

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu
Ac Th Pa U Np Pu Am



稀土的最新应用技术

〔日〕 塩川二郎 主编

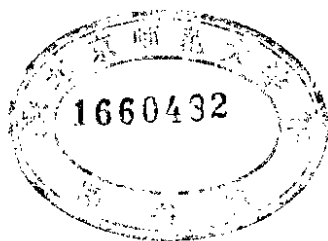
化学工业出版社

稀土的最新应用技术

[日]塩川二郎 主编

翟羽仲 喻忠厚 译

771/90/17



化学工业出版社

(京)

堀川二郎

レア・アースの最新応用技術

株式会社シーエムシー, 1985

稀土的最新应用技术

翟羽仲 喻忠厚 译

责任编辑: 潘正安

封面设计: 季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168 1/32 印张8³/₄ 字数241千字

1993年8月第1版 1993年8月北京第1次印刷

印 数1—1,500

ISBN 7-5025-1106 7/TQ·643

定 价8.00元

原 序

“戴眼镜、持相机已经成了日本人的特征。年轻人头戴**立体声耳机**，边听音乐，边用**打火机**点烟，还不时看看手表；要是女友来了，就驾上灌满汽油的**赛车**带她去兜风。女公务员操纵**微机**，下班后在明亮的**荧光灯**下购物、尽情享用**立体声音响**和**彩色电视**。妻子们手佩**人造钻戒**，使用**微波炉**、**录相机**和**微型软盘**，显出些许阔绰之气。肩负工作、家庭两副重担的丈夫们用**磁疗项圈**治疗肩痛，拍**X光片**进行体检”。

世间一派太平逍遥之景，产业界却进行着激烈的生存竞争。石油危机以来，日本的工业已从高速发展变为稳定增长，从原材料产业转变为知识密集型、技术密集型产业，高技术产业的说法近 来 常 可 耳 闻。

的确，日本资源贫乏、能源不足，要使工业长期得到发展，从而稳定并提高国民的生活水平，唯技术立国别无它途。日本不得不走靠独立开发新技术，实现深度加工和高附加价值的道路。

新型功能材料支撑着未来高技术的发展，稀土金属作为新型功能材料的主要构成元素，已经十分引人注目并在上述引文中**黑体字**所表示的各个领域广为应用。在电子、金属、陶瓷、催化剂、玻璃和原子能等许多工业领域中，稀土已作为一类不可缺少的元素而被广泛利用。

稀土元素的典型特性是基于4f电子的光学特性和**磁特性**，除此之外各元素还有许多独具的特征，因此其应用范围得以扩展到上述各个领域。

高纯度稀土元素的研究开发始于1956年，即确立了离子交换法大量生产的体制之后。因其历史尚短，通过今后的基础研究和应用开发研究，很有可能发现至今尚无人知晓的特性，并可望产生新的功能材料。

本书的执笔者均为从事稀土元素实际工作并活跃在第一线的人士。书中首先讲述稀土元素的特性（第1章），然后扩展到其应用领域（第5章），但因稀土元素的应用多彩多姿、范围宽阔，而本书篇幅有限，只好选择现在广为使用的以及今后有希望取得进展的项目加以叙述。此外，资源、冶炼技术也是材料开发方面的重要内容，这些内容在本书中应插入何处虽曾一度举棋不定，最终还是决定收入第3、4章。那些主要对应用方面感兴趣的读者，不妨从第2章跳到第5章阅读。

科学在不断分化与结合的过程中发展着。突破划分过细的专业框框，从与其它领域相结合的多学科角度进行综合研究，就能产生新的领域，开拓出新的应用。

读者若能通过本书认识稀土元素的现状，进而掌握该领域问题之所在及今后的发展趋势，本人将不胜荣幸。

盐川二郎

1985年2月

作者一览表 (以本书章节为序)

