

目 录

第1章 稀土概观	1
第2章 稀土资源与开发	8
2.1 独居石	10
2.2 芒廷帕斯	12
2.3 白云鄂博	13
2.4 离子吸附矿	15
第3章 稀土矿的选别	17
第4章 稀土的制取	19
4.1 提取	19
4.2 分离与提纯	21
4.3 离子交换法	22
4.4 溶剂萃取法	24
4.5 罗纳·普朗克公司的工业分离提纯方法	26
第5章 稀土金属的冶炼	28
第6章 变化中的世界稀土产销格局	31
第7章 中国稀土工业的发展现状与问题	35
第8章 稀土与钢铁	37
8.1 似钢非钢的稀土球墨铸铁	37
8.2 中介状态的蠕墨铸铁	39
8.3 市场广阔的灰铸铁	39
8.4 钢铁的新成员——稀土钢	39
第9章 让有色金属锦上添花	42
9.1 稀土铝——中国电工材料的宠儿	42
9.2 多姿多彩的铝基高新材料	44

9.3	飞向蓝天的镁合金	46
9.4	与稀土联姻的“第三金属”钛	47
9.5	用稀土节省铜、铅、锌、锡	48
9.6	让镍、钴远走高飞	48
9.7	用稀土拓展新金属材料	49
第10章	稀土的催化应用	50
10.1	石油裂化催化剂	50
10.2	汽车尾气净化	53
10.3	CO ₂ 甲烷化或甲醇化	55
10.4	净化提纯氢气	57
10.5	催化燃烧	57
10.6	化工过程的催化	58
第11章	稀土与化学工业	62
11.1	塑料工业	62
11.2	涂料催干剂	63
11.3	颜料	63
11.4	化肥	64
第12章	玻璃陶瓷——稀土传统应用的支柱	66
12.1	光学玻璃	66
12.2	玻璃脱色	67
12.3	玻璃着色和彩色玻璃	68
12.4	玻璃抛光	68
12.5	稀土陶瓷釉料	71
第13章	适应高技术的稀土新型玻璃	73
13.1	遮阳玻璃	73
13.2	变色玻璃	74
13.3	光导纤维	74
13.4	钕玻璃激光器	76
第14章	别开生面的稀土激光晶体	77
第15章	前程似锦的稀土新型陶瓷	81

15.1	稀土结构陶瓷	81
15.2	稀土功能陶瓷	85
第16章	稀土永磁材料	94
16.1	钕钴永磁	94
16.2	一代磁王——钕铁硼	95
16.3	第四代稀土永磁——钕铁氮	97
第17章	磁光盘、磁致冷与磁致伸缩材料	99
17.1	磁光盘材料	99
17.2	磁致冷材料	100
17.3	磁致伸缩材料	101
第18章	稀土储氢材料 · 能源工业的新星	103
18.1	储氢冰箱	103
18.2	镍-金属氢化物电池	104
18.3	动力电池	106
第19章	七彩纷呈的稀土发光材料	108
19.1	稀土荧光材料	108
19.2	稀土电光源材料	116
第20章	农、林、牧业中的稀土	118
20.1	稀土与农业	118
20.2	稀土与林业	121
20.3	稀土与畜牧、养殖业	121
第21章	稀土在医学领域的奇迹	123
21.1	稀土药物	123
21.2	癌症的诊断与治疗	123
21.3	磁疗	124
第22章	轻纺工业中的稀土	125
第23章	钪 · 镧系姊妹的远亲	126
第24章	结束语	129
	主要参考文献	131

第1章 稀土概观

一百余年前(1891年)奥地利化学家卡尔·奥厄·冯·韦尔斯巴赫(Carl Auer Von Welsbach)在发明了汽灯白炽灯罩(用99% ThO_2 和1% CeO_2 浸渍),并批量生产白炽汽灯即奥厄灯时,就已经把稀土产品奉献给了人类。

“稀土”一词源于芬兰化学家加多林(John gadolin)。1787年瑞典军人阿伦尼乌斯(C. A. Arrhenius)从斯德哥尔摩附近伊脱比(Ytterby)的一位矿工工头手里得到了一块形似沥青的重质矿石,这块稀有的矿石后来辗转落到加多林手里。加氏1794年从中分离出一种白色物质,经分析证明含有一种新的“元素”(钇土,即 Y_2O_3),因为矿石极为稀有,把它叫做“稀土”。后约定俗成,“稀土”一词作为历史遗留下来的名称,代表着一类元素,一直沿用至今。

稀土或稀土元素是元素周期表中最大的一族,在天然产出的83个元素中,稀土占有大约1/5,它包括钪、钇和15个镧系元素(58~71号元素,其中的钷为人工放射性元素)。除钪以外,其他16个元素化学性质极相似,在矿物中总是共生在一起,很难将它们分离得到纯净的单一元素化合物,并且它们的化学性质十分活泼,不容易还原为金属,英国化学家威廉·克鲁克斯(W. Crookes)在19世纪末曾经说过:“这些稀土元素使我们的研究发生了困难,使我们的推理遭受挫折,在我们的梦中萦回。它们像一片未知的海洋,伸展在我们面前,嘲弄着、迷惑着、诉说着奇异的发现和希望”。一部稀土元素发现史,从1787年发

现矽铍矿开始到1947年从铀的裂变产物中找到钷止,跨越了3个世纪,历经160年。

在这160年中,18世纪末至1843年虽说是发现稀土的辉煌时期,但一些发现带有偶然性和经验主义色彩,55年间仅发现了铈、铈、镧、didymium (镨钕混合物)、铽、铒6个成员,此后三十几年再也没有发现新的元素。

随光谱分析法和门捷列夫元素周期律的出现,1878年寻找稀土元素的工作出现了新的转机和高潮。在瑞士人马里纳克发现铈后,瑞典的尼尔森按图索骥,从黑稀金矿中发现了门捷列夫预言的“类硼”,也就是钪。此后一些科学家利用当时最先进的分析仪器——分光镜所产生的未知元素的特征谱线,先后发现了铈、铈、钐、钕和镨。1886至1905年,几位法国学者利用分步沉淀和分部结晶法又相继分离和发现了镨、铈和镧。1972年有人在高品位富铀矿物中找到了钷的踪迹,这样钷又作为天然核裂变产物取得了自然界出生的认证,从而走完了稀土发现史这一坎坷的里程。

在周期表中,原子序数为21的钪、为39的铈与原子序数为57的镧同属ⅢB族,各占一个空格,但是在镧之后从铈到镨(原子序数58至71)的14个元素由于5d与6s层的电子的排布和镧基本相同,只是处于内层的4f层填充的电子数有所不同(1~14个),形成了镧系元素,在周期表中位于57号格内。见图1.1。

稀土元素还包括钪和铈。一般以钐为界,把从镧到钐的一组元素即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铈(Eu)、钐(Gd)叫做轻稀土或铈组稀土(也有人把钐划为重稀土),把从铽到镨包括铈在内的一组元素即铽(Tb)、镨(Dy)、铈(Ho)、铒(Er)、铈(Tu或Tm)、铈(Tb)、镨(Lu)和铈(Y)叫做重稀土或铈组元素(图1.2)。铈的化学性质与重

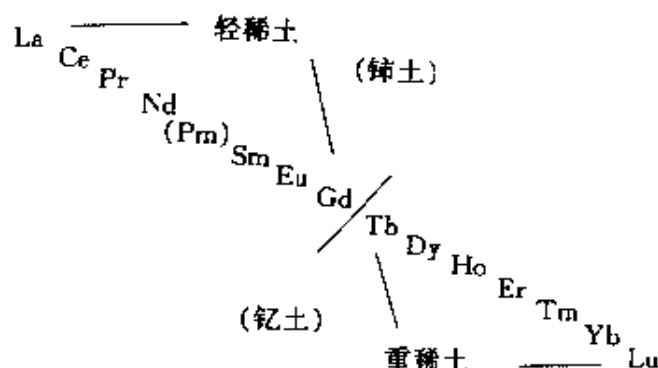


图 1.2 轻、重稀土分类图示

稀土更相似，且在矿物中与之共生共存。

此外，还根据分离工艺的需要，按硫酸复盐溶解度的大小，将稀土分成轻稀土，包括镧、铈、镨、钕（铈组稀土）；中稀土，包括铈、钆、铽、镱（铽组稀土）和包括钪、钇、铪、铌、钼、钨、铇、铈的重稀土（铈组稀土）三个亚类。

由于稀土元素难以分离，稀土冶炼技术和稀土工业以及应用市场的形成、壮大和发展经历了 100 余年的时间。

第一个时期（1891~1930）为形成与起步时期，初步实现了稀土的工业应用。1891 年韦尔斯巴赫获得汽灯纱罩专利权从独居石中提取钍并作为副产品处理稀土形成稀土产品。

1903 年韦氏发明的稀土火石合金、德国贝克(Beck)于 1910 年发明的添加稀土氯化物的弧光灯碳棒棒芯与汽灯纱罩构成了这一时期的 3 项主要应用。1891 年世界各国从事纱罩生产的已达 5 万人，最高年产量为 3 亿个（截至 1935 年纱罩的累计产量已逾 50 亿个），规模相当可观。打火石即火石合金是其中最重要的产品。据统计仅 1908~1930 年 22 年间共生产了 1100~1400 吨打火石，稀土氧化物的消费量（以氯化物的形态使用）估计约为 1300~1800 吨。如果再加上其它用途的用量，稀土的总

消费量约为 2000~3000 吨（折合成氧化物计）。

第二个时期（1930~1960）为拓宽应用时期。1930~1940 年期间，人们利用对稀土物理、化学性能日益增多的了解，成功地生产了太阳镜（Neophan）、玻璃抛光粉（用稀土氧化物代替氧化铁）、玻璃脱色剂（使用氧化铈）、陶瓷釉料的遮光剂（纯氧化铈）以及防止晕船的药物（草酸铈）和抗血栓形成的药物异烟酸铈 thrombodym 等，但是其用量均极为有限。

这期间稀土冶金也有了一定程度的发展。30 年代以前制取稀土金属虽说走的是金属热还原的路线，但由于不具备保护气氛和高真空的条件，得到的稀土金属均为粉状，在二战以后才真正获得金属形态的稀土金属。鉴于金属热还原法在还原剂的选择上受到限制，故而电解法得到了并行不悖的发展。

直到 1947 年首次分离相邻（原子序数相邻）稀土元素获得成功，紧接着在 1948 年美国开始利用铈（混合稀土金属）作添加剂生产球墨铸铁后，才打破了稀土工业发展的沉闷局面，有了新的转机。特别是二次世界大战后美、英等国的原子能计划导致大量购买钍作发展增殖型反应堆的原料储备，结果稀土再一次作为钍的副产品而大量积压。同时这些宏伟的原子能计划涉及到裂变产物中稀土的处理问题，也推动了稀土分离和性能的研究。可以说正是这样的历史背景才导致 1954 年用离子交换和溶剂萃取技术取得分离和提纯单一稀土产品的成功，使生产成本大幅度下降，同时在研究过程中发现了稀土许多独特的性能，使稀土应用逐渐向玻璃陶瓷、黑色冶金、电光源和医药等部门扩展。到 1950 年末全世界稀土总用量达到大约 5000 吨（按折合成稀土氧化物计）。总括说来，这个时期是蕴酿着向高水平生产与应用阶段或工业化阶段腾飞的前期准备阶段。这一时期，为适应科技界国际交流的需要，在 1959 年还诞生了专门

报道稀土冶金研究成果的杂志 (Journal of the Less-common Metals), 紧接着于 1960 年在美国召开了国际间的首届稀土研究会议, 使稀土工业进入一个新的历史时期。

第三个时期 (1960 年至今) 为稀土工业及其应用获得迅猛发展的时期。其主要特点是, 稀土生产和应用水平迅速提高。1960 年初, 稀土的主要消费市场还停留在光学玻璃、玻璃抛光与脱色等几个方面, 但从 1962 年起由于发现稀土在 Y 型沸石中的催化作用, 到 60 年代末石油催化裂化已成为稀土最主要的应用领域。至 1972 年, 美国为修建从阿拉斯加经加拿大至美国本土的油管 and 北海天然气输送管道, 使用了大量含稀土的高强低合金钢 (HSLA) 钢管 (改善低温脆性), 一度使稀土 (混合稀土金属) 在钢铁冶金工业中雄踞首位。从 1960 到 1970 年的 10 年内, 美国的稀土消费量从 1800 吨/年上升到 9000 吨/年, 净增长 4 倍。与此同时, 美国在彩色电视机所用的红色荧光粉中首先使用高纯铕, 以后又相继出现钐钴永磁体 (1969)、钕铁硼永磁体 (1983)、钇钡铜氧高温超导体 (1987)、镧镍储氢电池材料 (1984) 等要求使用不同纯度单一稀土的应用领域。这些高附加值新兴应用领域的出现, 进一步促进了稀土生产向多品种和高纯化的方向发展。这是一个科研、生产与应用同时获得全面发展的时期, 稀土原料的产量出现奇迹般的增长, 从 50 年代末的不足 5000 吨大幅度提高到 1992 年接近 6 万吨 (按稀土氧化物计, 下同)。据估算目前世界稀土的年生产能力约在 8 万吨左右, 全球稀土的实际年消费量约为 6 万余吨。

目前稀土产品的品种大体上可分为两大类, 即未分离和粗分离的初级或中间产品 (如混合稀土氧化物、粗氯化稀土等) 与高纯产品 (如高纯单一稀土金属和化合物等)。前者占世界稀土消费量的 75%~80%, 后者占 20%~25%。但在产值上后者为

75%，即 3 亿美元。稀土产品的品种已超过 400 个。单一氧化物纯度水平一般为 99.99%，纯度最高的氧化镧已达 8 个“9”（99.999999%）。

这一时期虽说由于石油危机和环保政策而出现 1974 和 1985 年两次生产滑坡，但稀土生产和需求总趋势在持续上升，到目前可以说稀土已开始步入高技术产业开发阶段。

第2章 稀土资源与开发

近20年来稀土元素的独有性能和特殊用途逐渐昭示于天下，世人开始对这种“高技术时代的矿物”“未来的商品”产生浓厚兴趣并寄予了厚望。目前已知全世界的稀土矿物约有150余种，其中稀土氧化物含量超过10%的已达到70种以上。

稀土是一类独立成矿能力相对较弱的分散性元素，在玄武岩、花岗石等岩石内的含有量为10~300克/吨。从它的丰度即在地壳中的平均百分含量（或称作克拉克值）高达153克/吨来看，稀土也绝非稀有。和几种熟知的金属比，它在地壳中的丰度比锌大3倍，比铅大9倍，比金大3万倍，个别稀土元素与常见元素的丰度亦相距不远，如铈与铜、锌非常接近，铈、镧、钕都多于铅，就连稀土中丰度最低的镱和铥，也比银、镉高出一筹（见图2.1）。

在稀土矿物中只有十数种以可观的稀土含量而被视为工业原料。目前大规模开采的只有独居石、氟碳铈矿和磷钇矿。前两种矿物是铈组稀土或轻稀土的原料来源，后者则是提取钇组稀土或重稀土的原料。

除上述典型的稀土矿物外，我国南方风化粘土中赋存的离子吸附矿，俄罗斯的铈铌钙钛矿（loparite）及该国科拉半岛等地的含稀土磷灰石已成为不容忽视的重要稀土矿源。

钪的典型矿物中只有钪钇石一种，其化学组成为 $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{SiO}_7$ ， Sc_2O_3 的含量高达42.06%。矽铈钇矿和黑稀金矿等富钇矿物中也伴生有钪。另外，在一些钨矿、锡矿中也含有

0.1%~1.0%的氧化钨，如我国湖南的锡矿、江西的钨矿中都发现了钨的踪迹。

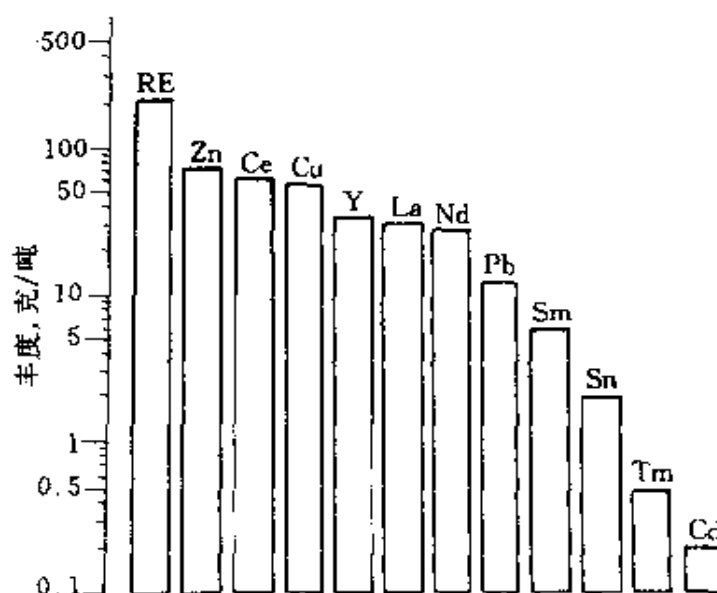


图 2.1 稀土和某些常用金属在地壳中丰度的对比

据美国矿务局 (USBM) 1988 年的估计，世界稀土的埋藏量为 4500 万吨，远景储量达 4800 万吨。近年来由于连续发现新的稀土矿床，这个数字又有新的变化。美国矿务局 1990 年的统计数字是 8400 余万吨，其中中国占全球总储量的 51%，居绝对领先地位，其次才是美国。1997 年 2 月美国地质勘探局在其矿产品撮要中公布的数字稍许反映我国稀土矿藏独步全球的情况 (表 2.1)。世界总储量为 1 亿吨 REO (稀土氧化物) 如按当前稀土的世界消费水平为 6.5 万吨计，足够全球使用大约 1500 年。其实我国的蕴藏远不止这个数字。据中国稀土学会估计，我国稀土氧化物的总储量在 1 亿吨以上，但是由于缺乏详尽的勘探数据和对储量分级的经济评估，从而未得到国际权威组织如美国矿务局的确认。美国矿务局规定只有在确定时间内能以经

济合理的手段回收的物料，才被列入储量范围。

我国的稀土资源具有储量大、品种全、分布广、开采方便的特点。自 80 年代中期和后期北方矿（包头稀土矿）与南方矿（离子吸附矿）相继崛起并大举进入国际市场以来，已使世界稀土产业和原料供给格局发生了巨大变化，进一步推动了稀土产业向顺应高科技的方向发展。近年来四川冕宁氟碳铈矿的发现使我国的稀土资源在原料供给上已稳居领先地位。

表 2.1 世界各国稀土矿产品 1996 年的产量及各自的
储量与远景储量（吨 REO）

国 别	1996 年矿产品产量	储 量	远景储量
美国	20000	13 000 000	14 000 000
澳大利亚	—	5200 000	5800 000
巴西	400	280 000	310 000
加拿大	—	940 000	1 000 000
中国	50000	43 000 000	48 000 000
印度	2700	1 100 000	1 300 000
马来西亚	400	30 000	35 000
南非	—	390 000	400 000
斯里兰卡	120	12 000	13 000
泰国	—	1 000	1100
独联体	6000	19 000 000	21 000 000
扎伊尔	10	1000	1000
其他国家	5	21 000 000	21 000 000
全球总计	79600	100 000 000	110 000 000

2.1 独居石

本世纪初韦尔斯巴赫为了组织汽灯纱罩的生产，先后在美国的淘金区、巴西、乌拉尔山脉找到了钍和稀土元素的新原料——独居石。独居石在 1826 年时叫做 Turncrite，美国过去管它叫“卡罗莱纳砂”，因为它不与其它矿物共生，独守终身，布莱

特豪特 (Breithaupt) 根据希腊文“孤独者”的喻意和词根, 演化出 Monazite——独居石这个十分形象的名称。独居石的蕴藏十分丰富, 主要产自海滨、河岸等地的砂矿, 是采掘金红石、钛铁矿、锡石或锆英石的副产品。自巴西于 1885 年首次从海滨砂矿中生产独居石以来, 美国 (1910)、印度 (1911)、澳大利亚 (1941) 相继组织了独居石的工业规模生产。进入 80 年代台湾地区也开始了低钍独居石的生产。粗略估计, 独居石的世界年产量约为 18000~24000 吨 (REO, 即稀土氧化物含有量, 下同)。其中 40% 产自澳大利亚。1990 年世界独居石的产量为 17000 吨 (REO), 澳大利亚占 46%。1990 年以后由于受放射性废料处理的限制, 独居石世界产量急剧下降 (1992 年跌至 10700 吨 REO)。

独居石是铈土磷酸盐, 其氧化物含量 (主要为铈与镧, 参见表 2.2) 介于 50%~65% 之间, P_2O_5 可达 30%, 氧化钍一般为 10%, 有时达 28%。一方面独居石中裂变元素铀、钍的含量涉及环境保护等问题, 影响了它的可采性; 另一方面, 印度、巴西根据各自的原子能法禁止独居石出口, 稀土的可获量也受到限制。因此独居石的生产将呈现继续下滑的走势。

表 2.2 稀土在主要矿物内的含量分布

稀土	氟碳铈矿		独居石			磷钇矿	磷灰石	离子吸附矿		铈残渣
	加州	包头	东澳	西澳	马来西亚	科拉半岛	龙南	寻乌	加拿大	
La	32.00	25.0	20.20	23.90	0.50	25.78	2.10	29.84	0.80	
Ce	49.00	50.0	43.50	46.03	5.00	46.22	1.00	7.18	3.70	
Pr	4.40	5.5	5.40	5.05	0.70	4.00	1.10	7.41	1.00	
Nd	13.50	17.0	18.30	17.38	2.20	14.4	5.10	30.18	4.10	
Sm	0.50	1.5	4.60	2.53	1.90	1.6	3.20	6.32	4.50	
Eu	0.10	0.2	0.10	0.05	0.20	0.5	0.30	0.51	0.20	
Gd	0.30	0.4	2.00	1.49	4.00	1.5	5.69	4.21	8.50	

续表

稀土	氟碳铈矿		独居石		磷钇矿	磷灰石	离子吸附矿		铀残渣
	加州	包头	东澳	西澳	马来西亚	科拉半岛	龙南	寻乌	加拿大
Tb	0.01	0.1	0.20	0.04	1.00	0.1	1.13	0.46	1.20
Dy	0.03	0.1	1.15	0.69	8.70	1.02	7.48	1.77	11.20
Ho	0.01	—	0.05	0.05	2.10	0.10	1.60	0.27	2.60
Er	0.01	0.1	0.40	0.21	5.40	0.15	4.26	0.88	5.50
Tu	0.02	—	痕量	0.01	0.90	0.02	0.60	0.27	0.90
Yb	0.01	0.1	0.20	0.12	6.20	0.08	3.34	0.62	4.00
Lu	0.01	—	痕量	0.04	0.40	—	0.47	0.13	0.40
Y	0.10	0.3	2.10	2.41	60.80	4.40	62.90	10.07	51.40
总计	100.00	100.03	100.00	100.00	100.00	95.87	100.27	100.12	100

2.2 芒廷帕斯

1949年有两位携带盖革计数器寻找铀矿的探矿者来到加州圣贝纳迪诺东北部属于克拉克山脉的一座主峰，结果发现了放射性矿脉的露头，后经进一步调查，证实离地表2米深的地下埋藏有大量的重矿物。他们把矿样交给附近美国矿务局的实验室进行光谱检测，确认这是一个含有大量稀土氧化物、 CO_2 和氟的特大型氟碳铈矿。这个矿体就是位于加利福尼亚州久负盛名的芒廷帕斯(Mountain Pass)稀土矿。这类矿床当时还比较少见，氟碳铈矿的英文名称 Bastnasite 是借用它的发现地瑞典巴斯特内斯(Bastnas)牧场的名字衍化而来的。芒廷帕斯矿是一个不含放射性元素的特大型稀土矿，基本上无钍，但在个别矿脉中伴生有独居石。因此，在寻找放射性矿物时才无意之中获得这个没有放射性的世界上最大的氟碳铈矿。

芒廷帕斯氟碳铈矿的组成大约60%为碳酸盐矿物(主要为方解石)、20%为重晶石、10%为稀土氟碳酸盐，另10%为包括

石英在内的其它矿物。整个矿体沿西北到东南的走向绵延 750 米，向西南下倾 40 度，平均厚度 60 米。已探明和证实的矿石 ($\text{REO} \geq 5\%$) 储量为 3100 万吨。稀土氧化物平均含量为 8.9%。矿床规模巨大，矿石成分简单，易于开采，是西方也是全世界唯一以非副产品形式回收稀土的大型矿藏。

美国铝公司于 1950 年和 1951 年买下了这个矿床的大部分开采权，从事稀土产品的经营至今。矿石为露天开采，经破碎和磨矿后采取泡沫浮选法生产。矿区分采矿场、选矿场和冶炼厂 3 个部分，设备大型化、自动化水平甚高。年处理稀土精矿 5 万吨，含稀土氧化物 3 万吨，实际产量在 11000~20000 吨 (REO) 之间。

2.3 白云鄂博

远在此发现芒廷帕斯矿还要早的 1927 年，地质学家丁道衡教授来到当时属于绥远省建制的白云鄂博地区，在铁花（干枝梅）盛开、牧草沁香，被蒙古牧民视作神山的禁区内找到了一个大型铁矿床。他在完成《绥远白云鄂博铁矿》的地质报告后不久，也就是 1935 年，在采集来的萤石标本中发现了两种新的稀土矿物，当时除力所能及地测出矿物的主要物理性质外，用光谱分析法测出矿物中含有镧、铈、钇、钕等元素，确定镧、铈为这两种矿物的主要成分；为研究方便起见，给这两种矿物暂定名为“白云矿”和“鄂博矿”。限于当时的环境和条件，以后虽经国内外人士做了不少鉴定工作，但这两个矿种的准确成分始终未能揭开而成为我国矿物学界的一桩悬案。

直到 1950 年 3 月地质部委派地质队对白云鄂博铁矿的储量和分布进行系统的野外勘探及室内分析后，才打破了这座宝山的千古岑寂。经过几年的风餐露宿，到 1952 年终于得出结论：白云鄂博铁矿是储量超过 10 亿吨的一座大型铁矿，美中不足的

是铁矿石含磷量颇高，对炼钢有一定的负面影响。为此而不得不查明磷的来源，对矿内及其围岩中的所有矿物一一加以分析鉴定，希望在冶炼前将含磷矿物妥善处理。真是“无心插柳柳成荫”，结果于1954年经中国科学院地质研究所用X-射线粉末衍射照像术拍摄终于证实所谓“白云矿”是氟碳铈矿、“鄂博矿”是独居石；在该地区凡是含磷多的地段，稀土的含量也多。此后于1958年又连续在铁矿体内找到了五、六种矿物，并发现铁矿体以外的白云岩内稀土储量大于矿体内稀土储量10余倍。至此，这一举世罕见的特大型稀土矿床终于面世，从而揭开了中国稀土工业成长和发展的历史序幕。

白云鄂博位于内蒙古自治区所属包头市西北135公里的白云鄂博地区，矿床规模巨大，物质成分十分复杂，在矿床中已发现71种元素、125种矿物和29种独立的稀土矿；除以铁、稀土、铈为主外，还蕴藏有锰、铅、锌、钛、锆以及氟、磷等二十余种可供工业应用的有价元素。整个矿区稀土氧化物的储量共计3500万吨。铁矿体的稀土含量波动于1%~10%之间。除铁矿体外，白云岩的稀土储量经初步估算，约为上述储量的3倍，远景极为可观。

包头稀土矿是以轻稀土为主的稀土矿（见表2.1），矿石中氟碳铈矿和独居石大体上保持3:1的比例。采出的矿石含铁30%左右，稀土氧化物约5%。该矿区1954年开发，1957年产出矿石，80年代以来稀土精矿产量为5000~9000吨（REO）/年，生产能力为12000吨（REO）/年。1995年至今，包头矿稀土的生产出现超常发展，精矿产量从突破30000吨/年激增到57000吨/年，已成为世界最大稀土资源产地。根据现有铁矿石的开采量，稀土作为铁的副产物，其含有量如全部回收，则生产的潜力完全有可能达到或超过60000吨（REO）/年。

2.4 离子吸附矿

白云鄂博稀土资源为中国解决了轻稀土的原料来源问题，但储量有限的磷钇矿和褐钇铌矿不能满足日益增长的重稀土资源的需要。1964年彩色荧光粉的问世、1969年钐钴(SmCo_5)超级永磁体的诞生以及继之而来的商业开发，也波及于此。1968年在江西省龙南地区首次发现国内外均未见诸报道的稀土新矿种，矿物中含有大量重稀土。经初步勘探与鉴定表明，原矿中的稀土赋存于由高岭土等粘土矿物构成的风化壳内。1970年江西省有色冶金研究所对龙南稀土矿的物质成分进行了深入研究，发现其中90%的稀土可以用电解质溶液（如 NaCl ）淋洗使其进入溶液（以离子互换形式），并首次将这种奇特的矿物命名为“离子吸附型稀土矿”（现称淋积型稀土矿）。1971年江西有色冶金研究所制定出一种食盐水渗浸和草酸沉淀的方法，解决了从离子吸附矿中提取稀土的工艺问题。1972年龙南县利用这种工艺建立起第一个土法生产矿点。从此我国南方的稀土开发一发而不可收，到1985年总生产能力已达到700余吨（REO）。

表 2.3 1989 年世界稀土矿物原料生产概貌

稀土资源	REO, 吨	占有比, %	在中、重稀土总量中占有比, %
独居石	19,400	39	41
氟碳铈矿	24,450	49	9
磷钇矿	150	<1	3
离子吸附矿	5,800	12	47
共计	49,800	100	100

经过广泛的勘探，到目前已在江西、广东等省特别是北纬24~26度的地段内陆续发现了离子吸附矿。这些矿藏内的稀土品种齐全，珍稀的中、重稀土含量高，矿物中稀土的典型品位

