

稀

土

下



(第2版)

徐光宪 主编

Rare
Earths

冶金工业出版社

17-25/08

稀 土

(第2版)

下 册

徐光宪 主编



北 京

冶金工业出版社

1995

图书在版编目(CIP)数据

稀土 下册/徐光宪主编. -2版. -北京:冶金工业出版社, 1995

ISBN 7-5024-1584-X

I. 稀… II. 徐… III. 稀土族-金属材料 IV. TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 10985 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

中国科学院印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1978 年 4 月第 1 版, 1995 年 12 月第 2 版, 1995 年 12 月第 2 次印刷

850 mm×1168 mm 1/32; 22.25 印张; 589 千字; 699 页; 7101~12100 册

47 元

《稀土》编辑委员会

顾 问：叶 青 周传典 徐大铨 毕 群
 李东英 白 洁 翁宇庆 余宗森
 李尚诣

主 编：徐光宪

副主编：倪嘉缙 刘余九 马鹏起 刘爱生
 红 枫 熊家齐

编 委：(以姓氏笔划为序)

马鹏起	王明沁	王国珍	邓汝温
任立娥	刘兴山	刘余九	红 枫
刘爱生	朱惟雄	刘湘林	严纯华
吴 越	苏 锵	陈希颖	林 勤
陈 默	金靖虹	胡玉林	张国成
张培善	祝景汉	徐光宪	袁忠信
唐定驥	秦顺成	徐根灿	袁哲儒
倪嘉缙	盛 达	郭伯生	彭春霖
熊家齐			

秘 书：吕秀盈 卢先利 李济溥 张 莉
 祝 捷 陈占恒 杜 玮

前 言

中国是众所周知的稀土资源大国。由于国家的重视,经过 40 年的努力,我国已形成了技术力量很强的稀土科研、生产、教学专业队伍。据 1989 年统计,全国约有 5300 人从事稀土研究,其中 2800 人具有高级技术职称,分布在 81 个研究单位和 42 所高等学校。为了开发稀土资源,我国科技人员从本世纪 50 年代起,大力开展提取工艺及化学基础的研究,如对溶液络合物、离子交换、溶剂萃取,特别是对萃取剂的合成、性质、结构以及多级萃取理论等进行了广泛深入的研究。这些研究推动了稀土分离工艺的发展,使我国稀土分离工艺处于国际先进水平。中国以大量质优价廉的稀土产品进入世界市场,一举改变了稀土的产销格局,并使 1993 年单一稀土纯氧化物、金属和 NdFeB 等产品的价格下降到只有 1984 年的五分之一到三分之一。这是继 40 年代离子交换法代替分级结晶法的第一次飞跃和 60 年代用溶剂萃取法代替离子交换法的第二次飞跃后的又一次价格大幅度下降,从而大大有利于稀土的推广应用。1986 年,我国的稀土年产量已超过美国而跃居世界第一位,年消费量为世界第二位。

70 年代以来,在进一步深入研究稀土选矿、精矿分解和分离工艺的同时,逐渐转向稀土材料和应用的研究,出现了许多具有我国特色的研究成果,如稀土催化剂用于合成顺丁橡胶,稀土硅铁合金的生产和应用,稀土铝合金导电线,稀土在农业及轻纺工业中的应用等。

1974 年底,冶金工业部为了总结我国稀土科研、生产和应用的大量成果,组织由徐光宪,刘余九等全国稀土各领域的专家、学者组成的编写组,历时三年,编著了《稀土》(上、下册),于 1978 年

