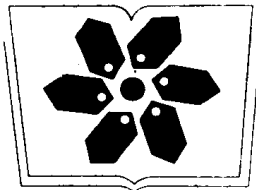


■
杜挺 韩其勇 王常珍 著

稀土碱土等元素 的物理化学及 在材料中的应用

科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版 国家自然科学基金委员会资助出版

稀土碱土等元素的物理 化学及在材料中的应用

杜 挺 韩其勇 王常珍 著

科学出版社

1995

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

稀土元素是我国的富有资源,储量与产量均居世界首位.研究、开发稀土元素的应用具有重大的战略意义.本书全面、系统地总结了稀土碱土元素的基本物理化学性质,合金溶液体系中的相平衡、元素间相互作用等热力学性质,稀土与杂质元素作用的动力学,以及稀土元素在材料中的应用等.本书共十八章.第一章和第二章主要介绍稀土元素的基本物理化学性质;第三至九章分别阐述稀土、碱土元素在金属溶液中的相平衡和热力学性质;第十章介绍稀土与杂质元素作用的动力学;第十一至十三章论述稀土的存在状态、显微分布及在材料中的应用;第十四至十八章主要介绍稀土在钢中的夹杂、稀土与耐火材料作用及水口结瘤,含稀土熔渣、含稀土氧化物及合金的热力学,以及稀土等元素的测试方法.本书充分反映了我国在该领域的发展水平及作者所取得的研究成果,具有重要的理论与实用价值.

本书可供从事材料科学、冶金学、物理学、化学、资源工程等研究的科技人员及高等院校有关专业的师生参考.

稀土碱土等元素的物理 化学及在材料中的应用

杜挺 韩其勇 王常珍 著

责任编辑 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1995年6月第一版 开本:787×1092 1/16

1995年6月第一次印刷 印张:28

印数:1 800 字数:65 2000

ISBN 7-03-004511-4/TF·32

定价:29.80元

前 言

稀土元素是指镧(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)、钇(Y)和钪(Sc)等共 17 种元素。其中镧、铈、镨、钕为轻稀土元素，钐、铕、钆为中稀土元素，铽、钇为重稀土元素，钷为天然放射性元素。

随着科学技术的迅猛发展，以及稀土元素独特的电子结构所表现出来的许多特异性，稀土元素已成为当代高新技术和国际竞争中的战略资源。

本书是作者在长期从事稀土研究并取得了丰富科研成果的基础上撰写而成。本书全面、系统地介绍了稀土元素的基本物理化学性质、金属溶液理论、冶金热力学，以及稀土元素在金属材料中的应用及作用机理。全书共十八章，分别阐述了稀土、碱土元素在金属溶液中的相平衡，元素间相互作用规律等热力学性质，稀土与杂质元素作用的动力学，稀土的存在状态及显微分布，含稀土熔渣、含稀土氧化物及合金的热力学，稀土在各种金属材料中的作用、机理及应用等。作者期望本书所反映的大量科研成果能丰富冶金热力学、金属溶液理论、含稀土金属材料学、资源工程学的内容并促进其发展，以便有利于进一步开展相关学科和含稀土等金属材料的研究开发，有利于稀土、碱土等丰富资源的有效综合利用，提高经济和社会效益。

本书的研究内容主要为国家自然科学基金委员会的资助项目，也包含冶金工业部的资助项目。

本书撰写分工如下。前言：杜挺。第一、二章：王常珍。第三章的 3.1—3.2 节、3.4 节：韩其勇；3.3 节：韩其勇、杜挺；3.5—3.9 节：杜挺。第四章：杜挺。第五章的 5.1—5.4 节、5.6—5.7 节：杜挺；5.5 节：王常珍。第六章：韩其勇。第七章的 7.1—7.4 节、7.6 节：杜挺；7.5 节：王常珍。第八章：杜挺。第九章：杜挺。第十章的 10.1—10.3 节：韩其勇；10.4—10.10 节：杜挺。第十一章：韩其勇。第十二章的 12.1—12.8 节、12.9.1 节、12.12.2 节、12.12.3 节、12.13—12.17 节：杜挺；12.9.2 节、12.10 节、12.11 节、12.12.1 节：韩其勇。第十三章的 13.1—13.3 节：韩其勇；13.4 节：杜挺。第十四章：韩其勇。第十五至十七章：王常珍。第十八章：杜挺。

参加本书初稿整理工作的有：吴夜明（第四章）；王龙妹（第七章的 7.1—7.4 节、7.6 节）；邝马华（第十八章部分小节）；张洪平（第十八章部分小节）。此外，邝马华还为书中第十章的 10.4—10.10 节中的数据进行计算、核对及资料整理工作。