为 0.05%~0.2% (REO)，储量估计约在 100 万吨 (REO) 以上。据推测我国南方中、重稀土的蕴藏量约占世界总蕴藏量的 70% (澳大利亚 13%、美国 6%、其他国家 11%)。南方矿 (我国稀土界习惯把白云鄂博矿叫做北方矿或包头矿，称离子吸附矿为南方矿) 的稀土配分 (即百分比) 异常，矿物中出现低铈，高钐、铈、钐、钕和高钇含量，这样通过有选择地开采，可以获得更适合市场需要的工业产品。令人惋惜的是，1990 年南方稀土生产的过热，曾一度冲击国际市场，但作为世界最重要的中、重稀土资源和供给来源 (表 2.3)，它在扭转世界稀土供求不平衡、保障世界稀土工业由原料工业向材料工业发展、向深度加工产品发展所起的决定性作用方面，确实可说是瑕不掩瑜，功莫大焉。

第3章 稀土矿的选别

选矿过程可以形象地看作是砂里淘金的过程。从矿山采掘的含稀土矿物或从海滨采集的含稀土砂矿中鱼龙混杂，既含有有用的稀土矿物又含有无用矿物（通常叫做脉石）。用物理的或化学的方法将它们分开的工艺过程就是所谓的选矿。冶炼前必须对稀土矿石或矿砂预先进行分选，也就是将其中的稀土矿物与脉石和其他有用矿物分离，获得稀土含量足以满足冶炼要求的产品（稀土精矿）。被分离和富集的无用成分则称作尾矿。例如含1%独居石的独居石砂矿通过重选、磁选、静电选矿等方法可获得含85%独居石的精矿。

一般说来，从稀土矿石中回收氟碳铈矿的方法是浮选，回收独居石和磷钇矿则用重选、磁选和静电选矿技术。

芒廷帕斯矿含7%REO的矿石经浮选，可得到REO含量为60%~63%的最终精矿产物，稀土的总回收率为65%~70%。含60%REO的稀土精矿或作商品销售，或经酸浸再加工以生产70%REO的稀土精矿。70%REO稀土精矿再经煅烧，获得产品的REO品位达到90%，送往分离段即可得到各种稀土产品。

白云鄂博矿的成分要比芒廷帕斯矿复杂，采出的矿石中含铁30%左右，REO约为5%，经选矿再处理后，就得到品位达60%的稀土精矿。

白云鄂博矿原矿经破碎、磁选及浮选取得铁精矿后，所余稀土富集物必须进行浮选。浮选是利用各种矿物不同的表面物

理化学性能，从矿浆中浮出某些或某种矿物的分选方法。稀土的浮选主要依靠捕收剂、调整剂和起泡剂三种浮选药剂的联合作用。我国在稀土捕收剂的研制开发方面，从用异羟肟酸选出高品位混合稀土精矿（氟碳铈矿和独居石）开始，到研制成功环烷基异羟肟酸和苯甲异羟肟酸等具有选择性捕收作用从而分选出氟碳铈矿和独居石的药剂，使我国的稀土选矿技术别开生面，极大地推进了我国稀土生产的高速发展，加快了走向世界的步伐。

我国南方离子吸附矿（亦称淋积型稀土矿）的稀土品位低（含 REO 0.1%~0.15%），回收稀土所用原矿剥离量大。过去矿山采用 7% 的食盐水，利用简陋的水泥池进行渗浸，再用草酸沉淀制取稀土氧化物，由于工艺和设备简单，形成农民搬山式的群采、群运局面，造成破坏植被及资源的巨大浪费。1995 年出现一种原地浸析采矿的方法。该法采用水封闭（用水的静液压制稀土离子扩散）、自然压力渗透、集液沟（池）回收稀土母液、碳铵沉淀稀土、上清液闭路循环使用的技术，减轻了植被的破坏，资源利用率比传统工艺提高 3 倍（达 75%），降低了产品成本，使开采工艺极大地改观。这一工艺由于个人、集体易掌握，大大加快了稀土资源的生产，至 1997 年稀土矿产品产量已逾 10,000 吨。结果使这种我国独有的中、重稀土资源过早过快地流向国外。

另外，从其它非正常来源中回收稀土也引起了广泛注意。加拿大埃利奥（Elliot）湖区每吨铀矿石中含有 1.5 公斤钷组稀土，科拉半岛的磷灰石含 1% 稀土。美国梅因维尔的磷灰石中含有 6% 镧系元素氧化物和 1% Y_2O_3 。因此从处理铀、锡和铝等的尾矿中回收稀土是稀土选矿的另一个发展方向。

第4章 稀土的制取

稀土的制取主要是从精矿中提取，稀土的分离和提纯。

4.1 提取

提取是从精矿中获取稀土的第一步。独居石和氟碳铈矿等经选矿后稀土含量富集到60%以上，从这类矿产品中取出稀土等有价值金属的方法就是提取。在提取也就是分解精矿的时候，各种矿物均发生不同程度的化学变化。通常稀土被转变成易溶于水或酸的化合物。分解产物经净化、浓缩或分离等工序后就制成了各种稀土产品。有时精矿分解的产物本身就是产品，例如经过氯化得到的稀土氯化物。

提取的方法主要有干法（火法）和湿法（水法）两大类，其中湿法提取或湿法冶金已成为当前获取稀土产品最实用的方法；干法或火法冶金中，高温氯化已达到工业生产规模，所得产品适于作电解法生产稀土金属的原料，但由于炉气处理、设备系统的密封要求严格、操作条件差、劳动强度大，故不如湿法冶金普及。

湿法冶金分解精矿的方法又分为酸法分解和碱法分解两大类。目前国内外主要以碱法分解独居石精矿。采用苛性钠（ NaOH ）分解的缺点是处理费用高，但矿石中含有的磷酸盐，能以畅销的磷酸三钠（ Na_3PO_4 ）的形式加以回收，这是该法最具吸引力之所在。在一般的工业实践中，系将磨细的独居石精矿粉在 $140\sim 150^\circ\text{C}$ 和常压下用60%~70% NaOH 溶液分解，分解物经水洗、优先溶解等工序制得氯化稀土（ RECl_3 ），残渣再用

酸全溶，经萃取分离而得到稀土（碳酸盐、氢氧化物或硫酸复盐）、铀和钍。前苏联采取磨矿与苛性钠浸煮一步法，能节省大约50%的苛性钠损耗。还有人在几个大气压的压力下，于170℃用苛性钠浸煮精矿，达到使操作净化的目的。

氟碳铈矿的分解主要采用酸法。氟碳铈矿精矿粉用浓硫酸分解得到水溶性的稀土硫酸盐水溶液，同时逸出 CO_2 和HF等含氟气体。该法已被一些公司用来提纯稀土，除去铁、钙、硅、钡等其它常见元素。我国以氟碳铈矿为主体的包头稀土精矿，采用的是硫酸焙烧法即在回转窑内将精矿与 H_2SO_4 (98%)混合于500℃进行焙烧，破坏氟碳酸盐基体，使二氧化碳和氟化氢等气体挥发，稀土变为可溶性硫酸盐（钍留在渣内）。焙烧矿用水浸出，过滤除去 BaSO_4 、 CaSO_4 、 SiO_2 等不溶物，所得稀土硫酸盐溶液可直接萃取，也可以在萃取后转型，最后得到氯化稀土。

此外，稀土矿在1000~1200℃与碳和氯反应，进行直接高温氯化亦不失为一条以工业规模生产无水稀土氯化物的有效途径。

提取后所得产品为稀土混合物或稀土初级产品。如果是轻稀土混合物，可直接用作玻璃抛光粉、催化剂和弧光灯碳电极的添加剂。如钼公司分解矿石过程中生产的No. 5300 铈精矿（REO总含量68.0%，其中 CeO_2 至少为60%， Fe_2O_3 最多不超过0.7%）可用作彩色电视荧光屏玻璃防止褐化的添加剂，玻璃抛光粉和铸铁的球化剂；No. 5210 镧精矿（ La_2O_3 46%， CeO_2 12%、 Pr_6O_{11} 6%、 Nd_2O_3 16%）可用作石油裂化催化剂的改性剂，提高从原油炼制汽油的产率。

但是，如果将镧精矿用于汽车尾气净化就不合格了。许多高技术、新应用必须使用纯或高纯单一稀土，即必须利用某种稀土的个性或特性，才能表现出各自的本领和风采。因此对提

取产品必须进一步分离与提纯。

4.2 分离与提纯

分离是制取的第二步，提纯是第三步。一般说来，分离的目的是使这十几位姊妹元素从稀土大家庭中独立出去，彼此分居；而提纯的目的则建立在与其它稀土元素分离的基础之上，深入一步彻底去掉伴生的非稀土杂质元素和残存的其它稀土元素得到某一稀土的纯品。因此分离与提纯只有程度的不同而无方法上的原则区别。

从稀土矿石分解后所得的混合稀土中，分离出单一的纯稀土元素，在工艺上是十分困难的。可以想象，面对十数个化学性质非常相似的姊妹元素，以及铀、钍、钷、磷、钙、铁、硅等多种给环境或以后的应用带来危害的杂质，分离过程是多么艰难、复杂。过去曾经使用和目前正在应用的主要分离方法，如下所示。

(1) 变价法

选择氧化法： $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ， $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ ， $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+}$ ；

选择还原法： $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ， $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ ， $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 。

(2) 分步法

①分级结晶；

②分步沉淀；

③分步热分解。

(3) 溶剂萃取法 溶剂为有机磷酸型(TBP, D2EHPA 等)。

(4) 离子交换法 强酸阳离子交换树脂；淋洗剂为 EDTA, HEDTA, 柠檬酸等。

这些分离单一稀土的方法主要利用的是从镧到镨由于离子半径缩小而造成碱度的微小差别。碱度差影响盐的溶解度、离子水解和络合物的形成，这些性质就构成了分级结晶、分步沉

淀、离子交换和溶剂萃取等分离方法的基础。分级结晶和分步沉淀要求反复地结晶或沉淀，操作过于繁复冗长，工业上多已不用此类方法。变价法基于一些稀土元素可以氧化成 4 价 (Ce、Pr、Tb) 或还原为 2 价 (Sm、Eu、Yb) 在化学性质上与其它 3 价稀土元素的明显差别，从而达到分离的目的。由于分离简便，铈的选择氧化和钐、镨、铽的选择还原仍被广泛采用。

目前工业上采用的分离方法主要为离子交换法和溶剂萃取法。下文将做重点介绍。

4.3 离子交换法

用离子交换法分离稀土的尝试最早可追溯到 1893 年。直到 1945 年，依阿华州立大学埃姆斯实验室在斯裴丁教授 (F. H. Spedding) 主持下，利用了络合剂，才使稀土分离取得成功。

离子交换技术是软化水常见的一种方法，该法以天然沸石为交换剂，沸石中的钠与硬水中的钙彼此交换，于是获得没有钙的软水。离子交换分离稀土的原理与硬水软化大体相同，即将待分离的混合稀土吸附在交换柱 (塔) 内装填的离子交换树脂 (通常为磺化聚苯乙烯-二乙烯苯树脂) 层的上部，然后向柱中通入溶剂 (络合剂) 进行淋洗，利用各稀土离子络合能力的不同在沿柱长移动时反复发生吸附、解吸过程，从而使各稀土离子在树脂层的不同部位被分层富集，形成富集程度不同的展开的稀土带，这些带被淋洗下来，便得到了各个单一稀土。离子交换的精髓在于多次重复稀土离子络合能力的微小差别，集腋成裘，使之累积成显著差别而达到“物以类聚”的目的。为了实现多次反复，须防止淋洗“穿肠而过”，以使分离能有效地进行。为此，在离子交换分离过程中还得使用 Cu^{2+} - H^{+} 和 H^{+} 等延缓离子，增加吸附、解吸的次数。斯裴丁利用一次离子交换已能从稀土混合物中，得到纯度超过 99.99% 的 15 个单一稀

土。鉴于 1956 年美国原子能委员会对获取大量纯钇的关切，埃姆斯实验室在 1959 年建成了装备有直径 76 厘米（30 英寸）交换柱的工厂，每一次作业能生产大约 227 公斤（500 磅）纯 Y_2O_3 。估计在 50 年代末该法已达到年分离能力数吨的规模。

早期离子交换法的缺点是作业周期长、间歇操作、消耗试剂量大、生产成本低、不宜处理大批量原料；一个周期要延续 10~30 天，甚至几个月，因此到 70 年代中期在工业生产中已为溶剂萃取所取代。但由于产品纯度高，仍不失为一种颇具魅力的工业分离方法。离子交换分离的最小单元为理论塔板，一个理论塔板相当于萃取的一个级，有人在良好的分离条件下测过一个理论塔板高度约为 1 厘米左右，一根 2 米交换柱就相当于 200 个混合澄清槽，所以离子交换工艺对制取高纯稀土是很有利的。

近年来针对离子交换效率低、间歇生产的弊端进行了多方面的尝试，如结合高温、高压等外在条件提高离子交换过程的效率，研制新型的离子交换剂（双功能团树脂、膜、纤维）等已取得了新的成果。用高温、高压离子交换可大大地提高浓度和速度，使分离周期缩短 8~9 倍，我国近几年已用此项技术生产出 5 个“9”以上的高纯稀土，并对非稀土杂质进行了分离，目前已投入工业生产。1984 年美国利用 92℃ 离子交换柱获得了 6 个“9”的 Y_2O_3 ，1989 年美国又有人提出用连续置换色层能实现镨钕二元混合物的大规模离子交换分离。日本大阪的 Unitika 公司宣称采用一种牌名叫“Uniselec Ur”的新型酚基树脂，用 EDTA 淋洗，能分离出 99.999999% 的氧化镧。该法分离效率高、淋洗时间短、EDTA 用量少，又不需要延缓离子，很有特点。我国有人采用阳离子交换接枝共聚功能纤维实现了钐、钕的分离，较普通离子交换法分离能力提高 1 倍，分离速度提高 3~4 倍，且产品纯度、产品与试剂（EDTA）的回收率都较为

理想，可用于大规模生产。

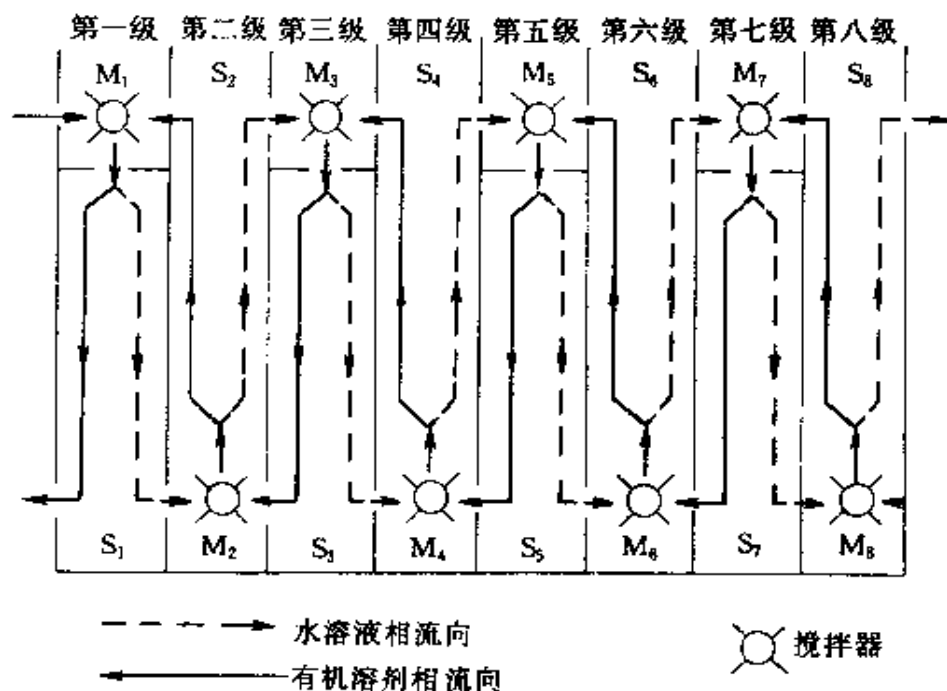
此外，70年代出现的萃淋树脂色层法在保留离子交换法的多级性的同时兼有溶剂萃取法的优良选择性，近年来也取得较快的发展。萃淋树脂内含有大量萃取剂（可达60%）作为固定相，这相当于把一个上千级的萃取装置缩微在一根离子交换柱内。萃淋树脂易于大规模生产，因此为工业规模分离稀土创造了条件。目前我国发展的含HEH（EHP）即2-乙基己基磷酸单2-乙基己酯（P507）的萃淋树脂色层法已成为分离高纯单一稀土的主要手段之一。

4.4 溶剂萃取法

溶剂萃取亦称液-液萃取，或简称萃取。早在1842年法国的裴利高（E. Peligot）就曾利用硝酸铀酰在乙醚中的可溶性做过分离铀的尝试。但直到1937年德国的费歇尔（W. Fisher）才为溶剂萃取奠定了基础。他在溶液的定性分析中首先引用了有机溶剂，并于1937年报道了用乙醚分离稀土取得了成功的结果。1953年美国阿贡实验室和橡树岭国家实验室对该分离方法进行了评估，并首次分离出公斤量的纯钪，1960年维特罗化学公司（Vitro Chem. Co）用十二烷基磷酸（DDPA）从铀的加工作业中分离出它的副产品钪，1965年钼公司采用二（2-乙基己基）磷酸D2EHPA，（亦称作P-204），从氟碳铈矿的浸出液中才实现了稀土的工业分离，从而使溶剂萃取成为分离稀土最重要的工业方法。

溶剂萃取法适于批量生产从镧到铒及铕等丰度较高的稀土元素，而对铈、镨、镱及钐等低丰度的元素在工业规模设备上生产于经济上并不合算。溶剂萃取获得稀土产品的纯度一般为4个“9”，即99.99%，对更高的纯度要求，必须采用离子交换法。

溶剂萃取的常见装置为多级逆流混合-澄清器（见下图）。在



溶剂萃取分离示意图

M: 混合室; S: 澄清室

该设备内两种液体相对流动，两者泾渭分明互不相容，一种是稀土盐类的水溶液，一种是“油质”的有机相或溶剂相。两者逆流接触时，由于各个稀土元素对有机相内 TBP、D2EHPA 等溶剂或螯合剂亲合力存在的差别，一部分稀土进入有机相，一部分留在溶液内，这样在各级混合澄清器内经过两相的多次接触与再分配，人为地重复、叠加、扩大这种差别，即能达到多元素分组和单一元素分离的目的。和间歇型的离子交换法比，萃取法能够连续处理高浓度溶液，成本低，适合批量生产，因此发展较快。从 60 年代中期开始的 20 余年内，该法已发展成为工业规模分离和提纯氟碳铈矿、独居石和磷钇矿中绝大部分稀土元素（至少 11 种）的有效方法。该法所得产品纯度为 99.9%、

有时可达 99.99%。溶剂萃取还用来从黑钨矿及钛铁矿制备钛白过程的废液中以大的规模回收氧化钨,当然该法也有不足,就是不大适于分离纯度超过 99.9%的产品,对分离丰度低的铈、镨和镱在成本上也力不从心。

溶剂萃取法的核心工作是选择合适的溶剂萃取体系或溶剂相。溶剂萃取体系决定整个工艺流程的效率和成本。这个体系一般由萃取剂、变性剂和稀释剂三部分组成。萃取剂主要包括有机磷酸、胺类以及羧酸类,如二-(2-乙基己基)膦酸(P-204)、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己酯(P-507)、季胺盐、叔碳酸、环烷酸等。添加变性剂是为了防止出现第三相,稀释剂的作用则是降低有机相的粘度,促进两相接触。

如从水相考虑,稀土萃取分离工艺又可分为硝酸萃取体系和盐酸萃取体系。国外侧重从硝酸体系生产单一稀土,我国根据自身资源的特点以采用盐酸、硫酸体系为主。挪威利用稀土在硝酸体系和硫氰酸体系内萃取行为的差异,用所谓双萃取法已实现 5~6 个“9” Y_2O_3 的工业生产(以季铵盐为萃取剂)。

在工业分离实践中,一般需要 50 级左右的混合-澄清器系统才能实现单一稀土的分离。由于相邻稀土元素的分离因数 β (两个元素实现分离的重要指标,等于 1 无法分离,比 1 越大越易分离)接近于 1,因此罗纳·普朗克(Rhone Poulenc)公司拉罗切尔厂为实现轻、重稀土的分组分离,使各单一稀土产品的纯度达到 99.99%,不惜使用 1000 级以上的混合澄清器装置。

4.5 罗纳·普朗克公司的工业分离提纯方法

法国罗纳·普朗克公司(Rhone Poulenc Co.)是世界上最大的稀土分离和提纯厂家。它在工业生产中已不再使用离子交换法,转而通过在线分析连续监控等手段把液液萃取发展成为

高度完善、高度自动化的工业分离方法。并且通过对操作的自动控制，使生产达到高度的一致性。

该公司拥有两个生产厂，一个在法国本土濒临大西洋的拉·罗切尔 (La Rochelle)，稀土的分离和提纯能力为 5000 吨/年 (REO)，其中氧化钐的能力为 250 吨/年，产量居世界首位，该厂采用盐酸萃取体系生产混合稀土氧化物和无水稀土氯化物，采用硝酸萃取体系生产单一稀土。拉·罗切尔厂的前身是 1920 年法国在诺曼底的塞奎尼 (Serquigny) 兴建并于 1924 年第一个用分级结晶分离稀土的工厂，1947 年该厂迁至拉·罗切尔。另一个厂在美国得州的弗里波特 (Freeport, Texas)，于 1981 年兴建，生产能力为 4000 吨/年 (REO)，近年来经不断投资，生产能力已经翻番，其产品纯度为 99%~99.99%。

第5章 稀土金属的冶炼

经过分离、提纯的稀土以化合物的形式（如氧化物、氯化物）作为稀土制品的一部分可直接供用户使用，而另一部分则根据市场的需要，必须制备成金属。制备稀土金属有两种最基本的方法，即熔盐电解法和金属热还原法。

熔盐电解法主要用于批量生产混合稀土金属以及制备镧、铈、镨、钕等熔点较低的轻稀土金属，因限于熔盐温度的上限（1100℃），其他稀土在原则上虽可电解还原，但要求电解槽必须高温作业，电极和电解槽材质均成问题。但是如果采用非稀土金属作阴极，则能实现由高熔点稀土金属与非稀土金属诸如铁、钴、铜等构成的母合金的工业生产。

熔盐电解法又分为氯化物电解法和氧化物-氟化物电解法。熔盐电解一般在900℃进行，电解槽结构简单，材料易得，操作简便，但电流效率低（一般低于50%），产生氯气污染环境；而后一种方法将稀土氧化物与氟碳铈矿直接熔融形成熔盐氟化物再进行电解。由于该法使用的不是吸湿性的氯化物，可以以低成本制取优质金属，且无环保问题，但对电解槽用的材质要求高。用氧化物-氟化物电解法已制备出99.9%的纯金属铈和镧，电流效率达75%~95%，金属实收率超过97%。在达1115℃制备钕、镨和钕镨合金时，电流效率亦比氯化物电解法高。

混合稀土金属的工业生产使用的就是熔盐电解法，其世界年产量曾一度达到6000吨，目前的产量和消费量约在2000吨以上。估计全世界混合稀土金属的年生产能力为7000余吨。

上述两种电解方法在国外均已实现工业规模生产。氯化物电解槽的规模已达 5 万安培，氧化物-氟化物电解槽的规模为 2 万安培；后者的年产能力为 2000 吨。从能耗、电流效率和劳动条件看，氧化物-氟化物电解法是当今发展的主导方向。

金属热还原法适于制造高纯稀土金属。稀土金属中有 3/4 可选用这种方法制备。该法可细分为无水稀土氯化物或氟化物的金属热还原及氧化物还原两种方法。

金属热还原法通常都以钙为还原剂。稀土氯化物钙还原对制取镧、铈、镨、钕等轻稀土金属是行之有效的，较熔盐电解具有回收率高、杂质少等优点，但成本较高，设备复杂，作业不连续，且不宜制备高熔点（1100℃）重稀土金属（挥发损失大），因此迄今未用于工业生产。稀土氯化物的钙热还原适用于制备致密的钷组稀土金属，如钐、铽、镱、铈、铕、钆、镨和铈等单一金属。

对钐、铈、镱（也包括铽）的制备，上述两法均鞭长莫及，因为得到的只是低价化合物。但是利用金属钐、铈、镱的沸点低和蒸气压远大于镧、铈的特性，以镧、铈为还原剂，用还原蒸馏法可以获得纯金属。不久前有人指出用含铈量高的所谓富铈混合稀土作氧化钐的还原剂能够以工业规模实现钐的生产。

不过熔盐电解仍是制取稀土金属及其合金的主要手段。近年来由于稀土合金的开发利用，高温熔盐电解倍受重视。国外藉此已制成供永磁和储氢用的 Nd-Fe、La-Ni、Tb-Fe 等多种中间合金及 Y-Fe、稀土镁、稀土铝等合金材料。

稀土金属的许多性质对极小量的杂质非常敏感。虽然普通工业应用对稀土金属的纯度并没有过分的苛求，但从研究的角度看，在将实验性能与理论预测作对比时，杂质的存在极为关键。加之，高技术的迅速发展和新用途的不断涌现，对稀土金

属的纯度提出了越来越高的要求，因此推动了稀土金属的提纯技术的发展。

用熔盐电解和金属的热还原生产的稀土金属中，杂质总含量一般为1%~2%，其中非稀土杂质主要来自原料（如稀土卤化物）、还原剂（如钙）、容器和环境等渠道。如采用纯度较高的原料及严格的操作制度，稀土金属中杂质总含量可降至0.5%左右。除去这些杂质的过程也就是提纯稀土金属的工艺过程，常用的有真空熔炼、区域精炼、固态电解（电输运）、电解精炼等。

一般说来，纯度为99.99%的稀土金属称高纯稀土金属，纯度在99.999%以上的叫超纯稀土金属。根据对稀土金属纯度水平、杂质种类和含量要求的不同，可采用不同的方法进行提纯。究竟利用何种方法则依各稀土金属熔点高低及在该温度下的蒸气压（或沸点）的大小而定。如以工业纯铈为原料用真空蒸馏法进行提纯，经火花源质谱仪（包括用真空熔融法测定气体杂质）对74种杂质进行分析表明，锰的含量下降为原来的1/2500，铈下降为1/2000，铈下降为1/1000，铈为1/500，提纯效果明显。

必须指出，各种提纯方法并不是万应灵药，所去除的杂质都很有限。从工艺发展来看，稀土金属的提纯仍处于小规模的研究开发阶段，是稀土工业的一个薄弱环节。这些方法中区域熔炼最引人注目，因为提纯速度快、适用面宽（La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Y），能够处理较大量的金属。

第6章 变化中的世界稀土产销格局

当今世界正面临着巨大变化。人口增长、能源和资源紧缺以及军事对抗等诸多因素推动和加快了全球产业革命，同时也深刻地影响了稀土工业的发展。这场革命的核心是发展高新技术，而高新技术对单一稀土产品等的迫切需求，导致世界稀土工业的原料供应和消费结构都发生了重大变化。

世界稀土产业近15年来在生产和消费方面基本上一直呈上升的势头。目前全球REO产量已逾7万吨（生产能力大于10万吨，见表6.1），实际消费量约5.5万至6万余吨。美、中、日的年消费量依次为25000吨、15000吨和10000吨。在消费结构上，石油化工、冶金、玻璃陶瓷三大传统应用的消费比例不断缩小，而稀土高技术产品却以15%~20%的年增长速度迅猛增长，这就是当今国际稀土产业的现状。

1980年以前，巴西、印度、马来西亚、澳大利亚都曾在稀土原料生产上各领风骚，为全球稀土产业的发展做出了贡献。到60年代中期美国才在稀土生产上居主导地位。从80年代起中国逐渐进入国际稀土市场，中国的崛起使世界稀土的生产面貌焕然一新，将世界稀土的年均增长率提高到6.3%。在1980年至1987年期间，中国的产量从4230吨（世界总产量的8%）跃增到25170吨（世界总产量的31%），并从1986年起在产量上超过长期处于世界首位的美国，从资源大国一举而成为全球第一的稀土生产国。但是1989年中国稀土产品冲击国际市场导致生产滑坡和滞销，为此1990年不得不采取限制出口的政策，从

而使美国在产量上又恢复到往日的水平。1991年我国的稀土工业走出低谷，并由于国际市场稀土永磁、稀土储氢电池对轻稀土原料的迫切需要，使我国稀土产品的生产和出口如日中天，从1995年突破40000吨的产量开始，在稀土的生产中保持了对美国的绝对领先地位。

目前法国在高纯单一稀土的生产上，日本在稀土深度加工产品的生产上亦居世界首位。世界稀土生产主要集中在美国、中国、欧洲和日本。估计包括澳大利亚、巴西、印度在内，全世界共有稀土生产厂80余家，中国占50家以上（多为小厂），近年来经过产业结构调整，已形成以包头钢铁公司和甘肃稀土公司为核心的北方稀土产业集团，和以跃龙化工厂、珠江冶炼厂为核心的南方稀土产业集团。目前世界稀土的生产正在向跨国经营的方向发展，如罗纳·普朗克公司已把法、美、澳、日的若干企业联结在一起，结合了原料、技术和应用市场的优势，提高了竞争力。

表 6.1 世界各国矿产品的生产能力

国家	生产能力, 吨 REO	国家	生产能力, 吨 REO
澳大利亚	11020	印度	3000
加拿大	1000	马来西亚	1500
南非	1000	斯里兰卡	110
美国	40 000 (不包括独居石)	泰国	500
中国	50000	扎伊尔	70
独联体	9000	总计	119400
巴西	2200		

注：除中国、美国外，其他为 Mineral Handbook 1994~95 (Phillips Crowson, Stockton, 1994) 所载 1992 年数据。