由冶金工业出版社出版(内部发行)。该书出版后,深受读者的欢迎,上下两册共 7100 套于当年就售完,稀土界要求重印或修订再版的呼声很高。

现在又过了十多年,我国稀土科学技术、生产和应用又有了突飞猛进的发展。为此,中国稀土学会和冶金工业出版社于 1991 年再次组织全国稀土各领域近百位专家、学者,其中大部分是 1978 年版的原作者,重新撰写这部《稀土》专著。书中既全面总结了已取得的稀土科研、生产、应用等方面的成果,也反映了国内、外稀土研究的前沿水平。本书由多位作者执笔撰写,各章负责人审阅。上册由徐光宪、倪嘉缵和熊家齐负责统编,中册由刘余九负责统编,下册由马鹏起和刘爱生负责统编,红枫负责全书的技术保密审查。因限于编著者的水平,难免有错误和不妥之处,诚恳地希望读者批评指正,以便在再版时改正。

在本书出版过程中,中国稀土学会和国家计委稀土办公室自始至终给予了大力支持,在此谨致衷心的感谢。

徐光宪

总 目 录

上 册

- 第一章 概论
- 第二章 稀土元素化学
- 第三章 稀土矿物
- 第四章 稀土矿床
- 第五章 稀土矿选矿
- 第六章 稀土精矿的分解
- 第七章 稀土萃取分离
- 第八章 串级萃取理论
- 第九章 离子交换和萃淋树脂色层法分离稀土元素
- 第十章 其它分离方法
- 第十一章 稀土冶炼设备

中 册

- 第十二章 金属热还原法制取稀土金属
- 第十三章 熔盐电解法制取稀土金属和合金
- 第十四章 稀土金属的加工
- 第十五章 热还原法制取稀土中间合金
- 第十六章 稀土元素分析方法
- 第十七章 稀土毒性和卫生
- 第十八章 稀土生产中间放射防护
- 第十九章 稀土生产中的职业卫生与环境保护
- 第二十章 稀土的生物无机化学

下 册

- 第二十一章 稀土磁性材料

- 第二十二章 稀土发光及激光材料
- 第二十三章 稀土玻璃陶瓷材料
- 第二十四章 其它稀土功能材料
- 第二十五章 稀土在冶金工业中的应用
- 第二十六章 稀土在催化中的应用
- 第二十七章 稀土在农业中的应用
- 第二十八章 稀土在医药中的应用
- 第二十九章 稀土在其它方面的应用

下 册 目 录

第二十一章 稀土磁性材料	(1)
第一节 稀土永磁材料	(1)
第二节 稀土磁光材料	(61)
第三节 稀土超磁致伸缩材料	(89)
第四节 磁致冷和磁泡材料	(109)
参考文献	(120)
第二十二章 稀土发光及激光材料	(124)
第一节 稀土的能级与跃迁的基本原理	(124)
第二节 稀土发光材料	(132)
第三节 稀土激光材料	(186)
参考文献	(213)
第二十三章 稀土玻璃陶瓷材料	(215)
第一节 稀土氧化物与工程陶瓷	(215)
第二节 稀土氧化物与功能陶瓷	(229)
第三节 稀土光学玻璃	(255)
第四节 稀土玻璃光纤	(262)
第五节 其它稀土新型玻璃	(278)
参考文献	(283)
第二十四章 其它稀土功能材料	(286)
第一节 贮氢材料	(286)
第二节 阴极发射材料	(315)
第三节 稀土发热材料	(329)
第四节 超导材料	(338)
参考文献	(356)
第二十五章 稀土在冶金工业中的应用	(358)

第一节 稀土在铸铁中的应用	(358)
第二节 稀土在钢中的应用	(418)
第三节 稀土在有色金属中的应用	(462)
参考文献	(499)
第二十六章 稀土在催化中的应用	(503)
第一节 石油裂化催化剂	(503)
第二节 汽车尾气净化催化剂	(518)
第三节 合成橡胶的稀土催化剂	(525)
第四节 石油化工催化剂	(534)
参考文献	(554)
第二十七章 稀土在农业中的应用	(557)
第一节 稀土农用的发展史	(557)
第二节 稀土农用的技术要点和增产效果	(559)
第三节 稀土使作物增产的机理	(566)
第四节 在农业中应用稀土的卫生学评价	(572)
第五节 中国推广稀土农用技术的现状和发展的前景	(583)
参考文献	(590)
第二十八章 稀土在医药中的应用	(591)
参考文献	(618)
第二十九章 稀土在其它方面的应用	(620)
第一节 稀土在织物纤维染色中的应用	(620)
第二节 稀土在皮革鞣制和染色中的应用	(651)
第三节 稀土在镀铬技术中的应用	(664)
第四节 稀土在塑料工业中的应用	(677)
第五节 稀土在油漆工业中的应用	(688)
参考文献	(698)