在本书编写过程中，得到了张玉清教授、刘爱生高级工程师等的大力支持和帮助；曲英教授审阅了全部书稿，并提出许多宝贵意见。在此一并致以谢意。

由于水平所限，书中不足之处，恳请广大读者批评指正。

目 录

前 言

第一章 稀土金属的物理性质	1
参考文献	8
第二章 稀溶液性质	10
2.1 偏摩尔性质和过剩热力学性质	10
2.2 溶液中元素原子之间的相互作用	12
2.3 正规溶液或规则溶液	14
参考文献	16
第三章 稀土元素在 Fe 基溶液中的热力学和相平衡	17
3.1 Fe-S-RE(Ce,La,Nd,Y)系	17
3.2 Fe-O-RE(Ce,La,Nd,Y)系	21
3.3 Fe-O-S-RE 系	29
3.4 Fe-O-Al-RE(Ce,Nd)系	44
3.5 Fe-Nb-Ce 系	46
3.6 Fe-V-Ce 系	49
3.7 Fe-Ce-I(I=Cu,P,Ti)系	51
3.8 Fe-N-RE(Ce,Y)系	54
3.9 Fe-N-O-Ce,Fe-N-S-Y 系	57
参考文献	58
第四章 稀土元素在碳饱和 Fe 液中的热力学和相平衡	61
4.1 Fe-C-RE(Ce,La,Nd,Sm,Y)系	61
4.2 Fe-C-S-RE(La,Y,Ce,Nd,Sm)系	67
4.3 Fe-S-RE(Y,La,Ce,Nd,Sm)系	72
4.4 Fe-C-S-RE 和 Fe-S-RE 系稀土元素脱 S 平衡存在最低点	75
4.5 综合 Fe-C-S-RE 和 Fe-S-RE 系中稀土元素脱 S 生成 RES 和 RE ₂ S ₃ 的热力学参数	76
4.6 比较 Fe 基溶液中生成 RES 与 REC ₂ 的热力学参数	77
4.7 Fe-C-S-RE(La,Y)系中生成稀土硫化物和稀土碳化物的沉淀相图	77
参考文献	80
第五章 稀土元素、碳在 Fe 基溶液中与低熔点元素相互作用的热力学	82
5.1 Fe-C-M(M=Sn,Sb,Pb)系	82
5.2 Fe-C-Sb-RE(Ce,Y)系	89
5.3 Fe-C-Pb-Ce,Fe-C-Sn-Y 系	92

5.4	Fe-Sn-RE(Ce, Y)系	94
5.5	Fe-C-Ce, Fe-C-Y, Fe-C-Ce-Sb, Fe-C-Ce-Bi 系	99
5.6	从热力学预测 Ce, Y 在 Fe 基溶液中“选择反应”规律	102
5.7	稀土元素在 Fe 基溶液中的热力学参数	104
	参考文献	106
第六章	碱土元素在 Fe 基、Ni 基和 Mn 基溶液中的热力学	108
6.1	Ca 在 Fe 液中的溶解度及第三组元的影响	108
6.2	Mg 在 Fe 液中的溶解度及第三组元的影响	117
6.3	Ba 在 Fe 液中的溶解度及第三组元的影响	123
6.4	Fe 液中的 Ca-O, Ca-S 平衡	127
6.5	Fe 液中的 Mg-O, Mg-S 平衡	131
6.6	Fe 液中的 Ba-O, Ba-S 平衡	133
6.7	Fe 液中的 Ca-P, Ba-P 平衡	136
6.8	Fe 液中的 Ca-As 平衡	138
6.9	Ni 液中的 Mg-O, Mg-S 平衡	139
6.10	Ca 在 Mn 液中的溶解度及第三组元的影响	141
6.11	Fe 液中溶解态 S 的测定	147
	参考文献	149
第七章	稀土元素在 Ni 基溶液中的相平衡和热力学	151
7.1	Ni-S-RE(Y, Ce, La)系	151
7.2	Ni-O-RE(Y, Ce)系	155
7.3	Ni-S-O-RE(Y, Ce)系	158
7.4	Ni ₂ 液中 Y, Ce 分别与 S, O 之间的平衡关系	159
7.5	Ni-Ce-O-M(M=Cu, Mn, Fe)系	162
7.6	Ni 基与 Fe 基溶液中有关热力学性质比较	163
	参考文献	165
第八章	稀土元素在 Cu 基溶液中的相平衡和热力学	167
8.1	Cu-Ce-O, Cu-Ce-S, Cu-Ce-O-S 系	167
8.2	Cu-Y-O, Cu-Y-S, Cu-Y-O-S 系	171
8.3	Cu-Ce-I(I=Pb, Zn, Fe, Al, Sn, Si, Ti)系	175
8.4	Cu-Y-I(I=Pb, Zn, Fe, Al, Sn, Si, Ti)系	178
	参考文献	181
第九章	稀土元素在 Al 基溶液中的热力学	182
9.1	Al-Ce-X(X=Cu, Si, Ni)系	182
9.2	Al-Ce-I(I=Mn, Zn, Fe)系	185
9.3	Al-Ce-M(M=Mg, Ti, Pb, Sn)系	189
9.4	Al-Ce-S 系	192
9.5	Ce 在 Al 液中与重要元素相互作用的规律	193
9.6	Ce 在不同基体中与元素相互作用的比较	196

参考文献	197
第十章 稀土等添加剂与铁、钢液中杂质元素作用的动力学	198
10.1 稀土在钢液、含碳铁液中的脱硫动力学	198
10.2 稀土在铸铁中所形成之物相及夹杂物上浮规律	201
10.3 熔渣中 Ce 扩散系数的测定	204
10.4 各种稀土添加剂在 Fe 液中的消耗速度	205
10.5 各种稀土添加剂在 Fe 液中的脱 S 速度	208
10.6 各种稀土添加剂在 Fe 液中的脱 O 速度	212
10.7 各种稀土添加剂在 Fe 液中与 N 反应的规律	215
10.8 各种稀土添加剂在 Fe 液中与 H 作用的特点	217
10.9 各种稀土添加剂在 Fe 液中去非金属夹杂的速度	219
10.10 各种稀土添加剂在 Fe 液中同时与 S, O, N, H 反应速度的比较	220
参考文献	221
第十一章 稀土在钢、铸铁、铝及铝合金中的存在状态及显微分布	223
11.1 稀土在钢中的存在状态及显微分布	223
11.2 稀土在铸铁中的存在状态及显微分布	234
11.3 稀土在铝及铝合金中的存在状态及显微分布	244
参考文献	250
第十二章 稀土在钢、铁和有色金属中的作用与应用	252
12.1 工业纯铁	252
12.2 电工纯铁及电工钢	257
12.3 铜磷系耐大气腐蚀钢	263
12.4 15MnV 钢	266
12.5 16Mn, MnNb 系等低合金高强度钢	277
12.6 X 系管线钢	283
12.7 齿轮钢、轴承钢、弹簧钢、轧辊钢、模具钢	287
12.8 工程机械用钢 HG60	289
12.9 钢轨钢	289
12.10 低碳微合金深冲钢	294
12.11 粒状贝氏体钢	296
12.12 不锈钢	296
12.13 耐热钢	310
12.14 钢表面改性	311
12.15 铸铁	312
12.16 有色金属	313
12.17 稀土在金属材料中的作用与机制	314
参考文献	315
第十三章 稀土在铸铁中的作用	317
13.1 稀土和 S 在球铁中的作用	317

