐磨稀土重轨钢	749
8.4.3 稀土低合金钢及稀土合金钢	750
8.5 存在的问题、对策和建议	764
参考文献	765
9 含稀土的铸铁	773
9.1 前言	773
9.2 稀土在铸铁中应用的理论基础	773
9.2.1 稀土金属的基本特性	773
9.2.2 稀土在铸铁中的反应动力学	780
9.2.3 稀土对铸铁组织和性能的影响	780
9.3 稀土三剂和含稀土铸铁的处理方法	783
9.3.1 稀土三剂	783
9.3.2 含稀土铸铁的各种处理方法	788
9.3.3 孕育处理工艺	794
9.4 含稀土的球墨铸铁和蠕墨铸铁	795
9.4.1 原铁水的成分控制	795
9.4.2 球墨铸铁和蠕墨铸铁的热处理	798
9.4.3 球墨铸铁、蠕墨铸铁的性能和应用	801
9.5 含稀土的灰口铸铁和其他铸铁	805
9.5.1 含稀土的灰口铸铁	805
9.5.2 含稀土的白口铸铁和其他铸铁	809
9.6 含稀土的铸铁在中国遇到的挑战与发展前景	810
9.6.1 含稀土的铸铁在中国遇到的挑战	810
9.6.2 含稀土的铸铁发展前景	811

参考文献	811
10 稀土金属材料中稀土元素测定方法	813
10.1 概述	813
10.2 关于稀土总量测定的若干问题	813
10.2.1 稀土总量两种表达式的换算	813
10.2.2 容量法测定稀土总量的混合稀土平均摩尔质量的测定	814
10.2.3 分光光度法测定稀土总量的统一标准问题	815
10.3 稀土中间合金分析	816
10.3.1 草酸盐重量法测定硅铁稀土合金中稀土总量	816
10.3.2 EDTA 滴定法测定硅铁稀土合金中稀土总量	817
10.3.3 稀土硅铁合金、稀土镁硅铁合金中稀土总量的快速测定——铈量 换算法	817
10.3.4 草酸盐重量法测定铝稀土中间合金中稀土总量	818
10.3.5 EDTA 滴定法测定铝稀土中间合金中稀土总量	818
10.3.6 草酸盐重量法测定镁稀土中间合金中稀土总量	818
10.3.7 EDTA 滴定法测定稀土镁合金中稀土总量	819
10.3.8 ICP - AES 法测定稀土硅铁合金中 La, Ce, Pr, Nd, Si, Fe, Mn, Ti, Al, Ca	819
10.4 稀土铁基合金分析	820
10.4.1 稀土总量的测定	820
10.4.2 稀土分量的测定	823
10.5 稀土磁性材料分析	825
10.5.1 稀土总量的测定	825
10.5.2 稀土分量的测定	828
10.6 稀土铝合金分析	834
10.6.1 二溴一氯偶氮氯磷 (DBC - CPA) 光度法测定稀土铝合金中稀土总量	834
10.6.2 三溴偶氮胍直接光度法测定纯铝中铈组稀土	835
10.6.3 ICP - AES 法测定铝基稀土合金中微量镧、铈、镨、钕	836
10.7 稀土镁合金分析	836
10.7.1 ICP AES 法测定多种稀土镁合金中稀土元素	836
10.7.2 偶氮氯胍 III (CPA III) 光度法测定稀土镁合金中稀土总量	837
10.8 铜、铅、锌、锡、镍等稀土合金分析	838
10.8.1 铜合金中稀土分析	838
10.8.2 铅合金中稀土元素的分析	840
10.8.3 锌合金中稀土元素的分析	841
10.8.4 锡合金中稀土元素的分析	843
10.8.5 镍基合金中稀土元素的分析	844

10.9 贵金属稀土合金分析.....	844
10.9.1 光度法测定铂合金及银合金中的铈或钕.....	845
10.9.2 ICP-AES 法测定 Au-RE 合金中的稀土元素	845
10.9.3 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中痕量杂质.....	846
参考文献.....	846

1 稀土金属基础

稀土金属已被广泛应用作为稀土金属间化合物功能材料的重要原料,各种特色合金的主要合金元素以及黑色、有色冶金工业的各种添加剂。为了了解和研究各个稀土金属及其组合在上述材料中的作用、机理和规律,继而进行稀土金属材料设计优化、稀土金属成分优选以利用稀土提升金属材料的各种性能(综合性能),从而达到创造出性价比更高、更先进而实用的稀土金属新材料,必须对稀土金属概貌、稀土资源、稀土金属原子结构和各种物理性质等稀土金属基本特征和稀土金属和合金的生产方法、应用和市场诸多方面,有一个基本全面的认识。这就是编写本章的出发点。

1.1 稀土金属简介^[1~4]