大阪大学 工学部	盐川二郎
大阪大学 工学部	足立吟也
三菱化成工业公司 综合研究所	皆川幸纪
三菱化成工业公司 新材料事业部	岩坪正光
三德金属工业公司 研究部	山本和弘
松下电器产业公司 中央研究所	广田荣一
信越化学工业公司 磁性材料研究所	俵 好夫
东京工业大学 理学部	桥本 晃洲
日立制作所	加纳 刚
HOYA公司	泉谷敏郎
大阪工业技术试验所	中根正典
大阪大学 产业科学研究所	河合七雄
九州工业大学 工学部	桑原 诚
东京大学 工学部	柳田博明
山口大学 工学部	今村速夫
三井金属矿业公司 研究开发本部	桥爪 昉
三井金属矿业公司 新金属事业部	北谷精三
三德金属工业公司	大町良治

内 容 提 要

本书首先扼要介绍了稀土的发展历史与当前的应用概况、稀土的化学特性与物理特性、世界各国稀土资源的分布情况以及稀土的冶炼技术等。接着重点介绍了稀土元素在各种功能材料中的应用情况,包括磁性元件、永磁材料、磁制冷技术、稀土荧光材料、光学玻璃和激光玻璃、贮氢合金、电子发射材料、精细陶瓷(固体电解质、电容器、热敏电阻、传感器)、催化剂、研磨材料、金属冶炼添加剂等应用领域。书中还分析了当前世界各国在稀土研究方面的动向,并展望了稀土的未来应用前景。

本书可供从事稀土应用研究的技术人员阅读,亦可供稀土资源开发与冶炼的技术人员参考。

目 录

第1章 序 盐川二郎	1
第2章 稀土元素的化学特性和物理特性 足立吟也	6
2.1. 引言	6
2.2. 稀土元素的电子排列	7
2.2.1. 电子排列的特征	7
2.2.2. $4f$ 轨道	9
2.2.3. 电子自旋与轨道的相互作用	10
2.3. 稀土元素的化合价	10
2.4. 稀土元素的离子半径和标准电极电位	12
2.4.1. 离子半径	12
2.4.2. 标准电极电位	13
2.5. 稀土元素的化学键	13
2.6. 稀土元素的电子光谱	15
2.6.1. 电子跃迁	15
2.6.2. 光谱的项符号	16
2.7. 稀土元素的磁性	17
2.7.1. 稀土离子的磁性	17
2.7.2. 稀土金属的磁性	21
2.8. 稀土元素与超导	22
2.9. 稀土研究的最新课题	22
2.9.1. 化学方面	22
2.9.2. 物理方面	23
参考文献	23
第3章 稀土资源 皆川幸纪, 岩坪正光	25
3.1. 稀土矿	25
3.1.1. 独居石矿	25
3.1.2. 氟碳铈矿	28

3.1.3. 磷钇矿	28
3.1.4. 其它稀土矿	29
3.2. 稀土矿的储量	30
3.3. 稀土矿石的产量	32
3.4. 稀土原料的供给形态	33
3.5. 中国的稀土资源	35
3.5.1. 中国的稀土矿	35
3.5.1.1. 中国的稀土资源开发史	35
3.5.1.2. 中国稀土矿的种类及分布情况	36
3.5.1.3. 中国的稀土化合物生产厂	37
3.5.2. 中国政府的方针	39
参考文献	39
第4章 稀土冶炼——矿石分解、分离精制、金属制备 山本和弘	40
4.1. 引言	40
4.2. 矿石	41
4.2.1. 独居石	41
4.2.2. 氟碳铈矿	41
4.2.3. 磷钇矿	42
4.2.4. 粗制氯化稀土	43
4.3. 矿石分解	44
4.3.1. 硫酸分解法	44
4.3.1.1. 浓硫酸焙烧	45
4.3.1.2. 硫酸盐溶解	45
4.3.1.3. 硫酸复盐分离	45
4.3.1.4. 复盐的碱处理	45
4.3.1.5. 溶解、浓缩	45
4.3.2. 烧碱分解法	46
4.3.2.1. 碱处理及磷酸钠分离	47
4.3.2.2. 溶解、钪分离	48
4.3.2.3. 氯化稀土浓缩	48
4.3.3. 氟碳铈矿的处理方法	48
4.3.3.1. 焙烧工艺	48
4.3.3.2. 盐酸溶解	48

