

新材料与应用技术丛书

NEW MATERIALS AND APPLIED TECHNOLOGY

稀土功能材料

郑子樵 李红英 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

稀土功能材料/郑子樵, 李红英主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 8

(新材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-4718-5

I. 稀… II. ①郑…②李… III. 稀土金属-应用-功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 072562 号

新材料与应用技术丛书

稀土功能材料

郑子樵 李红英 主编

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 陶燕华

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 17 1/4 字数 460 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4718-5/TG·5

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导。现代高技术的发展，更是紧密依赖于材料的发展。一种新材料的突破，无不孕育着一项新技术的诞生，甚至导致一个领域的技术革命。

新材料是指那些新出现或已在发展中的、具有传统材料所不具备的优异性能和特殊性能的材料。其范围主要是：电子信息、光电、超导材料；生物功能材料；能源材料和生态环境材料；高性能陶瓷材料及新型工程塑料；粉体、纳米、微孔材料和高纯金属及高纯材料；表面技术与涂层和薄膜材料；复合材料；智能材料；新结构功能助剂材料、优异性能的新型结构材料等。

新材料的应用范围非常广泛，发展前景十分广阔。当前，新材料产业已渗透到国民经济、国防建设和人民生活的各个领域，对电子信息、生物技术、航空航天等一大批高新技术产业的发展起着支撑和先导的作用，同时也推动着诸如机械、能源、化工、轻纺等传统产业的制造和产品结构的调整。因此，世界各国对新材料的研究、开发和产业化都给予了高度重视。我国也将新材料列为各重大科技开发和产业化计划重点支持的技术领域，这些计划的实施，已有力地推动了中国新材料产业的发展。

由于新材料是近几十年才快速发展起来的领域，国内这方面的图书较少，为了配合新材料的发展，满足我国广大读者的需要，我社组织国内有关专家编写了《新材料与应用技术丛书》。这套丛书包括以下几个分册：《新型电子薄膜材料》、《环境材料》、《现代功能材料及其应用》、《功能陶瓷材料》、《新型碳材料》、《新型高分子材料》、《绿色建筑材料》、《功能复合材料》、《功能橡胶及橡胶制品》、《储氢材料》、《光电子材料》和《稀土功能材料》等。

丛书力求充分体现“新材料”的特点，选择了一些科技含量

高、未来发展空间大、实现产业化基础较好的且对我国国民经济有重要支撑作用的新材料。内容上以材料性能和应用技术作为重点，具有一定的先进性、技术性和实用性，适当体现前瞻性。我们希望这套丛书的出版对于我国新材料领域的科研生产、应用推广和技术进步起到一些推动作用，从而提高新材料行业的整体发展水平。

化学工业出版社

2002年4月

前 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。20 世纪 70 年代，人们把信息、材料和能源称之为当代文明的三大支柱。80 年代以高技术群为代表的新技术革命，又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。无论是传统材料，还是不断涌现的新材料，在国民经济建设、现代科学技术发展以及人民的日常生活中发挥着重要作用。

稀土元素因其独特的电、光、磁、热性能而被人们称之为新材料的“宝库”，是国内外科学家，尤其是材料专家最关注的一组元素，美国、日本等国政府将其列为发展高技术产业的关键元素。有人甚至预测，随着有关稀土基础理论研究的不断深入和各种稀土新材料的开发，将会引发一场新的技术革命。

我国的稀土资源十分丰富，约占世界已探明储量的 80% 以上，而且具有矿床分布广、类型多、品种全和综合利用价值高等特点，为我国稀土工业发展提供了得天独厚的条件。几十年来，我国的科研人员在政府的大力支持下，在稀土基础研究和应用开发方面开展了许多卓有成效的工作。我国已基本形成了相对完整的稀土工业体系，稀土产量跃居世界首位，并成为稀土初级产品的最大出口国。但总的说来，我国还不是稀土科研和应用的强国，稀土资源优势尚未转变成经济优势，特别是在有自主知识产权和技术创新的稀土新材料研究开发和应用方面还有较大差距。由于稀土新材料，特别是稀土功能材料在高新技术领域中具有十分重要的战略地位，世界各国特别是西方发达国家都在大力加强稀土功能材料的研究和开发，竞争十分激烈。有鉴于此，我们编写了这本《稀土功能材料》，希望对从事本领域研究、开发、生产和应用的相关专业人员有所裨益。

