离子型稀土信息简报

Ionic Rare Earth Information Bulletin

2023年 第03期 总第113期

本期要闻

- ⊙ 2022 年度地质找矿重大成果
- 自然资源部部长:全面启动新一轮找矿突破战略行动
- 江西开展深入整治规范矿产资源保护开发利用专项行动
- 工业和信息化部 自然资源部关于下达 2023 年第一批稀土开采、冶 炼分离总量控制指标的通知

国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心江西离子型稀土工程技术研究有限公司

◆地址: 江西省赣州市经济技术开发区黄金大道36号

◆电话: 0797-8160602

◆ E-mail: jxlzxxt_2016@163.com

◆邮编: 341000

◆传真: 0797-8160033

◆网址: http://www.jxlzxxt.com/

目 次

1-14

♦ 行业动态

	◎ 克逐战略产业 维生素	
	⊙ 2022 年度地质找矿重大成果	
	⊙ 自然资源部部长:全面启动新一轮找矿突破战略行动	
	⊙ 江西开展深入整治规范矿产资源保护开发利用专项行动	
	⊙ 稀土功能材料迎来重大突破 国家级计量测试中心获批筹建	ţ
	⊙ 美国启动国防材料回收技术创新计划	
	⊙ 欧盟发布关键原材料法案 减少稀土和锂资源对外依赖	
	⊙ 日媒:中企搭建跨境稀土供应链	
	科技前沿 1	5-20
	⊙ 上海交通大学:在超宽带响应近红外二区荧光纳米探针领:	域取得
	重要进展	
	⊙ 西安交大: 在低损耗温度稳定型微波介质陶瓷及介质谐振	器天线
	领域取得新进展	
	政策法规 2	1-23
	⊙ 工业和信息化部 自然资源部关于下达 2023 年第一批稀土用	- 采、
	冶炼分离总量控制指标的通知	
	市场行情 2	4-28
	⊙ 2023 年 3 月稀土价格走势	
	稀土知识 2	9-46
	● 稀土在钢中作用的研究进展	

竞逐战略产业"维生素"

关键矿产,是指对新材料、新能源、新一代信息技术、人工智能、生物技术、高端装备制造、国防军工等先进产业具有不可替代重大用途的金属元素及 其矿床,是支撑能源转型、技术进步和产业升级的关键物质基础。

自第三次工业革命中被广泛认识并普遍应用之后,关键矿产如今已大放异彩,被认为有望推动第四次工业革命发生质变。

如同高等级生命体的健康和功能离不开维生素,当今世界越是尖端技术广 泛应用的行业,对关键矿产的依赖度就越高,因此关键矿产也被称为战略产业 "维生素"。

以高端装备制造为例,具有高熔点、高密度和低电阻等特性的钨素有"工业牙齿"之称,它能极大提升合金的硬度、耐磨性、高温强度、密度、导电性和导热性等物理性能,因此成为先进高速切削工具、精密仪器金属触点、核反应堆辐射屏蔽和控制棒、X射线管靶材、CT扫描仪线束控制、先进传感器等重要部件不可或缺的元素。

被誉为"未来金属"的铼,以其高熔点、高强度、耐腐蚀性、耐磨性等优点广泛应用于高温、高应力、放射性环境中,如应用于航空航天工业中的发动机涡轮叶片和高效能喷射引擎加力喷嘴等高温合金部件、石化工业中的高辛烷值汽油催化剂、化学合成中的热电偶、医疗设备中的辐射核素成像伽马相机等的生产制造中。

作为永磁合金关键成分的钴,在航空航天、国防和能源等多种行业中发挥 着至关重要的作用,通常用于强化火箭发动机和化学设备中的叶片、叶轮、管

道和耐热部件。在化学工业中,钴也广泛用于生产高温合金、防腐合金、高效催化剂和干燥剂等。

号称"白色石油"的锂,更是凭借其在储能应用中极大提升电池能量密度和循环寿命的能力而一举将新能源汽车、高端电子消费产品带入锂离子电池时代,直接推动了能源变革。其高热稳定性、导电性乃至生物相容性也使得锂基陶瓷成为新一代无线通信微波介质、固体氧化物燃料电池、新型植入式起搏器和人工关节置换的新秀。

总体来看,未来各战略产业所依赖的关键矿产大致如下:

新一代信息技术产业需要稀土、锂、钴、金、银、铜、锡、硅、镓、铟、锗、碲、钇、镝、钕等;新能源汽车产业需要锂、钴、镍、稀土、铝、铜、石墨、锰等;可再生能源产业需要铜、稀土、钴、锂、铝、银、金、铅、锌、镍、碲、铟、镓、硅、铅等;人工智能和机器人产业需要稀土、锂、钴、铜、铝、金、银、锡、硅、镓、铟、锗、碲、钇、镝等;生物技术产业需要铁、锌、镁、钙、锰、铜、铬、钼、镍、硒和铂族金属如铂和钯等;航天工业需要铝、钛、镁、钢、铜、镍、铬、钼、钴、钨、锆、稀土如铕和铽等。

中国矿业大学资源与地球科学学院副教授李伍指出,关键矿产是支撑新一代信息科技、生物、高端装备制造、新能源等战略性新兴产业发展的重要材料,是高质量发展的动力之源。

这些战略产业对关键矿产的需求种类广、应用程度深,决定了关键矿产必 将成为大国竞争的焦点之一,并将成为牵一发而动全身的重大问题。

(来源: CBC 金属网)

2022 年度地质找矿重大成果

一、河北省沙河市白涧地区探获高品位优质大型铁矿床

河北省地质矿产勘查开发局第九地质大队在沙河市白涧地区探获高品位大型铁矿床,是目前河北省迄今探明的最大规模矽卡岩型铁矿床,也是国内少有的高品位未开发铁矿。第九地质大队历代技术人员不断创新邯邢式铁矿找矿理论和找矿方法,提炼总结了"五位一体"找矿实践方法,有效指导了邯邢式铁矿深部及外围找矿。该项目提交探明+控制+推断铁矿石资源量 10442.7 万吨,矿床平均品位全铁(TFe)48.02%,磁性铁(mFe)44.15%,磁铁矿伴生钴4412.8吨,矿床潜在经济价值超千亿元。该铁矿可作为精钢、优质钢原材,其开发利用产生的经济效益和社会效益,对地方经济发展和保障国家能源资源安全具有重要意义。

二、江西省安远县石头坪重稀土矿找矿取得重大突破

由江西省矿产资源保障服务中心王先广为首席专家的团队,在江西南部南岭与武夷山钨锡稀土多金属成矿带交接复合地区,历经 5 年综合勘查,探获超大型风化壳离子型重稀土矿床。矿区共圈有 7 个重稀土矿段,其中 2022 年探获根背矿段推断类全相重稀土资源量 XX.XX 万吨,平均品位 0.088%,浸出相重稀土资源量 XX.XX 万吨,品位 0.060%;构建了离子型稀土"五元一体"找矿模型和"地质测量+风化壳圈定+赣南钻+浅钻+野外快速分析+实验测试"离子型稀土的绿色高效经济适用勘查方法,对离子型重稀土矿床勘查评价具有普适性意义。该勘查成果应用在石头坪矿区新丰等其他矿段和南岭地区的寻乌县、赣县地区,新发现夏湖等多处具有大型规模重稀土找矿潜力,成效十分显著。

三、黑龙江省嫩江市二道坎村银多金属勘探取得重大突破

黑龙江省自然资源调查院和黑龙江省地球物理地球化学勘查院在嫩江市二 道坎村银多金属勘探中取得重大突破,共提交银金属量 1777 吨,平均品位 431.10 克/吨,银矿规模达到大型、锰矿达到中型。银多金属矿体赋存在上志留 统一中泥盆统泥鳅河组海相沉积岩中,与辉绿岩脉密切共生,中酸性次火山岩 发育,矿石为石英脉胶结的构造角砾岩,矿床类型属于中低温浅成热液型银矿 床。该矿床为黑龙江省首个大型独立银矿床,填补了黑龙江省内独立银矿的空 白,更是全国"十三五"期间银矿找矿中储量最大的矿床。通过对矿石加工选 冶技术性能及经济概略研究认为,矿山投产后年均利润总额约 3.4 亿元,可服务 近 12 年,年平均上缴所得税约 8400 万元,将极大提高地方财政收入,有效带动 地区生产总值。

四、胶东大尹格庄超大型金矿床找矿技术方法创新与找矿重大突破

山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队和招金矿业股份有限公司大尹格 庄金矿联合探获招平断裂带中段规模最大金资源量超百吨的超大型金矿床。该 项目厘清了矿体产出规律,解决了什么位置有利于成矿的问题;提出了分段富 集定位找矿新方法,解决了到哪里找矿的问题;提出了趋势外推+体含矿率定量 预测法,解决了深部有多少资源量的问题。实现了找矿重大突破,延长了矿山 服务年限,助推招平成矿带成为千吨级金矿带,丰富完善了胶东地区金成矿理 论,对区内金成矿规律及成矿预测起到了积极地推动作用,将在新一轮找矿突 破战略行动中发挥引领示范作用,带动区域找矿取得新突破,为打造万吨级 "中国山东黄金产业基地"提供有利支撑,为保障国家能源资源安全作出重大 贡献。