4.3.3.3. 溶剂萃取分离	48
4.3.3.4. 铈的分离	50
4.3.4. 氟碳铈矿石的直接氯化法	50
4.4. 分离精制	50
4.4.1. 非稀土元素的分离	50
4.4.2. 稀土元素相互间的化学分离方法	52
4.4.2.1. 古典法	52
4.4.2.2. 化学分离法	53
4.4.3. 离子交换分离法 (IX 法)	54
4.4.4. 溶剂萃取分离法	56
4.4.4.1. 原理	56
4.4.4.2. 萃取剂、溶剂	57
4.4.4.3. 体系与设备	59
4.5. 稀土金属的制备	62
4.5.1. 氯化物电解法	62
4.5.1.1. 无水氯化物的制备	62
4.5.1.2. 电解	63
4.5.2. 氧化物电解法	63
4.5.3. 氟化物热还原法	65
4.5.4. 氯化物的碱金属还原法	66
4.5.5. 氧化稀土的金属热还原蒸馏法	66
4.5.6. 氧化物热还原法制稀土合金	67
4.5.6.1. 钐钴合金的制法 (RD 法)	67
4.5.6.2. 稀土硅化物的制备	68
4.5.7. 稀土金属的精炼	68
4.5.7.1. 大气熔融精炼法	68
4.5.7.2. 真空熔融法	68
4.5.7.3. 蒸馏精炼法	68
4.5.7.4. 电传输法	68
4.5.7.5. 区域熔融精炼法	69
4.6. 稀土产品	70
参考文献	72
第 5 章 稀土元素的最新应用	73

5.1. 概述	盐川二朗	73
参考文献		87
5.2. 磁性元件	户田荣一	82
5.2.1. 微波单向回路元件		83
5.2.2. 光通讯用的单向光导元件		85
5.2.3. 磁泡存储器		87
5.2.4. 光-磁存储器		91
参考文献		95
5.3. 永磁材料	休 好夫	95
5.3.1. 引言		95
5.3.2. SmCo_5 烧结磁铁		97
5.3.3. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 烧结磁铁		100
5.3.4. 含Ce的2-17磁铁		104
5.3.5. 2-17磁铁的热稳定性		105
5.3.6. Nd-Fe-B 磁铁		106
5.3.7. 结束语		107
参考文献		108
5.4. 磁制冷	桥本巍洲	108
5.4.1. 引言		108
5.4.2. 磁制冷的原理		110
5.4.2.1. 磁熵及自旋体系的温度		110
5.4.2.2. 卡诺型循环磁制冷的原理		112
5.4.2.3. 晶格负荷与磁制冷循环		114
5.4.3. 实例		116
5.4.3.1. 布朗磁制冷机		116
5.4.3.2. 氢液化磁制冷机		118
5.4.4. 现状及展望		120
5.4.4.1. 磁制冷系统的开发动向		120
5.4.4.2. 磁性体工作介质的开发动向		121
5.4.5. 结束语		123
参考文献		127
5.5. 稀土类荧光材料	加纳 刚	127
5.5.1. 引言		127

