

# 稀土固体材料学

刘光华 编著

机械工业出版社

# 稀土固体材料学

刘 光 华 编 著



机械工业出版社

本书以热力学、动力学及固体材料科学为基础,从充分发挥我国的稀土资源优势、服务祖国四化建设出发,全面系统地介绍了各种稀土固体材料的组成、微观结构与相结构、理化性质与材料学特性、制备技术以及它们的实际应用。书中分章论述稀土金属和合金材料、稀土陶瓷玻璃及耐高温材料、稀土永磁材料、稀土荧光与激光材料、稀土贮氢材料、稀土催化材料、稀土气敏材料、稀土核工业材料和稀土超导材料等。同时对稀土资源开发、材料用稀土化合物以及稀土固体材料领域内涌现出的新理论、新方法、新技术、新工艺、新性能和新应用也作了必要的介绍。

本书可供各行业中从事新材料生产、科研、设计和使用的科技人员、大专院校有关专业高年级学生、研究生和教师使用。

## 稀土固体材料学

刘光华 编著

责任编辑:徐彤 版式设计:王颖

封面设计:姚毅 责任校对:唐海燕

责任印制:卢子祥

\*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

邮政编码:100037

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>·9.25 印张·字数 237 千字

1997年11月第1版第1次印刷

印数 0 001—2 000 ·定价:20.00 元

\*

ISBN 7-111-05702-3/TB·253

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

发挥我国资源  
优势加速稀土材  
料学科建设

潘际奎 九六年  
于南昌

## 序

稀土元素由于其结构的特殊性而具有诸多其他元素所不具备的光、电、磁特性,从而可以制备成许多能用于高新技术的新材料,因此它被誉为新材料的“宝库”。

回顾稀土新材料的发展历史,从早期的打火石到近期的高温超导材料,每一次新的发现,除了带动了稀土工业的发展外,对相关学科的理论及实践都起到了推动的作用,因此稀土新材料的研究已成为当代稀土化学与物理领域中的热点,稀土材料的产业化将对国民经济的发展起到重要的推动作用。

本书对稀土的各类材料进行了比较系统的论述,包括基本原理、制备方法及应用的领域。我相信该书的出版将对从事稀土新材料的科研及教学人员有所裨益,作者来信,嘱我写序,特此以寄读者。

中国科学院院士

长春应用化学研究所研究员 倪嘉缱

1995年12月7日于长春

## 前 言

材料是社会经济发展的物质基础和先导,是一个国家科技水平实力的具体表现。现代高技术的发展,更是与新材料的发展密切相关。稀土元素独特的理化性质及材料学特性,为稀土在材料中的应用提供了基础,使用了稀土的新材料已深入到现代科学技术和国民经济的各个领域,并促进了这些领域的发展。目前,稀土金属和化合物已成为高技术发展的战略物质。我国的稀土资源极其丰富(全世界稀土矿物储量的 3/4 以上分布于我国,而且矿物品种齐全,品位优良),稀土生产规模和水平已跻身于世界先进行列,稀土应用(特别是材料方面的应用)也正在快速发展。80 年代以来,我国稀土化学家、物理学家、材料学家和冶金学家进行了许多开拓性工作,使稀土固体材料科学应运而生,成为一门新兴的边缘学科。南昌大学(原江西大学)于 1987 年在全国率先开办了稀土化学专业,并开设了“稀土固体材料科学”课程,本人为该专业撰写了“稀土固体材料化学”讲义,经历届学生和兄弟院校使用,反映良好。现再次修改补充,并定名为“稀土固体材料学”,可供材料科学、化学、化工、冶金和其他相关专业学生使用,也可供从事稀土生产和科研的人员参考。本书系统介绍了稀土资源及其开发应用、稀土元素及其化合物的结构特点与材料学性能、稀土金属及合金材料、稀土陶瓷玻璃与耐火材料、稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土贮氢材料、稀土催化剂和气敏材料、稀土核工业材料、稀土超导材料以及稀土固体材料的现代制备技术。本书在改写过程中又多方涉猎了一些较新的文献资料,以反映新的科学技术成果。