五、内蒙古自治区四子王旗西里庙矿区探获大型萤石矿

内蒙古地质勘查有限责任公司在四子王旗西里庙矿区探明了一处大型萤石矿床,累计查明萤石矿石量 849.3 万吨,矿物量 468.1 万吨,CaF₂ 平均品位 55.12%。锰矿石量 10.28 万吨,Mn 平均品位 21.95%。萤石矿体产于中二叠统大石寨组二岩段结晶灰岩中,严格受碳酸盐岩层位、层间构造所控制,属碳酸盐岩中的层控(改造)型似层状萤石矿床。该矿床的发现一定程度上改变了我国层控型萤石矿所占比例较小且规模小的现状,为保障国家战略性矿产资源安全做出了积极贡献,带动了地方经济发展,展现了该区萤石找矿工作的良好前景,起到了勘查示范和指导作用。

六、青海格尔木市妥拉海河一带探获超大型石墨矿

中国建筑材料工业地质勘查中心青海总队、青海省地质调查局在格尔木市 妥拉海河一带探获青海首个超大型大鳞片晶质石墨矿床,提交石墨矿物推断资 源量 1656.49 万吨,固定碳平均品位 4.86%,+100 目大鳞片石墨占 91.14%,实 现了青藏高原浅覆盖区石墨找矿重大突破。矿床赋存于下元古界金水口岩群片 麻岩、大理岩中,属层控型区域变质石墨矿床。矿石可选性能优异,选矿回收 率达 96%以上,精矿固定碳品位达 95.26%以上,达到高碳石墨质量标准,具有 较高的经济价值,开发利用前景好,可为青海柴达木循环经济实验区的发展提 供资源保障,同时将推动地方资源开发和促进相关产业的发展。

七、云南镇雄地区发现亚洲最大规模隐伏单体富磷矿床

云南省地质调查院在镇雄地区发现亚洲最大规模隐伏单体富磷矿床——羊 场超大型磷矿,实现深部隐伏磷矿找矿重大突破。羊场磷矿为赋存于下寒武统 的浅海相沉积型磷块岩矿床,具"资源储量大、矿石品质优、资源分布集中"

的特点。本次探获磷矿石推断资源量 11.97 亿吨, I+II 品级占比 51.87%,预测深部及外围磷矿潜在资源达 100 亿吨以上,潜在经济价值超万亿元。矿床的发现和评价为云南省打造千亿级全国重要磷化工产业基地奠定了坚实的资源基础,为国家能源资源安全和粮食安全提供了资源保障。

八、准噶尔盆地玛湖凹陷二叠系风城组发现逾六亿吨大油区

中国石油新疆油田分公司首次在准噶尔盆地玛湖凹陷二叠系风城组古老碱湖烃源岩层获重大发现,新增三级石油地质储量 6.56 亿吨,开辟了盆地级规模勘探新领域。该成果创新建立了风城组全类型储层孔喉结构下限序列,揭示了常规一非常规油藏全尺度成藏机理;建立了基于"源储耦合"的常规油一致密油一页岩油有序共生的全油气系统成藏模式,落实了 2500km² 勘探有利区;集成创新了全类型油藏综合勘探技术,风城组试油层成功率由 35%提高到 91%;指导了 6 亿吨级源内特大型非常规油藏的新发现。该成果实现了国际上首个全油气系统勘探实例探索成功,丰富和发展了油气系统地质理论,对保障国家能源安全、推动"一带一路"战略实施和新疆地区社会稳定具有重要意义。

九、綦江地区发现我国盆缘复杂构造区首个深层大型整装页岩气田

中国石油化工股份有限公司勘探分公司深层页岩气勘探攻关创新团队发现了我国盆缘复杂构造区首个深层页岩气大气田—綦江页岩气田,首期提交丁山区块页岩气探明地质储量 1459.68 亿立方米,标志着我国又一个超千亿方大型整装页岩气田诞生。该项目研究发现了深层页岩气"高孔"优质储层发育机理,形成了"超压富气"新认识,有效突破了"甜点"预测技术和工程工艺技术瓶颈,实现了深层页岩气勘探的重大突破,落实了川东南盆缘复杂构造区万亿方富气带,为向埋深大于 4500m 超深层页岩气拓展奠定了理论与技术基础。綦江

页岩气田的发现,对国家绿色低碳发展战略,实现"碳达峰"和"碳中和"减排目标,保障国家能源安全具有重要意义。

十、河南省宝丰县贾寨一唐街煤矿区实现煤炭资源找矿重大突破

河南省国土空间调查规划院在宝丰县贾寨—唐街煤炭找矿中取得重大突破,累计查明煤炭资源量143335.2万吨,其中,探明资源量29263.8万吨,控制资源量62708.7万吨,推断资源量51362.7万吨。该项目详细查明了勘查区地层层序、各时代地层岩性及物性特征,详细查明了含煤地层为二叠系山西组和下石盒子组,可采煤层7层,煤类以1/3 焦煤、焦煤、肥煤为主,煤质特征为低灰、低硫、高发热量煤,煤质优良,为良好的炼焦及动力用煤,详细查明了矿区水文地质、工程地质、环境地质等开采技术条件。项目勘探成果为后期探转采提供了可靠的地质依据,对矿山企业持续、稳定发展具有重大意义,并为河南煤炭能源基地建设提供了有力的资源接续保障。

(来源:中国地质学会)



自然资源部部长:全面启动新一轮找矿突破战略行动

对于矿产资源的勘探开发、生态保护与修复等问题,3月12日,在2023年 全国两会第三场"部长通道"上,自然资源部部长王广华表示,要全面启动新 一轮找矿突破战略行动。

矿产资源是经济社会发展的重要物质基础,矿产资源的勘查开发事关国计 民生和国家安全。王广华指出,当前我国一些主要矿产对外依存度比较高,新 能源、新材料矿产需求也在快速增长,必须采取措施加强国内矿产的勘查开发

和增储上产,确保能源资源、重要产业链供应链安全。

王广华谈到,今年将全面启动新一轮找矿突破战略行动。目前,已经会同相关部门编制了相关行动的实施方案,加强国内勘查开发力度,希望巩固、新增一批战略性矿产资源基地,真正实现增储上产。

同时,自然资源部将陆续出台政策,进一步营造良好的市场环境,鼓励吸引社会资本投入找矿行动中,找好矿、找大矿。另外,要进一步调整矿业权出让收益的征收方式,要按照矿山生产真正的销售收入进行按年收取,繁荣矿业市场。

最后,要进一步强化矿产勘查的科技支撑。"向地球深部进军",加快启动科技创新的重大专项。一是基础研究创新找矿理论要实现突破,二是在技术和装备方面突破"卡脖子"的问题,推动高精尖勘查开发装备进一步国产化,进而更好支撑国内找矿。

(来源:中国新闻网)



江西开展深入整治规范矿产资源保护开发利用 专项行动

江西省《全省深入整治规范矿产资源保护开发利用专项行动实施方案》于近日印发,为促进全省矿业经济高质量发展,江西决定在全省开展深入整治规范矿产资源保护开发利用专项行动,切实解决当前矿产资源保护开发利用过程中存在的突出问题,努力实现矿产资源有效保护、合理开发和节约集约利用,促进全省矿业经济高质量发展,更高标准打造美丽中国"江西样板"。

方案中指出, 近年来, 江西全省矿山综合治理和矿山生态环境整治取得了

积极成效,矿产资源开发利用秩序进一步好转,矿山生态环境进一步改善。但 当前部分战略性矿产品价格高位运行,受利益驱使,部分地区违法采矿现象出 现反弹。

此次专项行动,将实现矿产资源勘查开发秩序明显好转、矿山生态环境明 显改善、产业链供应链布局明显优化,三大主要目标。

其中提到,通过集中整治矿产资源特别是钨、稀土、锂等保护性、战略性矿产资源开发利用秩序,使得无证勘查开采、乱采滥挖、浪费矿产资源、破坏生态环境、非法占用耕地林地和自然保护地等违法行为,以及以环境治理、矿山修复、土地整理、工程施工等名义违法采矿行为得到有效遏制;非法转让矿业权、以采代探、圈而不探和越界开采等违法行为得到严肃查处。

(来源: CBC 金属网)



稀土功能材料迎来重大突破国家级计量测试中心获批筹建

国家稀土功能材料产业计量测试中心近日获批筹建,这是我国首个以稀土功能材料为主要研究对象的国家级计量测试中心。

国家稀土计量中心将以江西省稀土功能材料计量测试中心为依托,由江西省质量技术监督局牵头,联合江西省科学院、南昌大学、江西理工大学等单位共同筹建。该中心将为稀土功能材料的研发、生产、应用和出口提供计量测试技术支撑,推动我国稀土功能材料产业的高质量发展。

稀土功能材料是指利用稀土元素的特殊物理和化学性质,制备出具有特定功能的材料,如永磁材料、荧光材料、催化材料等。这些材料在新能源汽车、

电子信息、航空航天等领域有着广泛的应用,是国家战略性新兴产业的重要支撑。

我国是世界上最大的稀土资源国和生产国,拥有丰富的稀土功能材料研发和生产基础。但目前我国在稀土功能材料的计量测试方面还存在一些问题,如标准不足、方法不统一、设备不先进等,影响了我国稀土功能材料的质量和竞争力。