本书在编写过程中力求体现先进性、技术性和实用性相结合的编写宗旨。全书系统介绍了目前国内外研究开发和应用的主要稀土功能材料,包括稀土永磁材料、稀土磁光材料和磁泡材料、稀土磁致冷和超磁致伸缩材料、稀土发光和激光材料、稀土贮氢材料、稀土功能陶瓷材料、稀土光学玻璃、稀土阴极发射材料和发热材料、稀土催化剂材料、轻工化工用稀土助剂材料等。重点阐述了这些材料的种类、组成、性能、制备、应用及其新进展。尽管按照材料的一般定义,农用稀土、医用稀土和冶金用稀土等不一定属于稀土功能材料之列,但为使读者对稀土的应用有更全面的了解,编者在书中对这几部分内容也进行了简要介绍。

本书共分 14 章。参加编写工作的有谌启明、任朝晖、李路、崔佳娜(第 2~5 章),詹志洪(第 7、11、13 章),郑子樵(第 1、6、8、9 章),李红英(第 10、12、14 章)。全书由郑子樵、李红英主编。

由于稀土功能材料种类繁多,发展日新月异,有关文献资料瀚如烟海,加之编者水平所限,因此在章节安排和内容取舍以及文字编排中难免有不妥之处,敬请专家和读者批评指正。同时对本书编写过程中所参考和引用文献资料的作者致以诚挚的谢意。

编 者

2003 年 6 月于长沙

内 容 提 要

本书系统介绍了目前国内外研究开发和应用的主要稀土功能材料,包括稀土永磁材料、稀土磁光材料和磁泡材料、稀土磁致冷和超磁致伸缩材料、稀土发光和激光材料、稀土贮氢材料、稀土功能陶瓷材料、稀土光学玻璃、稀土阴极发射材料和发热材料、稀土催化剂材料、轻工工用稀土助剂材料等。重点阐述了这些材料的种类、组成、性能、制备、应用及最新进展。并简要介绍了农用稀土、医用稀土及冶金稀土的应用原理与技术。

本书内容丰富,技术先进,实用性强,适合于从事稀土研究、制备与应用的技术人员及管理人员参考阅读。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 稀土元素及其电子层结构	1
1.1.1 稀土元素的概念	1
1.1.2 稀土元素的电子层结构	2
1.1.3 稀土元素的原子半径和离子半径	3
1.2 稀土元素的物理化学性质	4
1.2.1 稀土元素的物理性质	4
1.2.2 稀土元素的化学性质	6
1.3 稀土金属的制取	7
1.3.1 精矿分解	8
1.3.2 稀土纯化合物制取	8
1.3.3 稀土金属的制备	9
1.3.4 稀土金属的提纯	10
1.4 稀土资源与利用	11
1.4.1 稀土资源	11
1.4.2 稀土应用	13
参考文献	18
第 2 章 稀土永磁材料	20
2.1 稀土永磁材料概述	20
2.1.1 稀土永磁材料的种类及性能	21
2.1.2 稀土永磁材料的磁性起源与特征	27
2.1.3 稀土永磁材料的特点及发展概况	28
2.2 稀土永磁材料的结构	36
2.2.1 稀土永磁材料的结构	36
2.2.2 稀土永磁材料的晶体结构	37
2.3 稀土钴永磁材料	40
2.3.1 1:5 型稀土钴永磁材料	40