第二十一章 稀土磁性材料

第一节 稀土永磁材料

一、引言

稀土永磁材料,即稀土永磁合金,顾名思义,应当含有作为合金元素的稀土金属,它的永磁性来源于稀土与3d过渡族金属形成的某些特殊金属间化合物。由于它优异的永磁特性(例如最大磁能积是传统的永磁材料铝镍钴和铁氧体的5~10倍,甚至更高),该新材料一问世立刻引起了人们的极大关注,其应用已涉及所有永磁应用领域并在迅速扩大。从趋势上看,它大有取代铝镍钴永磁材料的可能,是永磁材料领域中发展最快的材料。

稀土永磁合金具有单相或多相结构。稀土元素包括由镧至镨及钇等元素,3d过渡族金属主要包括铁、钴等。合金元素还有硼、硅,甚至氮、碳等元素。所涉及的元素种类繁多,各种元素所起的作用不同,有合金元素,也有微量添加元素,有些元素对磁性起作用,有些元素对合金相的形成或稳定起作用,有些元素对合金热处理等工艺起作用。通过不同元素的不同作用,最终获得所需要的永磁合金。

稀土永磁合金,即稀土永磁材料从合金成分上,大体上可分成三类^[1~4]:

(1)稀土钴永磁材料,包括稀土钴(1-5型)永磁材料和稀土钴(2-17型)永磁材料两大类;

(2)稀土铁(RE-Fe-B系)永磁材料;

(3)稀土铁氮(RE-Fe-N系)或稀土铁碳(RE-Fe-C系)永磁材料。

如果从制备工艺方法上分类,则有:

1107437

(1) 粉末冶金烧结工艺制备的烧结磁体;

(2) 还原扩散制粉或氢碎处理粉末及粉末冶金烧结工艺制备的烧结磁体;

(3) 快速凝固制粉或氢碎制粉 (HDDR), 粉末模压粘结工艺制备的粘结磁体;

(4) 快速凝固制粉或氢碎制粉 (HDDR) 粉末的注射工艺制备的注射磁体;

(5) 快速凝固制粉或氢碎制粉 (HDDR) 粉末的热压法制备的热压磁体;

(6) 用热压磁体再进行热变形压工艺制备的各向异性热变形压磁体;

(7) 用传统轧钢方法制备的热轧磁体;

(8) 将热变形压磁体磨制成粉, 再采用模压或注射等方法制备成各向异性粘结磁体。

从稀土永磁材料的工艺和特性上分类, 则有:

(1) 烧结磁体 (高磁性, 高密度);

(2) 粘结磁体 (低磁性, 低密度);

(3) 热压磁体 (中等磁性, 高密度);

(4) 热变形压磁体 (高磁性, 高密度);

(5) 热轧磁体 (中高磁性, 高密度)。

稀土永磁材料的开发有着重大学术和商业价值。从上个世纪开始研制永磁合金钢算起, 永磁合金的研究集中在提高磁性上, 具体表现在提高合金的最大磁能积和矫顽力上。选择永磁合金基本特性主要考虑三个因素: ① 要求有尽可能高的饱和磁化强度 M_s 。合金的饱和磁化强度直接限制了合金的理论最大磁能积的上限; ② 要求合金有尽可能高的居里温度 T_c 。居里温度 T_c 的高低, 直接影响到合金的最高使用温度和合金的温度特性; ③ 合金的磁硬化机制有利于得到高内禀矫顽力, 换句话说, 即要求合金具有尽可能大的磁各向异性 (磁晶各向异性, 粒子形状各向异性等)。这三者不可缺一, 否则不会成为实用永磁合金。例如