世界稀土生产的另一个特点是，原料结构发生了很大变化。80年代初稀土工业以氟碳铈矿和独居石为主要原料从事生产。

由于这两种矿物内中、重稀土含量都极少，曾导致轻、重稀土生产和需求的严重失衡。1991年日本制造钕钴永磁体共使用350吨氧化钕，如果采用美国的氟碳铈矿提取氧化钕，即便回收率为100%，至少也要采掘REO含量为7万吨的稀土精矿，从而使采掘出来的稀土大量积压，钕价猛涨；但采用离子吸附矿情况则明显不同，只需5500吨寻乌精矿即能解决问题，原因是中、重稀土的含量高。拿表2.2中的加州氟碳铈矿和寻乌离子吸附矿对比，后者的钕、镨、钆、铽含量分别为前者的12.6、5.1、14.2、46倍，镱、铟、铊、铕、铥、镱、铈的含量后者分别以59、27、88、13.5、62、13和100.7倍的巨大优势压倒前者，因此离子吸附矿一经上市，即引起全世界广泛的关注并对稀土原料的结构调整，稳定中、重稀土的价格，保障高附加值稀土产品的高速发展产生了深远的影响。

近年来，稀土的国际消费市场仍以催化（石油化工、汽车尾气净化）、冶金、玻璃陶瓷为主体保持住相对稳定，这三大传统应用领域大约占稀土总消费量的90%，估计今后的增长速度不会太快，相反，占总消费量不足10%的稀土永磁体、荧光粉、镍/金属氢化物电池等新材料的应用却正在蓬蓬勃勃地高速增长。从国际市场及其变化看：

(1) 消费混合稀土等稀土初级产品的传统应用占有比例开始缩小（表6.2）。

(2) 以消费铈、钕、钐、镨、钆等单一稀土为主的新材料、新用途，正按每年15%~20%的递增速度急步增长。这部分产品在消费结构中的占有比例以日本为最高，远大于10%（1987年为22%）。从销售金额考虑，高新材料的开发显然代表着当今稀土应用的发展方向。这是一个高投入、高产出的产业。由于这个领域使用高纯稀土产品，这就必将促进稀土技术水平、分

析检测水平及产品标准的提高。

表 6.2 1990 年和 1996 年世界稀土消费的分配比 (%)

应用	1990		1996	
	消费量占有比	销售额占有比	消费量占有比	销售额占有比
荧光粉	3	37	4	40
永磁体	7	20	15	23
催化剂	40	16	35	11
玻璃工业	18	12	17	10
陶瓷	2	6	2	8
冶金	26	4	22	2
其他	4	5	5	6

(3) 传统应用的应用比例和产值比重呈下降趋势的情况下, 又另辟蹊径, 呈现出新的活力。从 1988 年开始, 冶金和催化应用又重新抬头。含稀土的铝、镁、铁合金及汽车尾气净化催化剂 (简称汽车催化剂) 等以新面貌、新用途出现, 占领了一定的市场。如日本 1990 年汽车催化剂的产量达 5677 吨, 稀土氧化物用量 (占催化剂的 7.5%) 为 426 吨。美国更达到了登峰造极的地步, 其汽车催化剂稀土氧化物用量竟越过了 10000 吨, 这是一个面对数亿辆汽车, 极为庞大的市场。

第7章 中国稀土工业的发展现状与问题

中国稀土工业始于 50 年代。从 50 年代末上海跃龙化工厂等稀土厂相继建成投产到 70 年代初建成包钢稀土合金厂为我国稀土工业的起步阶段；从 70 年代初到 80 年代末，由于选矿、冶金工业相继取得重大技术突破，初步形成了包括采矿、选矿、冶金、稀土产品和应用在内的比较完整的工业体系，并作为原料生产大国在国际市场中崛起，这 20 年为高速发展阶段，这一时期内，从 1983 年到 1989 年稀土工业年增长率为 20%，矿产品和制成品（商品）的产量分别达到 25200 吨（ERO）和 19670 吨（REO）；目前正进入将资源优势转化为产业优势，由资源（原料）大国步入生产（产品）大国的阶段。在这段时间内，北京有色金属研究总院（原称有色金属研究院）在将稀土产品推向工业化方面起到了极为重要的作用。

我国现拥有规模可观的稀土企业 50 余家（包括国营和地方创办的工厂），生产各种规格稀土产品约 200 余种，产品质量基本能满足用户要求。自 1988 年生产超过美国（表 7.1）后，由于经济过热和盲目出口的干扰，从 1989 年开始一度造成稀土行业的不景气，但到 1991 年下半年开始从低谷中走了出来。这段时间内稀土生产仍取得了超常发展，矿产品生产能力增至 6 万吨，稀土精矿的生产、加工能力上升到 5 万吨，单一稀土分离能力跃增到近 2 万吨。在这个基础上，一方面推动了稀土产品的国内应用，开辟了农、轻、纺、高新材料等新的领域，使稀土消费量 1997 年达到 1.5 万吨，上升到世界第二位；另一方面，

我国稀土产品的出口量已占世界市场 70%~80%，特别在中、重稀土及氯化稀土产品的供给上处于最有利的竞争地位。

目前我国稀土工业发展的主要问题是：(1) 产大于销，生产能力不能充分发挥；(2) 质量和一致性差，产品未实现系列化；(3) 国内市场还不够十分强大，不足以保证稀土工业平稳发展。这些问题的解决与否，对保证我国在国际稀土市场中的长期领先地位至关重要。从表 7.1 可见，中、美两国正处于此消彼长，相互竞争的僵持阶段。美国 1984~1986 年稀土生产的滑坡使中国脱颖而出，而我国 1989~1991 年的疲软，又使美国再居首位。我国的优势在于独有的南、北资源，美国的优势在于强大的国内市场，因此花大力气建立强大的国内市场，化一个优势为两个优势，乃是保障我国在国际竞争中获胜、推动我国稀土工业平稳发展的根本途径。

表 7.1 中、美稀土矿产品生产起伏对比 (REO, 吨)

年份	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
中国	3900	6000	8500	11860	15100	16660	19670	14964	17065	21000	22700	28000	40000	45300	46500
美国	17082	22531	18428	11094	16710	11533	21237	24814	24800	21499	17754	20000	22200	20400	20000

注：所列数字中国为稀土制成品商品量；美国数字为矿产品产量。

第8章 稀土与钢铁

在打火石即铈铁合金中，稀土显示出众所周知的发火性能。除发火性能外，稀土金属在冶金学中由于具有如下性能而广泛用作合金添加剂：（1）对碳、氮、氧、硫和其他夹杂元素的高度亲和力；（2）大的原子尺寸（原子半径介于1.73~2.04埃之间，比铁的1.24埃大），有利于晶粒细化；（3）蒸气压低；（4）有形成合金的能力。通常，用作添加剂的混合稀土金属是稀土元素的混合物，其成分与其原料独居石或氟碳铈矿的天然成分大体相同，一般约为50%铈、30%镧、15%钕和5%镨。

8.1 似钢非钢的稀土球墨铸铁

稀土在球墨铸铁的发现和商品化过程中一直扮演重要的角色。1948年英国人莫罗（H. Morrogh）宣布在实验室中发现铸铁中含0.02%Ce可使显微组织中的过量碳——片状石墨球化，所得球墨铸铁具有与低碳钢相似的性能（析出的石墨呈球状，具有一定韧性和延性）。此后许多人研究了稀土元素的球化行为，发现铈是最有效的铸铁球化剂。但鉴于经济和技术原因，美欧等国主要用镁（以硅镁铁合金的形式）作球化剂从事球铁的生产。使用镁的缺点是回收率低（倾向于蒸发或形成浮渣），因此不久又出现了稀土硅镁合金球化剂（含3%镁和2%稀土），这种合金综合了稀土和镁的优点，既提高了镁的回收率，又能充分利用合金内的稀土。然而这种球化剂并未被广泛接受。

但是，自50年代末我国采纳上海冶金陶瓷研究所邹元熾（中国科学院学部委员）用硅铁还原法处理包钢高炉稀土富渣的

工艺路线生产稀土硅铁合金的建议以来，这种世界首创的稀土球化剂不久就使我国球墨铸铁的生产形成自己独有的特色，并跻身世界先进生产国的行列，形成强大的稀土国内市场。

我国生产的铸铁质量差、含硫量高并且出铁温度低。这种情况导致球化剂中除镁作主导元素外，必须同时使用稀土。稀土的作用一方面是促进石墨球化，另外它在脱硫、除杂，去除它们的影响以保证球化方面也是重要的。我国目前广泛利用的稀土硅铁（Fe-Si-Mg-RE）球化剂中，镁的含量一般为7%~10%，稀土含量为6%~10%（个别的高达18%），而国外球化剂中镁含量为4%~6%，稀土的添加量仅为0.5%~1%。近年来，我国对球化剂中稀土含量偏高的情况做了调整，一般都下调到稀土含量为4%~6%。

我国用稀土球化剂生产的球墨铸铁件、轧辊起到了以铁代钢、以铸代锻的重大经济效益，特别是近年来球铁曲轴和球铁汽车底盘零件以及水平连续铸造球墨铸铁型材生产线（如生产球墨铸铁管）的相继投产，标志我国汽车铸件等的生产已接近国际先进水平。

球墨铸铁的抗张强度、延伸率、冲击韧性与钢相仿，成本只有钢的2/3或1/2，因此作为新型工程材料其发展速度是空前的。1949年世界球铁产量只有5万吨，到1988年已激增到900万吨。我国凭借稀土资源的优势，在克服铁质差的劣势方面取得了很大成功，目前已使球铁的年产量接近150~200万吨的水平（包括其他延性铸铁），继美、日之后居世界第三位。

日本80年代初球铁件的产量已达120万吨，约需稀土硅铁合金17000吨，其使用的稀土硅铁球化剂的成分是：Fe-45Si-(3~10)Mg-2Ca-2RE，最近报道说球铁件的年产量已达200万吨/年，主要用于制造汽车发动机零件。估计使用稀土有利于制

造节能、节料的薄壁件。

8.2 中介状态的蠕墨铸铁

在蠕墨铸铁的组织结构中石墨呈蠕虫状，是介于片状和球状的中间体。由于它兼有球铁和灰铸铁的性能，在钢锭模、汽车发动机、排气管、柴油机缸盖、制动零件的制造中已取得良好的效益，我国生产的稀土蠕铁管韧性虽不及球铁管，但管体强度提高使壁厚减薄 10% 以上，在中小口径铸铁管的生产中经济效益明显。

蠕墨铸铁使用的蠕化剂均含有稀土元素，如 RE-Si-Fe-Mg、RE-Si-Fe、RE-Si-Ca、RE-Zn-Mg-Si-Fe 等。蠕化剂和球化剂一样都含稀土和镁，但镁的球化能力强，稀土的蠕化能力强，因此蠕化剂中稀土与镁的含量比例为 2:1（球化剂与之相反， $RE:Mg=1:1.4\sim 2$ ），并且蠕化剂中的稀土以主要使用蠕化能力强的镧为宜。

8.3 市场广阔的灰铸铁

在灰铸铁或灰口铁中加入稀土具有提高铸件力学性能、耐磨性和降低白口、改善断面均匀性等多种效能，进入 60 年代这项用途已在生产上逐步推广。中国近年来在灰铸铁暖气片的生产中应用稀土取得了很大成功，由于提高了材料的抗拉强度和耐磨性能，提高了铸件成品率，业已取得明显的经济效益。

鉴于发展中国家以灰铸铁为主要工程材料，特别在数十万、上百万吨计的低牌号灰铸铁中加入稀土借以提高性能，具有非常广阔的应用前景。

8.4 钢铁的新成员——稀土钢

60 年代末人们发现以混合稀土金属或混合稀土硅铁合金（由大约 1/3 混合稀土金属、1/3 硅和 1/3 铁组成）作添加剂，可将钢中的硫含量降到极低的水平并能控制硫化物夹杂的形态，

从而改善高强低合金钢 (HSLA) 的抗拉性能, 尤其是横向断裂强度。这一发现给高效、经济地生产复杂的零部件和型材创造了条件。1972 年美国由于铺设从阿拉斯加经加拿大至其本土的输油管道和北海天然气输送管道, 要求跨越极地等高纬度地区的钢管能经受冰天雪地的考验, 也就是说要求钢材必须具备良好的物理性能, 如低温脆性 (脆化温度可降至 -80°C), 结果开发和生产了多种含稀土 HSLA 钢, 使发达国家稀土在冶金中的用量比例激增到 51% 以上, 到 1975 年这种爆炸性的增长达到了顶峰。1974 年美国稀土在冶金中的消费量达到了 4800 吨 REO。70 年代中期的能源危机, 要求卡车提高有效负载, 减轻自重, 也刺激了对 HSLA 钢的需求。特别是 1976 年深井油气钻探要求使用大量的高强度焊接管 (可减少硫化氢及含氢介质的氢致裂纹), 仅此一项美国每年就曾耗费 1500 吨混合稀土金属。到 80 年代初, 发达国家炼钢时加到钢液中的混合稀土金属的年消费量已达 3000 吨左右, 价值 3500 万美元。

为了适应这一情况, 西方发达国家把混合稀土金属的总生产能力一下提高到 6500 吨/年, 其中美国 2500 吨 (产量为生产能力的 85%~90%)、奥地利、德国各 1000 吨/年、英国 150 吨/年、法国 250 吨/年、巴西 1000 吨/年、日本 200 吨/年。但总开工率不及产能的一半。

到 80 年代初, 一方面由于加入方法的进展, 每处理 1 吨钢混合稀土金属的消耗明显下降, 另一方面, 钢包中喷入含钙粉剂的技术获得成功, 钢中脱硫及所获钢材性能达到甚至超过稀土处理钢的水平。钙处理技术的兴起, 使美、日、欧特别是无稀土资源国家倒向了天平的另一端。正是这两种原因才造成稀土在冶金中的用量锐减。目前发达国家混合稀土金属的年消费总量虽然仍维持在 1400 吨的水平, 但已不是完全用于炼钢。

1974 年前后美国处理钢液的稀土用量为钢液的 0.15%~0.20% 左右,而进入 80 年代由于加入方法和有关的应用基础研究的进展,取得同样效果的稀土用量已下降到 0.1% 以下。因此稀土用量虽然减少,但稀土处理钢或稀土钢的产量并未减少。估计美国稀土钢的年产量约在 400~800 万吨之间。

钙处理技术的发展要求较昂贵的喷射冶金设备,我国考虑到经济原因,充分地发挥加入稀土更容易、更经济的特点,在车厢用耐候钢、桥梁钢、齿轮钢、石油套管和铸钢的生产中仍坚持使用稀土。据称,目前世界上最长的上海杨浦大桥栏杆和远东最高的东方电视塔球体都使用了稀土耐候钢。近年来新开发的稀土铌重轨的耐磨性能极强,目前国内对这种钢轨的需求有增无减,年需求量将超过 100 万吨,这种态势的出现是因为使用稀土可采用较简单的加入工艺,设备简单(不要求喷射冶金设备),成本较低,还有许多待拓宽的领域。在加入工艺上,我国多利用喂丝法,即在连铸结晶器中连续喂入混合稀土金属丝(合金包芯线)或在钢锭模中吊挂稀土金属棒。90 年代以来我国稀土钢的产量达到了 50 余万吨的水平,主要由喂丝法生产,对混合稀土金属丝的需求将超过 100 吨。

第9章 让有色金属锦上添花

稀土金属能够与大多数金属以固溶体或金属间化合物的形式形成合金。据估计仅二元金属间化合物就在 3000 种以上。另外，稀土对碳、氮、氧、硫、磷等非金属杂质具有极强的化学亲和力，在冶金过程中常以添加剂的形式用来脱氢、脱氧、除硫、除杂，以及细化晶粒、提高力学性能或改善机加工性能。

但是，长期以来稀土在冶金中的应用仅侧重于钢铁冶金，对应用潜力很大的有色金属工业则注意不够。近年来由于对稀土合金相图、组成与性能关系及有关工艺进行了广泛研究，才为稀土在有色金属材料中的应用创出了一条新路。

9.1 稀土铝——中国电工材料的宠儿

在现代输电线路中大量使用铝合金导线。为了增大输电杆塔间的跨度，降低电力传输系统的造价，一般都通过合金化的方法使轻便的铝导线有足够高的抗拉强度。方法是用微量稀土处理铝液，与铝液中的硅作用，消除硅对导电性能的不良影响。大量的实验表明，铝合金中添加 0.26%~1.07% 的铈，或小于 1% 的混合稀土金属，在不影响导电率的前提下，能明显提高导线的力学性能。用稀土铝合金加工的导线比普通铝导线强度、硬度分别提高 8%~16% 和 4%~16%，抗腐蚀能力提高 4 倍，耐磨性能提高 10 倍以上。力学性能的提高，将减少杆塔数目，大量节约钢铁。

电工铝对危害电性能的杂质的含量要求极为严格，硅的最高允许含量限定为 0.08%。而我国由于受铝资源的限制，所产

铝中硅的含量一般都在 0.09% 以上，长期以来影响了电力事业的发展。针对这种情况，我国利用稀土与硅作用形成 Ce_5Si_3 在晶界析出的原理，净化了晶格，细化了晶粒，抑制了硅的有害影响，已成功地将电工铝电缆中硅的最高允许含量放宽到 0.14%~0.16% 的水平，而其导电率还略高于国际电工委员会（IEC）的标准即铝的导电率相当于国际标准退火铜的 62%~65%。就单位重量的导电能力而言，铝还优于铜，故在电力传输中，90% 的高压输电导线都是用铝制成的。有人做过计算，在 500 千伏输电线路上使用钢芯稀土铝绞线，每百公里一年可节电 113 万度。面对如此出色的工作，美国稀土界权威小格施奈德纳（K. A. Gshneidner, Jr.）称赞道：“中国似乎在某些领域优于西方国家和日本，如稀土加入铝和其他金属（如铜、银、钼）中的技术。”

稀土铝导线对幅员辽阔的国度和发展中国家已产生巨大的吸引力，开始进入国际市场。

除铝导线外，稀土在铸造铝合金、建筑铝型材、航空铝合金、铝制品、铝窗纱、铝箔等十数个领域或产品中也得到了程度不同的应用。

稀土在铸造铝合金如 Al-Si 系合金中作为变质剂，能改变合金内共晶硅的存在状态，提高力学性能。我国在 ZL106 共晶 Al-Si 合金内添加少量混合稀土金属，在 300℃ 下其高温强度得到明显改善，且降低铸件的热裂倾向，提高了活塞产品的质量。

在 Al-Si-Mg 系合金如 6063 合金内添加 0.15%~0.30% 的稀土，使该合金的机械强度、耐蚀性、表面光洁度等性能大为改善，在铝门窗、货柜、汽车、轮船的结构件的制造上已获得广泛应用。

9.2 多姿多彩的铝基高新材料

9.2.1 高温铝合金

铝的密度低，铁的耐热性能好，通常这两种金属泾渭分明无法溶混，但利用一种特殊的快速凝固（RS）技术，能使之结合在一起形成兼有铁、铝性能的合金。通常，在铸造过程中液态金属在向低于熔点的温度冷却时其冷却速率在 $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下，而快速凝固则在薄断面上可产生 $100\text{ 万 }^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上的冷却速度，其形成非晶合金的温度比熔点低许多。此时处于液态下的金属原子被高速冷却来不及构成晶格，从而越过平衡相图的限制，而获得包括非晶、微晶、纳米晶及扩展的固溶体等亚稳态显微组织，赋予合金以特殊的性能。RS 技术的特点之一是扩大了合金元素的固溶范围，从而能更有效地利用合金添加剂，并使合金的加工有较大的灵活性和便于控制。正是基于这一点，许多人都试图添加稀土以改善 Al-Fe 合金的室温和高温强度。

目前美国开发出 Al-8Fe-3.4Ce (CU78)、Al-7Fe-6Ce (CZ42) 和 Al-8.4Fe-7Ce (根据洛克希德计划) 三种含稀土的快速凝固合金。这类合金的使用温度可达 343°C ，在航空和航天飞行用的结构件的生产中可以代替钛材，美国已经试用。近几年一些厂家瞄准了汽车行业，希图在诸如阀门、连杆等零件上打开出路。这种合金的成本是普通铝合金的 2~4 倍，能经受 172~310 兆帕 (MPa) 的负荷，重量比钢轻 60%，目前已获得批量应用。

9.2.2 高强铝合金

近年来由于全世界对轻质、高强材料的需要不断增加，人们把注意的焦点集中到铝基和镁基合金上。然而，铝、镁基合金的熔点和沸点都较低，它们的高温强度一般都很差。因此开发或研制在 300°C 机械强度仍能保持 300 兆帕 (MPa) 的铝合

金，成为一些国家近期追求的一个目标。1988年日本人先后在Al-Ln (Ln=镧系金属)、Al-Ln-M (M=过渡金属)系快速凝固合金(非晶态)中除发现优异的延性外，还获得了1000兆帕以上的拉伸强度。如最近研制成的一种成分为Al-2(原子)%Y-9(原子)%Ni-1(原子)%Fe的合金，表现出高达1320兆帕的超高拉伸强度和极好的弯曲延性。到1990年，这方面又有新的进展，在含有面心立方的铝颗粒(大小为3~5纳米)的铝基非晶合金内获得1560兆帕的室温拉伸强度，几乎为相应的非晶态单相合金的1.5倍，为普通高强铝合金的4~5倍。为使这类合金实用化，用挤压法生产了 $Al_{83.5}Ni_8Mm_{3.5}$ (Mm=混合稀土金属)合金块材，其室温拉伸断裂强度高达940兆帕，热膨胀系数低、耐磨性能好，预计会发展成为一种实用的工程合金材料。此外，还研制出快速凝固 $Al_{92}Mn_6Ln_2$ 合金系，它的拉伸断裂强度超过700兆帕，其中 $Al_{92}Mn_6Ce_2$ 竟达到了1320兆帕的高水平，有很高的研究价值。

9.2.3 铝铈合金

铝-锂合金的密度介于2.5~2.6克/厘米³之间，是理想的航空航天飞行材料。它的主要缺点是塑性与断裂韧性差，但通过添加稀土(0.15%~0.3%)能够明显消除钠等有害杂质的影响，改善其力学性能。最近披露前苏联在曾领先世界的航空航天工业中，早就使用了一种已定型生产的含铈铝锂合金。

近年来美国也加大了对含铈铝合金的研究力度，他们利用铈在铝合金内抑制再结晶、弥散强化和晶粒细化的作用，提高锻造铝合金的强度及2×××与6×××合金的可焊性。已开发出作焊丝用的铝铈合金与作棒球球棒和垒球球棒用的铝铈合金，这种球棒已在美国和世界市场上日益扩大应用。

9.2.4 铝基复合材料

用石墨粉或石墨短纤维等作增强剂（弥散体）的铝基复合材料，是一种在汽车、航空工业有应用潜力的新型材料，由于铝基体和弥散体之间的润湿能力差，致使两者间的结合力减弱，有时甚至于使整个材料报废，而加入1%~3%的混合稀土金属，促进了两者界面间的润湿，从而能获得性能优良的材料。

9.2.5 “不锈”铝

铝在空气中生成的氧化物保护膜有良好的抗蚀能力，但在各种水溶液环境中必须使用效果好而价格低廉的铬酸盐作腐蚀抑制剂，以防止发生点蚀。近年来人们注意到铬酸盐不仅毒性高，而且还有致癌作用，因此不得不寻找有效的替代材料。

为解决这个问题，美国和澳大利亚都想到了稀土。美国有人将铝或其合金在稀土盐类（如氯化铈加硝酸铈）溶液中进行钝化处理，然后在脱气的钼酸钠中完成阳极氧化，就能得到具有突出抗点蚀能力的“不锈”铝。澳大利亚在0.1mol/L的NaCl溶液中对7075高强航空铝合金进行了腐蚀试验，经21天浸渍后，加醋酸低价铈抑制剂（ $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ）的浓度为0.1%的腐蚀率为0.06微克/米²·秒，不加抑制剂的为6.10~7.63微克/米²·秒，加与不加相差百余倍。这两方面的实验结果都表明，使用稀土抑制剂，处理方法简便，有可能以大批量应用的方式代替存在环保问题的铬酸盐涂层。

9.3 飞向蓝天的镁合金

早在本世纪二、三十年代，德国和英国就已经开展了镁中加入稀土的研究。在二次世界大战中，德国在飞机发动机的增压器上率先使用了含6%混合稀土金属的AM6镁合金，其后英、美急起直追，至今全世界已拥有45个稀土铸造镁合金牌号，占有铸造镁合金（70余个）牌号的64%。其中有的已实现商

品化生产, 如 QE22A-T6、EZ33A-T5 和 ZE41A-T5 等。美国开发的 QE22A (含 1.8%~2.5%Nd) 已成为供飞机和人造卫星用的实用化合金。

近年来处于开发和评估阶段的铸造镁合金还有 WE-54 和 WE-43 两个品牌。WE-43 适于在 250℃ 应用, 含钕量 (3.75%~4.25%) 比 WE54 (5%~5.5%) 少, 在高性能汽车甚至导弹等航空航天应用中具有极大的应用潜力。

在汽车工业中, 镁压铸件的加工、循环再生和铸造方面较铝有很大的技术优势, 而且用镁可以代替汽车上的特种塑料, 估计到下个世纪初期将为稀土铸造镁合金找到一条市场广阔的应用领域。

此外, 快速凝固稀土镁合金是另一个开发进度较快的领域。应给予充分的重视。目前接近实用的有 EA55RS-B (Mg-Al-Zn-Nd) 和 EA65RS (Mg-Al-Zn-Y) 两种合金, 分别含 5% 的钕和钇, 其抗蚀能力大体与 2021 铝合金相当。这类合金主要以挤压件和锻件的形式在汽车和航空部门使用。

9.4 与稀土联姻的“第三金属”钛

钛的密度 (4.54 克/厘米³) 仅及钢的 60%, 在航空航天技术和化工领域有着广泛的用途, 近年来其重要性已上升到仅次于铁、铝的地位, 被誉为“第三金属”。

稀土以金属或合金 (如 Al-Er、Al-Y、Al-Mm 合金) 状态加到钛中, 能有效地细化合金的显微组织, 消除钛中的间隙氧, 是颇为理想的弥散体。弥散体越细, 在高温下越稳定, 合金的性能越好。为了得到极细的弥散体, 往往采用快速凝固 (RS) 技术。使用钇和铈作添加剂, 能获得最小且分布均匀的弥散体。目前取得成功且具实用价值的合金有: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Er、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si-2Er、Ti-8Al-4Y、Ti-3Er 和 Ti-

(0.74~1.84) Y。

但真正进入商业（非宇航）市场的稀土钛合金只有添加稀土的 Ti-3Al-2.5V。从 1990 年开始日本本田汽车公司每年都用这种钛合金给该公司制造的 NSX 赛车（6 缸、3 升）生产 25000 个发动机连杆，这种连杆的耐磨损性能极好。

9.5 用稀土节省铜、铅、锌、锡

稀土对铜有明显的脱氧及细化晶粒作用，高导无氧铜的生产及耐磨铜合金的应用开发都使用了混合稀土金属或钇。目前这种耐磨铜合金已代替锡青铜在纺织机械及轴瓦上使用，延长了使用寿命，经济效果显著。发电机黄铜冷凝管使用的黄铜含有剧毒的砷，以稀土取代砷，使黄铜管的高温强度、热加工性能及工作环境均有所改善。在含 11%~50% 铅的铅青铜及 Pb-Sb-Sn 铅版合金中添加适量稀土（Mm），可改善前者的外观及力学性能，使后者的耐印次数提高 3 倍以上（大于 3 万次）。供镀锌钢使用的 Zn-5Al（商品牌号为 Galfan）热镀涂层合金，应用适量稀土（0.02%~0.05%La、0.01%~0.04%Ce）可使涂层的表面光洁度和耐蚀性明显提高，寿命延长 2~3 倍，上锌量降低 10%~20%，有着巨大的节锌潜力。估计，世界 Galfan 涂层钢的累计消费量已逾 100 万吨，节省锌锭应不少于 1 万吨。

9.6 让镍、钴远走高飞

镍、钴基高温合金（或超合金）是飞机燃气涡轮发动机必不可少的结构材料，加入不足 1% 的单一稀土可大大改善这些合金的性能，如将 Hastelloy X 镍基合金的工作温度能从 950℃ 一下提高到 1100℃，同时还明显提高其高温抗氧化能力和耐蚀性能等。目前国际上通用的含稀土钴基超合金已有 11 个产品牌号、含稀土镍基超合金已有 10 个牌号。采用氧化钇作弥散剂的 ODS 镍基超合金也有 10 个牌号。这类合金有的已在军用喷气

发动机的受热部件上使用了多年。

9.7 用稀土拓展新金属材料

钨中加入稀土形成的钨合金具有良好的热电子发射、优异的燃弧性能，是理想的电极材料，钨钨棒可代替钨钍棒在电弧中应用，由于无钍，避免了放射性污染。钼作为高温材料主要缺点是室温下质脆、高温时易变形，掺入稀土能克服这些弊病，现已制成高温性能极好的 $\text{Mo-11La}_2\text{O}_3$ 线材。C-129Y (Nb-10W-10Hf-0.1Y) 和 Nb-40Al-8Cr-1Y-1W 由于加入钇力学性能获得改善，在涡轮发动机叶片和火箭喷嘴等应用中前景颇佳。钽丝中加入 1% Er_2O_3 已解决了一直存在的脆断问题。

微机电刷用 Ag-Pd 合金中使用稀土，可望将钯的用量减少到 40% 左右。在金基触点材料中添加少量稀土，可节省金 25%~45%。Pd-Ag 合金利用其对氢的扩散作用，常用来净化提纯氢气，加入少量钇或钆，可使渗透率提高 2~2.5 倍。

一言以蔽之，稀土在有色金属材料中的应用正在方兴未艾，预计与如此众多的金属成员相搭配，必将造就出更多、更好的高新材料，形成不亚于其他传统应用领域的新兴产业。

第 10 章 稀土的催化应用

从商业角度看，稀土利用催化过程所形成的市场是不容忽视的一个正在增长的巨大市场。美国近几年在汽车催化剂中稀土用量的急剧增长充分说明这一点。据 G. C. Pimental 的报告，80 年代后期美国国民生产总值 (GNP) 的 20% 是从催化过程中得来的，如考虑间接涉及催化的产品，那么催化在 GNP 中的占有比重可扩大到 30%。其中稀土作为助催化剂在减少贵金属催化剂用量、提高催化效能方面，前景令人鼓舞。