13.2	稀土和 S 在灰铸铁中的作用	322
13.3	Y 基重稀土和 S 在铸铁中的作用	325
13.4	稀土、Mg 和球墨铸铁中 Sb 的作用	329
	参考文献	334
第十四章	稀土在钢中的夹杂、稀土与耐火材料作用及水口结瘤	336
14.1	稀土对钢中夹杂的影响及稀土夹杂	336
14.2	稀土在 Fe 液中的去向及与耐火材料的作用	338
14.3	水口结瘤	344
	参考文献	347
第十五章	含稀土熔渣的热力学性质	348
15.1	含稀土氧化物熔渣的活度	348
15.2	含稀土氧化物熔渣的其它物理化学性质	361
15.3	稀土氧化物电渣的透气性	363
15.4	热力学在稀土电渣重熔过程中的应用	364
	参考文献	367
第十六章	含稀土氧化物及合金的热力学研究	368
16.1	影响固体电解质电动势法准确性的因素	368
16.2	用小固体电解质管作为电解质测定热力学数据可行性的探讨	374
16.3	含稀土复合氧化物热力学	376
16.4	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系的热力学研究	380
16.5	SnO_{2-x} 的非化学计量研究及掺杂 CeO_2 的影响	383
16.6	含稀土钙钛矿型非化学计量氧化物的热力学	387
16.7	含稀土合金的热力学	390
	参考文献	398
第十七章	测定稀土、钙、低氧的化学传感法研究	403
17.1	测稀土传感器	403
17.2	$\text{La}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质 La 传感法的探讨	410
17.3	测低氧固体电解质氧传感器	414
17.4	测 Ca 传感器的研究	416
	参考文献	418
第十八章	稀土-铁系超磁致伸缩材料的研究	420
18.1	引言	420
18.2	Tb-Dy-Fe 三元系	420
18.3	Tb-Dy-Fe-M (M=Ti, Zn, Al, Cr) 四元系	423
18.4	电化学性质的研究	427
18.5	Tb-Dy-Fe-Mn 系	430
18.6	Tb-Dy-Fe-V 系	433
18.7	超磁致伸缩材料的应用研究	438
	参考文献	440

第一章 稀土金属的物理性质

微量稀土金属加入钢、铸铁、有色金属及其合金中可以改善这些材料的多种性能。另外，含稀土金属的合金、各类单一和复杂化合物以及各种类型的复合材料都有其特殊的物理和物理化学性质，这与稀土金属，尤其是其中的镧系元素的原子的特殊电子层组态（它决定了稀土金属的物理性质和物理化学行为）有关。

本章以列表的形式给出稀土金属的原子结构特点以及各种物理性质（见表 1.1—1.14），以作为了解稀土金属和判断其物理化学行为的基础^[1]。表中的原子量按 1987 年的最新标准和 1988 年正式公布的数值给出；温度按 1990 年国际温标（ITS-90）给出。

表 1.1 稀土元素原子序、原子量、原子、RE²⁺、RE³⁺、RE⁴⁺ 的外层电子组态和光谱基态^[2,3]

元素	原子序	原子量	原子 4f, 5d, 6s 电子组态	RE ²⁺ 电子组态	RE ³⁺ 电子组态				光谱基态符号	RE ⁴⁺ 电子组态
					4f 电子	S	L	J		
Sc(钪)	21	44.95591	3d ¹ 4s ²	—	—	—	—	—	—	—
Y(钇)	39	88.90585	4d ¹ 5s ²	—	—	—	—	—	—	—
La(镧)	57	138.9055	5d ¹ 6s ²	5d ¹	—	—	—	—	—	—
Ce(铈)	58	140.115	4f ² 6s ²	4f ²	4f ¹	1/2	3	5/2	² F _{5/2}	5s ² 5p ⁶
Pr(镨)	59	140.90765	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	1	5	4	³ H ₄	4f ¹ 5s ² 5p ⁶
Nd(钕)	60	144.24	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}	4f ² 5s ² 5p ⁶
Pm(钷)	61	(145)	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴	2	6	4	⁵ I ₄	—
Sm(钐)	62	150.36	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}	—
Eu(铕)	63	151.965	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	3	3	0	⁷ F ₀	—
Gd(钆)	64	157.25	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁸	4f ⁷	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}	—
Tb(铽)	65	158.92534	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	3	3	6	⁷ F ₆	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶
Dy(镝)	66	162.50	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶
Ho(铈)	67	164.93032	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	2	6	8	⁵ I ₈	—
Er(铒)	68	167.26	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}	—
Tm(铥)	69	168.93421	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	1	5	6	³ H ₆	—
Yb(镱)	70	173.04	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	1/2	3	7/2	² F _{7/2}	—
Lu(镥)	71	174.967	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	—	4f ¹⁴	—	—	—	—	—