为此,国家稀土计量中心将致力于建设一支高水平的科研队伍,开展稀土功能材料的基础计量研究、标准制定和技术服务,建立一套完善的计量测试体系,提升我国稀土功能材料的计量水平和能力。

国家稀土功能材料产业计量测试中心的筹建是我国稀土功能材料产业发展的重要举措,体现了我国对稀土功能材料的重视和支持,有利于提升我国在该领域的国际地位和话语权。

国家稀土功能材料产业计量测试中心的建设将为稀土功能材料的研发、生产、应用和出口提供计量测试技术支撑,推动我国稀土功能材料的质量和竞争力的提升,促进我国稀土功能材料在新能源汽车、电子信息、航空航天等领域的广泛应用,助力我国战略性新兴产业的发展。

国家稀土功能材料产业计量测试中心的运行将需要建设一支高水平的科研队伍,开展稀土功能材料的基础计量研究、标准制定和技术服务,建立一套完善的计量测试体系,这将对我国稀土功能材料的计量人才培养、计量基础设施建设、计量技术创新等方面提出更高的要求,也将为我国稀土功能材料的计量事业带来新的机遇和挑战。

(来源: CBC 金属网)

美国启动国防材料回收技术创新计划

据 Mining.com 报道,伍斯特理工学院(WPI,Worcester Polytechnic Institute)和美国陆军作战能力发展司令部(USACCDC,US Army Combat Capabilities Development Command)下属陆军研究实验室(ARL,Army Research Laboratory)启动一项计划,目的是识别关键矿产和材料供应链风险,比如许多军事装备所需的耐高温高性能合金生产用稀土金属。

此项计划被称为"重构国防供应材料回收技术创新"(Materials Recovery Technologies for Defense Supply Resiliency initiative),可获得国防部高达 2500 万美元的资助,目的是保障关键供应不时之需,减少制造业对国外资源的依赖,为美国在全球的军事活动提供帮助。

由 7 家美国内外大学和 6 家行业实体参与的这个项目获得了国会 760 万美元的资助。

"我们国家的安全保障完全依赖各方面材料的持续供应。因此,回收和循环利用在维持供应链弹性中发挥着重要作用",WPI 参与此项计划的布拉詹德拉•米什拉(Brajendra Mishra)教授在媒体声明中称。

"此项努力将维持产品和技术向国防部和工业基地的流入。另外,该计划 还将回收生产环境友好、节能和经济可行的材料"。

研究团队的主要工作包括寻求关键材料回收的方法,应用先进制造技术,筛选野外废旧金属材料回收工艺,并探索已回收多金属材料的使用。

"WPI 将与资源回收循环利用中心(CR3,Center for Resource Recovery and Recycling)合作,该机构是美国首个致力于最大程度回收循环利用制造产品和架

构中金属的新技术研发中心"米什拉表示。

100 多名工业科学家、WPI 教师、研究生和本科生参与该计划下的 20 多个研究项目。研究人员来自普渡大学、伊利诺伊理工学院、明尼苏达大学、马里兰大学、加拿大多伦多大学、澳大利亚昆士兰大学和比利时鲁汶大学。行业合作伙伴包括 AM (应用材料, Applied Materials)公司、格德宝国际(GDB International)公司、格伦索尔公司(Grensol)、戈弗尔资源公司(Gopher Resource)和因迪姆公司(Indium Corporation)。

"这是支持美国国内供应链和促进工业所需关键材料可持续生产的一项非常重要的计划", 戈弗尔资源公司首席技术官约瑟夫·格罗根(Joseph Grogan)表示。"我们期待着为该计划开展几个创新项目"。

(来源:全球地质矿产信息网)

3月16日,欧盟委员会通过官网正式发布《欧洲关键原材料法案》,欧盟委员会主席乌尔苏拉·冯德莱恩(Ursulavonder Leyen)表示,该法案将显著增加欧洲在精炼、加工和回收关键原材料方面的能力。

她同时表示,"我们正在加强与全球可信贸易伙伴的合作,以减少欧盟对于单一国家的依赖。"下一步,欧洲议会和欧盟理事会将对该法案进行讨论,并决定是否通过生效。

该法案旨在确保欧盟获得安全和可持续的关键原材料供应,这些原材料主要包括:稀土、锂、钴、镍以及硅等。

按照规划,到 2030 年,欧盟计划每年在内部生产至少 10%的关键原材料,加工至少 40%的关键原材料,回收 15%的关键原材料。在任何加工阶段,来自单一第三方国家的战略原材料年消费量不应超过欧盟的 65%。

该法案还将简化欧盟关键原材料项目的许可程序。欧盟可以将某些新建矿 山和加工厂项目命名为战略项目,被选定的战略项目将受益于获得资金的支持 和更短的许可时限。战略矿山项目将在 24 个月内获得许可证,而加工设施最迟 将在 12 个月内得到许可证。

为了确保供应链的韧性,该法案明确,将对关键原材料供应链进行监测, 并协调成员国之间的战略原材料库存。

欧盟委员会还将加强对关键原材料突破性技术的吸收和部署,并建立一个 关于关键原材料的大规模技能伙伴关系和一个原材料学院,提升关键原材料供 应链中与劳动力相关的技能。

(来源:界面新闻)



据《日本经济新闻》3月6日报道,中国稀土集团旗下企业正在中国云南省西部的保山市修建新工厂,主要用于提纯和加工从缅甸进口的稀土。这里距离中缅边境仅有大约130公里。

据美国地质调查局估算,2022 年中国稀土产量居世界第一,占全球总规模的 70%左右,缅甸仅占 4%。但是,缅甸几乎是除中国以外唯一开采镝等重稀土

的国家,这些资源被广泛用于制造高科技产品、发展太空产业和军工产业。

报道称,中国将缅甸纳入其高科技产业供应链。随着疫情管控调整,中国自缅甸的进口量也呈上升趋势。缅甸的稀土矿几乎都是中国资本支持,工作人员也多是中国人。由此可见,中国已将供应链延伸至缅甸。

数年前,美国开始开采本国稀土矿,导致中国在全球稀土产量中所占份额 从10年前的九成左右下降至2022年的七成左右。但是,重稀土领域依然由中国 和缅甸引领,中国在稀土的提纯、加工等技术领域更是一枝独秀,美国也不得 不将本国生产的大量稀土运往中国加工。

(来源:参考消息网)

上海交通大学: 在超宽带响应 近红外二区荧光纳米探针领域取得重要进展

近日,Nature Communications 在线发表了上海交通大学材料科学与工程学院及张江高等研究院李万万研究员团队的"Ultra-wideband-responsive photon conversion through co-sensitization in lanthanide nanocrystals"研究论文,报道了一种利用多离子共敏化策略实现镧系纳米晶的紫外至近红外超宽带响应光子转换的策略。

镧系纳米晶是一类在生物医学、光学传感、信息存储和安全等方面具有重要价值的发光材料。然而,由于镧系离子本征的宇称禁戒 4f-4f 电子跃迁,其摩尔吸收系数比半导体纳米晶或有机染料低四至五个数量级,且呈现线状吸收。因此,需要特定波长的高能激光器才能实现材料泵浦,限制了这类材料的进一步推广和应用。

敏化已被证明可高效调控镧系发光材料的光子吸收和转换,包括镧系离子敏化、过渡金属敏化、半导体基质敏化、染料敏化、及多组分纳米结构敏化。受此启发,该研究提出一种多离子共敏化策略,以期实现材料的超宽带吸收和光子转换调控。经过对镧系离子间能量传递的匹配筛选,该研究采用 Ho³+和Nd³+作为共敏化剂(S),采用 Yb³+作为能量传递介质(M),采用多个镧系离子(Er³+、Ho³+、Pr³+、Tm³+)作为激活剂(A),构建了从 S—M—A 的定向能量传递路径,实现了从多个敏化剂到激活剂的定向能量输运。

与传统镧系纳米晶非对称核壳结构不同,该研究设计了一个对称的五层核 壳纳米结构来组织上述三个不同的光学功能组件(图 1): (1) 活化剂 A 层被放 置于结构最中间; (2) 两个敏化剂 S 层分别放置于 A 层的左右两边,确保从 S 到

A 的最短能量传递距离,以及通过不同敏化剂空间分离避免交叉弛豫能量损耗; (3) 介质 M 被共掺杂在 S 和 A 层中; (4) 采用纯 NaHoF₄ 核心以补偿 Ho³⁺相对于 Nd³⁺较弱的吸收; (5) 最外层采用 NaGdF₄ 惰性壳避免能量外溢到周围猝灭剂。这一策略有望推广至设计合成更复杂稀土纳米晶材料。