本书的出版得到了中国科学院院士、南昌大学校长潘际銮教授和中国科学院院士、著名稀土专家倪嘉缙研究员的亲切关怀,潘际銮校长在百忙中亲笔为本书题词,倪嘉缙研究员欣然为拙著作

序谨致诚挚谢意!本书在编写过程中曾得到北京大学苏勉曾教授、南开大学周永治教授和张若桦教授、吉林大学李彬教授、浙江大学姚克敏教授、华东师范大学陈康宁教授和内蒙古大学王至堂教授的热情鼓励和指导,南昌大学副校长吴志强教授、南昌大学科研处、教务处及有关同志对本书的出版给予了大力支持和帮助,所有这些,仅在此一并深表感谢!

由于“稀土固体材料学”这一新兴学科所涉及的内容广泛,又是多学科交叉渗透,加之作者水平所限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

刘 光 华

1996年9月于南昌

# 目 录

序

前言

<b>第一章 稀土资源及其开发应用</b> .....	1
第一节 稀土元素概述 .....	1
第二节 稀土矿物资源 .....	2
一、稀土元素的地壳丰度 .....	2
二、稀土元素在矿物中的贮存状态 .....	3
三、稀土的主要工业矿物 .....	4
四、世界稀土资源概况 .....	7
五、我国的稀土资源 .....	9
第三节 稀土工业概况 .....	10
第四节 稀土元素的提取和分离 .....	12
一、稀土精矿的分解 .....	12
二、离子型稀土矿的提取 .....	17
三、稀土元素的分离和提纯 .....	19
第五节 稀土材料的应用现状和发展方向 .....	30
<b>第二章 稀土元素的结构特征与材料学性能</b> .....	35
第一节 稀土元素的结构特点 .....	35
一、稀土元素在周期表中处于特殊位置 .....	35
二、稀土元素的电子层结构特点和价态 .....	35
第二节 稀土元素的材料学性能和理化性质 .....	37
一、稀土元素的几何性质 .....	37
二、稀土元素的物理性质 .....	38
三、稀土元素的化学性质 .....	46
四、稀土元素的工艺学性能 .....	48
五、稀土元素特征的材料学应用 .....	49
<b>第三章 稀土化合物及其材料应用</b> .....	50
第一节 稀土氧化物和氢氧化物 .....	50



一、稀土氧化物 .....	50
二、稀土氢氧化物 .....	53
第二节 重要的稀土盐类 .....	54
一、稀土卤化物 .....	55
二、稀土硝酸盐 .....	57
三、稀土硫酸盐 .....	58
四、稀土碳酸盐 .....	58
五、稀土草酸盐 .....	59
第三节 稀土元素与其他非金属元素的化合物 .....	60
一、稀土硼化物 .....	60
二、稀土碳化物 .....	61
三、稀土硫化物 .....	64
四、稀土硅化物 .....	64
五、稀土氮化物 .....	67
六、稀土氢化物 .....	67
第四节 稀土络合物 .....	69
一、稀土络合物的特点和类型 .....	69
二、水溶液中的稀土络合物 .....	71
三、稀土固体络合物 .....	73
<b>第四章 稀土金属和合金材料 .....</b>	<b>80</b>
第一节 稀土金属材料的制备和加工 .....	80
一、熔盐电解法制备稀土金属 .....	80
二、金属热还原法制备稀土金属 .....	81
三、稀土金属的提纯 .....	83
四、稀土金属粉末的制取 .....	85
五、稀土金属材料的加工 .....	86
第二节 稀土合金材料 .....	86
一、稀土金属合金 .....	87
二、钢中稀土和稀土合金钢 .....	91
三、稀土硅铁合金 .....	98
四、稀土镁铁合金 .....	100
五、稀土镁合金 .....	101
六、稀土铝合金 .....	103