表 1.2 24 °C (297K) 或以下稀土金属的晶体结构、金属半径、原子体积和密度^[4]

稀土金属	晶体结构	晶格参数 (nm)			金属的半径 (nm) CN=12	原子体积 (cm ³ /mol)	密度 (g/cm ³)
		a ₀	b ₀	c ₀			
αSc	cph	0.33088	—	0.52680	0.16406	15.039	2.989
αY	cph	0.36482	—	0.57318	0.18012	19.893	4.469
αLa	dcph	0.37740	—	1.2171	0.18791	22.602	6.146
αCe	fcc	0.485	—	—	0.172	17.2	8.16
βCe	dcph	0.36810	—	1.1857	0.18321	20.947	6.689

续表 1.2

稀土金属	晶体结构	晶格参数 (nm)			金属的半径 (nm) CN=12	原子体积 (cm ³ /mol)	密度 (g/cm ³)
		a ₀	b ₀	c ₀			
γCe	<i>fcc</i>	0.51610	--	--	0.18247	20.696	6.770
αPr	<i>dcph</i>	0.36721	--	1.18326	0.18279	20.803	6.773
αNd	<i>dcph</i>	0.36582	--	1.17966	0.18214	20.583	7.008
αPm	<i>dcph</i>	0.365	--	1.165	0.1811	20.24	7.264
αSm	<i>rhomb</i>	0.36290	--	2.6207	0.18041	20.000	7.520
Eu	<i>bcc</i>	0.45827	--	--	0.20418	28.979	5.244
αGd	<i>cph</i>	0.36336	--	0.57810	0.18013	19.903	7.901
α'Tb	<i>ortho</i>	0.3605	0.6244	0.5706	0.1784	19.34	8.219
αTb	<i>cph</i>	0.36055	--	0.56966	0.17833	19.310	8.230
α'Dy	<i>ortho</i>	0.3595	0.6184	0.5678	0.1774	19.00	8.551
αDy	<i>cph</i>	0.35915	--	0.56501	0.17740	19.004	8.551
Ho	<i>cph</i>	0.35778	--	0.56178	0.17661	18.752	8.795
Er	<i>cph</i>	0.35592	--	0.55850	0.17566	18.449	9.066
Tm	<i>cph</i>	0.35375	--	0.55540	0.17462	18.124	9.321
αYb	<i>cph</i>	0.38799	--	0.63859	0.19451	25.067	6.903
βYb	<i>fcc</i>	0.54848	--	--	0.19392	24.841	6.966
Lu	<i>cph</i>	0.35052	--	0.55494	0.17349	17.779	9.841

注: *cph* 为密排六方; *dcph* 为双-*c* 密排六方; *fcc* 为面心立方; *rhomb* 为菱形的; *bcc* 为体心立方; *ortho* 为斜方的。

表 1.3 稀土金属的高温晶体结构、金属半径、原子体积和密度^[4]

稀土金属	晶体结构	晶格参数 (nm)	温度(°C)	金属的半径(nm)		原子体积 (cm ³ /mol)	密度 (g/cm ³)
				CN=8	CN=12		
βSc	<i>bcc</i>	0.373	1337	0.162	0.166	15.6	2.88
βY	<i>bcc</i>	0.410	1478	0.178	0.183	20.8	4.28
βLa	<i>fcc</i>	0.5303	325	--	0.1875	22.45	6.187
γLa	<i>bcc</i>	0.426	887	0.184	0.190	23.3	5.97
δCe	<i>bcc</i>	0.412	757	0.178	0.184	21.1	6.65
βPr	<i>bcc</i>	0.413	821	0.179	0.184	21.2	6.64
βNd	<i>bcc</i>	0.413	883	0.179	0.184	21.2	6.80
βPm	<i>bcc</i>	0.410	890	0.178	0.183	20.8	6.99
βSm	<i>cph</i>	a=0.36630 c=0.58448	450	--	0.18176	20.450	7.353
γSm	<i>bcc</i>	0.410	922	0.177	0.182	20.8	7.25
βGd	<i>bcc</i>	0.406	1265	0.176	0.181	20.2	7.80
βTb	<i>bcc</i>	0.407	1289	0.176	0.181	20.3	7.82
βDy	<i>bcc</i>	0.403	1381	0.175	0.180	19.7	8.23
γYb	<i>bcc</i>	0.444	763	0.192	0.198	26.4	6.57

表 1.4 稀土金属的高温转变温度和熔点^[4]

稀土金属	转变 I (α-β) ¹⁾		转变 I (β-γ) ¹⁾		熔点 (°C)
	温度(°C)	相	温度(°C)	相	
Sc	1337	<i>cph</i> ↔ <i>bcc</i>	--	--	1541
Y	1478	<i>cph</i> ↔ <i>bcc</i>	--	--	1522
La ²⁾	310	<i>dcph</i> → <i>fcc</i>	865	<i>fcc</i> ↔ <i>bcc</i>	918
Ce ³⁾	139	<i>dcph</i> → <i>fcc</i> (β-γ)	726	<i>fcc</i> ↔ <i>bcc</i> (γ-δ)	798
Pr	795	<i>dcph</i> ↔ <i>bcc</i>	--	--	931