10.1 石油裂化催化剂

石油工业是现代社会的支柱性产业。为了从原油中取出更多的汽油，必须利用催化裂化的加工手段进行精炼。所谓催化裂化就是通过催化裂化催化剂的裂化作用将重质油的长链碳氢化合物大分子打碎，使之转化为构成汽油等低沸点液体燃料的轻质分子的过程。60 年代初期，美孚石油公司的普朗克 (C. J. Plank) 等人发现利用分子筛催化裂化催化剂即沸石型裂化催化剂，比用不含稀土的相应催化剂，活性和热稳定性均有明显提高，使用寿命延长 2 倍，原油转化率由 35%~40% 增加到 70%~80%，轻质油收率提高 3.8% (汽油增加 3%)，催化剂单位消耗下降 18%，炼油成本降低 20%，由于减少了出焦量，明显提高了裂化装置的生产能力 (可达 30%~50%)。

稀土分子筛催化裂化催化剂中含 0.5%~5% 的稀土，它的出现使石油精炼过程面貌一新，造成了巨大的经济冲击，每年都给美国的石油精炼业带来数亿美元的利润。因此自 1962 年以

来石油催化裂化成为稀土的最大销售市场。超稳定沸石（不含或微含稀土）的出现，虽使稀土的产销一度出现滑坡，但到1990年仍占美国稀土消费结构和世界稀土消费结构的首位，分别为53%和28%（表10.1）。

表 10.1 美国石油精炼业对稀土的需求

年 份	1984	1985	1986	1987	1988	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
REO 需求量, 吨	12626	5842	3658	3708	8427	9275	7514	7276	—	6188	6350	7375
占总需求比例, %	59	46	31	36	53	53	34	34	(17000)	34	25	25

注：括号内为总需求量，单位吨。

现代化的石油精炼厂都使用流态床裂化催化剂（FCC），其中80%以上为稀土分子筛（沸石型）催化剂。1987年美国石油工业有133个催化裂化装置在运转，使用了16.5万吨FCC催化剂，耗资2.7亿美元。

稀土分子筛催化裂化催化剂有两个重要的组分：沸石（亦称分子筛，具有筛分分子的作用）和基体。基体一般由非晶态硅铝酸盐和粘土构成，沸石或分子筛则是结晶的硅铝酸盐（Y型， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为3:6），具有离子交换功能，当与三价稀土离子（以稀土氯化物形成掺入）交换后催化活性最好，故又称稀土分子筛。稀土分子筛催化剂含有10%~50%的稀土分子筛和50%~90%的基体，分子筛决定整个催化剂的催化性能。

稀土分子筛催化裂化催化剂的稀土平均含量为4%，最高达5%。增加稀土含量虽有利于提高转化率，多出汽油，但也增加了造焦量，尤其是使汽油的辛烷值降低。汽油的质量除挥发性和燃烧性能外，由于爆震会降低发动机功率，故抗爆震能力也至关重要。通常，都用辛烷值表示燃料的抗爆震能力，辛烷值愈高，抗爆震能力愈好。为了补偿由于稀土而造成的辛烷值

下降，必须加四乙基铅，使辛烷值达到 95，才能供汽车使用。

然而汽车排放废气中夹带的铅化物无法在净化系统中排除。为减少环境污染，美国环保局限定汽油中的含铅量不得大于 1.32×10^{-2} 克/升 (0.05 克/加仑)，从而使精炼厂必须减少催化剂中稀土含量，采用所谓超稳定贫铝 Y 型分子筛提高汽油中的辛烷值。1985 年美国炼油业由于超稳定 Y 型沸石的大举入侵，使稀土消费量一落千丈，从 1984 年的顶峰 12626 吨 (表 10.1) 陡然跌落到 1986 年的 3658 吨。

然而使用超稳定 Y 型分子筛也带来催化活性和汽油选择性下降的后果，造成汽油大量减产。为此，许多精炼厂采取了折衷方案，在催化剂中使用含少量稀土的改性的部分脱铝 Y 型分子筛。这种催化剂稀土含量在 0.5%~2% 之间，活性和汽油选择性十分理想，所获汽油辛烷值也比使用高稀土含量催化剂要高。因此稀土的催化应用又明显地复苏。另外，美国的石油年消费量在 7~8 亿吨之间，必须从墨西哥和拉美等国进口重质原油，而重质原油的提炼以用高稀土含量分子筛催化剂为宜，这也是推动美国稀土催化剂恢复往日地位的重要原因。

催化裂化装置使用大量催化剂。以每天处理 5 万吨原油的装置为例，它要求催化剂的库存量为 200~350 吨，催化剂循环率每分钟 40~50 吨，每天催化剂的添加量为 2~5 吨，平均每桶原油使用催化剂 0.068 公斤或 0.15 磅。催化剂中稀土氧化物含量的变化颇大，80 年代在推算时一般都采用 4% 这一数字。据此可算出每炼制 1 吨原油需稀土氧化物约 20 克，或每炼制 5 万吨原油约需稀土氧化物 1 吨。这个数字与美国 80 年代中期原油需求量 7~8 亿吨，其中 80% 采用稀土催化裂化催化剂的说法相吻合。

到 80 年代末包括美国在内的美洲国家和中东地区稀土分

子筛催化剂的用量已有很大增长。估计到 1990 年稀土在石油催化裂化中的用量已恢复到接近 10000 吨稀土氧化物的水平。

我国于 70 年代开始推广使用稀土分子筛催化裂化催化剂，当时所占比重并不大。进入 80 年代，为适应重质油生产比例大的情况，开始大量生产稀土分子筛催化剂，并在用量和催化剂品种上有了长足进展，使这种催化剂的稀土化程度达到了 95%。据称由于我国 1993 年原油产量已达到 1.3 亿吨的规模，使催化裂化加工量迅猛增长，并且为了多生产汽油不得不使用稀土含量甚高的高活性催化剂，从而使稀土的消费量达到了数千吨的规模，并以 13% 的增长速度进入稳定发展时期。据说我国稀土分子筛催化剂已形成 6 大类共 26 个品种，产量已达数万吨的规模。

10.2 汽车尾气净化

同样出于环保原因，发达国家如美国一方面大刀阔斧地相对减少稀土在精炼石油过程中的用量，而另一方面又不得不在汽车尾气净化剂中增加对高纯铈和高纯镧的应用。就催化应用而言，虽说是得失相抵，但也不能不看到，稀土在开拓新的应用领域方面的强大生命力。

世界交通运输业的发展，已使汽车排放的尾气成为不容忽视的大气污染源。目前全球汽车的保有量至少已达 6 亿辆（美、欧、日分别为 1.8 亿、2 亿和 1 亿辆），并以年产 5000 万辆的速度迅猛增长。据估计这些车辆每年排放一氧化碳 20 亿吨、碳氢化物 4 亿吨、氮氧化物 2 亿吨，造成危害城市的光化学烟雾，并诱发癌症，形成酸雨。因此净化汽车尾气、严格控制排放标准已成为保护人类生存环境的头等大事。

汽车尾气净化剂的作用是降低 CO、碳氢化合物和氧化亚氮（NO_x）的含量，使其转化为水、CO₂ 和 N₂。国外通常采用

含稀土的三效催化剂做成蜂窝式催化净化器,与控制空气/燃料比 (A/F) 的氧传感器相配合,达到控制排放的目的。

汽车催化系统使用的三效催化剂一般系由贵金属 (铂、铑等)、助催化剂 (CeO_2 等稀土氧化物) 和载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。我国厂家主要用稀土、过渡金属氧化物 (RE 和 Cu、Zn、Zr 等)、沸石粉和拟薄水铝石粉的陶质载体制成,贵金属用量极少。稀土氧化物本身在催化反应中并没有活性,但它与过渡金属氧化物催化剂相结合能显著提高活性。估计它们的作用是增加反应物的质量交换速率,增加 CO_2 和 O_2 的吸着量,从而实现催化反应快速进行的目的。

以 CeO_2 而论,由于它具有极好的储氧能力,即 OSC 效应,在 A/F 比发生变化时,能起到极好的动态调节作用,即在燃料多的情况下, CeO_2 通过 $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ 反应,提供氧借以氧化 CO 和碳氢化物,而在燃料少的情况下, Ce_2O_3 又起还原作用,将 NO_x 从排放气体中除去。

降低汽车催化剂的成本是拓宽市场的关键。其中一个办法就是用相对便宜的钡代替昂贵的铑,为了弥补钡在催化还原氧化亚氮方面能力的不足,必须在钡内加入镧,这种富镧的钡镧催化剂在性能上完全可以和铑催化剂媲美。

稀土除以助催化剂的形式提高催化活性、节约贵金属外,还具有提高 Al_2O_3 载体耐热性能的作用 (一般将 CeO_2 加到 Al_2O_3 载体内)。最近有人以二氧化铈与二氧化锆的固溶体为助催化剂,能够显著改善 CeO_2 的热稳定性和活性,提高汽车尾气净化器在汽车发动机保持的温度下的耐热性能 (可达 570°C)。近年来,美、欧、日在汽车上正在或已经利用了这项成果。

但是无论 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 还是 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 固溶体,这些陶瓷质的载体都不及 fecralloy 铬铝钼不锈钢质轻、耐用。欧、美在使用

含0.5%~4%钼的 fecralloy 载体方面,估计已形成每年消耗100吨钼的市场。当然,使用金属钼的后果是增加了成本。

汽车工业是国民经济的脊梁和支柱产业。这个产业既然造就出美国、德国和日本这样经济发达的国家,也必然会给稀土的催化应用插上腾飞的翅膀。据1997年美国地质勘探局矿产品撮要的统计数字,美国1995年稀土氧化物(REO)的表观消费量为25400吨,除25%用于精炼石油外,44%(即11000吨)用于汽车尾气催化净化器。按每个尾气净化催化剂稀土的用量为200克(100克用于催化剂,100克用于作载体)计算,当年美国生产了5500万个催化净化器,可装备3600万辆汽车(气缸容量1.5升需1个催化剂,1.5~2升需1.5个催化剂,2升需2个催化剂)。用量之大令人震惊。

据1998年报道,美国1996年稀土氧化物总消费量上升到29500吨,其中46%用于汽车催化剂,用量已突破13000吨,使稀土的催化应用(石油裂化占25%,为7300余吨)更进入空前繁荣的鼎盛时期,这充分说明稀土与支柱产业相结合的巨大生命力。日本1990年汽车催化剂的产量为5677吨,按催化剂含7.5%稀土计,REO的消费量约为426吨。鉴于环保法的日趋严格,美、日、欧使用汽车催化剂的车辆日趋增多,而且国外正在大力开发 CeO_2 基混合氧化物催化剂,估计到2000年仅 CeO_2 的消费量每年将超过1万吨。

10.3 CO_2 甲烷化或甲醇化

据日本世界资源研究所(WRI)估算,1987年全世界 CO_2 的排放为84.9亿吨,其中55亿吨源于煤、石油、天然气的燃烧,28亿吨来自雨林的破坏(火灾或滥伐),1.9亿吨出自水泥的生产过程。这84.9亿吨 CO_2 除一部分(每年12~28亿吨)被海洋吸收外,每年有34亿吨存储于大气中。更令人震惊的是,

CO₂ 的排放呈现年复一年有增无减的态势，1950~1970 年期间，年增长率约为 4%。目前高度现代化仍建立在大量使用化石燃料的基础之上，美国已成为污染全球环境的头号大国，它每年通过燃料的巨额消耗产生 12.1 亿吨 CO₂，其次为独联体，为 10.2 亿吨，中国居第三位，每年排放 5.7 亿吨 CO₂。

每年上升到大气层的数十亿吨 CO₂ 是影响太阳辐射到达地表的主要因素。因为大气中 CO₂ 对长波辐射的反复吸收，造成地表和大气下层温度的升高，即所谓的温室效应。温度效应导致全球气候变暖，天灾频仍。据推测到 2025 年（最迟不超过 2050 年），CO₂ 在大气中的浓度将增加 1 倍，目前全球每十年平均气温增加 0.3℃，海平面增高 6 厘米，如不加以控制，将带给人类无法估量的恶果。为了减少 CO₂ 的积累，将发电厂和大型工厂排放的高浓度 CO₂ 进行催化转化极端重要。催化转化 CO₂ 最基本的要求是转化速率要快，要保持 CO₂ 蓄积量不再增长，也就是说，达到与燃烧速率大体相当的地步。目前唯一能满足这项要求的途径就是将 CO₂ 经过氢化转化成甲烷（CH₄），通过催化达到快速的甲烷化。但是甲烷化要消耗不可胜数的 H₂ 气。

自 1973 年提出 CO₂ 甲烷化的设想以来，科学家进行了多方面的工作，发现 La₂O₃ 与镍按镍：镧=5：1 的比例结合，其甲烷化的活性，较之只用镍作催化剂增加了 7 倍，而采用 Ni-La₂O₃-Ru（式中 Ru 为钌）三元催化剂能使活性进一步提高 16 倍。这项工作目前还很不成熟，如能取得突破，必将给 La₂O₃ 打开一个新的应用天地。

1992 年日本有人采纳另一种办法解决 CO₂ 积累问题，他们用 H₂ 作 CO₂ 的还原剂，将 La₂O₃ 结合到 Cu-Zn-Cr-Al 混合氧化物催化剂内，以使 CO₂ 转化为甲醇。甲醇燃烧释放的热能约为石油的一半，可用作燃气涡轮和汽车的燃料代替汽油、柴油，

而与石油产品竞争。这项工作目前虽处于起步阶段，但前景诱人。

现在一些贫油国在机动车内已使用甲醇（不是 CO_2 的甲醇化产品）作燃料，但甲醇在分解时从内燃机排放出大量热无法利用。这个问题最近有人已经解决，方法是利用含稀土的 $\text{Ni-Ce}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ 复合催化剂参与催化反应，实现所谓车上燃料重整，能将这部分热吸收，返回给内燃机。这是稀土三元催化剂另一项颇具魅力的应用领域。

10.4 净化提纯氢气

当前，不但半导体工业等现代化工业对高纯氢的需求与日俱增，而且从防止全球变暖减少 CO_2 积累方面着眼， CO_2 的甲烷化和甲醇化都需要数量难以承受的廉价氢气作还原剂。为了解决这个问题，日本已考虑从炼焦炉煤气入手。日本每年可从焦炉煤气中获得约 100 亿立方米的氢气，有能力还原难以计数的 CO_2 。但在焦炉煤气经分离所得的氢中，含有少量残余氧，很难用吸附法除去。日本人利用以陶瓷纤维作载体的 $\text{Ni-Ce}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ 催化剂，可将残余氧基本上（99.1%）除去（空间速度 50000/小时），并且实验还表明氧的转化率可达 100%。

10.5 催化燃烧

催化燃烧具有广泛的民用基础。厨房炊用炉以 CeO_2 作炉子内衬的涂料成分，可明显提高燃烧效率，吸收炉中废气及油、糖、蜜、肉、蛋散发的废气。

以煤为燃料的大型厂矿企业，在燃烧过程中利用稀土的催化作用，可解决 NO_x 和 SO_2 的排放控制问题。据披露，在烟道气中使用 CeO_2 作 SO_2 吸附剂（可再生），能从中除去 95% 以上的 SO_2 ；用硫酸铈作脱除 NO_x 的催化剂， NO_x 的脱除率在 90% 以上。

近年来催化燃烧在许多工业过程中由于具有“洁净”燃烧的潜力，其地位日益重要。通常为减少 NO_x 的排放，采用喷吹蒸汽的火焰燃烧器等办法会导致 CO 排放量增高，而采用催化燃烧，在降低燃烧温度的情况下，不但能有效地减少 NO_x 的形成，且不致产生 CO 和未燃烧的碳氢化合物。

在高温下进行催化燃烧要求载体的热稳定性好、表面积大。现已发现 La_2O_3 等稀土氧化物与 Al_2O_3 通过共沉淀法制备的混合物能满足这种要求。 Al_2O_3 的比表面为 $5.4 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，加入 La_2O_3 ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=5/95$ ，摩尔比) 由于形成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型化合物，大大减少了 Al_2O_3 高温相变 (γ 相 \rightarrow α 相) 带来的面积损失， $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面可高达 $23.6 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。现已证明由这种载体构成的 $\text{Pd-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，对 H_2 、CO 和 CH_4 的燃烧表现出极高的活性，在 1200°C 的高温，经持续 1000 小时的实验，甲烷的转化率仍高达 99.5%。

鉴于柴油发动机在燃料价格上的优势，目前欧洲每年有 350 万辆装备柴油机的汽车推向市场，但柴油机排放物中碳粒很多，污染严重。为此，法国罗纳·普朗克公司推出一种叫做 Ecolys 的铈的衍生物环烷酸铈，通过催化燃烧，能清除柴油发动机过滤器上 80%~90% 的排放碳粒。通常环烷酸铈等铈的碳化物经氧化能生成粒度极细 (5~25 纳米) 的 CeO_2 分散在烟炱上，过滤器上的烟炱只要含 0.01% 的此种 CeO_2 ，即能降低烟炱的点火温度，作为氧化催化剂通过催化燃烧而除掉烟炱。这种催化剂价格便宜，效率高，适用性广，对于船舶、拖拉机等运输工具，将形成一个日益增长的重要市场。可惜我国对此尚未做出积极的响应。

10.6 化工过程的催化

稀土氧化物碱性强、热稳定性好，某些稀土 (铈、镨、

铽)还能形成非化学比的氧化物,这些性能都有利于稀土实现工业规模应用,特别是镧和铈的氧化物储量丰富、价格低廉,为稀土在化工领域内的催化应用创造了良好的物质基础。除石油裂化和汽车尾气净化外,稀土的催化应用包括氨合成、氢化与脱氢、聚合、异构化和氧化诸多方面。

在氨的合成、有机合成中的氢化脱氢过程(如链烯的氢化)、聚合(如乙烯的聚合)及异构化等方面,硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、氧化铈的催化或助催化效果十分理想。我国研制的在铁系氨合成催化剂中加入稀土的新型催化剂可增加氨产量10%,节电15%,节煤8%,且使用寿命延长1倍以上,具有明显经济效益,目前已在多家中、小合成氨厂广泛应用。美国农业部利用 Ce^{4+} 离子的催化共聚作用合成出一种叫做“超级吸水剂”的淀粉-聚丙烯腈共聚物,能吸收超过其自身重量500到1000倍的水,有很高的农用价值。我国借助稀土环烷酸盐作催化剂研制的顺丁橡胶和异戊橡胶,在技术上属世界首创,对弥补天然橡胶生产的不足曾起到良好作用。其后国外利用稀土催化合成的聚异戊二烯橡胶(CKH-5)和顺丁橡胶Buna22-24投入工业生产,更充分证明了稀土催化应用的商品化前景。

我国油、气资源多为石蜡基链烷烃产品,其中轻质烷烃如液化石油气(LPG)可通过稀土的氧化脱氢转化成高值产品。据1996年外刊披露,有人在 570°C 和0.15/小时的空间速度(WHSV)下用 Mg-RE-Li-Cl-O (此处RE特指稀土中的La、Nd、Dy)型的稀土-碱-卤催化剂进行氧化脱氢获得了最好的转化结果,乙烷的转化率为81.3%~83.8%,其中乙烷的选择性转化率为68.3~76.2(115/小时)。主要产品是丁二烯,可用于制造高附加值的下游产品,如经定向聚合获得顺丁橡胶。

萘是一种稠环芳香烃,可将煤干馏或将石油重整制得。据

报道加拿大希德罗·魁北克 (Hydro-Quebec) 公司以萘为原料, 利用 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的中介氧化能力先将萘转化成萘醌, 再加入丁二烯, 即获得蒽醌类染料的原料蒽醌。该公司利用 $\text{Ce}(\text{IV})$ 已建成年产 5000 吨蒽醌的工厂。

苯乙烯是制造离子交换树脂与合成丁苯橡胶的主要单体, 其制备方法是用乙苯 (即苯乙烷) 脱氢, 一般使用碱金属作助催化剂的氧化铁基催化剂。但是, 如果在该催化剂内加入百分之几的 CeO_2 , 就会明显改善催化活性, 提高苯乙烯的产率。其原因很可能是在 $\text{Fe}(\text{I})/\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Ce}(\text{III})/\text{Ce}(\text{IV})$ 两组氧化还原对之间产生了有益的相互作用。

丙烯是石油热解产生的气态产物, 将之在具有催化活性的杂多钼酸盐上进行氨氧化, 就得到制造聚丙烯腈合成纤维的单体丙烯腈。钼酸盐的组分之一是铈, 其作用是通过 $\text{Ce}(\text{III})/\text{Ce}(\text{IV})$ 氧化还原对实现氧和电子的传递。

此外, 铈还起聚合引发剂的作用。某些不饱和单体可在氧化还原反应中借助所产生的游离基 (即自由基) 作为瞬时的过渡性中间体实现聚合。

纤维素和类似产品是一类具有羟基的多元醇, 可与高铈离子反应。高铈离子可触发接枝共聚, 将乙烯基单体聚合在羊毛、淀粉、棉花上, 从而使天然聚合物达到改性的目的, 例如改善它们的机械强度。

铈盐在有机合成中的应用也在日益增加。例如三价铈盐可按 $\text{RCHO} \xrightarrow[\text{HC}(\text{OMe})_2]{\text{CeCl}_3/\text{甲醇}} \text{RCH}(\text{OMe})_2$ 进行醛的催化制造缩醛 (Me 为甲基), 也可以用 $\text{LnCl}_3/\text{NaBH}_4$ 通过 Luche 反应将 α, β -不饱和酮选择性地转变为烯丙醇。

其他催化应用如钼盐用于橡胶合成, 二价卤化钪用于有机

合成，但其开发程度远不及铈在催化应用中所达到的水准。如二碘化铈已广泛用作单电子还原剂。它将亚砷还原成硫化物，将环氧化物还原成烯烃，烷基卤化物转变成链烷，酰基卤转变为 α -双烯酮以及将羰基化合物转变成醇。 SmI_2 作为还原剂对酮的烷化起助催化作用，可获得叔醇。

第 11 章 稀土与化学工业

11.1 塑料工业

聚酰胺塑料(MC 尼龙)在聚合过程中加入适量稀土环烷酸盐(铈或混合稀土),能使硅、铁等杂质含量明显减少,聚合程度提高,产品的耐磨性能(提高 1 倍)、耐热性(提高 13℃)和抗张强度(提高 70%)大为改善。用这类产品制造的齿轮、滑块、密封垫等性能好于未加稀土的普通聚酰胺塑料,经济效果显著。

稀土还是聚氯乙烯和聚乙烯等热塑性塑料的无毒稳定剂。为使塑料制品在 150~160℃ 的温度下不变形、不分解,一般需采用铅、镉等污染环境、有害人体的重金属作稳定剂。20 世纪 70 年代末,日本首先采用混合稀土与有机酸生成的弱酸性盐类如硬脂酸稀土、脂肪酸稀土、柠檬酸稀土等作稳定剂,发现除提高这类塑料的温度稳定性外,还具有一定的防老化作用。

我国 1980 年开始这方面的工作,1981 年在聚氯乙烯(PVC)的生产中采用了硬脂酸稀土。所生产的农用地膜,不仅增加了机械强度,而且提高了透明度。在 PVC 硬管、软管及人造革的生产中,消除了铅的危害,产品外观平整、色泽光艳,制品塑化性能良好,且消除了人造革的分层和着火事故。

此外,氟碳铈矿粉还可以作为 PVC 的填料,改善它们的热性能。

稀土还很可能会成为聚四氟乙烯(PTFE)的理想填料。为改善 PTFE 的耐磨性能,加入镨钕富集物与加入等量青铜粉相

比，耐磨性提高 5 倍。而加入某厂家生产的 1 号稀土，可大幅度提高 260 倍。采纳稀土和其他填料构成的复合填料，可显著提高 PTFE 的性能，如耐磨性提高 3 倍左右，而生产成本降低 20%~25%。

11.2 涂料催干剂

一般把加快油漆氧化、聚合而干燥成膜的有机酸金属皂称做催干剂。亚麻油需 6~8 天才能成膜，加入催干剂，12 个小时即达到干燥成膜之目的。近年来，国内采用合成的脂肪酸（由石蜡氧化合成的直链混合脂肪酸）稀土催干剂、环烷酸稀土催干剂实现醇酸清漆的催干取得了明显的成功。此前使醇酸清漆干燥的手段是氧化和使清漆的不饱和侧链交联。而使用金属催化剂能加快干燥过程。用碳酸铈如环烷酸铈作催干剂，其实只对涂料膜体起加速干燥的作用，对膜的表面不起作用。传统的催干剂一般为钴、锰、铅、钙等金属的有机酸皂，虽然它们在涂料中占有重要地位，但存在催化效果单一、污染严重、价格高等缺点，而混合稀土催干剂不仅制备简单（稀土盐与有机酸可直接一步合成），具有辅助催干剂的功能，而且还具有主催干剂的作用，可部分取代环烷酸钴，全部取代锰、铅、锌、钙环烷酸皂等传统催干剂，提高醇酸清漆的质量、减少催干剂用量（相当传统催干剂用量的 40%~80%）并从而降低成本。

目前，我国稀土催干剂的用量每年可达 7000 余吨，已形成一个规模可观的产业。估计稀土催干剂将在清漆、磁漆、调和漆和底漆等溶剂型涂料中获得日益广泛的应用。

11.3 颜料

多年来塑料工业一直使用硫硒化镉作红色颜料，由于镉对环保带来极为有害的影响，也曾考虑使用有机颜料，但在遮避能力、分散度、抗紫外辐照和耐热能力等方面不如无机颜料，因

此科技界早就开展了代用无机化合物的研究。1993年罗纳·普朗克公司在这方面取得了专利。他们研制的硫化铈 (Ce_2S_3) 红色颜料以稀土家族中藏量最丰富的铈代替重金属镉, 不但有强大的塑料市场作后盾, 而且解决了环保问题。这种颜料已在聚丙烯塑料中试用。估计全球塑料用颜料拥有 20 亿美元的市场, 其中 20% 为红色颜料, 据此推算硫化铈颜料的潜在市场规模为 4 亿美元。经检测, 其在氧化气氛中可于 350°C 保持稳定, 在惰性和还原性气氛中可在高达 1500°C 的温度下保持化学稳定。该公司生产的硫化铈粉的平均粒度为 $1.5\sim 5.0$ 微米、理论密度为 5.0克/厘米^3 , 比表面积小于 $5\text{米}^2/\text{克}$ 。该公司对稀土硫化物进行了广泛研究, 认为除硫化铈形成红色外, 还可用多种硫化物获得很宽的色域 (表 11.1)。预计稀土颜料除用于塑料制品外, 将向市场更宽的涂料领域发展。

目前美国塑料的 87%、欧洲塑料的 80% 都使用镉。如改用 Ce_2S_3 每年将为这种新颜料开辟 2100 吨的消费市场。目前全世界塑料的年消费量已超过 4300 万吨, 这项突破无疑将给稀土应用开发带来新的机遇。

表 11.1 某些 Y-型稀土硫化物产生的颜色

名 称	颜 色	名 称	颜 色
硫化镧	黄色	硫化钪	紫色
硫化铈	红色	硫化铈	亮黄色
硫化镨	绿色	硫化铈	橙色
硫化钕	亮绿色		

11.4 化肥

碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 是我国独创的化肥品种, 系采用氨水碳化流程制得, 其缺点是易挥发、不稳定 (易分解为氨、 CO_2 和水), 含氮量低, 2.7 吨碳铵的肥效才相当 1 吨尿素, 是一种

不受农村欢迎的化肥产品。但由于历史原因，我国有近千家小化肥厂维持着约 5000 万吨这种低质化肥的生产。为了改变这种状况，我国从 1986 年前后开始，研制成一种以碳铵为基础原料，辅以磷铵（磷酸-铵）、钾肥（氯化钾）并添加适量稀土元素（0.2%~0.4%）制成的复合肥料。此种稀土复合肥的肥效与等量尿素相当，还可使作物增产 8%~10%，而售价仅及尿素的 60%~80%。其生产过程可通过将小碳铵厂进行技术改造完成。据测算，将一座年产 4 万吨碳铵的化肥厂改造成年产 4 万吨稀土复合肥的工厂，投资为 150 万~200 万元，仅及改造成尿素厂费用的 5%，大大缓解了小化肥行业技术改造给国家造成的经济压力。目前，在财政部的支持下，我国稀土碳铵复合肥的生产能力已达到 250 万吨/年。稀土复合肥为碳铵生产的技术改造开拓出一条适合我国国情的出路。

第 12 章 玻璃陶瓷——稀土传统应用的支柱

12.1 光学玻璃

早在 1880 年德国耶拿城的奥托·肖特 (Otto Schott) 就曾研究过氧化铈对玻璃的力学和光学性能的影响, 但限于当时的历史条件, 未能实现工业应用。不久, 也就是在 1896 年得罗斯巴赫 (Drossbach) 申请了用混合稀土氧化物作玻璃脱色剂的专利, 从而使铈首次在玻璃行业中获得工业应用。1912 年英国的克罗克斯发现铈有极强的吸收紫外线的的能力, 他的研究为后来眼镜片的生产做出了宝贵贡献。目前在吹制玻璃器皿或电焊时使用的镜片玻璃中仍利用所含 $2\% \sim 4\% \text{CeO}_2$ (或镨、钕氧化物) 吸收紫外和红外辐射。电焊工的眼镜中多年前使用了钕镨混合氧化物, 是因为高浓度的钕和镨能有效地吸收钠黄光。到 1935 年继铈之后, 镧在光学玻璃的生产中崭露头角, 显示出巨大的威力并获得广泛应用。

二战以后稀土氧化物的应用出现了最快的增长。新型玻璃的发展要求使用更纯的材料。铈作为大多数阴极射线管面板玻璃的稳定剂, 在防止阴极射线和 γ -射线褐化方面的应用获得了显著增长。50 年代到 60 年代初核工业要求大量能屏蔽 γ -射线辐射的窗口材料, 既提供极高的光的透明度又不致形成色心而使玻璃发黑, 这样, 铈在核能应用中发挥了重要作用。但是, 战后时期增长最快的当属折射指数高、色散低的镧玻璃。照相术和光学领域的巨大进步要求使用更高级的透镜。在这方面, 美