5.5.2. 稀土类荧光体的特点	129
5.5.2.1. $4f$ 能级内跃迁	129
5.5.2.2. $f-d$ 跃迁与CT跃迁	129
5.5.2.3. 最佳发光离子浓度	132
5.5.3. 各类稀土荧光体及其应用	133
5.5.3.1. Eu^{2+} 荧光体	133
5.5.3.2. Tb^{3+} 荧光体	138
5.5.3.3. Eu^{2+} 荧光体	140
5.5.3.4. Ce^{3+} 荧光体	141
5.5.4. 前景展望	142
参考文献	144
5.6. 光学玻璃、激光玻璃 泉谷徹郎	145
5.6.1. 光学玻璃与稀土元素	145
5.6.2. 激光玻璃与稀土元素	152
5.6.2.1. 激光玻璃	152
5.6.2.2. 法拉第旋转玻璃	156
参考文献	158
5.7. 贮氢合金 中根正典	159
5.7.1. 引言	159
5.7.2. 贮氢合金的能量转换功能	160
5.7.3. 稀土类贮氢合金的开发现状	162
5.7.3.1. 铜-镍系合金	162
5.7.3.2. 混合稀土-镍系合金	165
5.7.4. 稀土类贮氢合金的特点与应用	169
5.7.5. 结束语	169
参考文献	170
5.8. 电子发射材料 河合七雄	170
5.8.1. 引言	170
5.8.2. 六硼化镧的结构与性质	171
5.8.3. 六硼化镧阴极	172
5.9. 陶瓷——固体电解质、电容器、热敏电阻、传感器 桑原 誠, 柳田博明	174
5.9.1. 固体电解质	175

5.9.1.1. 稀土氧化物固体电解质	175
5.9.1.2. 氧化锆系固体电解质	178
5.9.2. 电容器	182
5.9.2.1. 用于温度补偿的陶瓷电容器	182
5.9.2.2. 高介电常数陶瓷电容器	184
5.9.2.3. 用于微波领域的电容器材料	185
5.9.3. 热敏电阻	186
5.9.3.1. NTC热敏电阻	187
5.9.3.2. CTR热敏电阻	190
5.9.3.3. PTC热敏电阻	191
5.9.4. 传感器	192
5.9.4.1. $Y_2O_3-ZrO_2$ 系氧传感器	193
5.9.4.2. 温度传感器	194
5.9.4.3. 气体传感器	196
参考文献	197
5.10. 催化剂 今村速夫	198
5.10.1. 稀土化合物与催化剂	199
5.10.1.1. 氧化物	199
5.10.1.2. 复合氧化物	201
5.10.1.3. 金属互化物	203
5.10.1.4. 其它	205
参考文献	205
5.10.2. 汽车排气净化用催化剂 桥爪 昉	207
5.10.2.1. 引言	207
5.10.2.2. 三效催化剂	207
5.10.2.3. 稀土氧化物的助催化效果	208
5.10.2.4. 钙钛矿型稀土复合氧化物	211
5.10.3. 催化裂化催化剂	212
5.10.3.1. 引言	212
5.10.3.2. FCC催化剂	212
5.10.3.3. 稀土元素的作用	213
参考文献	216
5.11. 研磨材料 北谷精三	216

5.11.1. 引言	216
5.11.2. 稀土材料用作玻璃研磨材料	217
5.11.2.1. 玻璃研磨材料的历史	217
5.11.2.2. 玻璃研磨理论	218
5.11.2.3. 研磨过程中氧化铈的作用	219
5.11.3. 研磨	220
5.11.3.1. 研磨工艺	220
5.11.3.2. 研磨材料应具备的性质	220
5.11.3.3. 研磨材料的种类与特性	220
5.11.3.4. 研磨材料以外的影响因素	223
5.11.4. 研磨材料的制造方法	224
5.11.5. 最近的技术进步	226
5.11.5.1. 光掩模基板的研磨	226
5.11.5.2. 用于高密度记录磁盘的玻璃基板的研磨	228
5.11.6. 今后的课题	228
参考文献	229
5.12. 稀土元素在金属中的应用 大町良治	229
5.12.1. 引言	229
5.12.2. 稀土元素在钢铁中的应用	230
5.12.2.1. 稀土元素的添加方法	231
5.12.2.2. 稀土元素在钢铁中的添加效果	233
5.12.3. 稀土元素在非铁金属方面的应用	242
5.12.3.1. 稀土元素在镁中的添加效果	242
5.12.3.2. 稀土元素在铝中的添加效果	242
5.12.3.3. 稀土元素在铜合金中的应用	243
5.12.3.4. 钴合金	243
5.12.3.5. 稀土元素在其它金属中的应用	245
5.12.4. 结束语	245
参考文献	246
第6章 稀土元素的研究开发动向 盐川二郎	248
6.1. 引言	248
6.2. 研究开发动向	249