稀土金属	转变 I ($\alpha-\beta$) ¹⁾		转变 II ($\beta-\gamma$) ¹⁾		熔点 (°C)
	温度(°C)	相	温度(°C)	相	
Nd	863	$dcph \leftrightarrow bcc$	—	—	1021
Pm	890	$dcph \leftrightarrow bcc$	—	—	1042
Sm ⁴⁾	734	$rhoneb \rightarrow cph$	922	$cph \leftrightarrow bcc$	1074
Eu	—	—	—	—	822
Gd	1235	$cph \leftrightarrow bcc$	—	—	1313
Tb	1289	$cph \leftrightarrow bcc$	—	—	1356
Dy	1381	$cph \leftrightarrow bcc$	—	—	1412
Ho	—	—	—	—	1474
Er	—	—	—	—	1529
Tm	—	—	—	—	1545
Yb	795	$fcc \leftrightarrow bcc(\beta-\gamma)$	—	—	819
Yu	—	—	—	—	1663

1) 指对表中所列的所有转变, 除非另有注明; 2) 在冷却时, $fcc \rightarrow dcph(\beta \rightarrow \alpha)$, 260°C; 3) 在冷却时, $fcc \rightarrow dcph(\gamma \rightarrow \beta)$, 16°C; 4) 在冷却时, $cph \rightarrow rhomb(\beta \rightarrow \alpha)$, 727°C.

表 1.5 稀土金属的低温转变温度^[5,6]

稀土金属	转变	°C	K
冷却	$\gamma \rightarrow \beta$	-16	257
	$\gamma \rightarrow \alpha$	-172	101
	$\beta \rightarrow \alpha$	-228	45
	$\alpha \rightarrow \alpha'$	-53	220
	$\alpha \rightarrow \alpha'$	-187	86
Yb	$\beta \rightarrow \alpha$	-13	260
加热	$\alpha \rightarrow \beta$	-148	125
	$\alpha \rightarrow \beta + \gamma$	-104	169
	$\beta \rightarrow \gamma$	139	412
	$\alpha \rightarrow \beta$	7	280
	Yb	$\alpha \rightarrow \beta$	7

表 1.6 稀土金属的热容、标准熵、转变热和熔化热

稀土金属	热容(298K) [J/(mol·K)]	标准熵 S°_{298K} [J/(mol·K)]	转变热(kJ/mol)				熔化热 (kJ/mol)
			转变 I	$\Delta H^1_{转变}$	转变 II	$\Delta H^2_{转变}$	
Sc	25.5	34.6	$\alpha \leftrightarrow \beta$	4.00	—	—	14.1
Y	26.5	44.4	$\alpha \leftrightarrow \beta$	4.99	—	—	11.4
La	27.1	56.9	$\alpha \leftrightarrow \beta$	0.36	$\beta \leftrightarrow \gamma$	3.12	6.20
Ce	26.9	72.0	$\beta \leftrightarrow \gamma$	0.05	$\gamma \leftrightarrow \delta$	2.99	5.46
Pr	27.4	73.9	$\alpha \leftrightarrow \beta$	3.17	—	—	6.89
Nd	27.4	71.1	$\alpha \leftrightarrow \beta$	3.03	—	—	7.14
Pm	~27.3	~71.6	$\alpha \leftrightarrow \beta$	~3.0	—	—	~7.7
Sm	29.5	69.5	$\alpha \leftrightarrow \beta$	~0.2	$\beta \leftrightarrow \gamma$	3.11	8.62
Eu	27.7	77.8	—	—	—	—	9.21

续表 1.6

稀土金属	热容(298K) [J/(mol·K)]	标准熵 S°_{298K} [J/(mol·K)]	转变热(kJ/mol)				熔化热 (kJ/mol)
			转变 I	$\Delta H^I_{转变}$	转变 II	$\Delta H^II_{转变}$	
Gd	37.1	67.9	$\alpha \leftrightarrow \beta$	3.91	—	—	10.0
Tb	28.9	73.3	$\alpha \leftrightarrow \beta$	5.02	—	—	10.79
Dy	27.7	75.6	$\alpha \leftrightarrow \beta$	4.16	—	—	11.06
Ho	27.2	75.0	—	—	—	—	17.0(估计)
Er	28.1	73.2	—	—	—	—	19.9
Tm	27.0	74.0	—	—	—	—	16.8
Yb	26.7	59.8	$\beta \leftrightarrow \gamma$	1.75	—	—	7.66
Lu	26.8	51.0	—	—	—	—	22(估计)

表 1.7 稀土金属的蒸气压、沸点和升华热^[5]

稀土金属	蒸 气 压 (表中所列, °C)				沸 点 (°C)	升华热 25 °C (kJ/mol)
	10^{-8} atm(0.001Pa)	10^{-6} atm(0.101Pa)	10^{-4} atm(10.1Pa)	10^{-2} atm(1013Pa)		
Sc	1036	1243	1533	1999	2836	377.8
Y	1222	1460	1812	2360	3345	424.7
La	1301	1566	1938	2506	3464	431.0
Ce	1290	1554	1926	2487	3443	422.6
Pr	1083	1333	1701	2305	3520	355.6
Nd	955	1175	1500	2029	3074	327.6
Pm	—	—	—	—	3000 (估计)	348 (估计)
Sm	508	642	835	1150	1794	206.7
Eu	399	515	685	964	1529	175.3
Gd	1167	1408	1760	2306	3273	397.5
Tb	1124	1354	1698	2237	3230	388.7
Dy	804	988	1252	1685	2567	290.4
Ho	845	1036	1313	1771	2700	300.8
Er	908	1113	1405	1896	2868	317.1
Tm	599	748	964	1300	1950	232.2
Yb	301	400	541	776	1196	152.1
Lu	1241	1483	1832	2387	3402	427.6

注:1990年国际温标(ITS)值.