国柯达 (Eastman Kodak) 公司在玻璃成分中率先使用了高达 10%~45% 的 La_2O_3 , 为稀土大量用于光学玻璃开辟了道路。

光学玻璃主要有冕牌玻璃和燧石玻璃两大类, 加入氧化镧就形成了所谓镧冕等光学玻璃, 目前以 La_2O_3 为主成分 (5%~40%) 的光学玻璃约有 80 余种, 其产量仅日本一国每年就在 2000 吨以上。光学玻璃要求 La_2O_3 的纯度在 99.995% 以上, 绝不允许 La_2O_3 中有钕、镨等能产生颜色的杂质存在, 为了尽量减少紫外吸收必须清除痕量的铈。除 La_2O_3 外其组成主要由硼酸、 ZrO_2 、 BaO 等组成。光学玻璃中加入氧化镧获得了高折射指数、高阿贝数 (Abbe number), 对提高照相机等的性能起了很大作用。日本利用氧化镧在开发光学玻璃和照相机产业方面领先于世界各国, 它大量投放市场的自聚焦 SLR (单镜头反射式) 照相机和摄像机已控制了整个国际市场。

近年来日本向世界市场投放大量摄像机和照相机, 导致 La_2O_3 消费量明显增长, 1990 年消费量为 440 吨, 1992 年已增至 520 吨。

12.2 玻璃脱色

在玻璃生产中往往从石英砂和石灰等原料或其他来源中带入氧化铁, 使玻璃呈现黄绿色。为消除这个弊病可采用化学和物理两种途径脱色。一般在化学脱色中采用有氧化能力的物质如砷或锰将二价铁转化为三价。但是用 As_2O_3 或白砷作脱色或澄清剂会明显污染环境, 与此相比, CeO_2 是一种更理想的脱色剂, 它具有极强的氧化能力, 不存在污染问题。国内曾在 10 座年产玻璃 10 万吨的窑上使用 40 吨 CeO_2 , 减少了白砷用量 500 吨, 经济、社会效益均很明显。为降低成本可使用含 60% CeO_2 的铈精矿代替 CeO_2 。物理脱色利用互补色的道理, 以用 Nd_2O_3 作硅酸钾和铅玻璃的脱色剂效果最好 (100 公斤石英砂, 仅用 25 克钕)。

玻璃经射线照射会产生色心而着色。最常见的是电视机的玻壳经阴极射线照射而褐化。为此，可在玻璃内加入 CeO_2 ，制成耐辐照玻璃，防止着色或褐化。

据统计日本 1991 年在用 CeO_2 作玻璃脱色剂及防止显像管面板在阴极射线辐照下出现褐化方面其消费量已达 1000 吨以上。美国在显像管面板防止褐化方面 CeO_2 的用量估计约为数百吨。

12.3 玻璃着色和彩色玻璃

玻璃中加入 2%~6%（重量）的钕就产生了美丽的玫瑰紫色，其颜色稳定、纯正，且因为所谓的二向色效应，色调可由红色转化为紫罗兰的颜色。2%~5%（重量）的氧化铒使玻璃具有淡粉色的光泽。玻璃中加入 2%~6%（重量）的镨，则产生明亮的浅绿色，这种玻璃也存在二向色效应，即对寻常光和非寻常光选择性吸收的性能。

在玻璃着色方面，西方发达国家稀土的用量很小，主要使用的有钕、镨、铒及铈的氧化物。其中最常用的是氧化钕，它除在美术玻璃和特种滤光片上使用外，还用于作电焊和照明工的保护眼镜。

但前苏联对玻璃着色情有独钟，他们把稀土氧化物和玻璃分别当成了颜料和调色板，通过使用单独的稀土氧化物或者它们的特种组合已设厂生产了用于做合成宝石的彩色玻璃。其中一些彩色玻璃具有耀眼的光泽、较高的硬度、高的折射指数，表现出极佳的光学外观，已作为钻石、红宝石、蓝宝石、黄晶、祖母绿、紫晶、金绿宝石、海蓝宝石的仿真赝品而长期流传，他们在玻璃制造中使用的主要是铈、钕、铒的氧化物（表 12.1）。

12.4 玻璃抛光

然而，和上述几个方面比，稀土在玻璃抛光中的地位尤其

突出。玻璃抛光是提高玻璃表面光洁度的一种方法，它使用极细的抛光材料如俗称红粉的氧化铁红等的悬浮液，在抛光机上磨擦玻璃表面使其光滑美观。由于用富铈混合稀土氧化物作优质玻璃特别是光学玻璃的抛光剂远比红粉的效率为高，抛光速度快、质量好、每公斤粉的抛光面大，且不污染环境，故售价虽比红粉高，但自 40 年代开始在欧美使用以来，目前已成为使用最普及的抛光介质。

铈基抛光粉广泛用于平板玻璃、阴极射线管、眼镜片、各种光学镜头、照相机镜头及照相复印机等抛光。抛光粉通常含 90% 左右的稀土氧化物 (CeO_2 含量 $>45\%$)，一般铈含量越高，抛光越快。依据被抛光玻璃品质的不同，可使用富铈混合物和优质氧化铈 (含 70%~80% CeO_2) 作抛光粉，也可使用氟碳铈矿精矿粉，如美国芒廷·帕斯矿生产的玻璃抛光级的精矿粉。使用优质氧化铈抛光粉抛光眼镜片不到 1 分钟，而使用红粉则需 30~60 分钟。

据估算稀土在玻璃抛光应用中的世界消费量为 7000 吨 CeO_2 ，年生产能力在 8000 吨以上，仅罗纳·普朗克公司抛光粉的产能即为 2500 吨/年。我国 1995 年开始在包头兴建一条年产 1200 吨稀土抛光粉的生产线 (合资)。我国 1997 年的产能约为 2500 吨。日本是显像管和光学镜头的最大生产国，其 1997 年进口的氧化铈及铈化物达 7000 吨 (REO)，其中大部分用于彩电阴极射线管面板和光学玻璃抛光。预计 CeO_2 的消费还将有大幅度增长。近年来，液晶技术在日本发展迅速，给液晶玻璃的抛光带来了发展的机会，仅 1993 年这项用途就使稀土抛光粉用量突破 1500 吨。美国有 7 个厂家生产稀土抛光粉，其出厂发运量从 1985 至 1991 年增加一倍，达到 2109 吨。美国典型稀土 (氧化铈) 抛光粉的价格 4.74~12.00 美元/公斤 (红粉为

4.12~7.50美元/公斤), 还不到铈精矿、氟碳铈精矿的2倍。

表 12.1 彩色玻璃用稀土氧化物

玻璃颜色	着色剂成分 (每 100 公斤玻璃 REO 的用量, 公斤)	色 调 (纳米)
晶质玻璃 (无色)	$\text{CeO}_2 0.15, \text{Nd}_2\text{O}_3 0.0078, \text{Er}_2\text{O}_3 0.003$	脱色混合物
黄晶:		
黄色	$\text{CeO}_2 2.0, \text{TiO}_2 6.0$	585
橙色	$\text{CeO}_2 6.0, \text{TiO}_2 12.0$	587
橙色	$\text{CeO}_2 2.4, \text{TiO}_2 9.6, \text{Se} 0.15$	610
金绿宝石:		
淡绿	$\text{CeO}_2 1.5, \text{TiO}_2 4.5, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.06$	566
海蓝宝石:		
绿蓝色	$\text{CeO}_2 1.5, \text{TiO}_2 3.0, \text{CuO} 1.6$	511~517
紫晶:		
丁香紫	$\text{Nd}_2\text{O}_3 0.5, \text{MnO}_2 0.2$	441
帝王紫	$\text{Nd}_2\text{O}_3 1.0, \text{Er}_2\text{O}_3 1.0$	575
帝王紫	$\text{Nd}_2\text{O}_3 2.5$	485
红宝石:		
玫瑰紫	$\text{Er}_2\text{O}_3 2.0$	
紫 红	$\text{Er}_2\text{O}_3 6.0$	
紫 红	$\text{Er}_2\text{O}_3 8.0$	

表 12.2 稀土陶瓷釉料成分 (重量%)

锆黄		氧化钇橙色釉		氧化钆淡紫色釉	
ZrO_2	60	ZrO_2	96	ZrO_2	60
SiO_2	30	NH_4VO_3	3	SiO_2	1
NaF	3	Y_2O_3	1	NaF	6
NaCl	4			Nd_2O_3	33
Pr_6O_{11}	3				

我国生产的 YP-771 稀土抛光粉价格合理且具有不污染环境等优点, 作为初级产品在国际市场有很强的吸引力。

12.5 稀土陶瓷釉料

在民用陶瓷或生活陶瓷中，稀土的主要用途是作使陶瓷着色的釉料。在陶瓷釉料中，稀土起着极为重要的作用，因为稀土和过渡金属所特有的电子构型，使它们能够以固溶体的状态产生着色效应。制造陶瓷釉料最常见的稀土元素是铈与镨。将纯度 96% 的氧化镨加到 ZrO_2 和 SiO_2 的混合物内，产生一种纯正的亮黄色，这就是镨黄，也叫镨镨黄。氧化钇产生橙色，而氧化钕则产生淡紫色（表 12.2）。

一些在高温下保持稳定的釉料都同时添加了稀土，除镨镨黄外，还有镨镨钒绿、镨镨钒橙等。在镨黄中再加入 CeO_2 便形成略带红色色调的“姣黄”。在镨系颜色中，除添加钒构成镨镨钒绿外，还依据釉料成分中 Pr_6O_{11} 与 V_2O_5 的比值变化，而形成黄色与天蓝色之间的釉料系列。

氧化钕在陶瓷釉料中因为色调高雅，且具有变色作用而占有特殊地位。以氧化钕为主成分配成的色料可以调制成一系列的变色釉。

氧化钇除能配制橙色釉料（表 12.2）外，在陶瓷釉及色料中如在锰红、铬锡红等红色色料中，还有明显的助色作用。在常规锰红配方中，添加 1%~3% Y_2O_3 ，便能使这种红色色料的色调更鲜艳，着色力明显增强。近年来在人造牙齿的生产中使用的一种无机荧光涂料（用锰激活的氧化钇荧光涂料）也应用了氧化钇。

氧化铈除调节镨黄的色度外，本身还能配制成铈黄，由于它有很高的折射率，还是一种很有前途的乳浊剂。

氧化镧本身不显色，但它能提高釉料的光泽，改善某些工艺性能：使镨黄颜色更稳定、着色力加强、色调更加鲜艳。

另外在夜光釉中氧化铒更是不可缺少的成分。

长期以来陶瓷的彩绘装饰，用的都是含铅面釉，而在酸碱溶液中因面釉溶解产生的可溶性铅对人类健康有很大危害。1992年日本有人在面釉生料中使用氧化镧制成了无铅面釉，通过控制 La_2O_3 含量，能改善耐酸、耐蚀性能，而面釉在颜色上与普通含铅面釉几乎毫无二致。

锆黄作为陶瓷墙面砖的瓷釉，已取代大部分价格较贵的锡黄，在意大利、英国等欧洲国家及亚洲的一些地区正在获得日益广泛的应用。据估算每平方米瓷砖约使用 2 克氧化锆。英国仅卫生瓷釉用氧化锆的消费量 80 年代中期已达 20 吨，日本 1985 年已达 9.5 吨，然而墙面砖最大消费国是意大利，可见氧化锆的市场消费还不止此数。

氧化铈作为瓷砖和工业搪瓷器皿的白色遮光剂，每平方米的用量高达 100~150 克。

据 80 年代初期的统计数字，稀土在陶瓷着色方面的世界消费量当时已达到 400 余吨。

第 13 章 适应高技术的稀土新型玻璃

和那些只用来制造玻璃容器或充作简单光路的普通玻璃不同，稀土新型玻璃或高技术玻璃是具有光学功能、电子功能、结构功能、化学和生化功能及生物医学功能的多种新型玻璃构成的群体，它们具有许多特种用途，在高新技术的开发中占有突出的地位。

13.1 遮阳玻璃

阳光中的近紫外辐射(300~400nm)对材料能产生损伤。铈(Ⅳ)能使玻璃对这种近紫外辐射产生遮盖或阻断能力，而同时对可见光没有吸收。铈(Ⅲ)也具有类似的性能。因此掺铈玻璃已在医用玻璃器皿、显示器玻璃观测窗中使用。

另外汽车用塑料内的颜料，如使用钛白的白色塑料制品经阳光照射也会变色(褐化)，加入铈作表面添加剂通过铈的Ⅲ价、Ⅳ价的价态转换也对颜料的抗晒或不褪色性起关键作用(在颜料颗粒上淀积出铈盐的涂层)。

最近在美、欧的市面上出现一种掺铈的遮阳玻璃，这种供汽车使用的玻璃，能够明显减弱紫外线的透过率。由于紫外线带给汽车的能量高于其他谱线的能量，因此减少了空调负载和塑料对紫外稳定剂的需要。目前日本在汽车的挡风玻璃中已广泛使用 CeO_2 作添加剂。据报道日本仅在汽车挡风玻璃的生产中就使用了1000吨以上的 CeO_2 。鉴于它的节能效果，而所涉及的又是无与伦比的巨大的汽车大市场，估计今后仅此用途就能使铈的需求翻番，而到本世纪末，如果在建筑玻璃上换用这

$55\text{ZrF}_4-18\text{BaF}_2-6\text{LaF}_3-4\text{AlF}_3-17\text{NaF}$ 。ZBLAN 含钠量高,对水的腐蚀敏感。最近又出现两种适于拉丝的 AlF_3 基光纤玻璃和 BIGaZYT 光纤玻璃,后者含钇,在氟化物玻璃中拥有最大的光学窗口(损耗低、适于通信的波长),但其成本高,且使用氟化物光纤存在实际困难,如氟化物玻璃的玻璃形成性能差以及氟化物在高温下易与水反应等,从而妨碍了它们被广泛接受。

掺稀土光纤之所以受到格外的关注,原因在于发现它们独特的波导结构,这种结构为开发长距离通信用的光学放大器以及光纤激光器展现了令人鼓舞的美好前景。少量稀土离子均匀地分散在光纤的纤芯内容易被抽运到光纤内的光的能量激发,这种情况导致光学激发具有极高的效率,实现激射作用的阈值很低,并能产生上转换过程。所谓上转换是指能实现光波的倍频,将长波长的红外光转变成可见光或紫外光。

就纤维激光器而言,目前所得的结果表明,氟化物玻璃(ZBLAN)内掺入 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 均能获得典型的激射作用。 Nd^{3+} 产生的激射效果最好,效率高达 57%; Tm^{3+} 离子的上转换效应极强,比石英光纤高几个数量级,可获得 $0.48\mu\text{m}$ 的激射波长。

光放大一直是制造集成光路的一大难题,过去必须将光信号转换为电信号才能实现放大,因此发展了所谓光电子学。而采用稀土,例如掺 Er^{3+} 的石英光纤在 $1.5\mu\text{m}$ 的波长下不经光电转换,直接实现了光放大,增益达 20 分贝。掺铒石英光纤作为光放大介质在 $1.5\mu\text{m}$ 具有高的信号增益、高的饱和功率输出、低的信/噪比和宽带宽等优点,近年来通过集中研究开发,掺铒光纤放大器(EDFA)的开发已取得重大进展。EDFA 的出现增大了光学干线系统的传输距离,同时也给宽带配分系统的光学分支传输提供了可能,使光通信系统的设计出现革命。但是,

EDFA 的操作仅限于 $1.5\mu\text{m}$ 的频带, 对于现有的 5000 万公里长的标准光纤通信系统(在 $1.3\mu\text{m}$ 波长下性能最好)并不适用, 因此又开发了在 $1.30\sim 1.36\mu\text{m}$ 谱区起放大作用的掺镨放大器, 到 1995 年掺镨光纤放大器的开发已经成熟, 但因成本高和必须使用氟化物光纤而阻碍了它的应用。

目前光纤通信系统已开发了 5 代, 使用光放大器的为第四代。采用 EDFA 的中继器间隔为 $60\sim 100$ 公里, 于 80 年代开发, 90 年代商品化。数据传输距离为 21000 公里 (2.5 千兆比/秒) 和 14300 公里 (5 千兆比/秒)。1996 年实现了商用跨太平洋光缆 (TPC-5) 的运转, 1997 年 27300 公里的环球光纤网络 (FLAG) 已开始运作。

第五代光纤系统引入了光孤子概念。1989 年用掺铒光纤进行了孤子放大, 使孤子通信成为可能。到 1994 年孤子传送距离达到了 35000 公里 (10 千兆比/秒) 和 24000 公里 (15 千兆比/秒)。

估计掺稀土氟化物玻璃光纤在光学放大、光学记录、医用和光学传感方面也将开拓新的应用空间。其中采用 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Ho^{3+} 的光纤制成的超灵敏传感器可以测量 0.001K 的温度变化和液 (熔体) 平面变化, 令人刮目。

13.4 钕玻璃激光器

钕玻璃激光器在 20 世纪 60 年代后期曾经显赫一时, 先是用激光测距和材料加工, 后来转向作为研究受控热核聚变堆的手段。在惯性约束聚变 (ICF) 过程中, 触发反应所要求的能量约为 1000 万焦耳, 这个数值比目前所能获得的功率输出最高的激光器大 10 倍以上, 而能当此重任者非钕玻璃激光器莫属。从现实情况看, 制造这种大功率钕玻璃激光器在技术上是可行的, 关键在于成本。

第 14 章 别开生面的稀土激光晶体

自 1960 年梅曼 (T. H. Maiman) 用红宝石作工作物质首次实现激光振荡以来,这种能产生高强度相干辐射的新型光源,一开始就受到发达国家军事部门的青睐,以巨额的投入,使激光材料在种类上、激光器(鐳射)在类型上如雨后春潮,获得了超常的发展。预计美国目前至少已拥有 4400 种以上的激光器,市场规模为 50 亿美元。

目前尽管激光器已普遍进入办公室和家庭,除激光印刷机、光纤通信(作光源)外,各种形式的激光唱盘(CD)和激光视盘或鐳射影碟(VD)已风靡全世界,但它们在军事工业和制造业中的应用仍占主导地位。譬如早在越战期间,美国就曾使用过藉 YAG(钇铝石榴石)激光器寻找目标的“灵巧”炸弹。在制造业中所用低功率激光器主要为 YAG 激光器(高功率为 CO₂ 激光器)。据统计, YAG、钹玻璃及 YLF (YLiF₄) 激光器几乎有一半供军事应用。可见,稀土在激光技术中正在发挥着巨大的作用。

激光材料按工作物质(包括造成粒子数反转的激活离子和基质)状态分为固体、气体、液体、半导体四大类。除个别稀土螯合物如 Eu(TTA)₃、Eu(BTF)₄、Nd³⁺:SeOCl₂ 溶液用于液体激光器外,与稀土相关的主要是固体激光器材料。

固体激光器材料中,除钹玻璃等激光玻璃外,近年来由于国际上出现的高技术竞争,激光晶体的研制与开发的进展速度异常之快。据 A. A. 卡明斯基 (A. A. Kaminskii) 的数据,在 320

种激光晶体中有 290 种使用稀土元素作激活离子，而这 290 种内有 143 种是用钕离子 Nd^{3+} 激活的。譬如掺钕的钇铝石榴石 ($\text{Nd} : \text{YAG}$)、掺钕铝酸钇 ($\text{Nd} : \text{YAP}$) 和掺钕氟化锂钇 ($\text{Nd} : \text{YLF}$) 等具有工业意义的激光晶体都是用钕激活的。

目前市面上行销的各种固体激光器，系由表 14.1 所列 15 种激射材料制成，其中绝大部分均为稀土激光晶体。

表 14.1 商用固体激光器及相关激射材料

激射材料	波长, 微米	激光器品种数, 个	
		脉冲	连续波
掺铬金绿宝石 ($\text{Cr}^{3+} : \text{BeAl}_2\text{O}_4$)	0.75~0.78	13	0
钴: 氟化镁 ($\text{Co} : \text{MgF}_2$)	1.75~2.5	3	0
铒: 钇铝石榴石 ($\text{Er} : \text{YAG}$)	2.94	4	1
钬: 钇铝石榴石 ($\text{Ho} : \text{YAG}$)	2.1	4	1
钬: 钇钆石榴石 ($\text{Ho} : \text{YSGG}$)	2.1	1	0
钕玻璃 ($\text{Nd} : \text{玻璃}$)	1.056	57	0
钕, 铬: 钇钆石榴石 ($\text{Nd, Cr} : \text{GSGG}$)	1.06	1	0
钕: 钇钆石榴石 ($\text{Nd} : \text{GGG}$)	1.06	1	0
钕: 钇铝石榴石 ($\text{Nd} : \text{YAG}$)	1.06	202	178
钕: 钇铝石榴石 ($\text{Nd} : \text{YAG}$)	1.3	15	34
钕: 钙钛矿型铝酸钇 ($\text{Nd} : \text{YAP}$)	1.08	0	3
钕: 氟化锂钇 ($\text{Nd} : \text{YLF}$)	1.047, 1.053	27	0
红宝石 ($\text{Cr} : \text{Al}_2\text{O}_3$)	0.694	34	0
蓝宝石 ($\text{Ti} : \text{Al}_2\text{O}_3$)	0.68~0.95	10	23
铥: 钇铝石榴石 ($\text{Tm} : \text{YAG}$)	2.01	1	0

从表 14.1 内不难看出, $\text{Nd} : \text{YAG}$ 激光器在工业固体激光器中已稳居主导地位, 这是因为这种激光器便于操作、有多种工作模式、效率高并有高的平均功率输出。 $\text{Nd} : \text{YAG}$ 激光晶体

一般利用直拉法 (Czochralski method) 生长, 目前作为商品已获得长 200 毫米、直径超过 10 毫米的光学级优质激光棒, 已用于制造平均输出功率超过 1800 瓦、峰值功率超过 250 千瓦的多模激光器。最近 Nd:YAG 激光器的平均功率输出又有明显的增加, 业已超过 2.1 千瓦, 采用多棒串连的设计如 4 个晶棒串连, 输出功率已达 3 千瓦以上。美、日、德、加已能批量生产商品化的多棒串连 Nd:YAG 激光器, 如三棒 1.8 千瓦、六棒 2.4 千瓦系统。继续做出努力将在一般规格的激光焊接作业中, 战胜独领风骚的高功率 CO₂ 激光器。

目前 Nd:YAG 激光器主要用于激光修整、激光划线、修复以及焊接与切割, 应用范围限于电子元器件微机械加工和汽车等大型设备的组装。小至超大规模集成电路 (VLSI) 的修复, 大到镀锌汽车薄钢板 (0.8mm) 的搭焊 (焊速可高达 1 米/分钟) 或切割 (2 米/分钟), 这一系列应用将日益表现出 Nd:YAG 激光器不断增长的影响。近年来 3 千瓦连续波 Nd:YAG 激光器的商品化为汽车工业加工 (焊接和切割) 涂层钢板与铝材提供了有效的工具, 同时在钻孔和热处理等方面也占有日益重要的地位。利用机器人还能在核反应堆内完成三维切割与焊接。

用 5 个“9”的钷、铈与镱的氧化物 (Ca、K 允许含量分别为 $300 \times 10^{-4}\%$ 和 $100 \times 10^{-4}\%$) 藉直拉法已拉制出直径 130mm、长 100mm 的钷铈镱石榴石 (GS GG) 晶坨。GS GG 的特点是含钷量高 (为 YAG 的 3 倍), 输出功率高, 易于拉制尺寸大、质量高的晶体。用这种晶坨制造的平均功率输出达 1000 瓦的板条激光器, 在金属加工方面亦能与 CO₂ 激光器竞争, 并计划用于聚变研究。

1980 年法国国家科学研究中心 (CNRS) 所属固体应用化学实验室发现了一种具有六方磁铅石结构的激光晶体或简称为

Nd : LMA, 这种晶体的钕含量比 Nd : YAG 可高 6 倍, 解决了后者钕含量低, 使输出功率受限制的关键问题。近年来的研究表明, 和含 1%Nd 的 YAG 比 Nd : LMA 的优越之处在于: a. 钕含量高 2~6 倍; b. Nd^{3+} 的分凝系数接近于 1, 允许晶体实现均匀掺杂; c. 有两条发射线在激光聚变及核物理中有许多用途; d. 吸收带和发射带较宽, 可对激光发射进行调谐。但是, 为了提高效率还要解决加宽吸收带与激发源的发射谱相匹配的问题。为此法国人又开发了铝酸钕锶 (简称 ASN) 等激光晶体, ASN 激射波长为 1049.8 纳米时的效率可达 21%, 并且是钕激活单晶材料中调谐范围最宽的晶体 (达 12 纳米)。这类新的稀土激光材料在提高激光器的性能方面可望制成千瓦级小型固体激光器 ($1.054\mu\text{m}$), 明显地延伸了稀土的这种特殊功能。

第 15 章 前程似锦的稀土新型陶瓷

自 1960 年以来,由于高新技术的迫切需要和制粉、成形、烧结工艺的快速发展,高技术陶瓷已由研究开发迅速走向世界市场,形成一个游离于传统陶瓷以外的大型产业。据推测到 2000 年全世界将形成 400 亿美元的高技术陶瓷市场。稀土作为陶瓷材料的主成分或添加剂,除在生活陶瓷、美术陶瓷、建筑陶瓷等领域有着相当规模的市场并日益扩大其潜势外,它还为高技术陶瓷的两翼——结构陶瓷与功能陶瓷注入了无穷的活力,并开始给社会带来巨大的财富与效益。

15.1 稀土结构陶瓷

80 年代以来高技术陶瓷在热机、切削刀具、耐磨零件、热交换器、铠甲、传感器等应用中越来越受到注意。其中应用稀土的氮化铝 (AlN)、氮化硅 (Si_3N_4)、氧化锆 (ZrO_2) 和赛隆 (Sialon 即 SiAlON) 等高新陶瓷的开发尤其令人瞩目。

15.1.1 氧化锆陶瓷

氧化锆 (ZrO_2) 的世界年产量已上升到 35000 吨 (1992 年数字),除大部分 (约 50%) 用于作耐火材料外,作为高技术陶瓷的主成分业已形成 ZTA (氧化锆稳定氧化铝)、PSZ (部分稳定氧化锆) 和 TZP (四方氧化锆多晶) 三个重要的氧化锆基陶瓷体系。氧化锆除具有良好的高温性能和化学惰性外,它还是一类在室温和中温表现出优良韧性和强度的韧化陶瓷。 ZrO_2 本身是一种存在立方 (高于 2370°C)、四方 ($950\sim 1200$)、单斜 (低于 950°C) 三种晶型的化合物,它的韧性是靠亚稳四方相向

更稳定的单斜相转变获得。在相转变过程中体积会增加 3%~5%，以所增加的体积阻止裂纹延伸，但另一方面不加限制的体积增加会使整个陶瓷散裂，因此一定要控制 ZrO_2 陶瓷的相组成，保留住大量的四方相（或立方相）。目前为保留四方和立方相所使用的稳定剂主要是 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Yb_2O_3 和 MgO 等。

通常加入 3%~8%（重量）的 Y_2O_3 即获得部分稳定氧化锆，简称 Y-PSZ 或 YSZ。YSZ 中含有稳定的立方、亚稳的四方和稳定的单斜相，其抗弯强度达 900~1300 兆帕（MPa）。另一类利用稀土氧化物的 ZrO_2 基陶瓷——四方氧化锆多晶（TZP）的断裂韧性和机械强度都很高，如含 12%（摩尔） CeO_2 的 12Ce-TZP 其断裂韧性值高达 15~18 兆帕·米^{1/2}（MPa·m^{1/2}）。这两种 ZrO_2 基材料都是极佳的工程陶瓷，如 YSZ 用作刀具、挤压模和喷嘴等。

20 世纪 80 年代初期出现的陶瓷内燃机热就是由 ZrO_2 基陶瓷刮起来的。目前全世界汽车、卡车的年产量为 3000 万辆以上，进气和排气阀的需求数目每年将超过 1.5 亿个，活塞的世界年需求估计也将达到 7000 万个。有人曾经预测，如果这种陶瓷零件在耐用性和成本上能和金属相抗衡，那么仅活塞环、汽缸和挺杆等内燃机零件，就将形成数百万美元甚至到 2000 年能够形成数十亿美元的市场，但是由于偶尔出现的裂纹，使零件在可靠性上还不能和金属相比。不过目前正在通过多种途径缩小这两者间的差距，因为这将是 ZrO_2 基陶瓷也是 CeO_2 、 Y_2O_3 最富诱惑力的市场。

含 7% Y_2O_3 的部分稳定 ZrO_2 隔热涂层能经受 1400℃ 的高温，在改善飞机燃气涡轮发动机的效率（可提高 0.25%）、提高机动车柴油发动机燃烧区元件的使用寿命等方面已形成了一个日益增长的热喷涂涂层市场。航空发动机已成为热喷涂最赚钱的行业，估计这方面对 YSZ 涂层粉的应用增长率将为 7%~

8% (2000年前)。仅美国 YSZ 喷涂粉的消费量到 2000 年将达到 1000~1100 吨 (现为 240~270 吨)。

有人估计, YSZ 作为结构材料在要求耐磨、耐蚀的中温应用中将继续代替一些金属材料。但就目前情况而言, YSZ 作为功能材料在传感器中的应用, 有可能给稀土开拓出一个较大的潜在市场。YSZ 氧传感器最重要的用途是测定汽车尾气中的氧, 控制空气/燃料比 (A/F)。其原理是利用 YSZ 或 TZP 为固体电解质, 通过内、外表面电极间的电位差控制发动机内的燃烧过程。1984 年丰田公司在汽车中首次采用限流型传感器, 这种传感器产生的电流与排放气体内的氧浓度成正比, 能够精确地控制 A/F 比。估计 1988 年仅日本此类氧传感器的产量即已达 1.4 亿个。通过氧传感器提高燃效、控制 NO_x 、CO 的排放, 有利于环境保护, 因此欧洲通过了强制性的法规, 要求该地区氧传感器的销售量从 1990 年的 8000 万美元增加到 1995 年的 1.7 亿美元。据英国情报局战略决策处推测, 全世界轿车用氧传感器的市场销售额 1991 年为 1.53 亿美元, 而到 1996 年将增至 2.29 亿美元, 年均增长率达 8.4%。由于小型化的结果, YSZ 等的用量虽不会有较大增长, 但市场的增值幅度令人震惊。