Fe-Co (30%~50%Co) 合金具有最大的饱和磁化强度, 根据最大磁能积理论值计算公式可得出:

$$[(BH)m]_r = \left(\frac{Ms}{2} \right)^2 = \left(\frac{24.5 \text{ kG}}{2} \right)^2 = 1200 \text{ kJ/m}^3$$

即 Fe-Co 合金的理论磁能积上限为 1200 kJ/m^3 。要想达到这样高的值, Fe-Co 合金的矫顽力 H_{ci} 至少要达到 $955 \sim 1035 \text{ kA/m}$ 。时至今日, Fe-Co 合金还是作为软磁合金使用。想尽办法来提高其矫顽力, 则收效甚微。究其原因主要是此类合金的矫顽力机制是磁性粒子的形状各向异性, 不能大幅度提高内禀矫顽力。

稀土永磁合金的矫顽力起源于合金晶体结构的磁晶各向异性, 它比形状各向异性可更有效地提高合金的内禀矫顽力。因为铁磁晶体如果具有单轴各向异性(比如一个单畴粒子)其矫顽力 H_{ci} 大约等于晶体的各向异性场, 即

$$H_{ci} = H_A = 2K/Ms$$

其中 H_A 为晶体各向异性场, K 为晶体各向异性常数, Ms 为饱和磁化强度^[5~9]。

稀土永磁合金系具备高 Ms 、高 T_c 和高 H_A , 此类合金是永磁材料中的最新的分支。

图 21-1 给出了永磁合金以最大磁能积和内禀矫顽力为指标的发展史。图 21-2 给出永磁材料的典型退磁曲线及三个主要参数 $(BH)_m$, Br 和 H_c 。图 21-3 和表 21-1 给出铁氧体、铝镍钴、钕铁硼等典型永磁材料的磁性。

二、稀土永磁合金晶体结构

稀土钴、稀土铁等稀土永磁合金的磁性相的晶体结构主要分以 SmCo_5 为代表的 1-5 型结构, 以 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 为代表的 2-17 型结构和以 Nd-Fe-B 为代表的 14-2-1 型结构。

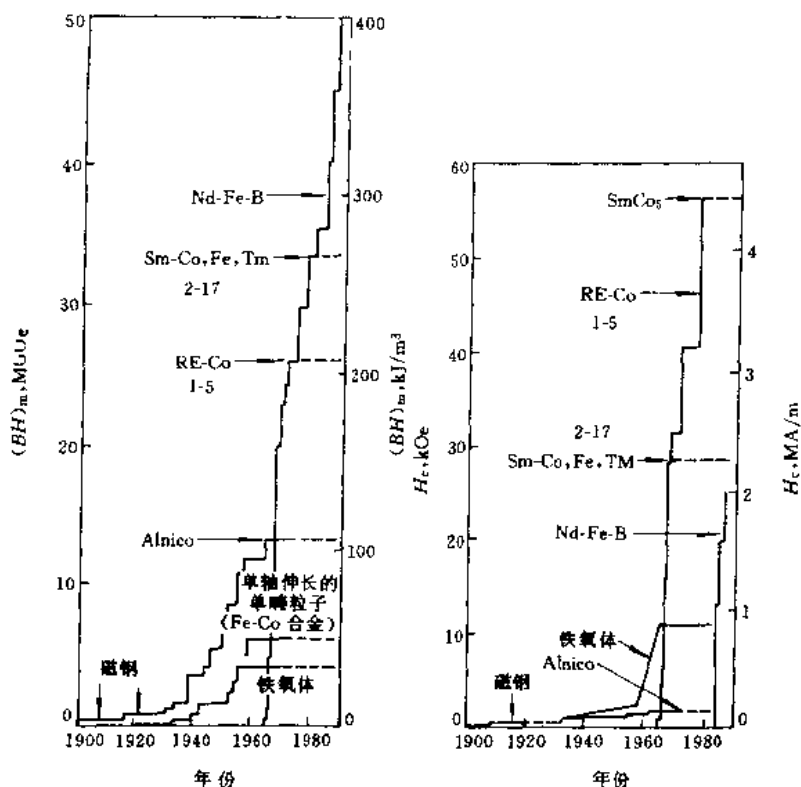


图 21-1 20 世纪永磁材料发展史 (数据取自实验室最高值)