2.3.2	2:17 型稀土钴永磁材料	42
2.3.3	沉淀硬化 2:17 型永磁合金的矫顽力机理	44
2.3.4	稀土元素对 RE-Co 永磁合金磁性的影响	46
2.3.5	稀土钴粘结永磁体	46
2.4	RE-Fe-B 系永磁材料	47
2.4.1	Nd-Fe-B 系的相结构与磁特性	47
2.4.2	RE-Fe-B 系多元合金	48
2.4.3	Nd-Fe-B 系烧结永磁合金	51
2.4.4	快淬 Nd-Fe-B 磁体	51
2.4.5	粘结 Nd-Fe-B 永磁合金	52
2.4.6	Pr-Fe-B 系永磁合金	54
2.4.7	HDDR 工艺及其粉末的磁性	55
2.4.8	Nd-Fe-B 永磁材料的研发趋势	56
2.5	RE-Fe-N 系永磁材料	59
2.5.1	N 对 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{N}_x$ 稀土化合物的影响	59
2.5.2	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{N}_x$ 稀土永磁的磁性能及磁化本质	60
2.5.3	Sm-Fe-N 稀土永磁材料发展趋势	61
2.6	纳米晶稀土永磁材料	62
2.6.1	微磁学的理论研究	63
2.6.2	双相纳米晶 NdFeB 磁体的相组成和磁性能	63
2.6.3	熔体快淬制备技术	65
2.6.4	纳米晶永磁合金的特点及性能	66
2.7	稀土永磁材料的应用	68
2.7.1	在微波通讯技术中的应用	69
2.7.2	在电机工程中的应用	69
2.7.3	在仪器仪表与计时装置中的应用	70
2.7.4	在电声器件中的应用	71
2.7.5	在磁力机械方面的应用	72
2.7.6	在交通运输工程中的应用	72
2.7.7	在磁分离技术中的应用	74
2.7.8	在磁化技术中的应用	75
2.7.9	在磁疗与健身器械方面的应用	75
	参考文献	77

第3章 稀土磁光材料和磁泡材料	79
3.1 稀土磁光材料	79
3.1.1 稀土磁光材料的发展概况	79
3.1.2 磁光效应及表征	83
3.1.3 稀土石榴石磁光材料	86
3.1.4 稀土石榴石单晶磁光材料	93
3.1.5 稀土石榴石单晶薄膜磁光材料	94
3.1.6 稀土-铁族金属非晶薄膜磁光材料	96
3.1.7 稀土磁光材料的制备方法	100
3.1.8 稀土磁光材料的发展和应用	103
3.2 磁泡材料	109
3.2.1 磁泡的构成	110
3.2.2 磁泡材料的特性	111
3.2.3 磁泡膜的制备	113
3.2.4 稀土石榴石磁泡材料及器件	114
参考文献	115
第4章 稀土磁致冷和超磁致伸缩材料	117
4.1 稀土磁致冷材料	117
4.1.1 概述	117
4.1.2 磁致冷的基本概念	119
4.1.3 磁致冷热循环	120
4.1.4 磁致冷材料的特性	121
4.1.5 不同温区的磁致冷材料	122
4.1.6 纳米稀土磁致冷复合材料	129
4.1.7 稀土磁致冷材料的研究进展	130
4.1.8 稀土磁致冷材料的应用	131
4.2 稀土超磁致伸缩材料	135
4.2.1 概述	135
4.2.2 磁致伸缩效应及机理	136
4.2.3 超磁致伸缩材料的性能	140
4.2.4 稀土超磁致伸缩材料的发展概况	146
4.2.5 稀土超磁致伸缩材料的制备	155
4.2.6 稀土超磁致伸缩材料的应用	158

参考文献	164
第5章 稀土发光和激光材料	166
5.1 稀土发光材料	166
5.1.1 稀土发光材料的发展历史	167
5.1.2 稀土发光材料发光的基本原理	168
5.1.3 稀土阴极射线发光材料	174
5.1.4 稀土光致发光材料	181
5.1.5 电(场)致发光材料	189
5.1.6 X射线稀土发光材料	192
5.1.7 稀土闪烁体	196
5.1.8 稀土上转换发光材料	200
5.1.9 其他稀土功能发光材料	202
5.1.10 稀土纳米发光材料	203
5.1.11 稀土发光材料的合成方法	206
5.2 稀土激光材料	214
5.2.1 概述	214
5.2.2 稀土固态激光材料	216
5.2.3 稀土液体激光材料	223
5.2.4 稀土气体激光材料	226
5.2.5 在激光中使用的其他稀土材料	227
参考文献	229
第6章 稀土贮氢材料	231
6.1 贮氢材料概述	231
6.1.1 金属的贮氢原理	231
6.1.2 金属氢化物的结构	233
6.1.3 实用金属贮氢材料的特征	234
6.1.4 金属贮氢材料简介	236
6.2 稀土贮氢合金	238
6.2.1 LaNi_5 系合金	238
6.2.2 MmNi_5 系合金	241
6.2.3 $(\text{CaMm})\text{Ni}_5$ 系合金	243
6.2.4 其他含稀土的贮氢合金	245
6.2.5 新型稀土贮氢合金	248