氧传感器在发电、工业锅炉、焚化炉、熔炼或加热炉以及化工厂等以燃烧为重要过程的领域, 由于日益严格的环保要求, 亦将加快市场开发的速度。

15.1.2 氮化铝

氮化铝 (AlN) 制造简便、抗蚀性强、强度高、高温稳定性好, 是制造坩埚和耐蚀容器的优异材料。AlN 在烧结时一般要加入 3% 的 Y_2O_3 (或 Eu_2O_3)。 Y_2O_3 的作用是形成钇铝石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 相, 这个相有很高的热扩散率, 通过它向工件表面的扩散, 已使 AlN 零件的热导率创造 $>260\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的纪录。

市售的片状 AlN 的热导率比 Al_2O_3 高 7 倍, 是供晶体管和二极管散热用的优良基片材料。

1992 年 AlN 的世界市场已达到 205 吨的规模, 销售额 1240 万美元 (日本占市场的 80%、欧美占 20%)。

近年来它在电子应用中的发展表明, 至 2000 年 AlN 作为电子基片将形成 5.5 亿美元的市场, 其中多层封装占 36%, 多片组件占 18%, 雾化单层 AlN 占 18%, 混成基片 18%, 电子热阱 9%。1995 年 AlN 粉的世界市场为 120 吨, 价值 800 万美元。全球 AlN 的生产能力约为 360~480 吨。钇在 AlN 的生产中占有重要地位。

15.1.3 氮化硅

氮化硅 (Si_3N_4) 是最有希望的高温结构材料, 已成为高温燃气涡轮发动机、耐磨零件、刀具最感兴趣的材料之一。氮化硅零件主要靠热压法和烧结法制备。两法都用 Y_2O_3 作添加剂。热压 Si_3N_4 中 Y_2O_3 的用量介于 4%~8% 之间, 其作用是作致密助剂, 而烧结 Si_3N_4 一般使用 7% Y_2O_3 作烧结助剂。

目前由于在韧性、抗高温蠕变性能及成形过程的可靠性等方面不断得到改善, 这种轻质、耐磨、抗冲击性能优良的材料已在活塞式发动机的零件上使用, 证明工作性能优于相应的金属零件。一些公司已用 Si_3N_4 批量生产汽车发动机零件如涡轮增压器转子、进气阀等。如吉列 (Gassette) 公司生产的双陶瓷涡轮增压器已经被装配在日产 (Nissan) 地平线 (Skyline) 型轿车的 2.6 升六缸发动机上, 吉列每月供给日产大约 2000 件这种涡轮增压器。还有报道说, 有的厂家涡轮增压器转子的月产量已达到 3 万件的水平。

另外, 铸铁和超合金用的切削刀具垫片每年约使用 100 吨 Si_3N_4 。刃具的刀头也使用数量可观的氮化硅。

估计全世界 Si_3N_4 粉的年产量约 500 吨, 其中欧洲 200 吨 (1989 年数字), 日本 100 吨以上 (计划年产能力达到 300 吨)。

综上所述, 预计西方发达国家在结构陶瓷生产中 Y_2O_3 的总消费量每年约为 100 吨。日、美、欧分别为 55、25 和 20 吨。到 2000 年其需求至少为 500 吨。

15.2 稀土功能陶瓷

除结构陶瓷外, 稀土在电功能 (压电、铁电、离子导电、半导体陶瓷)、磁功能 (如铁氧体)、核功能 (裂变、聚变陶瓷)、光学功能 (发光、荧光) 和化学功能 (传感器、催化剂) 等陶瓷材料体系的形成、开发和应用过程中起着举足轻重的作用。据日本最新估测, 在世界高技术陶瓷市场中, 功能陶瓷约占 $5/6$ (销售额), 特别是电子陶瓷发展速度异常之快, 这给稀土的开发与应用既带来了机遇, 也带来了挑战。

15.2.1 超导陶瓷

超导性是某些金属与合金在低于一定温度时电阻率实际为零的一种性质。具有这种性质的物质被称作超导体。超导体一般用 3 个物理参数来表征它的超导性质, 这就是临界温度 (电阻为零时的温度)、临界磁场 (指超导体进入磁场失去超导性所具有的磁场强度) 和临界电流密度 (超导体处于临界状态下的电流密度)。这些数值越高, 相应的超导材料的利用价值越大, 超导现象越接近走向实用。

超导现象是一个复杂的理论问题, 简要说来, 这是一种电子成对 (库柏对, Cooper Pair) 从晶格中穿过而产生的物理现象, 当磁场强度增加时, 库柏对被拆散, 超导性随之而消失。

自 1911 年荷兰人翁纳斯 (K. Onnes) 发现超导性以来, 直到 20 世纪 80 年代中期, 共发现 28 种金属、上千种合金或金属互化物表现出超导性, 1986 年在质脆的稀土氧化物陶瓷

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中首次发现高温超导性，从而才为提高超导材料的临界转变温度找到了一条坦途，并把本世纪这项伟大的发现与稀土应用联系在一起。不久，美籍华人朱经武教授又制得超导转变温度逾 90K 的钇钡铜氧 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （简称 YBCO），接着在世界范围内掀起了经久不衰的对钇系高温超导的研究与开发活动，再次证实稀土的巨大商业潜力。

YBCO 在 90~100K 显示出零电阻，使超导致冷剂以便宜的液氮（液化温度 77K）代替稀缺的液氦（液化温度 4.2K）成为可能，从而给超导体的大规模工业应用扫除了在上成本上设置的障碍。因此，世界各国对超导陶瓷投入了大量人力和资金竞相研究与开发，个别国家还通过多种渠道从我国大量购入并囤积含钇南方稀土精矿。估计全世界每年投入高温超导研究的基金已接近 5 亿美元。投资之巨，期望之高，可想而知。但由于块材在高场强下临界电流密度 J_c 值迅速下降这一问题尚未完全解决，不能满足应用对性能的要求（表 15.1），只有用 YBCuO 薄膜制成的蜂窝电话滤波器和医用超导量子干扰器等薄膜产品进入商品市场。这种能检测微弱生物磁场和地磁的器件，在研究心脏和大脑活动方面有可能形成一个极有希望的产业。蜂窝电话寻呼站使用这种滤波器可使其抗干扰能力较铜滤波器提高 1000 倍，备受军事部门关注。

目前已发现多个超导陶瓷系列，除铋系、铊系外，其中钇系高温超导体的主成分为稀土氧化物，除这种含 Cu-O 面的稀土氧化物超导体外，还在一些不含 Cu-O 面的化合物内发现了超导性（表 15.2）。YBCO 作为研究开发的热点，在制粉、薄膜、厚膜及块材的研制与应用方面不断取得新的进展，正在从实验阶段向实用化的方向迈进。目前已能通过多种商业渠道获得优质的 YBCO（又称 Y-123）粉、块材和薄膜。获取超导性能优

表 15.1 各种应用 (在 77K) 对超导陶瓷性能的要求

应 用	J_c (安/厘米 ²)	磁场 (特斯拉)
马达	10^5	5
功率电子开关	$>10^6$	0
超导磁能存储	10^5	10~20
磁浮列车	$>10^5$	5
非金属流体电磁泵	$>10^5$	10~20
电磁推进器	$>10^5$	10~20
电磁热泵	$>10^5$	7.5
振动陀螺仪	$>10^5$	10~30
棒材拉拔用磁体	$>10^5$	40
磁分离	$>10^5$	2~10

表 15.2 含稀土超导化合物及其临界温度

铜氧化合物	超导转变温度 T_c , K	非铜氧化合物	超导转变温度 T_c , K
$(La, Ba)_2CuO_{4-\delta}$	38	$YPd_5B_3Co_3$	23
$(Nd, Ce)_2CuO_{4-\delta}$	24	$LnNi_2B_2C$	17
$(Nd, Ce, Sr)_2CuO_{4-\delta}$	28	$La_3Ni_2B_2N_3$	13
$(La, Sr, Ca)_3Cu_2O_{6-\delta}$	60	$(Cu_{0.5}P_{0.5})Sr_2(Ca, Y)_{a-1}Cu_nO_y$	50, 80, 112
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	95	$(Cu_{0.5}B_{0.5})Sr_{0.8}Ba_{1.2}YCu_2O_7$	55
$(Pb, Cu)(Sr, La)_2CuO_5$	32	$YCaBa_4Cu_5(CO_3)_{1-x}(NO_3)_xO_{11}$	82
$(Pb, Cu)(Eu, Ce)_2(Sr, Eu)_2Cu_2O_9$	25	$(Ge_xCu_{1-x})Sr_2Ca_{2-x}Y_2Cu_3O_y$	90
$(Eu, Ce)_2(Ba, Eu)_2Cu_3O_{10}$	43		
$(Pb, Cu)(Ba, Sr)_2(Y, Ca)Cu_2O_7$	53		
$Bi_2Sr_2(Ce, RE)_2Cu_2O_{10}$	34		
$YBa_2Cu_4O_8$	80		
$PbBaSrYCu_2O_8$	50		
$Pb_2(Sr, La)_2Cu_2O_6$	32		
$Pb_2Sr_2(Ca, Y, Nd)Cu_3O_8$	70		

异的粉末、高度致密的块材以及薄膜的制备工艺已相当成熟。如罗纳·普朗克公司采用与急骤蒸发相结合的化学方法已能生产20~100公斤批量的粒径为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 的高纯YBCO粉。俄罗斯结构宏观动力学研究所已能提供年产10吨YBCO粉的中试装置。YBCO带(线)材的制备也取得一定进展,如在 $\text{Ni-ZrO}_2\text{-YBCO}$ 三重复合带上获得 J_c 大于 1×10^6 安/厘米²(77K)的电流密度。磁控溅射、电子束共蒸发、脉冲激光沉积等方法制备YBCO薄膜技术都已取得成功,有的已达实用化水平。YBCO薄膜的淀积面积已扩大到直径200mmr,某些制备装置已商品化。

YBCO($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)即Y-123块材由于存在热稳定性问题,预计将会被更有效的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (即Y-124)部分取代。Y-124的 T_c 约为80K,但用钙代替部分钇可使 T_c 提高到90K。最近日本人在一般的氧压(0.1MPa)下通过固相反应成功地合成了Y124块材,不必采用专门的烧结技术。

据1997年的有关报道,日本对钕钡铜氧(NdBCO)和钐钡铜氧(SmBCO)所做的研究表明,轻稀土钡铜氧化合物LREBCO(LRE指轻稀土中的钕、钐、铈、钐)经控氧熔融生长(OCMG)制成的块材,在 T_c (达95K)和 J_c 上均不弱于YBCO,且其加工速度比YBCO快50倍,故更适合批量生产。目前日本一些从事YBCO研究的人员正在转而研究NdBCO。NdBCO在磁浮列车中用作防止磁力线穿透列车内部的磁屏蔽,并有望代替Nb-Ti超导强磁体。

在块材应用方面,高温超导无磨损磁轴承是当前另一个有巨大开发意义的应用领域,这种轴承具有高的升举能力、大的减振本领,同时转动能耗极低,目前美国制造的YBCO磁轴承已创造转速的最高纪录,达到每分钟52万转,其转速之高一般为普通轴承的6~100倍,因此大大节省了电能。

就其他成分的稀土超导陶瓷而言,正在开发的还有含镓、钆和钷的材料。譬如,美国已经制成 T_c 为73K 的镓钆钷氧超导体,日本则合成了钆钷铜氧超导体,后者在4特斯拉的磁场中, J_c 高达40000安/厘米²。

钇系等稀土超导陶瓷薄膜比块材易制造,性能也好于块材。面对薄膜材料的美好应用前景,显然继之而来对相应基片的需求无疑又给稀土陶瓷的发展打开了另一扇大门。除广泛采用的 LaGaO_3 、 LaAlO_3 、YSZ 外,最近又出现了晶体组织与超导薄膜相似的铝酸钕 (NdAlO_3) 单晶基片和 SrLaAlO_4 与 CaNdAlO_4 两种适于生长钇系和铋系优质薄膜的新型基片材料,后两种基片材料最近已经进入市场。

预计超导陶瓷到下个世纪初才能对稀土市场产生重大影响。

15.2.2 电容器陶瓷

二战后对高性能移动式特别是小型化通信装置的迫切需要,使当时单从印度获取优质云母制造电容器已不能满足要求,为此从多种高介电材料中遴选出钛酸钡多晶作代用材料。钛酸钡的出现使电容器工业的结构发生明显变化。目前钛酸钡多层陶瓷电容器 (MLC) 正在迅速取代电解电容器,世界陶瓷电容器的产量每天都能达到3亿个,换言之,也就是年产1000亿个以上。整个电容器市场80%以上已为陶瓷电容器所有。

但是 BaTiO_3 陶瓷的介电常数不稳定,在它的居里点 (130°C) 介电常数呈现极大 (~ 10000),但在室温时下降得很快 (在1千赫和 25°C 时为 $1200 \sim 1600$)。 BaTiO_3 长时间经受高电压性能也易劣化。因此必须加入低介电常数 ($K=30 \sim 60$) 的轻稀土尤其是镧、铈化合物使性能保持稳定。如在 NPO 型 BaTiO_3 介电体内加入 $35\% \text{Nd}_2\text{O}_3$, 能使电容温度系数的偏差小于

$0.00003/^{\circ}\text{C}$, 电容的变化最多不超过 $\pm 0.3\%$ 。加入稀土还能提高电容器的寿命, 如加入 $1\%\text{La}_2\text{O}_3$, 电容器寿命能延长400~500倍。

氧化钹常用于圆盘陶瓷电容器, MLC 则使用含有氧化钹或氧化铈和氧化钹的混合物。陶瓷电容器主要向多层陶瓷电容器的方向发展。

进入80年代中期, 全世界陶瓷电容器的消费量每年都在600亿个以上。1986年美、日的市场规模为38亿美元, 日本占2/3, 是陶瓷电容器的最大生产国。据最新消息, 日本1990年使用镧和钹的陶瓷电容器的产量已突破800亿个, 年增长率为1%, 为轻稀土开辟了规模可观的应用市场。

估计由于多层陶瓷电容器向原材料消耗少的微型化发展, 稀土的消费很可能已在持续低速增长。这方面的世界稀土消费量(按氧化物计)目前应不低于700吨。

15.2.3 电光陶瓷

电光陶瓷是一种在平行于陶瓷光轴的电场作用下产生双折射的物质。把镧作为主成分加到锆钛酸铅(PZT)内就形成 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 或所谓 PLZT 电光陶瓷。PLZT 与其母体锆钛酸铅(PZT)不同, 由于加入镧, 减弱了各向异性, 且能获得无孔隙的透明陶瓷。PLZT 存在着所谓克尔效应或二次电光效应, 已用来制造阻挡核爆炸强辐射的护目镜、B-1轰炸机的窗口、光通信调制器以及用于立体观察、全息记录等。PLZT9/65/35 ($\text{La}/\text{Zr}/\text{Ti}$) 是典型的二次电光效应材料。PLZT7/65/35和 PLZT8/65/35则是常见的具有光学记忆功能的电光陶瓷, 几乎完全用于图象存贮器件。

1996年有人用实验证明 PLZT 还具有形状记忆效应。将含镧6.5%的 PLZT (6.5/65/35) 加热到 200°C 然后冷却到 38°C , 当

拿掉负载后，脆性的螺线管竟变形30%，为钛基形状记忆合金所不及。高达30%的变形量预示，稀土在智能材料的研制与开发活动中将展现出璀璨的前景。

15.2.4 导电陶瓷

导电陶瓷可粗略地分为离子导电和电子导电陶瓷两大类。 LaCoO_3 （催化剂）、 LaNiO_3 （燃料电池电极）、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ （磁流体发电机电极）等均为电子导电材料，而YSZ（或 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ）、 SrCeO_3 （传感器）等则是离子导电材料，或叫做快离子导体和固体电解质。

电解质一旦成为固体，就给电池的固态化、小型化以及燃料电池的电解质处理带来了极大方便。所谓固体氧化物燃料电池（SOFC）就是以YSZ为电解质（典型材料为 $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ），以氢或碳氢化合物为燃料，在1000℃的高温下通过与氧反应将释放的能量直接转化为电力的装置。该类电池不使用贵金属催化剂，电流密度可高达1兆瓦/米²，燃料的电转化效率高达60%，可使用柴油、煤的气化气等重质燃料（对燃料气中杂质如硫的允许含量要求宽），结构简单，可在扩大规模时降低成本，因此燃料电池发电已成为继水力发电、火力发电、核电之后的第四代发电技术，其中SOFC最具代表性。

这种电池一般采用 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 多孔阴极、 Ni-(Zr, Y)O_{2-x} 多孔阳极，要求固体电解质等陶瓷材料有好的断裂韧性、热稳定性和抗循环疲劳性能。目前生产的此类陶瓷管、板、片材，于800MPa的断裂应力下，在1000℃的中试规模装置中已能工作3万个小时，燃料的电转换效率达到60%。SOFC电池使用的材料涉及高温，多与稀土有关。含8% Y_2O_3 的立方YSZ（ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ）在900℃以上的高温具有足够的离子导电率，是首选的固体电解质材料，也采用含9% Y_2O_3 、4% Al_2O_3 的氧化锆，含2%

CeO_2 、3% Y_2O_3 的氧化锆，部分稳定氧化锆（PSZ，含3% Y_2O_3 ）和 ZrO_2 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 ，但于1000℃的离子导电率均不及YSZ。1000℃的高温给电池间的互连材料、电池容器和密封材料的选择带来困难，为将工作温度降低至800或900℃（可采用金属作互连和容器材料），国外又开发了以掺杂 CeO_2 为代表的中温固体电解质。 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 有望将工作温度降至700℃。

阴极材料以用掺铈亚锰酸镧（LSM）为最佳。目前多倾向于使用成分介于 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之间的LSM阴极，戴姆勒·奔驰公司采用 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_2$ 代替LSM作阴极，也有试用 $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 的。

阳极材料则使用金属镍与YSZ（ ZrO_2 - Y_2O_3 ）的多孔混合物，即Ni-YSZ金属陶瓷。Ni-YSZ中以Ni占35%（体积）最理想。还研究了Ni与掺钐 CeO_2 、掺铋 Bi_2O_3 、纯 CeO_2 和 Pr_6O_{11} 形成的金属陶瓷阳极材料。

此外，各单电池组合成电池堆用的互连材料为钙钛矿型的层状亚铬酸镧。可见稀土导电陶瓷在开发SOFC中的重大作用。

SOFC是新一代的洁净的城市能源，除能量转换效率高（62%~72%）之外，它的主要优点是可以采用多种模式工作，如利用高温电解槽生产氢，以及把甲烷部分氧化生产乙烷和乙烯。

目前这类电池的电池堆功率达3千瓦。西屋电气公司的管状设计最成熟。1995年西屋在多管系统上实现了连续69000小时的成功运转（其商品化目标是5万至10万小时，即5~10年），比功率密度为100瓦/公斤和140千瓦/米³，已接近工业化的边缘。预计到1999年会出现250千瓦时的发电装置。到本世纪末SOFC将成为工业陶瓷的最大用户，高温系统每生产1千瓦电力将需要

大约1公斤陶瓷材料。SOFC 燃料电池的未来取决于成本。目前认为每千瓦电力的投资不超过1500美元将为工业所接受。

15.2.5 其他功能陶瓷

LaB_6 : 具有优异的热电子发射功能、极高的熔点 ($>2500^\circ\text{C}$)、低蒸气压和低功函数, 电子发射性能比钨还好, 在电子显微镜、电视和阴极射线管中已用作电子枪, 以提高亮度和电子发射本领。

TiC 磨料: 碳化钛磨料中各加入1%的铈和镧, 可明显改进被研磨的高碳铬钢的表面光洁度。碳化钛与碳化钪的固溶体还是一种非常好的硬质材料, 有可能被用作刀具材料。

掺稀土钛酸钡可用来制造正温度系数热敏电阻, 亦用于电动机作线圈过热时的安全断路开关。

SrCeO_3 和 BaCeO_3 作为高温质子良导体已用于制造气体传感器, 可直接、连续测量高温气体中的氢和蒸气浓度以及湿度。

钙钛矿型稀土氧化物: 某些 Ln_2CuO_4 、 LnMnO_3 等稀土、过渡金属复合氧化物 ($\text{Ln} = \text{镧系元素}$) 如 LaNiFeO_3 、 LaMnO_3 、 GdFeO_3 等对甲醇和乙醇极敏感, 对监控汽车司机饮酒防止肇事将起很大作用。

第16章 稀土永磁材料

通常把磁化后撤去外磁场而能长期保持较强磁性的物质叫永磁体、硬磁体或简称为永磁。永磁材料是电力、机械等基础产业,同时也是电子、信息等高新技术产业赖以发展的物质基础。战后世界科学技术的高速发展,不但使铁氧体于60年代末迅速取代铝镍钴(AlNiCo)在永磁中占有的主导地位,同时也极力促成了第一代稀土永磁—— SmCo_5 的诞生、开发和产业化。

16.1 钐钴永磁

1969年问世的 SmCo_5 (1-5型)把稀土原子的巨大磁矩与钴等过渡金属的高居里点结合在一起,以高磁感、高矫顽力、高磁能积(见表16.1)为特色而取得巨大进展。高磁能积导致使用永磁的元件微型化,从而使微波技术、钟表、手表、小型马达、移动式超小型扬声器、硬盘驱动器、汽车音响设备等同步地向小型化、微型化发展。

表16.1 各种永磁材料磁性能的比较

永磁	磁能积 千焦耳/米 ³	剩磁 特斯拉	矫顽力 千安/米	内禀矫顽力 千安/米	居里点 ℃
硬铁氧体	25	0.35	280	320	450
AlNiCo	60	1.30	60	62	850
SmCo_5	200	0.90	720	2500	720
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	260	1.15	920	3000	820
NdFeB	400	1.25	1000	2000	310

鉴于钐价昂贵，而钴又曾出现资源危机，其后又相继推出 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_5$ 、 PrCo_5 等材料，但效果皆不理想。70年代末，日、欧各国开发了第二代稀土永磁 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 。这种2-17型磁体的典型磁能积为 (240 千焦耳/米^3) $(30.2 \text{ 兆高} \cdot \text{奥})$ ，较 SmCo_5 的 $127 \sim 159 \text{ 千焦耳/米}^3$ $(16 \sim 20 \text{ 兆高} \cdot \text{奥})$ 高得多。2-17化合物的典型成分为 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{8.35}$ ，含23%Sm、51%Co，同时又减少了Sm、Co用量。因此，日本生产的 SmCo_5 永磁中，2-17型占70%。

16.2 一代磁王——钕铁硼

此后于1983年美、日分别独立开发出钕铁硼(NdFeB)磁体。 NdFeB 的发现可以说使稀土永磁进入了一个新的纪元。这种被称作第三代稀土永磁的材料磁能积高达 400 千焦耳/米^3 $(50 \text{ 兆高} \cdot \text{奥})$ ，是 SmCo_5 的2.5倍。 NdFeB 以价格低廉的铁和在稀土矿藏中丰度位列第三的钕为原料，成本低，性能好(表16.2)，又能保证原料长期稳定的供应，巨大的商业价值使它从发现到成为商品仅用了2~3年，大大缩短了产品开发的周期(SmCo_5 用了10年)。

表16.2 1cm^3 磁体吸铁的重量

磁体	磁能积, kJ/m^3 (MGOe)	密度, g/cm^3	最大吸铁重量, kg	吸铁量与自重比
NdFeB	279 (35)	7.4	4.7	640
SmCo_5	199 (25)	8.4	3.3	390
铁氧体	32 (4)	4.9	0.6	120

NdFeB 自1983年面世以来很快就渗透到各个商品市场，当时应用规模最大的领域一是汽车工业用的各类小型马达，每辆车上的启动器、加热器、空调压缩机、风挡刮水器、门锁、燃料泵马达等30~40个直流马达约需4公斤 NdFeB ；二是检查人

体肿瘤是否发生癌变的核磁共振成像设备，每台只需2~4吨NdFeB就能代替原来100吨的铁氧体磁体。

1991年对NdFeB市场的统计调查表明，硬盘驱动器用的音圈马达（VCM）已上升为占首位的用途，日本NdFeB的50%、美国的60%均用于这个领域，结果极大地推动了硬盘驱动器的微型化。所谓驱动器是指用非磁性轻金属为盘基制成的磁盘（挠性塑料制成的为软盘），硬盘驱动器是驱动磁盘转动并在盘面进行写入读出动作的装置。磁盘（包括硬、软盘）、磁盘驱动器和磁盘控制器构成磁盘存储器。磁盘存储器在计算机系统中常用来存放操作系统、程序和数据。

近年来计算机工业已成为推动市场对NdFeB需求的主要应用领域，日、美、欧烧结型NdFeB的57%、粘结型NdFeB的61%都用于计算机的制造（音圈马达使用烧结NdFeB、芯轴马达使用粘结NdFeB）。同时，NdFeB也开始向伺服马达、传感器、致动器等领域渗透，通信产业和汽车工业正在形成日益兴旺发达的市场。市场的需求使NdFeB的生产一直保持年均增长率大于12%的势头，1996年NdFeB永磁的总产量已达7420吨，加上当年Sm-Co永磁630吨的产量，全世界稀土永磁的总产量已突破8000吨。

估计1997年NdFeB的世界市场将进一步扩大到9亿美元的规模，其中粘结NdFeB为2亿美元以上。

目前西方国家稀土永磁的产量日本占绝对优势。其中NdFeB的产量日、美、欧分别占总产量的70%、20%和10%。其年均增长率呈两位数增长，特别是NdFeB已长驱进入铁氧体的部分市场。

我国1996年钕铁硼的年产量为2600吨，仅次于日本（1996年产量为3400吨）居世界第二位。我国生产的永磁体主要用于国

内，其中27%用于扬声器、25%用于电机，鉴于我国生产的石油多为石蜡基，而使用永磁可降低石油粘度，故脱蜡器占钕铁硼总用量的21%，在机加工时用于固定钢坯的磁卡盘，占应用的15%，另外8%用于磁分离器。由于三环新材料公司已向通用汽车和住友签署了购买特许的协议书，这无疑将为钕铁硼的生产开发和出口扫清了障碍。

此外，另一类在组成上与NdFeB相似的交换耦合永磁即贫稀土永磁也值得一提。这是一种含过量铁和硼的钕磁体，是由硬磁相和软磁相之间的交换耦合作用形成的材料。如 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{71}\text{B}_{18.5}\text{Cr}_3\text{Co}_3$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ ，具有耐蚀、剩磁高等特点，是一类价格便宜（稀土含量低），极有开发前途的材料。

16.3 第四代稀土永磁——钕铁氮

NdFeB的主要缺点是易锈蚀，使用温度低，一般不宜超过 $100\sim 115^\circ\text{C}$ （其居里点约为 310°C ）。易锈蚀问题通过镀铝、镀镍等表面涂层处理虽能解决，但使用温度低和温度稳定性差等问题涉及材料本身固有的性能，因此近年来科技界一直在设法寻找第四代稀土永磁，寻找的范围是三元化合物，先后涉足的有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 、 SmTiFe_{11} 等，但性能皆不理想。北京大学杨应昌教授以出色的工作发现并系统研究了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ ，才使这项艰巨的探索走上了正确的途径。可惜由于宣传媒介和资金投入的不足，这项初露端倪的工作却辗转流传到国外，经过爱尔兰的科伊（J. J. D. Coey）的努力，结果墙内开花墙外红，这项中国人首先取得的研究成果，很可能会成为“第一个100%由欧洲人研制开发的超级磁体”。SmFeN的居里点为 476°C ，远高于NdFeB。目前通过氢化——分解——脱氢——重组（HDDR）法已获得 60千焦耳/米^3 （20兆高·奥）的SmFeN磁体，估计制出优质磁体已为期不远。SmFeN一旦成为商品，由于使用温度高、钕用量少，

必将以较低廉的成本占领大部分 SmCo_5 市场。

Pr-Fe-B-Cu 铸造磁体作为第三代永磁的补充成员，也达到开发阶段。其磁能积达 240 千焦耳/米³ (30 兆高·奥)，产量在 1995 年前可能已达到 2000 吨，为镨找到一个数百吨的消费市场。

第17章 磁光盘、磁致冷与磁致伸缩材料

17.1 磁光盘材料

近年来,由于信息工业向多媒体化、办公自动化的方向高速发展,要求能够存储更多的介质或媒体,磁光盘就是在这种背景下从磁带、磁盘发展而来的。磁盘可多次存储、重写,但存储密度低,密纹激光唱盘(CD)、激光光盘(LD)等光盘存储密度虽高,但不能重新存储。而磁光盘兼有磁存储的可重写性及光盘大容量等优点,特别是作为计算机数据存储及音像市场的媒体,发展速度很快。最近索尼公司将微型光盘(MD)推向音频存储市场,成为音像存储史上的一个重大事件。MD对媒体的冲击,使小型(2 1/2英寸或64mm)高容量(每面130兆比)光盘也许会成为磁光工艺进入人们日常生活的主要途径。

磁光盘利用在玻璃或树脂等盘基上形成的稀土-过渡金属(RE-TM)非晶薄膜通过激光照射加热和施加反磁场,在这种垂直磁化膜上产生磁畴,实现信息的写入,然后再通过克尔(Kerr)效应读出信息。

目前用来制造磁光盘的非晶态稀土-过渡金属合金薄膜材料已达到商品化生产的水平。最常用的稀土为Tb、Gd、Dy,最常用的过渡金属是Fe、Co。在稀土中只有重稀土能诱发铁磁性,其中Tb给出垂直各向异性极大,Dy次之(需与铁合用),Co的作用是提居里点,Gd的作用是增大克尔转角。在稀土与过渡金属合金组合中,以TbFeCo性能最好,DyFeCo和GdTbFe也是很好的材料,且没有TbFeCo贵。估计将来应用将向较短波长