七、钨、钼稀土合金 .....	104
<b>第三节 稀土发火合金材料</b> .....	105
一、稀土打火石合金材料简介 .....	105
二、打火石合金的成分、性能和用途 .....	106
三、稀土打火石的生产工艺 .....	107
<b>第五章 稀土玻璃陶瓷和耐高温材料</b> .....	109
<b>第一节 稀土抛光材料及磨料</b> .....	109
一、铈-稀土抛光粉 .....	109
二、锆钇刚玉 .....	113
<b>第二节 稀土脱色剂和着色剂</b> .....	114
一、稀土脱色剂 .....	114
二、稀土着色剂 .....	116
<b>第三节 稀土光学玻璃和特种玻璃</b> .....	118
一、镧系光学玻璃 .....	119
二、稀土自动调光玻璃 .....	119
三、稀土耐高温和耐辐射光学玻璃 .....	119
四、稀土激光玻璃 .....	119
<b>第四节 稀土高温陶瓷和稀土耐火材料</b> .....	120
一、稀土高温彩色釉 .....	120
二、稀土光泽剂 .....	122
三、高性能稀土陶瓷 .....	122
四、稀土耐火材料 .....	128
<b>第六章 稀土永磁材料</b> .....	129
<b>第一节 永磁材料概述</b> .....	129
一、磁性材料及其主要类型 .....	129
二、永磁材料的性能要求 .....	133
<b>第二节 稀土永磁材料的优异磁性能</b> .....	136
<b>第三节 稀土钴永磁材料</b> .....	139
一、稀土钴永磁材料的性能特征 .....	139
二、稀土钴永磁材料的制备 .....	144
<b>第四节 钕铁硼永磁材料</b> .....	147
一、钕铁硼永磁材料的性能特点 .....	148
二、钕铁硼永磁材料的制备 .....	151

第五节 钐铁氮系永磁材料 .....	151
一、稀土铁氮系永磁体的结构和特性 .....	152
二、钐铁氮永磁体的制备 .....	155
第六节 其它稀土磁性材料 .....	155
一、YIG 和 GGG 材料 .....	155
二、稀土磁光材料和磁致伸缩材料 .....	162
<b>第七章 稀土发光材料 .....</b>	<b>165</b>
第一节 无机发光材料概述 .....	165
一、无机发光材料的基本概念 .....	165
二、发光材料的基本特征 .....	168
第二节 无机发光材料的合成 .....	175
一、合成无机发光材料的主要化合物 .....	175
二、无机发光材料的合成方法 .....	176
三、发光材料生产过程的设备要求 .....	178
第三节 几类重要的无机发光材料 .....	179
一、光致发光材料 .....	179
二、电致发光材料和阴极射线发光材料 .....	179
三、X 射线发光材料 .....	180
四、永久发光材料 .....	180
第四节 稀土荧光材料 .....	181
一、稀土电视荧光粉 .....	183
二、超短余辉稀土荧光粉 .....	186
三、X 射线增感屏用稀土荧光粉 .....	186
四、冷光源复印机灯用稀土荧光粉 .....	188
五、三基色荧光灯用稀土荧光粉 .....	189
六、稀土电光源材料 .....	190
第五节 稀土激光材料 .....	192
一、稀土晶体激光工作物质 .....	193
二、稀土玻璃激光工作物质 .....	195
三、稀土液体和气体工作物质 .....	196
四、稀土激光显示物质 .....	197
五、稀土起偏材料和偏转材料 .....	197
<b>第八章 稀土贮氢材料和稀土催化材料 .....</b>	<b>198</b>
第一节 稀土贮氢材料 .....	198
一、氢能源及贮氢材料 .....	198