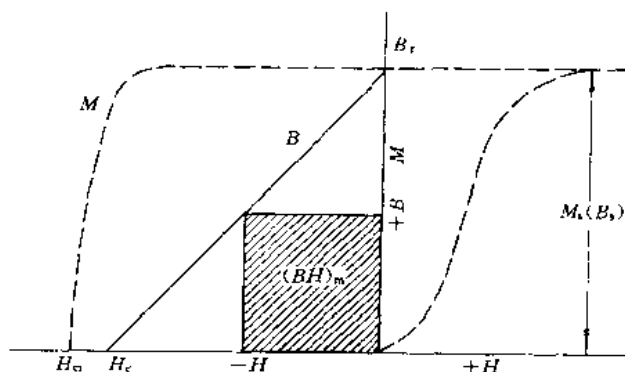


图 21-2 永磁材料退磁曲线

M_s —饱和磁化强度; B_r —剩磁; H_{ci} —内禀矫顽力; H_c —磁感矫顽力; $(BH)_m$ —最大磁能积

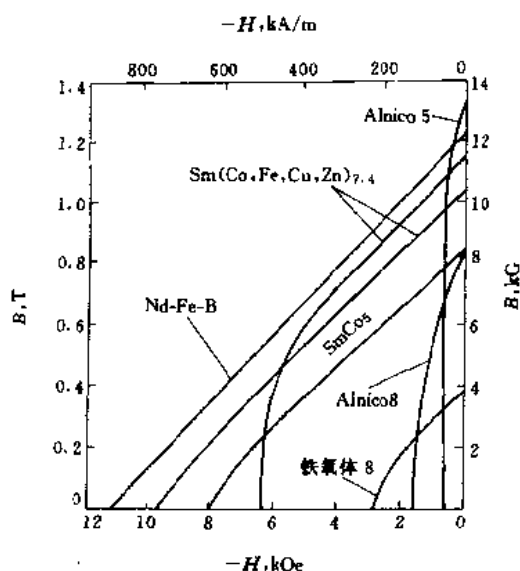


图 21-3 几种主要永磁材料的退磁曲线(数据取自产品的平均值)

表 21-1 商业永磁材料磁性能

材料	B_r , T	H_c , kA/m	$(BH)_{\text{m}}$, kJ/m ³
3.5%Cr 钢	0.95	5.28	2.32
40%Co 钢	1.00	19.36	8.24
Alnico 1	0.66	43.20	11.20
Alnico 2	0.70	52.00	13.6
Alnico 3	0.64	44.8	10.8
Alnico 4	0.55	58.4	10.8
Alnico 5	1.20	57.6	40.0
Alnico 5DG	1.33	54.8	52.0
Alnico 8	0.71	160.0	44.0
Alnico 9	1.04	128.0	68.0
Cunife 1	0.57	47.2	14.8
Cunife 2	0.73	20.8	6.2
Cunico 1	0.34	56.8	6.8
Cunico 2	0.53	36.0	7.9
Remalloy	1.05	20.0	8.8

续表 21-1

材料	B_r , T	H_c , kA/m	$(BH)_{\text{m}}$, kJ/m ³
Vicalloy 1	0.90	24.0	8.0
Vicalloy 2	1.00	36.0	24.0
Pt-Co	0.645	344.0	76.0
铁氧体			
不取向 $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.225	148.0	9.2
取向 $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.395	192.0	28.0
取向 $\text{SrO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.342	264.0	23.2
SmCo_5	0.96	690.0	190.0
$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_7$	1.07	440.0	230.0
Nd-Fe-B	1.35	850.0	360.0