发展,加钕形成的四元合金 NdTbFeCo 或 NdDyFeCo 由于能得到高克尔转角,将是较理想的备用材料。

日本生产的四层盘直径30mm、转速2400转/分,载波噪音比(CNR) > 51分贝,其记忆层、中间层、读出层、开关层和励磁层依次分别使用的是 $\text{Tb}_{24}\text{Fe}_{70}\text{Co}_6$ 、 $\text{Gd}_{32}\text{Fe}_{48}\text{Co}_{20}$ 、 $\text{Dy}_{25}\text{Fe}_{51}\text{Co}_{24}$ 、 $\text{Tb}_{17}\text{Fe}_{79}\text{Co}_4$ 和 $\text{Tb}_{24}\text{Fe}_{17}\text{Co}_{59}$ 。估计一旦 CNR 超过60分贝,这种用稀土磁光材料制造的磁光盘就能占领家庭用录像机和激光视盘(VCD)市场。

17.2 磁致冷材料

磁致冷利用磁性物质励磁或退磁时吸收或释放热的原理,产生极低的深冷温度。它要求致冷材料在磁场变化时能吸收和产生大量热,吸放热的熵变大,有很高的热导率以及低的比热。典型的致冷材料是钆镓石榴石($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$),可获得低至1.3K的温度,它在1.5K可实现长时间的稳定致冷。镨铝石榴石($\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 在4.2K的最大致冷能力为550毫瓦,液化效率大于70%。这两种致冷用的单晶材料已经生产和应用。

目前磁致冷技术正在向超低温致冷和室温致冷两个全然相反的方面发展,为适应这一特殊需要,日本计划用非磁性元素例如钇稀释磁性工作物质镨和钆,借以获得0.3K的超低温环境。采用核去磁致冷的工作模式,用 PrNi_5 作致冷剂,能使温度下降到0.000027K。

但鉴于氯氟碳(Freon, 氟利昂)对造成大气臭氧层空洞所带来的隐患,一些国家对不用 Freon 的无压缩、无噪声磁冰箱更感兴趣。一般认为在接近居里点时磁热效应最大的铁磁性材料有可能成为室温致冷材料,如金属钐、 RAl_2 ($\text{R} = \text{稀土}$)、 R_3Al_2 、 $\text{Gd}_2\text{Ho}_{1-x}\text{Al}_2$ 等都有可能成为此类致冷材料。但选用此类材料制造民用磁冰箱成本高是最大的障碍。

为获得便宜的高效致冷材料,美国埃姆斯(Ames)实验室1994年开发了一种铝、镓和铈构成的材料。由它制成的致冷机的致冷功率比氯氟碳致冷机大20倍,其磁化和退磁控热能力比现有的Gd-Pd材料快30%。由于用铝代钕,成本大为下降。1997年该实验室又发现钆系合金 $Gd_3Si_2Ge_2$ 具有极强的磁致冷功能。美国用这种新材料已开发出致冷功率比旧有装置大20~1000倍的磁致冷器。通过调节Si/Ge比,可使致冷器的温度在30~290K的范围内调整。据此该实验室正在设计、制造致冷温度范围为-253℃~27℃、致冷功率为1~50千瓦的致冷器和电冰箱系列。这样就使稀土和与气候变化相关的小规模应用如汽车和家用冰箱或致冷器的制造纽结在一起。这种致冷器每台大约使用3公斤钆。

17.3 磁致伸缩材料

铽、钐、镓等形成的稀土铁合金具有超常的磁致伸缩效应,特别是商品牌号叫做Terfenol D($Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.95}$)的材料在外加磁场作用下沿磁化方向最大尺寸变化达2毫米/米,比锆钛酸铅(PZT)电致伸缩陶瓷约高10倍。此外象Magmek86和Magmek91(由Terfenol D粉和绝缘粘结剂构成)也正在推向市场。Magmek91是一种复合材料,其拉伸强度比Terfenol合金高4倍,对磁场变化的响应速度极快,且易于加工成多种形状,便于使用。这类材料主要用于磁-声、磁-机械的能量转换,如油井数据记录、海底绘图和长距离通信用的声纳装置(磁致伸缩传感)、燃料注入阀的精确控制以及物美价廉的注墨印刷机(可代替激光印刷)等。目前市场虽然不大,但在汽车等行业中作为灵巧材料也显示出有希望的前景。

有报道说美国海军已将在声纳中使用的Terfenol-D转向民用,如用于制造助听器,其体积已缩小到可植入牙内,该材

料把声音转变成振动，再通过齿骨直接将振动传递给内耳神经末梢，其声音质量优于普通助听器。

据推测，到2000年稀土磁致伸缩材料的全球用量将超过100吨。目前世界年产总量已突破10吨，主要生产国为美国、瑞士。按每吨售价为500万美元计，届时将形成5亿美元的市场。这对于Tb、Dy等储量一枝独秀的我国来说，其经济和技术前景令人关注。

第18章 稀土储氢材料——能源工业的新星

氢能作为人类未来的洁净能源,以取用不尽的海水为依托,具有无限的生机和潜力。但其以低温液化或压缩空气形式存储,在利用时有诸多不便,因而成为能源工业久甘寂寞的“灰姑娘”。1970年首次报道 LaNi_5 表现出极好的储氢能力,所形成 LaNi_5H_6 中氢的密度(原子/厘米³)为氢气密度的1000倍,与液态氢旗鼓相当,同时能够在室温和中等压力下成百上千次地反复进行快速吸氢和放氢。这一发现使氢找到了理想的固态载体,在体积、重量、压力、节能、安全、储存、运输和应用等方面显示了巨大的优越性。由于这些特性,使得以 LaNi_5 为代表的稀土-镍储氢合金在成分筛选、品种、制备工艺、性能研究及应用等方面取得了迅猛的发展,并且这种新材料在氢气的分离、压缩、超纯提纯,热泵、热存储,电极制造中的应用开发,很快就达到了商品化的阶段。日本在这方面走在了世界前列。80年代末他们用1000公斤富钬混合稀土-镍-铝合金制成容量175米³(相当25个高压氢气瓶)的世界上最大的储氢装置,和同等能力的高压氢气瓶比较,容器轻了30%,占有体积减少86%。这类材料仅需一次吸-放氢循环即可把99.99%氢提纯到99.99999%。日本公司还使用3500公斤 Mm-Ni-Ca-Al 合金制成了世界上最大的化学热泵,容量1254兆焦耳/小时。有的厂家还利用热泵和矿泉水进行室内空调。但目前最令人瞩目的是储氢冰箱和电池。

18.1 储氢冰箱

所谓热泵是指把氢气平衡压力不同的两种储氢合金加以组

合,通过压力差储放氢,将热能由低温区转向高温区的系统。最近,由于亟待解决氟利昂带来的环保问题,一些国家正在利用它致冷的一面研制下一代冰箱和致冷设备。如利用 $\text{LaNi}_{4.85}\text{Mn}_{0.15}$ (高温侧)/ $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ (低温侧) 合金对作热泵,可获得 -30°C 的低温;用 $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ (高温侧)/ $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ (低温侧),可获 -10°C 的冷冻效果。1992年三洋电气公司宣称正在研制用 $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ (高平衡压侧)/(LRM) $\text{Ni}_{4.55}\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.2}$ (低平衡压侧) 构成的致冷系统(LRM为富镧混合稀土金属),这个系统由于用锰和钇取代了部分镍和镧,使合金的反应速率(达到10升/分·千克)和平衡氢压都有了改善,因此极有可能成为供家庭使用的 -20°C 致冷系统。

18.2 镍-金属氢化物电池

由稀土储氢合金制造的金属氢化物(MH,M为稀土金属或其合金)电极在电解阴极、燃料电池电极、Ni-MH二次电池负极方面有着广泛的应用潜力,对开发新型电池、提供后备电池具有重大意义。其中使用这种负极的Ni-MH电池或简称镍氢电池作为一种高容量、无污染的化学电源,其发展尤为神速。

为降低成本、提高工作性能,对各种储氢合金进行了广泛研究,先后发现用钴代替一部分镍使使用寿命提高4倍(为 LaNi_5 的5倍)的 LaNi_4Co 、用混合稀土金属Mm代镧寿命可延长10倍的 MmNi_4Co 、经1000次充放电循环后容量仅下降30%的 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$,但经筛选目前认定 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 是最佳合金成分。这种合金成本较低,可通过感应熔炼-快淬法实现批量生产。所制成的 MmNiCoMnAl 电极的使用寿命一般都在500个充放电循环以上,有的已经达到20000个充放电循环,几乎高于 LaNi_5 100倍。

Ni-MH电池的能密度(180~200瓦·时/升或55~60瓦·时/

公斤) 约为 Ni-Cd 电池的1.8倍, 一般可充电500次, 放电电流可达到额定容量的3倍, 充电时间1.5小时, 工作电压1.2伏(与 Ni-Cd 电池相同), 采用全密封的结构, 电解质不会漏泄, 也不需维修(表18.1)。特别是由于主成分不含危害生存环境的镉, 因此作为音像设备、移动电话、个人计算机等便携式电器的小型电源, 受到工业界的普遍关注。从能密度考虑, 只要混合稀土价格为镉的2倍, 在生产成本上就能与 Ni-Cd 电池竞争。按1993年国际金属市场牌价, 两者价格已很接近, 这一态势大大推动了 Ni-MH 电池向大规模生产的方向发展。

表18.1 三洋电气生产的 Ni-MH 电池的额定性能

性 能	HR-AA	HR-4/3A
容 量	1100毫安时	2300毫安时
电 压	1.2伏	1.2伏
标准充电电流	110毫安	230毫安
标准充电时间	14~16小时	14~16小时
重 量	26克	51克
尺 寸	14.2毫米×50毫米	17毫米×67毫米

自1990年初 Ni-MH 电池首次行销以来, 日本已有7个厂家从事这种无污染电源的生产, 1993年产量达7200万支, 1994年激增至2.3亿支, 1995年攀升到3.06亿支, 1996年又以近23%的增长率暴涨到3.56亿支。按每个电池需混合稀土镍合金9克(1/3为混合稀土金属)计, 日本1995年混合稀土镍储氢合金的消费量约接近3000吨。为适应 Ni-MH 电池对储氢合金的需要, 日本金属与化学制品公司作为储氢合金的最大生产厂家已形成了年产 MM-Ni 储氢合金4500吨的能力。除日本独执 Ni-MH 电池世界生产的牛耳外, 美、欧也不甘寂寞。1994年, 美、日、德的三

家公司形成了一个不寻常的联合公司，Ni-MH 电池的年产能力到2000年将达1亿支。为此美国将形成1500吨稀土储氢合金的生产能力。如同时考虑奥地利2000吨/年的产能，估计全世界稀土镍氢电池材料的生产能力在8000吨以上，到本世纪末完全能满足 Ni-MH 电池的世界总产量达到6.5~8亿只的需求。

预计至2000年 Ni-MH 电池与 Ni-Cd 电池将各占世界充电电池市场的35%，锂离子充电电池占30%。Ni-MH 电池以无污染（优于 Ni-Cd 电池）、安全（优于锂离子二次电池）和投资成本相对较低等优势，正在为轻稀土开拓一个日益强大的应用领域。

18.3 动力电池

除小型电池外，目前一些有胆识的工业巨子已把触角伸向了电动汽车（EV）。近年来一些国家对环保的要求日趋严格，美国加州规定该州从1998年起所有新出厂的机动车必须有2%排放为零，到2003年10%的新车排放为零，因此必须走发展电动汽车这条路。而能做这种电源且可批量生产的只有铅酸电池和 Ni-Cd 电池两种。但铅酸电池的能密度（35瓦·时/公斤）过低，100公斤的电池产生的能量只相当数升汽油，而 Ni-Cd 电池在能密度（决定行驶里程）、功率密度（决定加速）、循环寿命和维修量等方面恰恰能满足电动汽车的要求，因此有人推测到2001年在全球的公路上将出现14万辆 Ni-Cd 电池作动力的电动车，但另50%以上的电动汽车将是 Ni-MH 电池、Na-S 电池等竞相进入的市场。目前美国高级电池财团（USABC）已投入近2000万美元的开发基金用于发展 Ni-MH 电池，据说奥芬尼克（Ovonic）电池公司研制的这种电池，充电时仅用15分钟就能达到其电容量的60%，且功率密度比任何其他类型的汽车电池都高。德国大众汽车和日本丰田自动织布机厂也看准了这种电池。

日本人采用镀镍的 $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$ 做成的 MH 电极，在 20°C 经 1000 次充放电循环（放电深度 100%）后，性能几乎未出现任何退变。充放电 2000 次后容量降低不足 10%。他们已制成容量分别为 60 安·时和 30 安·时两种矩形电池，单位质量的能密度几乎与 Ni-Cd 相当，并正在进行将能密度扩大到 20 千瓦时的的工作，看来在动力电池市场上与 Ni-Cd 电池将有一搏。

据 1997 年报道，除丰田自动织机厂外，日本的松下、汤浅等四家电池厂也加入了这个开发行列，近年来已研制成两种 12V 的电池组，其能密度大于 65 千瓦时/公斤，经 500 次充放电循环后充放电性能仍然很好，比功率为 200 瓦/千克。丰田采用这种电池组已实现了 RAV4L 型电动汽车的商品化，每充电一次可运行 215 公里。松下最近制成的电动汽车用稀土储氢电池的容量为 100 安·时，能密度 70 瓦时/公斤，重 17.2 公斤。估计每辆车储氢合金的用量约 200~300 公斤，为稀土开辟的市场绝不亚于小型化学电源。

不难看出，稀土储氢合金在性能、规格、品种、成本上已达到了腾飞的发展时期。它们在电池等方面的用途正在向广度和深度方向继续拓展，看来不久将在冶金行业之外形成另一个与锌、镉、铅相媲美的混合稀土金属市场。

第19章 七彩纷呈的稀土发光材料

从实用的角度看，稀土发光材料主要包括稀土荧光材料和稀土卤化物电光源材料两大类。荧光材料是指受紫外线或阴极射线照射而发光（冷光）的光致发光材料，为叙述方便亦把受电子、高能粒子照射而发光的材料粗略地归并在一起加以介绍。

19.1 稀土荧光材料

稀土荧光材料以应用铕、铽、钐、钕等高纯中、重稀土为主要特色。自60年代稀土氧化物实现高纯化以来，这个领域相继出现重大技术突破，电视荧光粉、灯用荧光粉、医用荧光粉等的开发、生产与应用取得了惊人的发展。由于产品附加值高、效益显著，目前已成为稀土高技术开发的首要领域。其总用量虽不及稀土消费总量的4%，但产值却占稀土应用市场总销售金额的41%，是稀土行业最热门的产业。

19.1.1 阴极射线管用（CRT）荧光粉

CRT管主要用于彩色电视显像管（简称彩管）和计算机显示屏。涂管所用荧光粉系由红、绿、蓝三种荧光粉搭配而成，每种荧光粉又都由基质和激活剂组成。

彩色电视是大规模应用荧光材料的领域。蓝粉和绿粉以使用较便宜且效率高的硫化锌基材料为主，红粉先后用过的有 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，目前用的是 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 。红粉中的 Eu^{3+} 为激活剂， YVO_4 、 Y_2O_3 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等为基体。 Eu^{3+} 的含量按摩尔分数计约为基体的4%~5%。

彩色投影大屏幕电视已发展到相当高的水平，它的像质已

能与35mm 电影片相媲美。投影电视使用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红粉, 绿粉主要使用几种 Tb^{3+} 激活的复合氧化物如 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}^{3+}$ 等, 其中以 $\text{Y}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 效果最好, 最近发现 $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ 的性能比目前已用于投影电视的 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$ 还好。蓝粉虽仍采用 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$, 但正在探索用 Tm^{3+} 、 Ce^{4+} 及 Eu^{2+} 激活的稀土类如 $(\text{La}, \text{Gd})\text{OBr}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{La}(\text{Ga}, \text{Al})\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ 等。这类荧光粉仍处于开发阶段, 因涉及大画面的高清晰度电视 (HDTV), 很有拓展前途。

当前主导世界荧光粉生产的是日本。近年来日本彩电和彩管虽然呈现停滞和下降的趋势, 但计算机显示屏的生产却大幅度增加, 特别是计算机显示屏的彩电化和大屏幕彩电的需求的增加, 仍使荧光粉的需求保持着增长的势头。我国生产的彩电用荧光粉质量的提高及日本彩电在境外生产的倾向, 给国内彩电荧光粉的扩产及营销带来了新的机遇。

每个彩管约使用3克 Y_2O_3 及相当于 Y_2O_3 含量5%的 Eu_2O_3 。最近由于彩电的大屏幕化, Y_2O_3 的用量已增至4~5克。按这个数字计算, 日本1990年生产3500万个 CRT 管的用量, 与高纯 Y_2O_3 的用量达180吨, 高纯 Eu_2O_3 达10吨的数字基本上吻合。

19.1.2 灯用三基色荧光粉

普通灯用荧光粉为用锰和铈激活的卤磷酸钙, 由于节能的需要, 目前已被或正在被三基色荧光粉所代替。1971年有人提出利用波长峰值依次为450、550和610纳米 (nm) 的三种基色进行混合, 有可能获得高显色指数 (Ra)、高光效荧光粉的设想, 后来发现稀土未完全充满的4f 电子层恰恰能满足此项要求, 于是利用 Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 发射的蓝、绿、红色光, 在1974年研制成功节能的稀土三基色灯。灯用粉由大约10% $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$:

Eu^{2+} (蓝粉)、30% $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ (绿粉) 和60% $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (红粉) 组成。这种灯的发光效率可提高到100流明/瓦, 显色指数(Ra) 为80~85, 使用寿命在5000小时以上, 较普通荧光粉的性能(光效80流明/瓦, Ra50~60) 大为改善。一支9瓦的稀土三基色灯的发光效率相当一支60瓦白炽灯(1.4流明/瓦), 节能效果十分明显。目前三基色灯已在欧洲和日本普及, 占日本家庭用灯的80%。在制灯工艺上也取得很大成功, 能够制造各种类型的灯, 包括直径仅10毫米的细管灯。

三基色灯每个灯管平均使用3克荧光粉(日本为2.5~3.3克荧光粉, 其中钇占10%、铕占0.5%)。这种灯的主要问题是成本较高, 特别是红粉用量占60%, 使用大量宝贵的钇。但性能颇佳, 目前尚无法取代。为此目前降低成本的途径主要从绿粉着手, 所有绿粉皆用 Tb^{3+} 激活, 目前已获得两种铕用量少而光效有所改善的新的绿粉, 即 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 和 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$, 其中前者合成温度低、光效高、光色偏黄, 有利于减少红粉的用量及本身铕的浓度, 可达到降低成本的效果。目前 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 已广为日本使用。蓝粉虽然用量不大, 为减少激活剂用量, 也出现了 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Al}_5\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$ 等量子效率约为90%的新品种(表19.1)。

表 19.1 灯用三基色荧光粉性能的比较

灯 型	荧光粉	量子效率①	最大发射 波长, nm	颜色
普通荧光灯 80流明/瓦 显色指数50~60	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}):\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	0.90	470 580	白
三基色灯	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	0.97	613	红
90~100流明/瓦	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ (CAT)	0.90	545	绿

续表

灯 型	荧光粉	量子效率 ^①	最大发射 波长, nm	颜色
显色指数80~85	(Ce, Gd)MgB ₅ O ₁₀ :Tb ³⁺ (CBT)	0.93	545	绿
	(La, Ce)PO ₄ :Tb ³⁺ (LAP)	0.93	545	绿
	Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Eu ²⁺ (SCAP)	0.90	445	蓝
	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ (BAM)	0.90	450	蓝
	Sr ₂ Al ₆ O ₁₁ :Eu ²⁺ (SAL)	0.90	460	蓝
	BaAl ₈ O ₁₃ :Eu ²⁺ (BAE)	0.90	480	蓝
	(Ce, Gd)MgB ₅ O ₁₀ :Mn ²⁺	0.90	620	红
特种豪华灯	Cu ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F):Sb ³⁺ , Mn ²⁺			
65流明/瓦	掺加(Ce, Gd)MgB ₅ O ₁₀ :Tb ³⁺	0.90	545	绿
显色指数95	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ (SAE)	0.90	490	蓝

①254nm 紫外辐射激发下的量子效率。

在一种基体内同时使用两种或三种激活剂，发射两或三种不同的颜色，从而极大地减少基体的用量，也是一条降低成本的可行途径。

自70年代的能源危机后，照明节能引起各国重视，紧凑型 and 细直管型荧光灯成为各国争相发展的目标。日本凭借自身的技术实力和商业头脑，在三基色灯的发展方面捷足先登，近年来荧光灯的产量已达4亿支的规模，产值为1360亿日元，其中三基色灯占相当大的比例。预计不久三基色灯用稀土的消费量将会超过彩电行业的用量（表19.2）。

表 19.2 日本荧光粉市场的稀土消费量，吨

品种	1991	1992	1993 (预计)
灯用粉			
Y ₂ O ₃	110	125	140
Eu ₂ O ₃	7	10	11
Tb ₄ O ₇	14	12	13
Ce, La, Gd 的氧化物	75	75	82

续表

品种	1991	1992	1993 (预计)
彩电用粉			
Y_2O_3	180	162	167
Eu_2O_3	11	10	10

19.1.3 医用稀土荧光粉

X-射线增感屏利用 X 射线激发涂布在底片上的稀土荧光粉, 增强 X 射线转换成光学图象的灵敏度, 从而大大减轻 X 射线对人体的照射 (剂量少 50%) 和伤害。目前主要采用 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ (绿粉) 和 $LaOBr:Tm^{3+}$ 蓝粉, 个别也有采用 $YTbO_4:Nb^{5+}$ (蓝粉) 的。迄今美国是这种荧光粉的最大销售市场。日本生产这种荧光粉每年稀土氧化物的消费量约在 35 吨以上。供 X-射线增感屏用的稀土荧光粉属于高效的还有 $GdTbO_4:Tb^{3+}$ 、 $Gd_2SiO_5:Tb^{3+}$ 和 $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ 等, 但目前放慢了开发步伐。

相比之下, 80 年代问世的 X-射线存储荧光粉的开发速度要快得多, 它利用光激发光 (PSL) 的原理, 可使 X-射线照相的灵敏度提高 40 倍。目前所用的荧光粉是 $BaFBr:Eu^{2+}$ 。由于它使用光电倍增管代替底片、利用计算机对图象进行数字化处理, 这种 X-射线存储荧光粉所表现的特征有可能成为代替普通 X-射线照像术的一种医用成像手段。

不过最令人关切的当属 X-射线层析造影术即所谓的 CT (computed tomography) 扫描。CT 扫描利用 X 射线透过人体的大量断面测量, 最终可获得完整的三维图像。这个仪器所用的探测器阵列使用单晶态荧光材料, 由其吸收 X-射线辐射转换成可见图像, 要求荧光体具有短余辉。鉴于 $NaI:Tl$ 、 $CdWO_4$ 、 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 等或者余辉过长, 或者稳定性差, 或者效率太低, 目前以用 $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_2S:Pr, Ce, F$ 最为理想, 因

为除性质符合要求外，还可以借用高新陶瓷的制备工艺，获得单晶态材料。估计这类荧光材料在医疗等领域将会形成颇具规模的市场。

19.1.4 电致发光 (EL) 材料

在信息产业中发展最快的领域之一是所谓平板显示工艺，而平板显示工艺中研究开发的焦点是全色显示。当前实现全色平板显示最有希望的门径就是利用以稀土为激活剂的电致（或场致）发光薄膜。在电致发光器件中，交流薄膜电致发光器件 (ACFEL) 由于亮度、效率和稳定性高而成为被领先开发的体系。近几年电致发光显示市场增长很快，销售情况最好的是小人书大小的显示器。但国外也有人考虑利用它占领部分高清晰度电视市场。

高清晰度电视 (HDTV) 将是继1939年出现黑白电视、1954年发明彩色电视后的家庭文娱设施的第三次革命。预计到2000年 HDTV 的世界市场规模将达到200亿至400亿美元，因此设法使 ACFEL 适应 HDTV 的要求，肯定会给稀土行业带来新的希望。

ACFEL 使用的材料体系及性能请见表19.3。红色荧光体中最常用的是 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{ZnS}:\text{Sm}^{3+}$ ，但亮度还有待提高。蓝色荧光体 $\text{SrS}:\text{Ce}, \text{F}$ 在亮度上足以致用，但对氧和潮气敏感。绿色荧光体 $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$ 的亮度达到100堪德拉/米²（效率1流明/瓦），在应用上似较理想。采用 $\text{SrS}:\text{Ce}, \text{K}, \text{Eu}$ 就得到白色荧光体系。总括说来，稀土荧光体系是适用于全色场致发光显示的，但其亮度和效率除绿色体系外，都尚未达到实用的水平。但据夏普公司的研究，此类显示器的亮度高达3400堪德拉/米²，而稳定性又在10000小时以上，因此除日本外，也吸引了美国、芬兰和我国从事这方面的工作。据报道，美、日已有 EL 平板微机终端

显示器出售。最大的 EL 平板显示器已达18英寸，耗电60瓦，但平均亮度只有68堪德拉/米²，最大优点是稳定性极高，估计不久在平板显示的商品化上将出现实质性突破，但离实现 HDTV 画面的显示还有一定的距离。

表19.3 在60赫兹的频率下 ACTFEL 荧光材料的亮度

荧光体系	颜色	亮度, (堪德拉/米 ²) (英尺·朗伯)	CIE 色度坐标	
			X	Y
ZnS:Sm, F	红	11.90 (3.5)	0.60	0.38
ZnS:Sm, P	红	11.90 (3.5)	0.63	0.36
ZnS:Sm, Cl	红	11.90 (3.5)	0.64	0.35
CaS:Eu	红	10.2 (3.0)	0.68	0.31
CaS:Eu, F, Cu, B	红	21.4 (6.3)	0.66	0.34
ZnS:Tb, F	绿	136 (40.0)	0.31	0.59
ZnS:Tb	蓝	1.4 (0.04)	0.15	0.20
SrS:Ce, F	蓝	342 (10.0)	0.20	0.36

据1997年文献，当前最有效的电致发光荧光粉，红色以ZnS:Mn、绿色以ZnS:Tb，蓝色以SrS:Ce和CaGa₂S₄:Ce为最佳。

19.1.5 等离子显示面板 (PDP) 用荧光粉

等离子显示面板是一种利用等离子体激发 (或在氙气中气体放电) 荧光粉发光的平板显示器件。为实现 PDP 的彩色化，采用由紫外线激励荧光粉使之发光的方式。目前在应用中获得成功的荧光粉有：BaMgAl₁₄O₂₃:Eu²⁺和 (Y, Gd) BO₃:Eu³⁺等 (表19.4)。

PDP 主要用于电脑终端显示，近年来由于电视向薄型化的方向发展，估计在壁挂式彩色电视和大屏幕显示方面有巨大的应用潜势。由于性能稳定、可靠，能在恶劣的条件下稳定工作，这种显示面板在便携式计算机和汽车仪表板中将形成可观的市场。

表 19.4 最重要的 PDP 荧光粉

荧光粉	颜色	CIE 色度坐标		余辉 $\tau_{(1/10)}$, 毫秒
		x	y	
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	蓝	0.147	0.067	<1
$\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}^{2+}$	蓝	0.142	0.087	<1
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$	绿	0.260	0.590	<1
$\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$	绿	0.242	0.708	≈ 14
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$	绿	0.182	0.732	17
$(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$	红	0.641	0.356	9
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	红	0.648	0.347	3

19.1.6 稀土闪烁体

闪烁计数器与光电倍增管相结合是许多学科检测辐射惯用的有力武器。过去最常用的闪烁晶体是 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 。当前为了探测 γ -射线, 要求闪烁体由原子序数高的元素构成, 为便于进行高能物理实验, 要求闪烁晶体能抗辐射、响应时间快, 因此荧光寿命仅为数十纳秒、能满足若干特定要求的稀土化合物被推到了前台。

已知掺稀土的化合物特别是掺铈化合物是最有效的闪烁体, 如 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{GSO}:\text{Ce}$)、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 及 CeF_3 , 用它们有可能制成响应速度快、光子产额大的新型闪烁计数器。如最近发现的 CeF_3 闪烁体密度为 6.2克/厘米^3 , 晶体尺寸已达厘米级, 可实现 284 、 300 和 340nm 的荧光发射, 其 340nm 荧光的衰减时间为 $27\text{纳秒}(\text{ns})$, 每兆电子伏 γ -射线的光子总产额为 $1600 \sim 2000$ 个, 且抗辐射能力极强, 可达 $10^6 \sim 10^7$ 拉德 (rad), 是高能物理应用中的重要角色。

19.1.7 结语

目前全球稀土荧光材料(粉、晶体、薄膜)品种已逾 300 种以上, 年产量超过万吨, 每年消费高纯单一稀土 1700 余吨 (1995

年数据),从产值看已成为稀土最赚钱的行业。我国近年来彩管的生产形势喜人,到1996年已形成1500万支的能力,逼近日本的水平。三基色灯的生产,由于质量不断提高,年产量已接近1亿支。这两种稀土荧光粉的总产量已逾500吨,考虑到我国彩管和终端显示管的生产潜力,稀土荧光粉的产量超过1000吨当在意料之中。

19.2 稀土电光源材料

二战期间,为抵御飞机的空袭,以混合稀土氟化物为原料,制成了弧光碳电极用于探照灯中,后来又用作放映电影的光源。70年代,利用碘化铕和碘化钬制成了亮度高、光色好的新型电光源铕灯和钬灯,这种灯适合放映彩色电影,同时也是拍摄电影的理想照明光源。

一般照明用电光源有白炽灯、荧光(低压汞)灯、高压汞灯、金属卤化物灯、高压钠灯和低压钠灯等几种类型。所谓铕灯、钬灯等都属于金属卤化物灯,这类灯与高压水银灯相似,但在放电管内除汞外还含有一种或一种以上的金属卤化物,如碘化铕、碘化钠、碘化钬、碘化铕、碘化钬、碘化铕等。