二、稀土贮氢材料的贮氢原理 .....	200
三、LaNi <sub>5</sub> 型贮氢材料的制备 .....	202
四、LaNi <sub>5</sub> 贮氢材料的主要性能 .....	203
五、稀土贮氢材料的主要用途 .....	206
第二节 稀土化合物催化剂 .....	210
一、石油催化裂化稀土分子筛催化剂 .....	210
二、稀土汽车催化剂和内燃机尾气净化催化剂 .....	213
三、合成橡胶稀土催化剂 .....	215
四、稀土加(脱)氢反应催化剂 .....	217
五、稀土气敏材料 .....	218
<b>第九章 稀土核材料和稀土超导材料 .....</b>	<b>221</b>
第一节 稀土核材料 .....	221
一、结构材料 .....	222
二、控制材料 .....	223
三、慢化剂及核燃料稀释剂 .....	227
第二节 稀土超导材料 .....	227
一、超导材料简介 .....	227
二、超导材料的基本特性和主要类型 .....	228
三、超导合金材料 .....	231
四、金属间化合物超导材料 .....	231
五、稀土超导陶瓷材料 .....	232
六、超导现象及高 T <sub>c</sub> 超导材料的应用 .....	236
<b>第十章 稀土固体材料制备技术 .....</b>	<b>238</b>
第一节 制备过程中的基本原理 .....	239
一、制备过程中的热力学和动力学问题 .....	239
二、制备过程中的离子取代问题 .....	240
第二节 稀土固体材料的原料及其处理 .....	241
一、二氧化硅(SiO <sub>2</sub> ) .....	241
二、氧化铝(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	242
三、氧化硼及硼砂 .....	242
四、氧化锆粉体的制备 .....	243
五、碳化硅(SiC)的制备 .....	245
六、氮化硅(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )的制备 .....	245

七、质子溶剂和非质子溶剂 .....	246
第三节 稀土固体材料的制备技术 .....	249
一、纯制技术 .....	249
二、晶体生长技术 .....	251
三、高温烧结技术 .....	259
四、自蔓延高温合成技术 .....	265
五、湿法化学合成技术 .....	267
六、化学气相沉积技术 (CVD 法) .....	271
参考文献 .....	278

# 第一章 稀土资源及其开发应用

## 第一节 稀土元素概述

稀土元素(Rare Earth Element)包括 17 个元素,即属于元素周期表中ⅢB族的 15 个镧系元素(原子序数为 57 到 71 的镧、铈、镨、钕、钷、铽、铈、钐、钆、铽、铈、铈、铈和镨)以及同属于ⅢB族的钪和钇。在 17 个稀土元素中,钪的化学性质与其他 16 个元素有较大的差别,在本书中不予介绍。为了方便起见,凡提到“稀土”一词时,一般仅指钪以外的 16 个稀土元素。

16 个稀土元素可按其物理化学性质的微小差异和稀土矿物形成的特点,划分为轻稀土(铈组)和重稀土(钇组)两组。两组分类法是以钐为界;钐以前的镧、铈、镨、钕、钷、铽和铈 7 个元素为轻稀土元素;钐和钐以后的铈、铈、铈、铈、铈、铈和钇 9 个元素为重稀土元素。根据稀土元素的分离工艺,又可将稀土元素分为三组,即铈组稀土、铈组稀土和钇组稀土;或分别称为轻、中、重稀土,组间的界线随稀土分离工艺的不同而稍有差别。例如,按照硫酸复盐分离工艺,组间的界线在钐—铈和铈—钇;按照磷酸二异辛酯( $P_{204}$ )萃取分离工艺,组间的界线在钕—钐和钐—铈。见表 1-1。

稀土元素的发现,最早是在 1794 年,在 Abo 大学工作的芬兰化学家 J·Gadolin 从硅铈矿中发现“钇土”开始的。18 世纪发现的稀土矿物很少,当时的技术水平很难把它们分离成单独的元素,只能把稀土作为氧化物分离出来。那时习惯上将不溶于水的固体氧化物称为“土”,例如将氧化铝称为“陶土”,氧化钙称为“碱土”,因此也将镧系元素的氧化物称为“稀土”。其实稀土元素既不稀少,也不象土,而是典型的金属元素。从 1794 年发现钇土开始,一直到 1947 年从铀的裂变产物中提取稀土的最后一个元素钷(半衰期 2。