6.3. 结束语	263
参考文献	264

第1章 序

盐川二郎^①

日本资源和能源十分贫乏。两次石油危机的冲击使日本原料和能源价格上涨；发展中国家的资源国有化和自给化等措施使日本的市场急剧缩小。在世界性经济萧条的形势下，曾经是“仪表堂堂”的日本原材料工业陷入了结构性的不景气状态。为扭转这一局面，日本的原材料工业进行了从量到质、从物到值的彻底转换，结果出现了高附加值化和高增值化，产业的主力将朝知识密集型或技术密集、加工组装型方向发展，即向高技术产业转变。

这种新型骨干产业是靠开发和应用具有优异功能的新材料而得以发展的。最近，功能材料已经成了热门话题，日本产业界对功能材料寄予极大的关心和期望。这是因为功能材料在高技术产业的几乎所有领域中发挥着重要作用，可以说功能材料推动着高技术产业的发展，并从质的角度保证高技术产业的高度发展。而且，功能材料的出现有时可以改变原有产业的状态，甚至导致新产业领域的出现。

为开发功能材料，人们研究过很多元素，其中稀土元素现已广泛应用于各工业领域，其潜在的需求正在扩展；各稀土元素还各具特性，故学术界和产业界都对稀土元素表现出强烈的关注。在材料开发的研究过程中，已发现了稀土元素很多引人注目的物理性质，稀土元素很有可能作为功能材料而展现出丰富多彩的应用领域，因此，日本的现状是，作为功能材料，稀土元素被寄予了很大的希望，所以日本政府也很重视，正将其作为技术贮备对象进行研究。

本书正是依据上述背景归纳了稀土元素的有关内容。

稀土元素通常是对表1.1所示的17种元素的总称，属元素周期表

① Jiro SHIOKAWA, 日本大阪大学工学部。

ⅡA族。从第6周期的镧到镥共15种元素称作镧系元素，这些元素的性质极为相似，所以周期表中将其合为一组，通常在表外单独列出。稀土元素皆存在于自然界中，它们是元素周期表中最大的一个天然元素群。表1.1表示了稀土元素的分类，其分类用语虽不十分准确，使用起来却很方便。

表 1.1 稀土元素的原子量及分类

元 素	元素符号	原子序数	原子量	分 类
钪(Scandium)	Sc	21	44.956	
钇(Yttrium)	Y	39	88.905	
镧(Lanthanum)	La	57	138.91	} 轻稀土
铈(Cerium)	Ce	58	140.12	
镨(Praseodymium)	Pr	59	140.907	
铈(Neodymium)	Nd	60	144.24	
钷(Promethium)	Pm	61	[145]	
钐(Samarium)	Sm	62	150.35	} 中稀土
铕(Europium)	Eu	63	151.96	
钆(Gadolinium)	Gd	64	157.25	
铽(Terbium)	Tb	65	158.924	
镱(Dysprosium)	Dy	66	162.50	
铒(Erbium)	Er	67	164.930	} 重稀土
铥(Thulium)	Tm	69	168.934	
镱(Ytterbium)	Yb	70	173.04	
镥(Lutetium)	Lu	71	174.97	

稀土元素就是这样一群独特的元素，它们组成了一个大家族。作为家族的成员，它们都表现出具有显著共同特点的群体行为，同时，如同一家之中兄弟姊妹表明其各自的存在一样，又分别具有极富个性的特征。稀土元素之所以有这样的特点，是因为均为具有 f 电子的过渡元素的缘故。

稀土元素的开发史已有200年之久，稀土工业也走过了100年的漫长道路。尽管如此，稀土元素这一名称一般人并不十分熟悉。但是，如果说到彩色电视机和高显色灯的荧光体，打火机的火石、照相机镜