6.3 稀土成分和组织结构对性能的影响	250
6.3.1 稀土元素及其含量对贮氢合金性能的影响	250
6.3.2 稀土贮氢合金的组织结构与性能	257
6.4 稀土贮氢合金的制备方法及表面处理	261
6.4.1 稀土贮氢合金的制备方法	261
6.4.2 稀土贮氢合金的粉末制备技术	265
6.4.3 稀土贮氢合金的表面改性处理	267
6.5 稀土贮氢合金的应用	269
6.5.1 用于氢气的贮存和运输	269
6.5.2 用于氢气的分离和提纯	270
6.5.3 用于合成化学中催化加氢与脱氢	270
6.5.4 用于电池电极材料	271
6.5.5 氢化物热泵用于空调与采暖	272
6.5.6 传感器和控制器	274
参考文献	274
第7章 稀土功能陶瓷材料	278
7.1 稀土压电陶瓷	279
7.1.1 压电效应与压电陶瓷	279
7.1.2 稀土钛酸铅压电陶瓷	281
7.1.3 稀土锆钛酸铅压电陶瓷	282
7.2 稀土电光陶瓷	287
7.2.1 PLZT 陶瓷的组成及相图	288
7.2.2 镧在 PLZT 陶瓷中的作用	289
7.2.3 PLZT 陶瓷的主要性能及应用	289
7.3 稀土半导体陶瓷	291
7.3.1 热敏陶瓷	291
7.3.2 其他半导体陶瓷	298
7.4 稀土介电陶瓷	302
7.4.1 陶瓷电容器	303
7.4.2 微波介质陶瓷	307
7.5 稀土超导陶瓷	308
7.5.1 超导现象与稀土超导陶瓷	308
7.5.2 稀土超导陶瓷的基本性能与类型	309

7.5.3 稀土超导陶瓷产品的制备及应用	312
7.6 其他稀土功能陶瓷及应用	315
7.6.1 固体电解质陶瓷	315
7.6.2 形状记忆陶瓷	317
7.6.3 YAG 光学功能陶瓷	317
7.6.4 复合功能陶瓷	318
7.6.5 智能陶瓷	319
参考文献	321
第 8 章 稀土光学玻璃	322
8.1 稀土在光学玻璃中的作用	322
8.1.1 稀土玻璃组成及结构	322
8.1.2 稀土在光学玻璃中的作用	324
8.1.3 稀土光学玻璃工艺特点	325
8.2 稀土光学功能玻璃	326
8.2.1 稀土光学眼镜玻璃	326
8.2.2 稀土有色光学玻璃	326
8.2.3 稀土光敏玻璃和光致变色玻璃	327
8.2.4 稀土发光玻璃	328
8.2.5 稀土磁光玻璃	329
8.2.6 稀土红外光学玻璃	330
8.2.7 稀土防辐射及耐辐射玻璃	330
8.3 稀土玻璃光纤	331
8.3.1 稀土氧化物玻璃光纤	331
8.3.2 稀土氟化物玻璃光纤	333
参考文献	337
第 9 章 稀土阴极发射材料和发热材料	338
9.1 稀土阴极发射材料	338
9.1.1 概述	338
9.1.2 稀土-钨阴极发射材料	339
9.1.3 稀土氧化物阴极发射材料	341
9.1.4 六硼化镧阴极发射材料	342
9.2 稀土发热材料	346
9.2.1 铬酸镧发热体的组成及性能	346

9.2.2 发热体的制备工艺	349
9.2.3 应用	350
参考文献	350
第10章 稀土催化剂材料	351
10.1 石油裂化催化剂	351
10.1.1 催化裂化工艺	351
10.1.2 裂化催化剂的发展	352
10.1.3 稀土裂化催化剂的研究与应用	355
10.1.4 我国研制开发的稀土裂化催化剂	356
10.2 汽车尾气净化催化剂	364
10.2.1 汽车尾气排放状况及对环境的污染	364
10.2.2 汽车尾气净化及稀土催化剂的应用	365
10.2.3 稀土催化剂的类型	368
10.2.4 稀土在催化剂中的作用	369
10.3 合成橡胶催化剂	372
10.3.1 稀土催化剂的组成及应用	373
10.3.2 稀土合成橡胶的结构、性能特点	378
10.3.3 稀土催化聚合的技术进展	381
10.4 化工催化剂	384
10.4.1 稀土催化剂在化工中的应用	384
10.4.2 稀土化工催化剂的作用	385
参考文献	388
第11章 轻工化工用稀土助剂材料	390
11.1 塑料工业用稀土助剂	390
11.1.1 稀土稳定剂	390
11.1.2 稀土功能性添加剂	397
11.2 涂料工业用稀土助剂	402
11.2.1 涂料工业中的催干剂	402
11.2.2 催干剂的催干原理	403
11.2.3 稀土催干剂的效果与应用	404
11.2.4 稀土催干剂的制备与品种	406
11.3 织物纤维染色用稀土助剂	408
11.3.1 稀土助剂在羊毛染色中的作用	408