1107583

64年)为止,从自然界中取得全部稀土元素经历了一个半世纪之久。

表 1-1 稀土元素的分组

镧	铈	镨	钕	钷	钐	铕	钆	铽	镱	铈	镨	铈	铈	铈	铈
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
轻稀土(铈组)							重稀土(铈组)								
铈组 (硫酸复盐难溶)						铽组 (硫酸复盐微溶)			铈组 (硫酸复盐可溶)						
轻稀土 ( $P_{204}$ 弱酸度萃取)					中稀土			重稀土 ( $P_{204}$ 中酸度萃取)							
					( $D_{04}$ 低酸度萃取)										

## 第二节 稀土矿物资源

### 一、稀土元素的地壳丰度

稀土元素在地壳中的分布十分广泛,数量也不少,17种稀土元素的总量在地壳中占0.0153%,即153g/t。各种元素在地壳中的质量分数见表1-2。

稀土元素在地壳中的分布有如下特点:

1) 整个稀土元素在地壳中的丰度比一些常见元素还要多,如比镓大3倍,比铅大9倍,比金大3万倍。就单一元素来说,多数稀土元素比铈和铈的含量还要高。

2) 在地壳中铈组元素的丰度比铈组元素要大。前者在地壳中的丰度为101g/t,后者约为47g/t。

3) 稀土元素的分布是不均匀的,一般服从Oddo--Harkins规则,即原子序数为偶数的元素其含量较相邻的奇数元素的含量大。一些矿物也有例外,如我国某些离子吸附型矿物中镧的含量却大于相邻的原子序数为偶数的铈。

4) 在地壳中稀土元素集中于岩石圈中,主要集中于花岗岩、伟晶岩、正长岩的岩石中,稀土的铈组元素和花岗岩岩浆结合得更紧密,倾向于出现在花岗岩类有关的矿床中,而铈组元素倾向于出现在不饱和的正长岩岩石中。

表 1-2 各种元素在地壳中的质量分数

元素	质量(%)	元素	质量(%)	元素	质量(%)	元素	质量(%)
O	47.2	Ni	0.008	Hf	$3.2 \times 10^{-4}$	Os	$5 \times 10^{-6}$
Si	27.6	Li	0.0065	B	$3 \times 10^{-4}$	Te	$1 \times 10^{-6}$
Al	8.8	Zn	0.005	Mo	$3 \times 10^{-4}$	Pd	$1 \times 10^{-6}$
Fe	5.10	Ce	0.0046	U	$3 \times 10^{-4}$	Tc	$1 \times 10^{-6}$
Ca	3.60	Sn	0.004	Tl	$3 \times 10^{-4}$	Ru	$5 \times 10^{-7}$
Na	2.64	Co	0.003	Yb	$2.66 \times 10^{-4}$	Pt	$5 \times 10^{-7}$
K	2.60	Y	0.0028	Er	$2.47 \times 10^{-4}$	Au	$5 \times 10^{-7}$
Mg	2.10	Nd	0.00239	Ta	$2 \times 10^{-4}$	Ne	$5 \times 10^{-7}$
Ti	0.60	La	0.0018	Br	$1.6 \times 10^{-4}$	Rh	$1 \times 10^{-7}$
H	0.15	Pb	0.0016	Ho	$1.15 \times 10^{-4}$	Re	$1 \times 10^{-7}$
C	0.10	Ga	0.0015	Eu	$1.06 \times 10^{-4}$	Ir	$1 \times 10^{-7}$
Mn	0.09	Nb	0.001	W	$1 \times 10^{-4}$	Xe	$3 \times 10^{-8}$
P	0.08	Tb	$8 \times 10^{-4}$	Tb	$9.1 \times 10^{-5}$	Kr	$2 \times 10^{-8}$
S	0.05	Ge	$7 \times 10^{-4}$	Lu	$7.5 \times 10^{-5}$	Pa	$1 \times 10^{-10}$
Cl	0.045	Cs	$7 \times 10^{-4}$	Se	$6 \times 10^{-5}$	Ra	$1 \times 10^{-10}$
Cr	0.04	Sm	$6.47 \times 10^{-4}$	Cd	$5 \times 10^{-5}$	Po	$2 \times 10^{-14}$
Rb	0.03	Gd	$6.36 \times 10^{-4}$	Sb	$4 \times 10^{-5}$	Ac	$6 \times 10^{-14}$
F	0.027	Be	$6 \times 10^{-4}$	I	$3 \times 10^{-5}$	Pu	$1 \times 10^{-15}$
Cr	0.02	Pr	$5.53 \times 10^{-4}$	Tm	$2 \times 10^{-5}$	Rn	$7 \times 10^{-16}$
Zr	0.02	As	$5 \times 10^{-4}$	Bi	$2 \times 10^{-5}$	Pm	$4.5 \times 10^{-20}$
V	0.015	Sc	$5 \times 10^{-4}$	In	$1 \times 10^{-5}$		
Cu	0.01	Dy	$4.5 \times 10^{-4}$	Ag	$1 \times 10^{-5}$		
N	0.01	Ar	$4 \times 10^{-4}$	Hg	$7 \times 10^{-6}$		