表 1.8 稀土金属的磁性^[7,8]

稀土金属	$\chi_A \times 10^6$ (298K) (emu/mol)	有效磁矩				瑞利轴	尼耳温度 T_N (K)		居里温度 T_c (K)	Q_p (K)		
		顺磁的(~298K)		铁磁的(~0K)			六边形晶格	立方晶格		c	⊥c	多晶或 a. v. g.
		理论 ¹⁾	观察	理论 ²⁾	观察							
α Sc	295.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
α Y	187.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
α La	95.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
β La	105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
γ Ce	2270	2.54	2.52	2.14	—	—	14.4	—	—	—	-50	
β Ce	2500	2.54	2.61	2.14	—	—	13.7	12.5	—	—	-41	

续表 1.8

稀土金属	$\chi_A \times 10^6$ (298K) (emu/mol)	有效磁矩				瑞利轴	尼耳温度 T_N (K)		居里温度 T_c (K)	Q_p (K)		
		顺磁的(~ 298 K)		铁磁的(~ 0 K)			六边形晶格	立方晶格		$\parallel c$	$\perp c$	多晶或 a. v. g.
		理论 ¹⁾	观察	理论 ²⁾	观察							
α Pr	5530	3.58	3.56	3.20	2.7 ³⁾	<i>a</i>	0.03	—	—	—	—	0
α Nd	5930	3.62	3.45	3.27	2.2 ³⁾	<i>b</i>	19.9	7.5	—	0	5	3.3
α Pm	—	2.68	—	2.40	—	—	—	—	—	—	—	—
α Sm	1278 ⁴⁾	0.85	1.74	0.71	0.5 ³⁾	<i>a</i>	109	14.0	—	—	—	—
Eu	30900	7.94	8.48	7.0	5.9	$\langle 110 \rangle$	—	90.4	—	—	—	100
α Gd	185000 ⁵⁾	7.94	7.98	7.0	7.63	$30^\circ-c$	—	—	293.4	317	317	317
α Tb	170000	9.72	9.77	—	—	—	230.0	—	—	195	239	224
α' Tb	—	—	—	9.0	9.34	<i>b</i>	—	—	219.5	—	—	—
α Dy	98000	10.64	10.83	—	—	—	179.0	—	—	121	169	153
α' Dy	—	—	—	10.0	10.33	<i>a</i>	—	—	89.0	—	—	—
Ho	72900	10.60	11.2	10.0	10.34	<i>b</i>	132	—	20.0	73.0	88.0	83.0
Er	48000	9.58	9.9	9.0	9.1	$30^\circ-c$	85	—	20.0	61.7	32.5	42.2
Tm	24700	7.56	7.61	7.0	7.14	<i>c</i>	58	—	32.0	41.0	17.0	2.3
β Yb	67 ⁴⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lu	182.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) $g^{[J(J+1)]^{1/2}}$; 2) g^J ; 3) 38K 和 4.2K; 4) 290K; 5) 350K.

表 1.9 室温热膨胀系数、热传导率、电阻率和霍尔系数^[5,8]

稀土金属	热膨胀系数($\alpha_i \times 10^6$) ($^\circ\text{C}^{-1}$)			热传导率 [W/(cm·K)]	电阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)			霍尔系数($R_i \times 10^{12}$) [V·cm/(A·Oe)] ⁵⁾		
	α_a	α_c	$\alpha_{\text{多晶}}$		ρ_a	ρ_c	$\rho_{\text{多晶}}$	R_a	R_c	$R_{\text{多晶}}$
α Sc	7.6	15.3	10.2	0.158	70.9	26.9	56.2 ¹⁾	—	—	-0.13
α Y	6.0	19.7	10.6	0.172	72.5	35.5	59.6	-0.27	-1.6	—
α La	4.5	27.2	12.1	0.134	—	—	61.5	—	—	-0.35
β Ce	—	—	—	—	—	—	82.8	—	—	—
γ Ce	6.3	—	6.3	0.113	—	—	74.4	—	—	+1.81
α Pr	4.5	11.2	6.7	0.125	—	—	70.0	—	—	+0.709
α Nd	7.6	13.5	9.6	0.165	—	—	64.3	—	—	+0.971
α Pm	9 ²⁾	16 ³⁾	11 ²⁾	0.15 ²⁾	—	—	75(b)	—	—	—
α Sm	9.6	19.0	12.7	0.133	—	—	94.0	—	—	-0.21
Eu	35.0	—	35.0	0.139 ²⁾	—	—	90.0	—	—	+24.4
α Gd	9.1 ³⁾	10.0 ³⁾	9.4 ³⁾	0.105	135.1	121.7	131.0	-10	-54	-4.48 ⁴⁾
α Tb	9.3	12.4	10.3	0.111	123.5	101.5	115.0	-1.0	-3.7	—
α Dy	7.1	15.6	9.9	0.107	111.0	76.6	92.6	-0.3	-3.7	—
Ho	7.0	19.5	11.2	0.162	101.5	60.5	81.4	+0.2	-3.2	—
Er	7.9	20.9	12.2	0.145	94.5	60.3	86.0	+0.3	-3.6	—
Tm	8.8	22.2	13.3	0.169	88.0	47.2	67.6	—	—	-1.8
β Yb	26.3	—	26.3	0.385	—	—	25.0	—	—	+3.77
Lu	4.8	20.0	9.9	0.164	76.6	34.7	58.2	+0.45	-2.6	-0.535

1) 由单晶计算的值; 2) 估计值; 3) 100 $^\circ\text{C}$; 4) 77 $^\circ\text{C}$; 5) $10e \triangleq (1000/4\pi)\text{A/m}$, 下同.