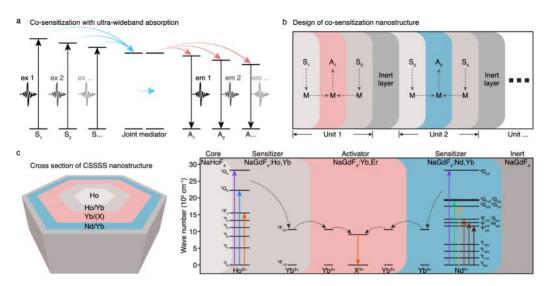


图 1 共敏化策略示意图和对称多层核壳结构设计

具体来说,所制备的镧系纳米晶可有效响应紫外-近红外的泵浦光(350-1000 nm),并产生从蓝光-近红外光(450-1600 nm)的多向光子转换(图2)。利用该纳米晶的超宽带响应特性和强烈近红外发光特性,该研究开展了两个方面的应用(图3):

- (1) 白光激发的小鼠全身血管造影。采用普通白光 LED 作为泵浦源,在相近功率密度下,实现与近红外激光泵浦可比的血管造影效果,信噪比高达12.3。
- (2) 多元信息加密解密。采用普通白光 LED 作为泵浦源,制备纳米晶安全 墨水,喷墨打印机密信息,通过光致变色薄膜实现激发调控的多元信息加密与 解密。

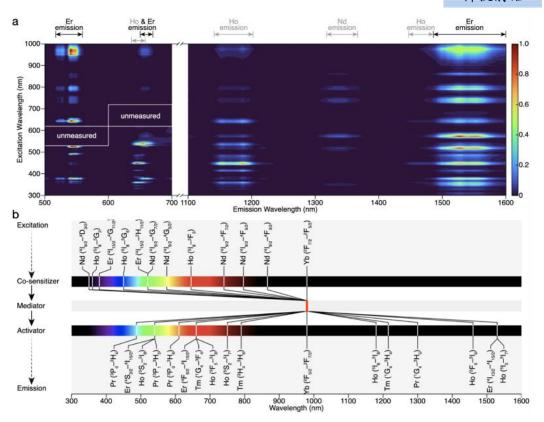


图 2 镧系纳米晶的超宽带响应多向光子转换

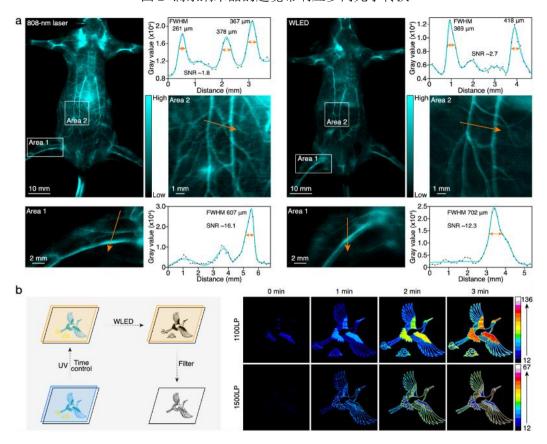


图 3 镧系纳米晶用于活体血管造影和多元信息加密解密

所开发的纳米晶可充当多功能的能量(波长)转换器,有望将化学发光、生物发光或其他激发能转换为近红外荧光用于实时高分辨成像,并为使用普通白光作为照明源的近红外荧光手术导航开辟了可能的新途径。同时,这些研究结果展示了镧系发光的巨大可调性,并为纳米结构调控发光行为提供了参考。

上海交通大学材料科学与工程学院博士生姜朝为论文的第一作者,李万万研究员和于绪江助理教授为论文的共同通讯作者,该工作得到上海交通大学化学化工学院邱惠斌教授和新加坡国立大学陈小元教授的帮助。该研究得到了国家自然科学基金(81971704)、国家重点研发计划(2017YFA0205304)、国家转化医学设施(上海)转化医学研究基金(TMSK-2021-117)的资助。

(来源:上海交通大学)



西安交大: 在低损耗温度稳定型微波介质陶瓷及 介质谐振器天线领域取得新进展

卫星通信是现代通信系统中最吸引人的技术之一,也是克服日益增长的数据需求的一个非常有前途的解决方案。天线作为卫星通信系统中必不可少的一部分也受到广泛关注。如今,介质谐振器天线(DRAs)凭借其高辐射效率、高增益、高度设计灵活性以及易于与平面电路集成等优点吸引了越来越多的关注。中低介电常数(&r)、高品质因数(Q)和近零的谐振频率温度系数(TCF)是微波介质陶瓷设计的目标。

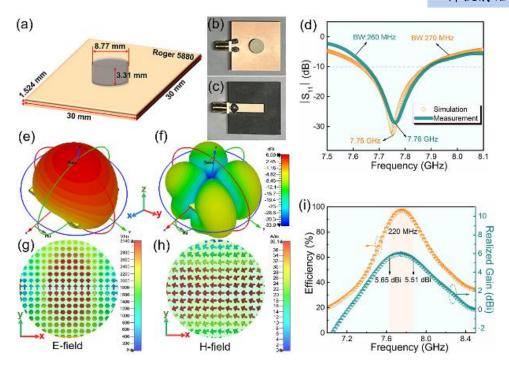


图 4 RENbO₄ 陶瓷的介电性能与 B-位离子半径的关系(★代表 SNCMo@0.18 陶瓷)及介质谐振器原型器件

近日,西安交通大学电信学部电子科学与工程学院周迪教授团队采用 Ca²+/Mo⁶+离子对单斜褐钇铌矿结构 SmNbO₄ 陶瓷进行 Sm/Nb-位离子的同时取代,发现该体系在 0.15≤x<0.375 范围内为单斜褐钇铌相,0.375≤x≤0.7 范围内为四方白钨矿,表明 A 位离子半径的增加有效地促进了铁弹相变(单斜褐钇铌→四方白钨矿,x=0.375),并加强了四方白钨矿结构的稳定性。SNCMo@x 陶瓷介电常数(ϵr)具有组分依赖性,分布在 12.0-17.7 之间。[BO₄]多面体的扭曲是造成谐振频率温度系数(TCF)由负转正和品质因数(Q×f 不规则行为的主要原因。SNCMo@0.18 陶瓷实现了最佳的微波介电性能(ϵr~17.1,Q×f~52,800 GHz(@~8.8 GHz),TCF~-1.4ppm/°C)。这项工作证明了 A/B 阳离子同时取代可以有效调节 RENbO₄ 材料中[BO₄]多面体的畸变,从而进一步调节微波介电性能。此外,在该工作中 SNCMo@0.18 陶瓷被设计成圆柱形介质谐振器天线(CDRA),在中心频率(7.75 GHz)处具有较高的辐射效率(97.1%)和增益

(5.96 dBi),结合其极低的损耗和良好的温度稳定性,SNCMo@0.18 陶瓷有望在 X-波段卫星通信(7.62 - 7.89 GHz)中获得应用。

该工作以《基于新型低损耗温度稳定型($Sm_{1-x}Ca_x$)($Nb_{1-x}Mo_x$)O₄(x=0.15-0.7) 微波陶瓷的卫星通讯用介质谐振器天线设计与制备》(Design and Fabrication of a Satellite Communication Dielectric Resonator Antenna with Novel Low loss and Temperature Stabilized ($Sm_{1-x}Ca_x$)($Nb_{1-x}Mo_x$)O₄(x = 0.15-0.7) Microwave Ceramics)为题发表在国际期刊《材料化学》($Chemistry\ of\ Materials$)上。论文第一作者为西安交通大学电信学部电子科学与工程学院博士生吴芳芳,通讯作者为西安交通大学周迪教授和芬兰奥卢大学 Heli Jantunen 教授。

(来源:西安交通大学)

政策法规

工业和信息化部 自然资源部 关于下达 2023 年第一批稀土开采、冶炼分离总量控制指标 的通知

有关省、自治区工业和信息化主管部门、自然资源主管部门,中国稀土集团有限公司、中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司、厦门钨业股份有限公司、广东省稀土产业集团有限公司:

现将 2023 年第一批稀土开采、冶炼分离总量控制指标下达给你们。有关事项通知如下:

- 一、2023 年第一批稀土开采、冶炼分离总量控制指标分别为 120000 吨、 115000 吨(表 1)。
- 二、各稀土集团要在指标下达后,及时商下属企业所在省(自治区)工业和信息化、自然资源主管部门,于 10 个工作日内完成指标分解下达,并报工业和信息化部、自然资源部及所在省(自治区)工业和信息化、自然资源主管部门备案。同时,在各集团门户网站公示当年在产矿山和所有冶炼分离企业名单。
- 三、指标应集中配置给技术装备先进、安全环保水平高的重点骨干企业,有 下列情况之一的企业,不得分配指标:
- (一)矿山企业没有采矿许可证、安全生产许可证,超出批准期限的回收利用稀土资源项目或有关部门明确要求停产整改的;
- (二)冶炼分离企业使用已列入禁止或淘汰目录的落后生产工艺和冶炼分离 产能低于 2000 吨(折稀土氧化物)/年的,或有关部门明确要求停产整改的;

政策法规

- (三) 达不到《稀土工业污染物排放标准》(GB 26451-2011) 和放射性防护等环保要求的,或未按照排污许可证规定排放污染物的:
 - (四)不符合《尾矿库安全监督管理规定》等尾矿库管理要求的;
 - (五)长期停产,不具备生产条件的。