11.3.2	稀土助剂在丝、棉、麻纤维染色中的作用	412
11.3.3	稀土助剂在合成纤维染色中的作用	416
11.3.4	稀土助剂在混纺纤维染色中的作用	418
11.4	皮革鞣制和染色用稀土助剂	420
11.4.1	稀土盐的鞣性	421
11.4.2	皮革鞣制用稀土助剂	422
11.4.3	皮革染色用稀土助剂	426
11.4.4	稀土助剂用于鞣制和染色的作用机理	428
11.4.5	稀土助鞣和助染工艺中应注意的问题	429
	参考文献	430
第 12 章	冶金用稀土	433
12.1	稀土在钢铁中的应用	433
12.1.1	稀土在钢铁工业中的应用历程	433
12.1.2	稀土在钢中的作用	435
12.1.3	稀土对钢显微组织及性能的影响	439
12.1.4	稀土在铸铁中的应用	440
12.1.5	稀土在钢铁焊接材料中的应用	443
12.1.6	稀土处理工艺	444
12.2	稀土在有色金属中的应用	448
12.2.1	稀土在铝及铝合金中的应用	448
12.2.2	稀土在镁及镁合金中的应用	452
12.2.3	稀土在铜及铜合金中的应用	455
12.2.4	稀土在锌及锌合金中的应用	457
12.2.5	稀土在硬质合金中的应用	458
12.2.6	稀土在贵金属中的应用	459
12.2.7	稀土在废旧金属再生中的应用	460
12.3	稀土在金属防腐和表面处理中的应用	460
12.3.1	稀土表面强化机制	460
12.3.2	稀土在化学热处理中的应用	461
12.3.3	稀土在铝合金氧化着色中的应用	461
12.3.4	稀土在表面镀覆中的应用	462
12.3.5	稀土在喷涂中的应用	462
12.3.6	稀土在激光表面处理中的应用	463

12.3.7 稀土在金属防腐中的应用	464
参考文献	465
第 13 章 医用稀土	467
13.1 稀土药物及应用	467
13.1.1 抗凝血	467
13.1.2 抗炎杀菌	470
13.1.3 治疗烧伤、瘢痕	474
13.1.4 抗动脉硬化与抗肿瘤	479
13.2 稀土与磁疗及应用	484
13.2.1 磁疗配合治疗糖尿病	485
13.2.2 磁疗防治和软化瘢痕	485
13.2.3 治疗耳廓软骨膜炎	486
13.2.4 磁疗对肿瘤治疗的应用探索	486
13.2.5 磁化水与磁疗保健	487
13.3 稀土的其他医用	488
13.3.1 稀土在荧光免疫分析中的应用	488
13.3.2 稀土永磁材料在口腔正畸中的应用	488
13.4 医用稀土研究的新进展	490
13.4.1 稀土氯化物对胰岛 β 细胞的作用	490
13.4.2 新型稀土杂多蓝及其抗艾滋病毒的研究	491
13.4.3 稀土元素对 DNA 催化水解切断的研究	491
参考文献	492
第 14 章 农用稀土	494
14.1 概述	494
14.1.1 稀土农用的发展历史	494
14.1.2 稀土的施用量及施用方法	496
14.1.3 稀土在水土中分布及存在形态	500
14.1.4 稀土农用的安全性	501
14.2 稀土在植物中的应用	504
14.2.1 稀土对植物的生理作用	504
14.2.2 稀土对植物生长发育的影响	508
14.2.3 稀土在植物中的使用效果	513
14.3 稀土在畜牧养殖业的应用	518

14.3.1 稀土对动物的生理作用	518
14.3.2 稀土对动物免疫功能的影响	520
14.3.3 稀土对动物生长发育的影响	522
14.3.4 稀土在畜牧养殖业中的应用效果	530
14.4 稀土农用的发展趋势	531
参考文献	532