表 1.10 电子的比热常数(γ)、电子-电子(库仑)偶合常数(μ^*)、电子-光子
偶合常数(λ)、德拜温度、 $0\text{K}(\theta_D)$ 和超导转变温度^[9]

稀土金属	γ ($\frac{\text{mJ}}{\text{g} \cdot \text{at} \cdot \text{K}^2}$)	μ^*	λ	$\theta_D(\text{K})$		超导转变温度 (K)
				热容	弹性常数	
αSc	10.334	0.16	0.30	345.3	—	0.050 ¹⁾
αY	7.878	0.15	0.30	244.4	258	1.3 ²⁾
αLa	9.45	0.08	0.76	150	154	5.10
βLa	11.5	—	—	140	—	6.00
αCe	12.8	—	—	179	—	0.022 ³⁾
αPr	20	—	—	—	153	—
αNd	4)	—	—	4)	163	—
αPm	—	—	—	—	—	—
αSm	4)	—	—	(d)	169	—
Eu	4)	—	—	(d)	118	—
αGd	4.48	—	0.30	169	182	—
$\alpha'\text{Tb}$	3.71	—	—	169.6	177	—
$\alpha'\text{Dy}$	4.9	—	—	192	183	—
Ho	2.1	—	—	—	190	—
Er	10.0	—	—	—	188	—
Tm	4)	—	—	(d)	200	—
αYb	3.30	—	—	117.6	118	—
βYb	8.36	—	—	109	—	—
Lu	8.194	0.14	0.31	183.2	185	0.022 ⁵⁾

1)在 18.6GPa;2)在 11GPa;3)在 2.2GPa;4)曾报道过热容测定结果,但是所得的 γ 和 θ_D 值是可信的,因为试样存在杂质,或者是操作步骤不可信,或是尚无可信的模型去核准磁分布对热容的影响;5)在 4.5GPa.

表 1.11 室温弹性模量和力学性质^[10]

稀土金属	弹性模量(GPa)				力学性质				再结晶温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	杨氏 (弹性) 模量	剪切 模量	体积 模量	泊松比 (横向变 形系数)	屈服强度, 剩余偏差 0.2%	极限强度 (MPa)	均匀 拉伸 (%)	断面 收缩 (%)	
Sc	74.4	29.1	56.6	0.279	173 ¹⁾	255 ¹⁾	5.0 ¹⁾	8.0 ¹⁾	550
Y	63.5	25.6	41.2	0.243	42	129	34.0	—	550
αLa	36.6	14.3	27.9	0.280	126 ¹⁾	130	7.9	—	300
βCe	—	—	—	—	86	138	—	24.0	—
γCe	33.6	13.5	21.5	0.24	28	117	22.0	30.0	325
αPr	37.3	14.8	28.8	0.281	73	147	15.4	67.0	400
αNd	41.4	16.3	31.8	0.281	71	164	25.0	72.0	400
αPm	46 ²⁾	18 ²⁾	33 ²⁾	0.28 ²⁾	—	—	—	—	400 ²⁾
αSm	49.7	19.5	37.8	0.274	68	156	17.0	29.5	440
Eu	18.2	7.9	8.3	0.152	—	—	—	—	300
αGd	54.8	21.8	37.9	0.259	15	118	37.0	56.0	500
αTb	55.7	22.1	38.7	0.261	—	—	—	—	500

续表 1.11

稀土金属	弹性模量(GPa)				力学性质				再结晶温度(°C)
	杨氏(弹性)模量	剪切模量	体积模量	泊松比(横向变形系数)	屈服强度, 剩余偏差0.2%	极限强度(MPa)	均匀拉伸(%)	断面收缩(%)	
αDy	61.4	24.7	40.5	0.247	43	139	30.0	30.0	550
Ho	64.8	26.3	40.2	0.231	—	—	—	—	520
Er	69.9	28.3	44.4	0.237	60	136	11.5	11.9	520
Tm	74.0	30.5	44.5	0.213	—	—	—	—	600
βYb	23.9	9.9	30.5	0.207	7	58	43.0	92.0	300
Lu	68.6	27.2	47.6	0.261	—	—	—	—	600

1)数值可能有误差; 2)估计值.

表 1.12 接近熔点的液态金属性质^[11-14]

稀土金属	密度(g/cm ³)	表面张力(N/m)	粘度(10 ⁻² P)	热容[J/(mol·K)]	热传导系数[W/(cm·K)]	磁化率χ×10 ⁴ (emu/mol)	电阻率(μΩ·cm)	ΔV _{L-S} ¹⁾ (%)	光谱辐射(λ=645nm)	
									ε(%)	温度范围(°C)
Sc	2.80	0.954	—	44.2(b)	—	—	—	—	—	—
Y	4.24	0.871	—	43.1	—	—	—	—	36.8	1522-1647
La	5.96	0.718	2.65	34.3	0.238	1.20	133	-0.6	25.4	920-1287
Ce	6.68	0.706	3.20	37.7	0.210	9.37	130	+1.1	32.2	877-1547
Pr	6.59	0.707	2.85	43.0	0.251	17.3	139	-0.02	28.4	931-1537
Nd	6.72	0.687	—	48.8	0.195	18.7	151	-0.9	39.4	1021-1567
Pm	6.9 ²⁾	0.680 ²⁾	—	50 ²⁾	—	—	160 ²⁾	—	—	—
Sm	7.16	0.431	—	50.2 ²⁾	—	18.3	182	-3.6	43.7	1075
Eu	4.87	0.264	—	38.1	—	97	242	-4.8	—	—
Gd	7.4	0.664	—	37.2	0.149	67	195	-2.0	34.2	1313-1600
Tb	7.65	0.669	—	46.5	—	82	193	-3.1	—	—
Dy	8.2	0.648	—	49.9	0.187	95	210	-4.5	29.7	1412-1437
Ho	8.34	0.650	—	43.9	—	88	221	-7.4	—	—
Er	8.6	0.637	—	38.7	—	69	226	-9.0	37.2	1529-1587
Tm	9.0(b)	—	—	41.4	—	41	235 ²⁾	-6.9	—	—
Yb	6.21	0.320	2.67	36.8	—	—	113	-5.1	—	—
Lu	9.3	0.940	—	47.9 ²⁾	—	—	224	-3.6	—	—

1)凝固时体积变化; 2)估计值.