元素周期表中原子序数从 57 到 71 的元素称为镧系元素,常用 Ln 表示,它们的名字分别称为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)。由于原子序数为 39 的钇(Y)和原子序数为 21 的钪(Sc)与镧系元素半径相近,彼此成为近亲,也被包括在这个大家庭中,人们把这 17 个元素总称为稀土元素,常用符号“RE”或“R”表示。因为钷为天然放射性元素,有时被排除在外,乃有稀土包含 16 个元素之说。有时把这个大家族又划分为 2 个或 3 个分族。例如,根据原子量的轻重,把 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 7 个元素称为轻镧系,也称为轻稀土,或以其中含量最多的铈命名为铈族稀土。把 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 8 个元素称为重镧系,如果把其中原子量较小而含量较高的钇元素包括在内的话又称为钇族稀土。但分界线并不严格,有时把钆也划在轻镧系中,有时把位于中间的 Sm、Eu、Gd 称为中稀土。

稀土金属是以稀土的化合物(氯(氟)化物或氧化物)为原料,采用熔盐电解法、金属热还原法或其他方法,让化合物中的稀土金属离子获得电子而被还原为电中性的金属原子,它是稀土原子的集合体,常温为固态,而气态稀土金属只有在特殊高温状况下存在。

市场上售卖的稀土金属有 16 种,不包括钷在内。根据出售的稀土金属的纯度可略分为:稀土粗金属(90%~98%)、纯金属(>99%)和高纯稀土金属(>99.99%)。这里所说的含量(%)是指该金属在产品中占有的质量分数,通常是以 100% 减去稀土金属杂质和非稀土金属杂质总和而得(如果没有特别注明,本书中的含量均指质量分数)。而一般所说的稀土金属纯度是指某一稀土金属的含量与稀土金属总量的比值,以百分数表示,通常是以 100% 减去稀土金属杂质总和(不包括非稀土金属)而得,两者常被混淆。

工业上和市场上常用或常见的是混合稀土金属,依据含稀土金属种类不同、含量不同和

用途不同可大体分为以下九个品种:

(1) 富铈混合稀土金属:相对纯度为 98% ~ 99%, 含 Ce 为 45% ~ 51%、La 为 23% ~ 28%、Pr 为 5% ~ 7%、Nd 为 12% ~ 17%、非稀土杂质为 1%。

(2) 富镧混合稀土金属:相对纯度含 La 为 40% ~ 90%、非稀土杂质为 1.0% ~ 1.3%。

(3) 不含铈的混合稀土金属(有的称为镧铈铈 LPC 混合稀土金属):Ce 为 60% ~ 62%、La 为 30% ~ 32%、Pr 为 6% ~ 8%。

(4) 未分离的混合轻稀土金属:Ce 为 45% ~ 50%、La 为 22% ~ 28%、Pr 为 5% ~ 7%、Nd 为 12% ~ 17%、Sm、Eu、Gd、Y 等约为 3%。

(5) 不含钇的混合轻稀土金属:Ce 为 50%、La 为 30%、Pr 为 6% ~ 7%、Nd 为 13% ~ 17%。

(6) 提取部分铈和提取铈后的混合稀土金属:La 为 78% ~ 84%、Pr 为 5% ~ 12%、Ce 为 5% ~ 10%、Nd < 1%。

(7) 低铁、低锌、低镁电池级(镍-氢电池用)混合稀土金属:稀土金属总量 99.5%, 非稀土金属杂质 Fe < 0.2%、Mg < 0.01%、Zn < 0.01%、O < 0.05%、C < 0.03%。

(8) NdPr 混合稀土金属:Nd 为 70% ~ 85%、Pr 为 15% ~ 30%。

(9) 富 Y 稀土金属:Y > 75%, 其他稀土总和 < 25%。

混合稀土金属其实也可叫混合稀土合金,是某种稀土金属与一种或其他多种稀土金属组成的合金。

1.2 稀土资源现状

1.2.1 世界稀土资源

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在,其赋存状态主要有三种:

(1) 作为矿物的基本组成元素,稀土以离子化合物形式赋存于矿物晶格中,构成矿物的成分。这类矿物通常称为稀土矿物,如独居石、氟碳铈矿等。

(2) 稀土作为矿物的杂质元素,以类质同象置换的形式,分散于许多造岩矿物和稀有金属矿物中,这类矿物称为含有稀土元素矿物如磷灰石、萤石等。

(3) 稀土呈离子状态被吸附于某些矿物的表面或颗粒间。这类矿物主要是各种黏土矿物、云母类矿物。这类状态的稀土元素很容易提取,如离子吸附型稀土矿。

稀土矿物是以几种矿物复合的形式存在的,因此目前稀土原矿的品位一般不超过 5% REO,只有美国芒廷帕斯的氟碳铈矿品位为 5% ~ 10% REO。

1.2.1.1 世界稀土资源及稀土配分^[5]

世界稀土资源丰富,在地壳内含量比人们熟悉的铅、锌多,远超过金和铂的含量。虽然稀土绝对量很大,但非常分散,在地壳中的平均丰度只为 $2 \times 10^{-2}\%$ 。分布又很不均匀。目前世界上已发现的稀土矿物和含稀土元素的矿物约有 250 种,而且还在不断发现新的稀土矿物。但具有工业价值的稀土矿物只有 50 ~ 60 种,目前可供工业开采利用的轻稀土矿物主要是氟碳铈矿、独居石、铈铈钙钛矿;重稀土矿物主要是磷钇矿、褐钇铈矿、离子吸附型稀土矿、钽铀矿等十几种,主要稀土矿物、分子式、矿物类型、氧化物(REO)最大含量见表 1-1。