采用金属卤化物灯的主要优点有两个:金属卤化物的蒸气压通常高于相应的金属;金属卤化物对石英玻璃的化学侵蚀力低于金属。卤化物的存在减少了钨的蒸发,消除了钨从灯丝转移到灯管上造成灯壁黑化的弊病,并明显改善发光效率和光色。

金属卤化物灯除发光效率和显色性能比较突出外,在各类灯型中其发光通量或光输出可以达到25万流明,是公共场所颇为理想的照明光源。

金属卤化物灯实质上是一种添加了金属卤化物的高压汞灯。根据灯中所发出的与金属卤化物(如碘化铕)相对应的金属(如铕)所固有波长,习惯上把这种灯冠以该种金属的名称如叫

做铊灯。根据不同用途对光源的要求,可有选择地添加不同的金属卤化物,生产具有特定辐射特性的光源。

70年代中我国利用稀土碘化物生产出一系列的稀土卤化物灯,如铊钨灯、铊钠灯等极大地推动了照明工业发展。早在1977年大连造船厂5万吨级的船台上已使用了铊钠灯。我国到1983年生产的铊钠灯,发光效率高达80流明/瓦,显色指数约为60;用250瓦铊钠灯代替原来400瓦的高压汞灯,地面照度提高1倍,而且还节电37.5%。

对稀土元素卤化物进行的研究表明,只有铈、钨、钨、铊这四种元素卤化物的效果最好。但它们的碘化物的蒸气压和汞相比太低,必须加入碘化铊作主体与碘化铈等混合后充入灯内,才能使灯的发光效率和显色性能明显提高(见表19.5)。

表 19.5 400瓦稀土碘化物灯的辐射特性

添加物	发光效率, 流明/瓦	平均显色指数	光 色
Hg + TlI + TuI ₃	~90	69	白色带绿
Hg + TlI + HoI ₃	~83	75	白色, 色温约6000K
Hg + TlI + ErI ₃	~83	75	白色, 色温约6000K
Hg + TlI + DyI ₃	~78	85	白色, 色温约5000K
Hg + NaI + ScI ₃	~85	65	白色, 约4000K

从表19.5可看出,铊-铈灯光效最高,光色白而略带绿色,铊钨灯与铊钨灯光色白、色温高,非常适合室外照明;铊铊灯发光效率虽相对较低,但光色好,平均显色指数高,适用于色纯度要求较高的室内照明。

第20章 农、林、牧业中的稀土

20.1 稀土与农业

说起微量元素肥料，如锌肥、硼肥、锰肥、镁肥乃至钼肥和钛肥，稍有农业常识的人，多少总略知一二。而谈起稀土微肥，在中国大陆境外，恐怕许多人就茫然了。因为稀土微肥是我国学者近十余年来将稀土用于农业生产的一项首创性重大科研成果。早在20世纪30年代前苏联的学者就曾从农业化学的角度开始对稀土农用的肥效进行了较系统的研究，表明稀土元素对提高豌豆、萝卜、黄瓜、亚麻、玉米、小麦和甜菜等的产量有促进作用，并指出施用稀土最有希望的作物是甜菜，用50毫克/升的氯化铈叶面喷施3次，甜菜产量可增加24%，含糖量增加0.4%，差异显著。但是，当时由于稀土的生产比较困难，价格昂贵，加之与稀土伴生的放射性铀、钍的分离工艺和分析方法难于解决，使稀土农用的研究一度中断，没有坚持到取得成果。1960~1980年期间，前苏联和日本都曾认识到某些含稀土的天然矿物是植物的活化剂，有可能将这类天然矿石直接用于农业。他们的研究迄今虽未用于农业生产实践（至少未大张旗鼓地作这类宣传），但却为我国稀土农用的研究与开发起到了借鉴的作用。

我国从1972年开始，经过探索、分散性试验、多学科联合攻关及大面积示范推广等阶段，历时14年，在稀土土壤学、植物生理、稀土毒理卫生学、分析检测及农用稀土产品生产工艺等6个学科领域取得了重大进展与突破，到1992年施用“常乐”

牌稀土益植素（稀土微肥的主要品种）的农用面积已突破5000万亩，1986~1990年期间，增产粮、油100万吨，食糖20万吨，主要施用的作物有小麦、甘蔗、甜菜、花生、大豆、玉米、水稻、橡胶树、大白菜、烤烟、棉花、西瓜、苹果等，增产几率约90%，平均增产幅度8%~10%。其中小麦、水稻、玉米、谷子、高粱平均增产5%~30%，甘蔗和甜菜平均增产7%~13.3%（增糖0.3%~0.9%），棉花增产11.6%（皮棉）。

这样明显的增产幅度，读者自然要问，稀土在植物生长中到底扮演什么角色，其生物效应的本质是什么？大量试验表明，稀土元素特别是镧、铈可促进植物发芽生根，促进植株的生长发育，增强植物的光合作用和某些酶的活性，促进叶绿素的增加和对磷等元素的吸收及改善产品品质。但究竟稀土如何影响植物的生理过程，作用机理是什么，过去一直没弄清楚。近几年来，国内的一些植物生理学家在机理研究中取得了新进展，他们认为镧、铈之所以使作物增产，主要原因之一是改善了钙、铁等营养元素的供应。

众所周知，叶绿素中的铁是光合作用电子传递链中不可缺少的媒介，但在高温下二价铁容易被氧化成不能被植物利用的三价铁，因此植物的缺铁症一般在高温下出现，而加入变价的铈，在高温下可将三价铁还原为能被植物利用的二价铁，从而促进了植物体内有铁参加的各项生理活动。对镧而言，由于三价阳离子 La^{3+} 与 Ca^{2+} 的离子半径很接近，可能取代与细胞壁结合的钙并更紧密地结合于同一位点，起与钙相似的生理作用，从而使镧对钙有相对竞争作用，缓解缺钙或钙量过多对植物的不利影响。当然，这种说法并不是最后定论，因为还有稀土作为生物酶的辅基对酶的活性有催化作用等不同的阐释。

稀土农用最令人关注的问题，就是稀土元素的毒性问题。对

于一个拥有12亿人口的国度而言,民以食为天确实言之不谬,而让老百姓吃起饭来放心,自然是头等重要的大事。我国对涉及稀土农用安全性的毒理学研究始于1980年,先后对混合稀土硝酸盐的急性毒性、吸收分布蓄积、致畸、致突(变性)、亚慢性毒性、天然放射性核素在土壤和农作物中的积累、植物性食品中的稀土含量等进行了系统的研究和详尽的调查。并提出从食物中摄入人体的稀土日允许限量范围为6~60毫克/日·人的建议标准为安全标准。据此,经卫生部批准于1991年制定了植物性食品中稀土限量卫生标准,作为国家标准(表20.1)正式公布执行。

表 20.1 植物性食品中稀土限量标准 (以 REO 计)

植物品种	限量指标, mg/kg	植物品种	限量指标, mg/kg
稻米, 玉米, 小麦 (以原粮计)	≤ 2.0	(以鲜样计)	
蔬菜 (以鲜样计)	≤ 0.7	花生仁, 马铃薯	≤ 0.5
水果	≤ 0.7	绿豆	≤ 1.0
		茶叶	≤ 2.0

这个标准的制定使老百姓在应用和食用两个环节上放了心,从而推动了稀土农用的推广工作,同时也为所产粮食、食糖、果类的出口外销提供了重要科学依据,并作为具有中国特色的四大稀土应用(其他四大特色应用为:稀土球铁、稀土铝、稀土毛线、稀土农用)之一而载入稀土应用开发的史料之中。

目前我国施用稀土微(量元素)肥(料)或稀土生长调节剂的种植面积为5000万至7000万亩,每年增产粮、棉、油、糖6~8亿公斤,直接经济效益10~15亿元,年消费稀土约2000吨,已成为我国重要的稀土消费市场。

20.2 稀土与林业

继稀土农用之后，稀土元素在林业中的应用研究形成了又一个新的领域。自1985年开展这项工作以来，经对杉木、马尾松、板栗、泡桐、杨树、核桃、枣树等树种的苗期和花期进行的应用研究表明，林木种子发芽率提高6%~15%，明显促进了氮、磷、钾养分的吸收，苗木根容量提高10%左右，一级苗木增产15%以上。对于经济林木，施用稀土提高了坐果率，如枣吊结果密度提高34.8%，枣产量提高30%。

估计稀土将在营造防护林（杉木、马尾松、泡桐、杨树）育苗方面和促使经济林（核桃、板栗、枣树、柿子等）丰产方面发挥作用，为包头铁矿源源而来的稀土副产品开拓出又一条走向市场的小道。

20.3 稀土与畜牧、养殖业

80年代初有人发现微量稀土可使白鼠体重比对照组有明显增加。在湖南有人将稀土微肥（常乐益植素）混入鱼饵中喂养草鱼，不但减轻了烂鳃病，而且将成鱼产量提高15%左右。此后，全国稀土农用协作网组织了50个科研单位对施用稀土化合物的制备、施用剂型和剂量、毒理卫生学评估等进行了系统研究，结果表明，在畜禽饲料中加入20~80mg/kg的稀土化合物，对猪、鸭、鸡、兔有一定的促进生长作用。内蒙古对细毛羊饲喂稀土后发现，羊毛产量可增加5%~8.2%，毛长平均增加0.2~0.3厘米。

在畜牧业上应用的稀土化合物，已从农用的“常乐”系列稀土硝酸盐，发展为稀土无机盐（硝酸稀土、碳酸稀土和氯化稀土）和稀土有机物两大类。后者包括维生素C与稀土的络合物VC稀土、柠檬酸稀土和氨基酸稀土等。

对添食过稀土的畜禽产品进行了卫生检测，所得结果表明

稀土在肉、蛋内的含量与对照样品在同一个数量级的范围之内，没有明显差别。经安全性毒理卫生学评价，符合安全卫生要求。

概括说来，稀土在农林牧业中的应用是一个将得来不易的稀土返回大自然的过程。对于一个视稀土为战略物资或高技术材料的国度来说，绝对不会忍痛割爱，弃之如蔽履。但对中国这样的稀土资源大国，与其将过多的稀土堆放在选铁废矿渣或高炉冶炼炉渣内，倒不如给稀土派上若干低技术应用的新用场，这不但利国利民，为我国包头稀土资源的综合利用开辟了新的途径，同时也为全世界在稀土大规模农用方面开创了先例。看来，随着稀土农用机理研究的日趋深入，随着稀土农用推广的日趋广泛，随着稀土农用成本的日趋合理，迟早有一天，这项伟大的事业会被全世界所接受。

第21章 稀土在医学领域的奇迹

稀土元素在畜、禽类动物体上的应用，用事实充分证明了稀土对生物体的生理上的相容性。实际上，人类骨骼的无机物中至少含有25种元素，除钙和磷外，其中就包含有钐和镧。这些元素的含量一般不超过0.001%，然而它们在生命活动、骨骼的发育和生长过程中却起着很重要的作用。

21.1 稀土药物

正因为稀土元素对人体的生理惰性，对人体环境不存在危险，早在30年代，西方就曾利用稀土的盐类如草酸铈治疗晕船和妇女怀孕导致的恶心，用异烟酸铈治疗血栓的形成。目前医药界仍利用铈、镨、钕化合物较强的抗凝血作用，防治能使人致死的血栓病。还有人使用镨盐作造影剂。

对烧伤病人可利用硝酸铈较强的杀菌功能，使烧伤创面的细菌下降到最低水平，减少感染的可能性。硝酸铈还能与烧伤皮肤毒素结合，使毒素不致进入血液，起免疫保护的功能。

此外，铈盐具有很好的降血糖作用，钕、钐与钛铁试剂形成的化合物对治疗湿疹、过敏性皮炎、鼻炎、静脉炎等多种炎症的疗效均极理想。氨基磺酸铈还用于停止病人发汗、镇痛等方面。

21.2 癌症的诊断与治疗

最近美国把放射性 Y-90 封入玻璃珠内，通过肝动脉把这些微珠注射到肝部，通过释出的 Y-90 对肝癌进行放射治疗。

放射性 Yb-169 已广泛用于大脑、肝、肺、骨、颈、骨盆等

部位肿瘤的诊断和治疗。应用于诊治癌症的放射性同位素接近一半是稀土。稀土与治疗癌症之所以结下不解之缘,就在于它们对肿瘤组织有较高的亲合力。重稀土较之轻稀土尤甚,其中铽对肿瘤的亲合力最大。有报道说使用三价铽和镱的配合物作为水解脱氧核糖核酸(DNA)与核糖核酸(RNA)的催化剂,能像剪刀一样在10分钟内有效地切断作为遗传基因主体(或对遗传基因起支配作用)的DNA和RNA,从而达到防治癌症和艾滋病的目的。稀土向生物医学领域的渗透,将给人类健康带来新的希望。

21.3 磁疗

稀土除在X-射线增感屏、核磁共振诊断成像装置(NMR)、心磁图、脑磁图、超导磁通针等医疗器械中广泛应用外,利用稀土永磁体制造的一些用品,已在镇痛和人体保健方面发挥了奇效。近年来国内外(如日本、捷克等)相继推出稀土磁疗项链(江苏太仓1887年就已生产)、稀土磁疗腰带、枕垫、胸罩、护膝、褥子以及磁化杯、保健牙刷、手表、保健鞋等等。

估计随着稀土医疗理论研究的逐步深入,稀土对生命科学、人体保健、生物材料的研制将会不断做出新贡献。

第22章 轻纺工业中的稀土

纺织品在染色工艺中广泛使用稀土,带有中国独有的特色,在1983年才公诸于世。

稀土并不是万应灵药,包治“百病”。但是,内蒙古的一家毛纺厂凭借稀土原料近便的地利,却在纯毛线的染色过程中,大胆地使用了少量包头混合氯化稀土,收到了显著的效果。近几年来,这项稀土助染技术已在毛毯、毛线、呢绒等毛纺业中获得推广。总括说来,在酸性媒染染料中应用稀土,提高了上色率,红矾用量降低到5%~8%,残液中 Cr^{3+} 明显减少,有利于环境保护,并且通过稀土助染,使产品具有色泽艳丽、光泽强、手感好、减少了穿用起球等特点。

由于经济效益显著,目前稀土在蛋白类纤维染色如毛皮染色及真丝染色中,在苧麻、棉纤维等植物纤维以及合成纤维的染色中均已获得比较广泛的应用,均染性能好、色泽艳丽、手感好,且节约染料7%~15%,省掉元明粉(芒硝)和食盐,其他助剂用量减少一半,染液温度降至80℃,极有推广应用价值。

稀土用于毛织品、毛皮的助染目前虽取得重大突破,并向丝绸、合成纤维拓展也已取得成功,但苧麻纤维、棉纤维的染色尚处于起步阶段,其中一些影响因素尚未搞清。稀土并非万能,看来深入开展在蛋白纤维染色中的应用研究与开发,独树一帜,发扬这方面的特点,应是我国科研与生产人员为之奋斗的主要方向。

第23章 钪——镧系姊妹的远亲

1879年瑞典人尼尔森 (L. F. Nilson) 在研究黑稀金矿时从镓土中意外地获得了氧化钪，从此人类开始了认识和征服这个元素的新的里程。为了纪念它的发现地——斯堪的纳维亚半岛，在化学元素命名上把它叫做钪 (Sc)。钪虽然在主要化学性能上与镧系元素和铈相近，但由于内层结构没有4f 电子，在许多性能上已与之不完全相同。金属钪的密度为2.898克/厘米³，熔点1811℃，沸点2870℃，密度接近于铝、镁等轻金属，而高温性能又与难熔金属有某些相似之处。

钪在自然界的分布极为分散，目前已发现含钪矿物800余种，只有稀缺的钪钇石是重要含钪矿物。工业生产钪的主要原料来源是生产铀、钨和钛的尾矿。我国钨的资源为世界之首，冶炼后的钨渣中含钪约0.02%，如果将数十年积累的上千万吨钨渣加以处理，其产量将十分可观。钛铁矿也是钪的主要来源，如果每年处理200万吨钛铁矿，可从中提取20吨以上的氧化钪，以现有的世界消费规模200余公斤计，足够全球使用八九十年。可惜，由于市场规模有限，尚没有大规模回收钪的计划。据美国矿务局估计，钪的世界蕴藏量可能只有770吨，为宝中之宝。

目前钪的回收和制取已达到相当高的水平，通过溶剂萃取、离子交换等分离手段，已获得最高达99.9999%的超高纯氧化钪，通过钙热还原、电输运、真空蒸馏等方法已能生产钪金属锭及金属钪的蒸馏净化产品。

80年代初钪的世界总产量只有大约40公斤，钪的生产活动

主要集中在前苏联，由于它对钪的严格控制，世界市场很难得到钪的产品。但就在前苏联解体前的1987~1988年，钪的生产和应用出现了急剧的发展，钪的世界消费量达到了200公斤，此后由于我国钪的开发和回收取得重大进展，出口量激增，以及独联体放宽对钪的控制，才使钪的世界供应获得了彻底改善，近年来由于我国的积极参与，氧化钪的世界年产量已接近400公斤。

钪在周期表中与铝、钛是近邻，在化学元素发现史上曾被称作“类铝”，作为铝、镁、钛的合金添加剂或主要组成，在改善合金的力学性能、热稳定性和强度方面具有巨大的应用潜力。例如添加钪可明显细化铝及铝镁合金的铸态组织，提高其力学性能。铝锂合金在航空航天业的实用化方面，前苏联曾走在世界各国的前列，其中也包含了钪的功劳。他们生产的1421合金(Al-2.1Li-5.2Mg-0.12Zr)就含有少量钪。其他像 Al-Sc-X 合金、Sc-Ti 合金作为高比强轻质合金，在航空航天等特殊用途中也都具有广泛的应用可能性。可惜由于钪的供应渠道和成本等原因，在结构材料领域，人们几乎很少想到发挥钪的威力。

钪的性质因与其他稀土相似，故在许多应用中宁愿使用价格相对低廉而又有所了解的稀土，但在个别应用领域如照明和激光，钪具有不可取代的作用。

在电光源领域，用 ScI_3 可以制造高亮度的电光源——金属卤化物灯或简称卤化灯。目前在美、日应用十分广泛的钪钠灯实际上是一种充入 ScI_3 和 NaI 的高压汞灯。这种灯光色与太阳光相近，亮度高，光色正，寿命长，破雾能力强，已在东京等机场（指示灯、导航灯）及大型建筑供照明使用。钪钠灯比照度相同的普通白炽灯节电80%，比汞灯节电50%。钪钠灯的使用寿命为5000~25000小时，而白炽灯仅为1000小时。

据称，美国1984年卤化灯的普及率已达40%~50%，年产1000万只以上，每盏灯内钪（折合成 Sc_2O_3 ）的用量为0.1~10毫克。日本已普遍用卤化灯取代了汞灯，卤化灯年产量也超过了1000万只。

近年来钪的需求激增，这和钪在激光技术中的应用有很大关系，如日本在钪的消费总量中，用于这一领域的消费量占30%（卤化灯占35%~40%，显像管占20%，其他10%~15%）。自1983年利用钪制造钪钪镓石榴石（ $\text{Cr, Nd:Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ）激光晶体获得成功以来，由于其激射效率为钪铝石榴石（ $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）的3.5倍，受到世界列强的普遍重视。美、日、前苏联已相继制成大尺寸的激光晶体。这种简称作 GS GG 的晶体，钪离子浓度为钪铝石榴石的3倍，晶体尺寸大，质量高，适于制造千瓦级高平均输出板条激光器，除在金属加工方面可与 CO_2 激光器竞争外，更可贵的是，在军事上大有作为，美国曾计划用于聚变研究和星球大战计划，也用于潜艇作水下激光器。

除 GS GG 外，国外还用钪制成了铽钪镓石榴石、钪钪铝石榴石和钪钪铝石榴石三种新型的激光材料。

钪在其他方面的用途还很多，其中以钪在彩电显像管阴极电子枪上的应用最为成功，如日本三菱电机公司在电子枪阴极上涂布一层 Sc_2O_3 （每只枪用量约0.1毫克），大大提高了电子发射能力，发射电流密度增加3倍，达2安/厘米²，使用寿命延长2倍，达3万小时，且画面清晰，鉴于钪所带来的优势，目前日本已在彩电、仪器显示领域获得广泛应用，并向微波器件等方面拓展应用范围。

第24章 结 束 语

在世纪之交回顾稀土给世界经济带来的变化，人们必定会发现，稀土已成为一股推动中低技术产业改造与升级、高新技术开发与产业化的强大力量。

就中低技术产业而言，稀土在石油精炼、化工、玻璃、橡胶、塑料、化肥、有色金属冶金等领域为节能、降耗、降低成本、提高产品档次正发挥着巨大作用，甚至产生奇迹，如汽车尾气净化等。对中低技术产业占主导地位、劳动密集程度过高的我国而言，中、低技术产品长期以来一直是推动我国稀土产业发展的原动力，是创收换汇的手段。1997年我国稀土冶炼产品的产量高达4.65万吨，以2倍以上的数量使昔日稀土生产头号大国——美国望尘莫及；出口外销3.14万吨，在国外市场上三分天下有其二，已成为世界最大的稀土供应国；我国国内稀土的用量激升至1.5万吨，仅次于美国居全球第二位。但是这举世瞩目的成就主要构筑在中、低产品的基础之上，在产品的质量、品种、加工深度（技术含量）和获取高附加值方面尚不及法国、美国及日本。为此，我国计委稀土办公室早在80年代即开始着手稀土产业结构尤其是产品结构的调整，目前各类单一、高纯产品的产量达到了总商品量的近1/4，且不断向高附加值的方向发展。另外，在稀土产业调整改造、稀土产品升级换代的同时，稀土还承担着改造其他中低技术产业的重任，如稀土碳铵复混肥的生产使用。

稀土资源并非取之不尽、用之不竭，合理开发利用稀土，注

重资源的保护和战略储备，注意环境保护和能源消耗，乃是我国稀土生产的当务之急。对芒廷帕斯稀土资源的易于采选及生产的条件而言，美国完全能达到产量超过我国、再度垄断世界稀土市场的目的，但近年来一直维持在2万吨左右的生产水平，并且大量进口稀土产品，其目的显然是看中了稀土的战略价值，有意地进行资源保护。而我国得天独厚的稀土资源仍然或明或暗遭到过度开采，低技术产品仍然充斥国内市场。因此防止趋之若鹜的短期行为、避免急功近利，实在是为子孙后代、为国家长远利益着想的当务之急。急功近利是一股不可小视的暗流，任其发展数十年内将使我国稀土资源的优势地位化为乌有。

当前推动世界经济发展的支柱性产业，诸如信息工程、生物技术、能源技术、环保技术、航空航天、材料及其加工等领域的进展与成就，都离不开形形色色适用的稀土高新材料。如1998年6月3日阿尔法磁谱仪(AMS)以我国生产的2吨重优质稀土永磁体为核心部件顺利升入太空，拉开了人类首次探测反物质和暗物质的序幕。这项具有历史意义的贡献反映了被称为“21世纪战略元素”的神奇功能，显示了它们向高科技全方位渗透的无比潜质。其他象钕钡铜氧(NBCO)和钐钡铜氧(SBCO)在日本最新型磁浮列车中代替低温超导体取得一定成功并展现明显的经济潜力的事例，给钇钡铜氧(YBCO)为代表的稀土高温超导体的产业化带来了春的信息。所有这一切都启示我们，通过净化提纯技术的提高、稀土产品品种的增多，特别是对稀土元素及其合金、化合物组成、结构和性能之间内在联系的充分了解，完全有可能利用稀土元素独有的电子结构，造就出众多适应人类特种需要的高新材料，推动21世纪的世界经济向更高的水准发展。

主要参考文献

- 1 Gschneidner, Jr., K. A. and Eyring, L. (ed.), 1988, 《Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths》, Vol 11, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1-71, 409~484.
- 2 Fathi Habashi, 1994, (The discovery and industrialization of the rare earths, part 1) 《CIM Bulletin》, 87 (976), 80~86.
- 3 Fathi Habashi, 1994, (The discovery and industrialization of the rare earths, part 2) 《CIM Bulletin》, 87 (977), 71~76.
- 4 Mark, H. F., 1982, 《Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology》(3rd. Ed.), Vol. 19, John Wiley & Sons, New York, 833~854.
- 5 Gschneidner, Jr., K. A. (ed.), 1981, 《Industrial Applications of Rare Earth Elements》, American Chemical Society, Washington, 1~283.
- 6 Gupta, C. K., *et al.*, 1992, (Extractive Metallurgy of Rare Earths), 《International Materials Reviews》 37 (5): 197~248.
- 7 Taylor, R. K. A., 1991, (Australian Rare Earth Resources for the Electronics Industry), 《Materials Science Forum》 Vol. 70~72, 124~136.
- 8 Clark, A. L., 1991, (China's Rare Earth Potential Industry and Policy), 《Materials Science Forum》, Vol. 70~72; 577~601.
- 9 杨遇春等, 1993, (稀土有色金属材料及其发展前景), 《材料工程》(北京), (6); 46~48, 45.
- 10 Akihisa Inoue *et al.*, 1994, (Light Metal Base Amorphous Alloys containing lanthanide Metal), 《Journal of Alloys and Compounds》, 207/208, 340~348.
- 11 Inui, T., 1993, (Role of Rare Earth Oxides as Transport Media for Rapid Catalytic Reactions), 《Journal of Alloys and Compounds》, 193 (1-2); 47~51.
- 12 Hedrick, J. B., 1994, (Cerium-based Polishing Compounds: Discovery to Manufacture), 《Journal of Alloys and Compounds》, 207/208, 377~382.
- 13 Starr, C., 1992, (Energy Sources: A Realistic Outlook), 《Science》, 256 (5059): 981~987.
- 14 Gschneidner, Jr., K. A., 1990, 《Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special -Purpose Materials》 Vol. 2 (Tenth ed), New York: ASM International, 720~732.

- 15 Bautista, R. G. , *et al.* , 1988, 《Rare Earth Extraction, Preparation and Applications》, Warrendals, TMS, PP1~317.
- 16 Barclay, J. A. , 1994, 《Active and Passive magnetic regenerators in gas/magnetic refrigerators》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **207/208**, 355~361.
- 17 Anon. , 1990 《Compressorless Magnetic Refrigeration System Maintains Ultralow Temperatures》, 《JEE》, **27** (278): 74~76.
- 18 Daval, J. , *et al.* , 1994, 《Rare Earth Transition Metal Alloys for Magneto-optical Recording》, 《Journal of Magnetism and Magnetic Materials》, **129** (1): 98~107.
- 19 Sakai T. , *et al.* , 1993, 《Rare Earth-Based Hydrogen Storage Alloys for Rechargeable Nickel-Metal Hydride Batteries》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **192** (1-2): 155~157.
- 20 Sakai T. , *et al.* , 1993, 《Nickel-Metal Hydride Battery for Electric Vehicles》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **192** (1-2): 158~160.
- 21 Blasse G. , 1993. 《Luminescence of Rare Earth Ions at the End of the Century》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **192** (1-2): 17~21.
- 22 Zhou, C. , 1993, 《Rare Earth Industry of China》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **192** (1-2): 111~113.
- 23 Minerals Handbook 1994~1995, Phillips Crowson, Stockton, 1994, 217~223.
- 24 Maestro P. *et al.* , 1995, 《Industrial Applications of Rare Earth; Which way for the End of the Century?》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **225**, 520~528.
- 25 Ronda C. R. , 1995, 《Phosphors for Lamps and Displays; An Applicational View》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **225**, 534~538.
- 26 Uehara I. *et al.* , 1997, 《The State of Research and Development for Applications of Metal Hydrides in Japan》, 《Journal of Alloys and Compounds》, **253~254**, 635~641.
- 27 Ronda C. R. , 1997, 《Recent Achievements in Research on Phosphors for Lamps and Displays》, 《Journal of Luminescence》, **72~74**, 49~54.
- 28 1993, 《Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology》 (4th ed.), Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, 728~746.
- 29 Hedrick J. B. , 1997, 《U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries》, **134-135**, 148~149, 188~189.

- 30 Kramer L. S. *et al.*, 1997, (Scandium in Aluminum Alloys), 《Advanced Materials & Processes》, **152** (4), 23~24.
- 31 Agrawal G. P., 1997, 《Fiber-Optic Communication Systems》 (Second edition), John Wiley & Sons, Inc. New York., 1~15.
- 32 杨遇春等, 1993, 〈稀土功能陶瓷〉, 《稀有金属》, **17** (4), 288~294.
- 33 杨遇春, 1994, 〈高科技中的稀土〉, 《科学》, **46** (2), 32~35.
- 34 杨遇春, 1993, 〈世界稀土的生产、消费现状及需求预测〉, 《稀土》, **14** (2), 46~52.
- 35 杨遇春, 1997, 〈高温超导材料十年来的研究开发与进展〉, 《稀有金属》, **21** (6), 430~438.
- 36 杨遇春, 1997, 〈YAG 固体激光器与激光材料加工〉, 《激光与红外》, **27** (6), 326~329.
- 37 杨遇春等, 1997, 〈稀土应用开发的新趋向〉, 《有色金属》(季刊), **49** (4), 93~98.
- 38 杨遇春, 1998, 〈稀土永磁的商品化现状与工艺上的新进展〉, 《宇航材料工艺》**28** (6), 16~21, 31.
- 39 杨遇春, 1998, 〈稀土在汽车尾气净化中的应用〉, 《稀有金属》, **22** (5), 361~368.
- 40 杨遇春, 1996, 〈我国的稀土工业及与国外的差距〉, 《科技导报》, **93** (3), 49~50, 41.
- 41 杨遇春等, 1994, 〈能源工业中的稀土〉, 《稀土》, **15** (4), 58~65; **93** (5), 56~59.
- 42 杨遇春等, 1995, 〈Ni-MH 电池负极材料的产业化〉, 《电池》, **25** (5), 236~239.
- 43 Pindoria G., 1997, 〈Report on the Support of Superconductivity Research and Development in Japan〉, **12** (5~6), 176~183.