四、稀土是国家实行生产总量控制管理的产品,任何单位和个人不得无指标和超指标生产。各稀土集团要严格遵守资源开发、节约能源、生态环境、安全生产等有关法律法规,按指标组织生产,不断提升技术工艺水平、清洁生产水平和原材料转化率;严禁采购加工非法稀土矿产品,不得开展稀土产品代加工(含委托加工)业务;综合利用企业不得采购加工稀土矿产品(含富集物、进口矿产品等);利用境外稀土资源要严格遵守进出口有关管理规定。

五、有关省(自治区)工业和信息化、自然资源主管部门要密切配合,进一步加强沟通协调和信息共享,提升依法监管能力,充分利用稀土产品追溯系统等信息化手段,按月调度检查辖区内企业的指标执行情况,不定期开展随机抽查,及时上报抽查结果。

六、各稀土集团须按时上报指标执行情况,以及利用进口矿、独居石等其它各类原料的冶炼分离生产情况;加快企业内部产品追溯系统建设,不得伪报、瞒报、随意更改数据;要切实履行数据安全保护义务,建立健全全流程数据安全管理制度,保障企业生产数据安全。

七、请各稀土集团按照调度报表(表 2)要求,于每月 10 日(节假日顺延) 前向工业和信息化部上报上月生产数据(含追溯系统数据填报)。

政策法规

表 1 2023 年第一批稀土开采、冶炼分离总量控制指标

序号	稀土集团	矿产品 (折稀土氧化物,吨)		冶炼分离产品	
h 2		岩矿型稀土 (轻)	离子型稀土 (以中重为主)	(折稀土氧化物,吨)	
1	中国稀土集团有限公司	28114	7434	33304	
2	中国北方稀土(集团)高科 技股份有限公司	80943		73403	
3	厦门钨业股份有限公司		1966	2256	
	广东省稀土产业集团有限公 司		1543	6037	
4	其中:中国有色金属建设股份有限公司			2055	
合计		109057	10943	115000	
	总计	12	20000	115000	

表 2 2023 年__月稀土集团生产调度报表(折稀土氧化物,吨)

一、稀土矿产品							
		本月产量		累计产量			指标完
企业名称	指标量	矿山企业产量	工程建设回收 利用项目产量	矿山企业产量	工程建设 用项目	と回収利 ヨ产量	成比例
炼分离产品							
企业名称	指标量	本月镧、铈、镨 等分元素产量	累计镧、铈、镨 等分元素产量	指标完成比例	进口矿 采购量	进口矿 使用量	独居石 使用量
	企业名称	企业名称 指标量 集分离产品	本月 企业名称 指标量 矿山企业产量 「株分离产品 本月镧、铈、镨	本月产量 企业名称 指标量	本月产量 累於 企业名称 指标量 矿山企业产量 工程建设回收 矿山企业产量 利用项目产量 矿山企业产量	本月产量 累计产量 工程建设回收 矿山企业产量 工程建设 用项目 中国 中国 中国 工程建设 用项目 中国	本月产量 累计产量 企业名称 指标量 T程建设回收 矿山企业产量 工程建设回收利 用项目产量 然外离产品

填表人(签字):

联系电话:

(来源:工信部)

市场行情

2023年3月稀土价格走势

一、稀土价格指数

3月份,稀土价格指数呈缓慢下行趋势。本月平均价格指数为 240.3 点。价格指数最高为 3月 1日的 271.8 点,最低为 3月 30日的 223.5 点。高低点相差 48.3 点,波动幅度为 20.1%。



2023年3月稀土价格指数走势图

二、中钇富铕矿

中钇富铕矿 3 月份均价为 24.38 万元/吨, 环比下跌 19.8%。

三、主要稀土产品

(一) 轻稀土

3月份,氧化镨钕均价为 59.34 万元/吨,环比下跌 16.5%;金属镨钕均价为 71.68 万元/吨,环比下跌 16.8%。

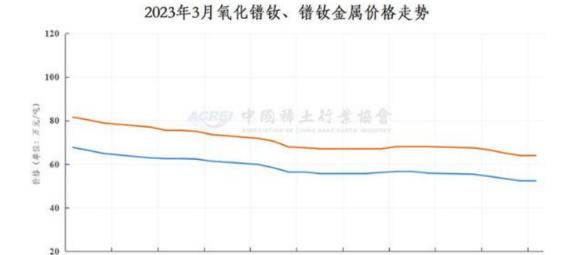
SHIP

3HAH

市场行情

3112811

3/13/11



3月份,氧化钕均价为 63.39 万元/吨,环比下跌 17.8%;金属钕均价为 77.19 万元/吨,环比下跌 18.6%。

氧化镨钕 — 镨钕混合金属

MINT

31171

3/13/1



3月份,氧化镨均价为 60.58 万元/吨,环比下跌 13.1%。99.9%氧化镧均价为 0.70 万元/吨,环比与上月持平。99.99%氧化铕均价为 19.80 万元/吨,环比与上月持平。

市场行情

(二) 重稀土

3月份,氧化镝均价为198.45万元/吨,环比下跌14.6%;镝铁均价为196.78 万元/吨,环比下跌15.2%。



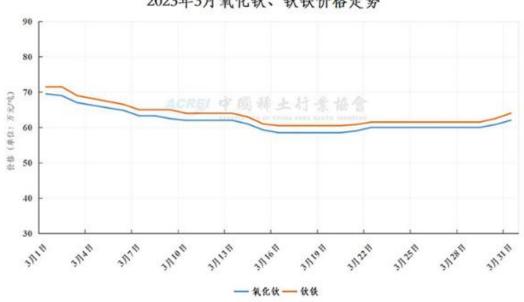
3月份,99.99%氧化铽均价为1036.75万元/吨,环比下跌22.2%;金属铽均价为1334.00万元/吨,环比下跌21.5%。



2023年3月氧化铽、金属铽价格走势

市场行情

3 月份,氧化钬均价为 61.91 万元/吨,环比下跌 25.2%; 钬铁均价为 63.77 万元/吨,环比下跌 24.4%。



2023年3月氧化钬、钬铁价格走势

3 月份,99.999%氧化钇均价为 5.11 万元/吨,环比下跌 3.6%。氧化铒均价为 26.37 万元/吨,环比下跌 8.8%。

表 3 2023 年 3 月我国主要稀土氧化物平均价格对比 (单位:公斤)

产品名	纯度	2023年2月平均价	2023年3月平均价	环比
氧化镧	≥99%	7.00	7.00	0.00%
氧化铈	≥99%	7.50	7.50	0.00%
氧化镨	≥99%	696.95	605.75	-13.09%
氧化钕	≥99%	771.15	633.90	-17.80%
金属钕	≥99%	948.65	771.85	-18.64%
氧化钐	≥99.9%	16.90	15.00	-11.24%
氧化铕	≥99.99%	198.00	198.00	0.00%
氧化钆	≥99%	408.05	297.15	-27.18%
钆铁	\geq 99% Gd 75% \pm 2%	392.55	284.70	-27.47%
氧化铽	≥99.9%	13331.25	10367.50	-22.23%
金属铽	≥99%	16983.00	13340.00	-21.45%
氧化镝	≥99%	2324.75	1984.50	-14.64%
镝铁	≥99%Dy80%	2320.50	1967.75	-15.20%
氧化钬	≥99.5%	827.50	619.10	-25.18%
钬铁	≥99%Ho80%	843.20	637.65	-24.38%

离子型稀土信息简报

2023年 第03期

市场行情

氧化铒	≥99%	289.05	263.70	-8.77%
氧化镱	≥99.99%	96.00	96.00	0.00%
氧化镥 ≧99.9%		5850.00	5850.00	0.00%
氧化钇	≥99.999%	53.00	51.10	-3.58%
氧化镨钕	≥99% Nd ₂ O ₃ 75%	710.50	593.35	-16.49%
镨钕金属	≥99%Nd75%	862.00	716.80	-16.84%

(来源:中国稀土行业协会)

稀土在钢中作用的研究进展

作为一种"工业维生素",稀土元素也被称为镧系元素,是在门捷列夫元素周期表第三副族中原子序数从 57 至 71 的 15 个镧系元素,还有钪(Sc)和钇(Y)两个元素,共 17 种。稀土元素很不稳定,具有较强的化学活性,因为其原子半径在 0.1641~0.2042nm 之间,大约是 Fe 的 1.5 倍,其电子层数较多但是最外层的电子数较少,容易导致最外层电子丢失转变成正离子,可以深度净化钢中夹杂物、作为钢的变质剂和重要的微合金元素等。