(一) SmCo_5 永磁合金的晶体结构

SmCo_5 永磁合金磁性相晶体结构属 CaCu_5 型结构, 如图 21-4 所示。它属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/mmm$, 稀土占据 a 晶位, Co 占据 c 晶位和 g 晶位。这种结构可以认为是二个原子层沿 $[0001]$ 轴方向交替堆垛而成。其中一个原子层由稀土原子和 Co 原子组成 (A 层), 另外一层由 Co 原子组成 (B 层), 这种 CaCu_5 结构即是由这种 A 层和 B 层的堆垛, 即 $ABABAB$ 等组成。在 RE-3d 系化

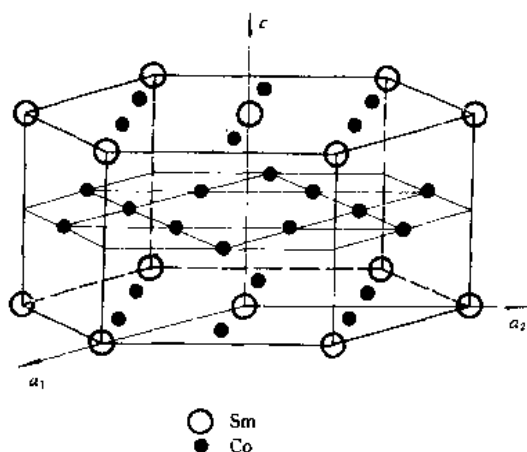


图 21-4 CaCu_5 型晶体结构图 (RECo_5)

合物中的 CaCu_3 结构中存在 RECo_3 相, 不存在 REFe_3 相。

1. $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型晶体结构

稀土和钴及铁所形成的 2-17 系化合物在高温下具有 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型晶体结构, 在低温下转变成成为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构。

$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构属于六方晶系, 空间群为 $P63/\text{mmc}$ 。图 21-5 给出 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 的晶体结构图。其中稀土占据 b 和 d 晶位, Co 占据 g 、 k 、 f 和 j 晶位。

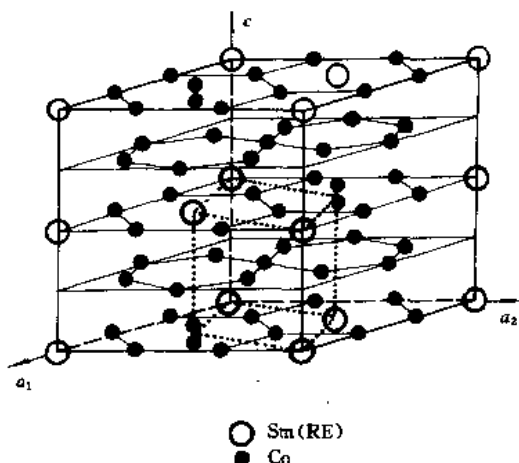


图 21-5 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型晶体结构图 ($\text{RE}_2\text{Co}_{17}$)

2. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型晶体结构

稀土钴和稀土铁的 2-17 系合金在低温下具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构, 它与 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 为同素异构体, 二者结构很相似。图 21-6 给出 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 晶体结构图。其中稀土占据 c 晶位、Co 或 Fe 占据 d 、 f 、 h 和 e 晶位。这种结构属菱方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$ 。所有稀土族元素均可形成 $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ 和 RE_2Co_3 化合物。

(二) Nd-Fe-B 永磁合金的晶体结构^[7-9]

以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为代表的稀土铁硼合金的磁性相晶体结构见图 21-7。它属四方晶系, 空间群为 $P4_2/\text{mmn}$ 。稀土原子占据 f 和 g 晶位, 硼占据 g 晶位, 铁占据 c 、 e 、 j_1 、 j_2 、 K_1 和 K_2 六种晶位, 每一个