表 1.13 电离势(V)^[15-17]

稀土金属	I(中性原子)	II(第一离子化的)	III(第二离子化的)	IV(第三离子化的)	V(第四离子化的)
Sc	6.54	12.80	24.76	73.47	91.66
Y	6.38	12.24	20.52	61.8	77.0
La	5.5770	11.060	19.1774	49.95	—
Ce	5.466	10.85	20.198	36.758	—
Pr	5.422	10.55	21.624	38.98	57.45
Nd	5.489	10.73	22.1	40.41	—
Pm	5.554	10.90	22.3	41.1	—

续表 1.13

稀土金属	I (中性原子)	II (第一离子化的)	III (第二离子化的)	IV (第三离子化的)	V (第四离子化的)
Sm	5.631	11.07	23.4	41.4	—
Eu	5.666	11.241	24.92	42.6	—
Gd	6.141	12.09	20.63	44.0	—
Tb	5.842	11.52	21.91	39.79	—
Dy	5.927	11.67	22.8	41.47	—
Ho	6.018	11.80	22.84	42.5	—
Er	6.101	11.93	22.74	42.65	—
Tm	6.18436	12.05	23.68	42.69	—
Eb	6.25394	12.184	25.03	43.74	—
Lu	5.42589	13.9	20.9596	45.19	—

表 1.14 有效离子半径(nm)^[18]

稀土离子	RE ²⁺		RE ³⁺			RE ⁴⁺	
	CN=6	CN=8	CN=6	CN=8	CN=12	CN=6	CN=8
Sc	—	—	0.0745	0.087	0.1116	—	—
Y	—	—	0.0900	0.1015	0.1220	—	—
La	—	—	0.1045	0.118	0.1320	—	—
Ce	—	—	0.1010	0.114	0.1290	0.080	0.097
Pr	—	—	0.0997	0.114	0.1286	0.078	0.096
Nd	—	—	0.0983	0.112	0.1276	—	—
Pm	—	—	0.097	0.110	0.1267	—	—
Sm	0.119	0.127	0.0958	0.109	0.1260	—	—
Eu	0.117	0.125	0.0947	0.107	0.1252	—	—
Gd	—	—	0.0938	0.106	0.1246	—	—
Tb	—	—	0.0923	0.104	0.1236	0.076	0.088
Dy	—	—	0.0912	0.103	0.1228	—	—
Ho	—	—	0.0901	0.102	0.1221	—	—
Er	—	—	0.0890	0.100	0.1214	—	—
Tm	—	—	0.0880	0.099	0.1207	—	—
Yb	0.100	0.107	0.0868	0.098	0.1199	—	—
Lu	—	—	0.0861	0.097	0.1194	—	—

注:对于配位数为6(CN=6)的O²⁻半径是0.140nm.

参 考 文 献

- [1] K. A. Gschneidner, Jr., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Ames Laboratory, Rare-earth Information Center and Department of Materials Science and Engineering Iowa State University, 1990, Vol. 11, No. 3, 216.
- [2] J. R. Delaeter, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, 1791, Vol. 17.
- [3] Z. B. Goldschmidt, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In: K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1978, Vol. 1, 1.
- [4] K. A. Gschneidner, Jr. and F. W. Calderwood, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In: K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1986, Vol. 8, 1.
- [5] B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In: K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1978, Vol. 1, 173.
- [6] D. C. Koskenmaki and K. A. Gschneidner, Jr., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In: K. A.

- Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed. , North-Holland Physics Publishing , Amsterdam, 1978, Vol. 1, 337.
- [7] S. Legvold, Ferromagnetic Materials, In; E. P. Wohlfarth, Ed. , North-Holland Physics Publishing , Amsterdam, 1980, Vol. 1, Vol. 1, 183.
- [8] K. A. McEwen, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In; K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed. , North-Holland Physics Publishing , Amsterdam, 1978, Vol. 1, 411.
- [9] S. J. Collocott, R. W. Hill and A. M. Stewart, J. Phys. , 1988, F18, L223.
- [10] T. Scott, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In; K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed. , North-Holland Physics Publishing , Amsterdam, 1978, Vol. 1, 591.
- [11] J. Van Zytveld, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, In; K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Ed. , North-Holland Physics Publishing , Amsterdam, 1989, Vol. 12, 357.
- [12] L. A. Stretz and R. G. Bautista, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, In; Part 1, H. H. Plumb, Ed. , Instrument Society of America, Pittsburgh, 1972, Vol. 4, 489.
- [13] T. S. King, D. N. Baria and R. G. Bautista, Met. Trans. , 1976, Vol. B7, 411.
- [14] D. N. Baria, T. S. King and R. G. Bautista, Met. Trans. , 1976, Vol. B7, 577.
- [15] W. C. Martin, L. Hagen, J. Reader and J. Sugar, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, 3, 771.
- [16] C. E. Moore, Natl. Stand. Ref. Data Series, Natl. Bur. Stand. , 1970, No. 34.
- [17] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. , 1969, Vol. 25, 925.
- [18] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. , 1970, Vol. 26, 1046.