由于环境问题以及钢铁生产能耗大,对高性能特殊钢的需求大,为了提高材料性能,降低成本和减少污染,需要发展先进的特殊钢铁制造技术。在这种情况下,氧化物冶金技术,特别是稀土金属改性钢技术,可以以较低的成本和能耗生产强韧性好的高级钢。稀土不仅可以与有害元素反应生成高熔点化合物弥散分布在钢中,在一定程度上净化钢液,并且与多种非金属元素发生反应变质夹杂物,通过控制碳化物的形态、数量、大小以及分布等,减少杂质对钢性能的危害,提升钢材的强度、韧性、耐腐蚀等性能。添加适量稀土可以有效改善钢材的组织和加工性能,达到细化晶粒和强化晶界的作用。按照稀土加入钢中的作用效果可以将钢种分为"处理钢"和"微合金化钢"两大类。"处理钢"指的主要通过净化钢液和改善夹杂物形态来改善钢材的性能要求,而"微合金化钢"指的是通过利用稀土的微合金化作用来提高钢材的特殊性能。20世纪末,当时冶炼钢铁工艺的生产条件比较不足,深度的脱氧脱硫和去除夹杂物等要求很难达到,不能很好地提高钢种的洁净度,此时稀土的主要作用体现在净化钢液和改善夹杂物形态上,此时的钢大多为"处理钢"。在进入 21 世纪后,钢铁的冶炼工艺有了进一步的发展,精炼、连铸、真空处理等工艺推动了

稀土在钢中的应用进入了"微合金化钢"的时代。中国稀土资源储量丰富,是世界之首,矿种多以及矿产分布辽阔。但中国并不是稀土利用大国,稀土资源浪费严重,大多数稀土以廉价的粗矿物出售。如何安全有效地开采稀土资源,并且将稀土资源有效地利用在钢铁产品的研发,进一步增强我国的实力,有很大的实际意义。基于此,本文综述了稀土在钢中作用的研究进展,介绍了稀土在钢中的作用机理,对稀土在钢中工业化生产现状以及面临的问题进行了探讨,对稀土钢品种的开发以及工业化生产进行了展望。

1 稀土元素在钢中的应用进程

由于稀土和 O、S 之间的强大结合力,在钢液中可以形成许多高熔点氧化物和硫化物,在凝固过程中会不断形成新的稀土夹杂物。稀土夹杂物的形状大多为圆形和椭圆形,在热变形和冷却过程中降低了附加应力,增加了裂纹扩展所需要的能量,在一定程度上满足了氧化物冶金技术对夹杂物尺寸小、分散的要求。稀土净化钢液,改善铸态组织、控制夹杂物形态以及通过利用微合金化对再结晶相变和晶粒生长产生影响,显著改善了钢材的力学性能、耐腐蚀和耐磨性等。稀土在炼钢工业中得到大量应用,稀土耐热钢、稀土管线钢、稀土结构钢等都已大量工业生产。

1.1 国外稀土元素在钢中的应用

在第二次世界大战期间,人们发现在钢中添加稀土金属可以显著改善钢的性能,自此,稀土金属在钢铁制造中得到了广泛的应用。1950年左右,美国 Catpenter 公司开始尝试在高合金不锈钢中添加稀土元素,并取得优良突破。人们发现稀土具有较强的脱硫能力,改善钢的显微组织、夹杂物、热裂倾向等。在那之后 American Steel Foundries 公司也尝试在铸钢中添加稀土并成功提升装甲制造的冲击韧性。1968年 Jones 和 Lawghlin 钢铁公司通过 RE 添加工艺成功解决 VAN80

钢在轧制过程中出现的质量问题,增加了稀土钢的品种。Kippenlian 和Gschneidner总结了20世纪70年代稀土相关研究工作。80年代以后,稀土在低硫钢中的作用以及微合金化作用的研究取得一定成就。90年代,随着精炼、真空处理、连铸等工艺的蓬勃发展,稀土处理钢的生产量大幅提高。

1.2 国内稀土元素在钢中的应用

我国开展稀土对钢的应用始于 1950 年左右,当时国内多数钢厂对上百个钢种进行稀土微合金化的试验,随着研究工作的进行,稀土开始在各个领域得到广泛应用,并发挥着越来越大的作用。在 20 世纪 80 年代开展了稀土对钢表面处理的相关研究,探究稀土对铸钢、管线钢、工具钢等钢种组织和性能的影响,随后不断增加稀土处理的钢种的数量。1990 年后,在细晶组织研究的基础上推动了人们对稀土在钢中的变质作用的研究。王龙妹等系统地总结了稀土元素在合金钢、不锈钢、工具钢、结构钢等钢种中的作用。国内太钢通过在钢中添加混合稀土研发出 253MA(S30815)耐热不锈钢,宝钢通过 RH 结晶器喂单流 La-Ce 稀土丝研发出无取向硅钢和管线钢等。随着对稀土在钢中作用研究的不断深入,我国目前在工业上研发的 RE 处理钢主要有 80 多种,主要有 Cu-P 系列耐大气腐蚀钢、Mn-Ni 系列低合金高强度钢、管线钢、重轨钢,齿轮钢、轴承钢、弹簧钢、工程机械用钢、结构钢、模具钢和耐热钢等。

2 稀土元素在钢中的作用

随着人们对稀土不断的深入研究,发现了稀土在钢中的作用主要体现在以下 几个方面:净化作用、夹杂物变性作用、微合金化作用和细化晶粒等。

2.1 净化应用

随着社会的建设以及科学技术的快速发展,人们对钢产品的需求与要求越来越严格。稀土元素是较活泼的金属,可以减少钢中产生的杂质数量,在炼钢过程

中对钢液有良好的净化效果。稀土容易与钢中的 O、S、C 等非金属元素发生反 应生成夹杂物,从钢液中排出,减少 O、S、C 等有害元素在钢中的含量以及在 晶界处偏析。加入稀土的钢水经变质处理后形成稀土夹杂物的熔化温度如表 4 所示,生成的夹杂物的熔点普遍高于基体的熔点,同时密度大小接近钢液(钢液 密度约为 7.0g/cm⁻³)。稀土熔点较高,因而可以在钢液中保持较高的浓度。根据 图 5 稀土化合物的自由能以及相关研究表明,稀土氧化物的自由能最负,首先进 行脱氧作用,先形成 RE₂O₂S 型夹杂物,当氧含量足够低时生成 RE₂S₃或者 RES 型的硫化物。这些夹杂物呈球型状或椭圆状,经适当镇静处理后从钢液中排出, 起到了净化钢液的目的。同时稀土也易与 P、Sn、Sb、Pb 等有害金属元素生成 熔化温度较高的化合物,并从钢液中排出,降低了低熔点下 P、Sn、Sb、Pb 等 其他有害元素的不利影响。稀土元素的脱氧能力与钙相当,但强于镁、铝和钛、 而脱硫能力仅次于钙。Lin 等在纯净钢中发现 S 和 P 在晶界处明显偏析,但随着 La 或 Ce 的加入, S 和 P 的偏析减少。在 La 和 Ce 添加含量分别为 0.0049%和 0.0054%的钢中,能谱仪(EDS)检测到晶界没有 S 和 P 晶粒。稀土降低了 S 和 P 在晶界处的析出,降低了S和P引起的脆性,从而提高了晶界强度。

Rare earth compounds Melting point/℃ Density/(g/cm⁻³) 2217 La_2O_3 6. 51 Ce_2O_3 2142 6.86 La₂S₃ 2127 5-6 Ce_2S_3 2150 5.2 La_2O_2S 1940 5.81 Ce_2O_2S 1950 6.01

表 4 部分稀土化合物的熔点与密度

2.2 变质夹杂物

稀土对钢中夹杂物的变质作用主要体现在"变形"和"变性"两方面,这两种作用是同时存在,互相促进的。变形作用指的是稀土可以改变钢中原有夹杂物

的形状、大小以及分布情况,减少其对基体力学性能的破坏。变性作用指的是稀土影响夹杂物的生成反应,改变夹杂物组成、结构和种类,从而改善钢材的综合性能。通过改变钢锭中的夹杂物本身性质、形态结构和位置分布来改善钢种的性能,达到提高钢种质量的目的。钢液经过脱氧、脱硫处理后,稀土对钢液中的Al₂O₃、MnS、AlN进行变性处理,重新生成尺寸细小、接近椭圆形的氧化铝类夹杂物和硫化锰类夹杂物,以及以Al₂O₃、MnS等为核心被稀土包裹的复杂改性夹杂物。在冶炼过程中加入适量的稀土后,可以把钢液中不规则形状的有害夹杂物转变为纺锤形或球形或等轴状,呈细小而弥散地分布在钢液中,减少晶界裂纹产生和扩展的倾向,降低应力集中。在冶炼过程中,有效控制 RE/S 这个参数使硫化物完全球化,避免钢材加工冷却时产生的加工应力,显著提高钢的冲击韧性、疲劳性能、焊接性能等。Geng等在研究中发现加入 Ce 后,Ce 首先与 CaO-Al₂O₃ 反应,如图 6 所示。作为反应产物,CeAlO₃ 在钢液中呈固体状,由于表面张力的作用,容易被液体 Ca-Ce-Al-O 夹杂物包裹。一定的 Ca 添加量不会影响 CeAlO₃ 夹杂物的形成,而只影响 Ca 和 MnS 的析出。在凝固过程中,CeAlO₃ 夹杂物逐渐转变为 Ca-Ce-O-S 夹杂物。