## 二、稀土元素在矿物中的贮存状态

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在,且由于稀土元素原子结构相似性,它们紧密结合共存于相同的矿物中。它们在矿物中有三种贮存状态:

1) 参加晶格,构成矿物不可缺少的部分,即稀土矿物,如独居石、氟碳铈矿等。

2) 以类质同晶置换(钙、锶、钡、锰、锆、钍等)的形式分散于造岩矿物中,如磷灰石、钛铈矿等。

3) 呈吸附状态存在于一些矿物表面和颗粒间,如粘土矿物、云母矿等。我国赣南(如龙南、寻乌等地)及与赣南相邻的闽、粤、湘



地区的稀土矿就属于这种类型,它们无需选矿,就很容易从原矿中提取。

稀土元素不仅存在于地壳中,而且在海水、月球表面也有发现,但含量很少。

### 三、稀土的主要工业矿物

自然界中含稀土的矿物约有 200 种,但有工业价值的只有 40~50 种。目前工业上实际利用的稀土矿物却只有 10 种左右。随着稀土元素用途、用量的扩大和科学技术的发展,稀土工业矿物数量也会增加。在 10 种左右的稀土原料矿物中,轻稀土的原料矿物主要是独居石和氟碳铈矿。重稀土的原料矿物主要有磷钇矿、褐钇钽矿、铽铈矿和离子吸附型稀土矿。稀土工业生产使用的几种主要的稀土矿物质量分数和性质见表 1-3 和表 1-4。

表 1-3 主要稀土矿物的质量分数和特性

矿物名称	化学式	铈组氧化物 (%)	钇组氧化物 (%)	密度 /g·cm <sup>3</sup>	莫氏硬度	晶型	颜色
独居石 (Monazite)	(Ce,La,Th)PO <sub>4</sub>	39~74	0~5	5.1	5	单斜	黄,褐
氟碳铈矿 (Bastnasite)	(Ce,La)(CO <sub>3</sub> )F	60~72	≈2	5.0	4	六方	黄,赤褐
磷钇矿 (Xenotime)	(Y,Ce,Er)PO <sub>4</sub>	0~11	54~64	4.59	4.5	正方	黄褐,赤黄
硅钇钽矿 (Gadolinite)	Be <sub>2</sub> FeY <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	0~15	32~46	4~4.5	6.5~7	单斜	黑,褐
褐帘矿 (Allanite)	(Ce,Fe,Ca,Al)— Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	2~34	0~4	4.15	6	单斜	褐,黑
铈硅石 (Cerite)	(CaFe)Ce—Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	38~72	0~7	4.86~4.91	5.5	正方	褐,赤
褐钇钽矿 (Fergusonite)	Y(Nb,Ta)O <sub>3</sub>	1~8	31~37	5.8	7	正方	褐
钆钇矿 (Samarskite)	(Fe,Ca)(Y,Er,Ce) <sub>3</sub> (Nb,Ta)O <sub>3</sub>	0~15	32~46	5.7	5.5	斜方	黑