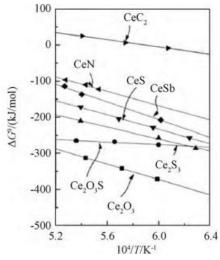


图 5 部分稀土化合物的标准自由能

2.3 微合金化

由于对钢功能性要求不断提高,钢中添加稀土将更集中发挥在微合金化作用上。稀土原子直径比铁原子大约 0.5 倍,在钢液中的固溶度非常小,溶进金属中就会产生晶格畸变,发生固溶强化而提高钢的强度。稀土原子利用空位扩散机制占据晶格截面点,在晶体中形成置换固溶体。稀土原子倾向于在晶界处偏聚,并与低熔点有害元素 P、C、N等发生交互作用,降低晶界能和晶粒长大的驱动力,提高晶界强度和抗冲击性能,并影响其他元素在晶界处的扩散、形核及长大过程,从而引起晶界的结构、成分的变化,进而导致钢的微观组织及性能发生变化,这就是稀土的微合金化作用。微合金化的强韧化程度是由稀土在钢中的存在形式、固溶含量、与其他溶质元素的交互作用以及稀土对钢表面和组织结构的影响等因素决定。

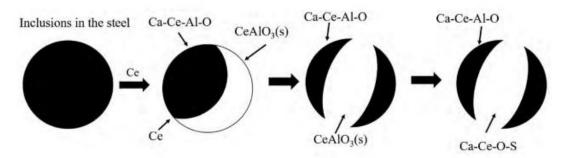


图 6 精炼过程中夹杂物的演化机制

稀土可以影响钢的相变过程和回火过程、抑制奥氏体再结晶和长大等。研究表明,稀土通过降低沉淀相的析出速率和溶解的温度抑制奥氏体中沉淀相的析出量,促进 Nb、V、Ti 沉淀相在铁素体中弥散析出,影响组织转变速率改变沉淀相析出物数量和大小,从而影响综合力学性能。例如, Ce_2O_3 、 Ce_2O_2S 、 $CeAlO_3$ 和 α -Fe 之间的失配率分别仅为 4.1%、1.2% 和 7.0%,因此它们都有机会有效地诱导针状铁素体生成。Zhong 等在 20MnSi 中加入 Y,发现 Y 的加入降低了马氏体层的厚度,添加 0.038% Y 的试样中马氏体几乎消失。同时由于 Y 原子

抑制了 C 原子的扩散,减小了 20MnSi 钢珠光体片层的尺寸。Y 在钢中容易与 S、O元素结合,促进夹杂物 Y₂O₂S 的形成。由于微合金化的作用,固溶体中的 稀土影响钢中的组织转变和晶粒尺寸。Hou 等通过观察稀土钢的连续冷却转变 (CCT)曲线和显微组织发现,整个 CCT 曲线向右向下变化,稀土降低过冷奥氏体的稳定性,增加了铁素体的析出。稀土在晶界和位错上的偏析不仅阻碍了碳 化物的扩散和沉淀,影响了碳化物在铁素体之间的分布,推迟了上贝氏体的转变,而且降低了奥氏体的层错能,降低了马氏体形核速率,细化了板条马氏体。Liu 等在研究稀土含量对模具钢组织演变和力学性能的影响时发现,如图 7 所示,随着冷却速率的增加,ORE 钢的 CCT 图表现出珠光体、贝氏体和马氏体的连续相变特征。0.07RE 钢的 CCT 图形状与 ORE 钢相似,不同的是,稀土元素的加入缩小了珠光体转变的范围,降低了冷却速率为 0.02K/s 的 P_s和 P_f,同时,冷却速率为 0.05K/s 时 B_s和 B_f 也随之降低(P_s 为珠光体转变的起始温度,P_f 为珠光体转变的终了温度;B_s 为贝氏体转变的起始温度,B_f 为贝氏体转变的终了温度),且比 ORE 钢的贝氏体相变潜伏期长。稀土在晶界和界面的偏析降低了晶界能,进而影响连续冷却过程中的组织转变,使 CCT 曲线向右下方移动。

2.4 细化晶粒

稀土化合物作为细小的固体质点,可以为钢液的凝固过程提供异质形核位点,在结晶界面上富集抑制晶粒长大,降低钢液结晶过冷度,从而显著细化晶粒。在高硫铸钢中加入稀土可以扩大等轴晶区,缩小柱状晶区,提高等轴晶率。在低硫铸钢中加入稀土可以细化二次枝晶间距,二次枝晶间距的大小影响显微组织的偏析、夹杂及疏松,因而对力学性能产生影响。Liu等发现稀土原子可以代替铁原子存在于渗碳体中,而不是以碳化物的形式存在。但稀土原子半径大、畸变能高,主要分布在渗碳体和铁素体界面和晶界偏析。随着稀土含量

的增加,奥氏体晶粒尺寸显著减小。当稀土金属含量超过50×10⁻⁶时,奥氏体晶粒尺寸可控制在10μm 左右。然而,随着 RE 含量的进一步增加,奥氏体晶粒尺寸不会发生显著变化。Wang 等探究稀土添加量对晶体宏微观结构的影响时,发现稀土的加入使晶体结构之间的距离明显缩短。在钢液中加入稀土后,由于熔点高而形成以 Ce₂O₃ 为主的异质形核点,随着异质形核位点数量的增加,晶粒尺寸明显减小,提高材料的屈服强度。Wang 等加入稀土 Ce 后,得到了细化的回火索氏体组织,马氏体板条束宽度从 500nm 左右缩小到 200nm 左右,获得细晶强化增韧效果。Zhao等研究了不同 Ce 含量对重轨钢中珠光体转变和形态的影响,得出稀土可以显著抑制奥氏体晶粒的生长的结论,如表 5 所示。此外,稀土可以使奥氏体晶粒尺寸均匀化,增加大角度晶界的比例,降低裂纹扩展速率,有效提高钢的强度和韧性。

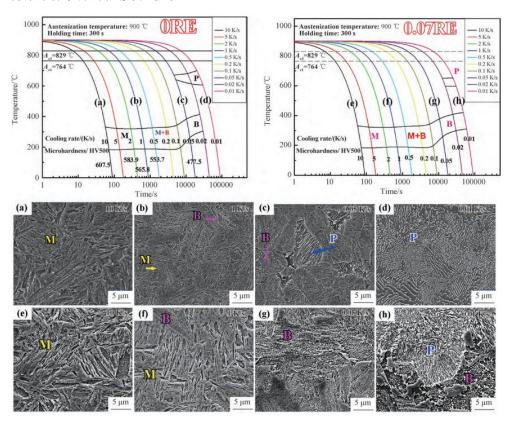


图 7 ORE 和 0.07RE 钢的不同冷却速率对应的 CCT 图和 SEM 微观结构 (a)10K/s;(b)1K/s;(c)0.05K/s;(d)0.01K/s;(e)10K/s;(f)1K/s;(g)0.05K/s;(h)0.01K/s (M 为马氏体, B 为贝氏体, P 为珠光体)

表 5 Ce 对奥氏体晶粒大小的影响

Solid solubility	Grain size at different temperatures/µm			
of Ce/%	1073 K	1123 K	1174 K	1223 K
0	11. 1	12.7	12.9	20.3
0.0097	8.6	9. 5	10.8	12.5
0. 0399	7.5	7.7	8. 1	9. 5
0.0977	6. 2	6. 4	6. 5	6. 7

2.5 稀土的其他作用

稀土具有抑制钢的氢脆行为的作用。稀土氧化物与氢原子在裂纹尖端区发生交互作用,减少钢中氢原子的数量和扩散系数,减少钢中白点和脆性的可能性,延长裂纹扩展的孕育期和断裂时间。Dong等在TWIP钢(孪晶诱导塑性钢)中加入钒和混合稀土,表6列出了900℃退火的TWIP钢试样中的氢含量。未通电TWIP钢中的低氢含量表明,V或RE微合金化对TWIP钢中的初始溶解氢含量几乎没有影响。在相同的充氢条件下,TW(0.022%RE)-900的氢含量显著低于TW-900和TW(0.20%V)-900。稀土在钢中形成分布在铁锰氧化物内部的稀土氧化物,稀土氧化物分子的作用类似于稀土氧化物薄膜,它们会抑制氢进入钢中,降低试样内的氢含量,表明稀土对氢进入TWIP钢有阻碍作用。这也解释了与TW和TW(0.20%V)试样相比,在不同退火温度和两种应力速率下,所有TW(0.022%RE)试样断裂表面上氢脆区域的面积较小的原因。

在电工钢中添加稀土,能够促使形成有利织构,提高磁感应强度和塑韧性,降低铁损值,从而提高电工钢的性能。罗翔等的研究表明,随着 Ce 含量的增加,夹杂物数量先减少后增加,再结晶有利织构组分先增后减,磁感应强度先增加后减少,铁损先减后增。在无取向电工钢中添加稀土可以抑制柱状晶的

发展,等轴晶比例增加,带状组织减少,热轧板夹杂物的密度和数量大大降低。稀土增加了有利织构组分{100}和{110}的含量,钢的磁性能得到改善。但是目前稀土在电工钢的研究还仅局限于Ce、La等轻稀土元素,重稀土元素在电工钢中的应用研究还需进一步的探索。

Hydrogen content/(×10⁻⁶ mass%) Hydrogen charging condition Steel designation TW-900 TW(0.20%V) -900 0.02 Uncharegd TW(0. 022% RE) -900 0.02 TW-900 1.04 In a 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte at a constant current TW(0. 20% V) -900 1. 15 density of 1 mA/cm2 for 100 min TW(0. 22%RE) -900 0.37

表 6 TWIP 钢试样中的氢含量

3 稀土元素对钢材性能的影响

在一些机械制造领域和建筑用钢方面,往往要求钢材有良好的性能,能够满足其特殊要求。例如造船需要使用高强度、抗腐蚀性能好的钢材,保证其能够承受住机械冷加工的冲压及海水的侵蚀作用;石油天然气运输管道需要具有良好的焊接性能及抗腐蚀性能,增加服役年限。为了满足使用需求,往往选择在钢中加入一定量的稀土元素,使稀土元素在冶炼过程中与奥氏体相熔,奥氏体中的稀土元素的固溶度随着温度降低逐渐减小。这些稀土元素将在铁素体和珠光体中析出,显微组织和析出相得以强化,从而达到提高钢强度的目的。此类钢再通过锻造、热轧等热处理方法使钢材的性能得以提升。稀土对钢材性能的影响主要表现在以下几个方面。

3.1 常规力学性能

稀土对钢组织和性能有一定程度的影响,向钢中加入稀土,通过改变其回 火过程中的温度走势,减缓钢中碳化物的析出过程,从而减少网状碳化物析出

的数量,并使其均匀地分布在组织中,增强钢的抗裂性、抗高温能力,使得钢材具有很好的强度及足够的韧性。稀土化合物作为非均匀形核质点偏聚于晶界,降低界面能,增加晶界总面积,阻碍晶界迁移,有效减少裂纹源和裂纹扩展通道的倾向,提高铸件加工性能和钢的热塑性,减少淬火开裂的可能性。稀土能降低锰和磷等有害元素和低熔点杂质在晶界上的偏聚量,降低钢的回火脆性,全面有效地提升钢的力学性能。Gao等在 H13 模具钢中加入不同质量分数的复合稀土元素 REM(35%La 和 65%Ce),添加 0.015%REM 后,冲击韧性显著提高,从 10J 提高到 19J,提高了 90%。但当 REM 添加量增加到 0.1%时,随着REM 添加量的增加,韧性逐渐降低,冲击韧性从 19J 降至 14J,降低了 21%,表明添加合适的稀土含量可有效提升钢材的冲击韧性。

3.2 抗疲劳性能

稀土的偏析现象和抗氧化性对抗疲劳性能的提高起着重要作用。Zhu 等在石墨铁合金中加入稀土,石墨以蠕虫状为主,随着稀土元素含量的增加,扭曲的石墨尾部变短,头部尺寸开始增大,导致石墨形貌发生转变。当RE含量超过0.041%时,石墨呈现完全的球形形貌。600℃热疲劳试验中,稀土合金化后主裂纹扩展速率明显降低。稀土元素倾向于在石墨与基体界面处偏析,导致石墨形貌发生变化,稀土原子会向断口集中,从而提高了断口的高温抗氧化能力,抑制了裂纹扩展。随着稀土添加量的增加,石墨铁合金的拉伸性能和热疲劳性能均有所改善。

3.3 耐腐蚀性

钢中的固溶稀土能提高钢的耐点蚀和晶间腐蚀性能。普遍认为,稀土元素 改变钢中硫化物夹杂的成分、形态并降低钢中硫含量。王龙妹等在冶金物理化 学平衡实验的基础上,研究了 Ce 在铁基溶液中与 Cu、P 的相互作用规律。并利 用盐雾、恒温恒湿室内加速腐蚀试验,分析稀土在 Cu-P 系耐磨钢中的作用机 制。稀土耐磨钢的腐蚀锈层,内层通过一层Fe₃O₄与基体紧密结合在一起,隔绝 了氧气和水对基体的扩散,从而保证了基体不被腐蚀。Liu 等研究稀土对传统低 碳钢和耐候钢的耐蚀性,稀土合金化后 Q235 和 09CuPCrNi 的耐蚀性得到了提 高。含稀土钢的腐蚀电流密度较低,235M的腐蚀电流密度比 O235 低。 09CuPCrNiM 的腐蚀电流密度比 09CuPCrNi 低,腐蚀电位比 09CuPCrNi 高。结 果表明,稀土元素的加入增加了腐蚀电位,减小了腐蚀电流,降低了钢的腐蚀 倾向和腐蚀速率。Dong 等研究微量稀土元素 La(小于 20×10⁻⁶)对钢板腐蚀性的 影响,发现 La 的离子半径较大,会导致晶格畸变和晶格应力,增加材料的内能 和微应力,阻碍位错滑移变形,有效防止裂纹的产生。结合图 8 盐雾腐蚀 240h 后试验钢的微观形貌,从图中可以看出,含微量La的试验钢A的腐蚀坑比试验 钢B的腐蚀坑更均匀、密度更大、添加微量La的试验钢E的腐蚀坑尺寸明显小 于空白试验钢 F。La 的加入会使钢的腐蚀坑均匀分布,有利于形成致密的锈蚀 层,防止腐蚀物质侵入基体,减小了腐蚀坑的尺寸,有效防止裂纹的产生,从 而提高了钢的耐腐蚀性能。

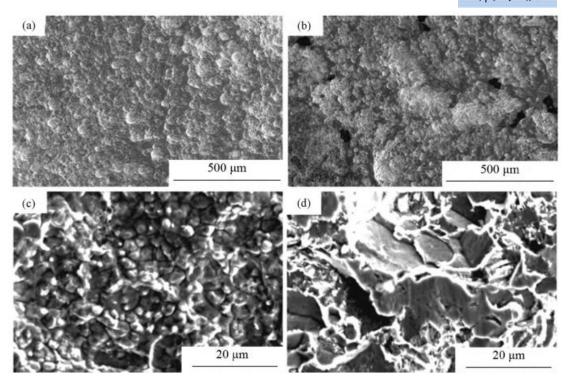


图 8 240h 盐雾腐蚀除锈后的表面微观形貌

(a)试验钢 $A(9\times10^{-6}RE)$; (b)试验钢 B; (c)试验钢 $E(10.~2\times10^{-6}RE)$; (d)试验钢 F

3.4 耐热性能

耐热钢具有优良的塑性、抗高温氧化性和抗腐蚀性能等,随着火力发电、石油化工、机械制造和航天航空等工业快速发展,耐热钢因其优异的高温力学性能而广泛应用于发电行业,这要求其能够在更高的工作温度和压力下提高热效率。因此,研究钢的蠕变性能在工程实践中具有重要意义。稀土改善耐热钢的抗蠕变性能的原因是在晶粒、晶界和位错附近形成偏析,影响其爬升和滑动过程,从而影响蠕变。稀土也会在碳化物和基体界面偏析,影响碳化物颗粒的转变,从而影响蠕变性能。杨礼林等对含 Ce 的 253MA 耐热钢的凝固组织及夹杂物的形貌、成分和结构进行表征分析,发现稀土夹杂物主要相结构为 CeO₂ 和 (CeO)₂SO₄,作为异质形核的核心,呈细小、近球形弥散分布,且尺寸较小,一

般不超过 5μm。增加 Ce 含量有利于 D 类球形夹杂物增多,细化柱状晶的尺寸,增大凝固组织的等轴晶率,具有更好的耐高温、抗氧化性能。 Xu 等研究了在不同的工程应力和温度下,使用恒载蠕变试验对比未掺杂和掺杂 Ce 的 P91 钢试样的蠕变性能,发现未掺杂钢的蠕变表观活化能和应力指数分别约为 541kJ/mol 和11.6,掺杂钢的表观活化能量和应力系数分别为 662kJ/mol 和13.8。在Monkman-Grant 关系中,未掺杂钢的常数 m和 C 分别约为 1.06 和 0.067,掺杂钢的值分别为 1.09 和 0.084。据估计,掺杂钢的 100MPa 应力蠕变寿命是未掺杂钢的 1.1~2.3 倍,表明 Ce 可以明显改善钢的蠕变性能。

3.5 耐磨性能

先进的超高强度耐磨钢板,作为为社会和谐发展而选择的轻质长寿命材料,已广泛应用于工程机械、桥梁施工、自卸车运输等领域。在耐磨钢中加入稀土进行微合金化处理,具有改性夹杂物和细化晶粒的作用,可以提高耐磨钢的综合应用性能。靳晓艳等在 20MnCrNi2Mo 低合金耐磨铸钢中添加 0.0327%稀土,发现钢在铸态时显微组织改变,由尺寸较粗大、岛状的粒状贝氏体逐渐转变为尺寸细小的粒状贝氏体和少量下贝氏体组织。钢的冲击断口截面出现韧窝,断裂方式由脆性断裂向韧性断裂转变,因此稀土元素提高了 20MnCrNi2Mo低合金耐磨铸钢的综合力学性能。而且稀土可以有效地对晶界进行改善,当晶界强度有所增加时,明显减少裂纹扩散速率。Su等研究了Ce对低合金耐磨钢夹杂物变性、组织转变和力学性能的影响,发现耐磨钢经稀土处理后,贝氏体的比例增加,取代了多边形先共析铁素体,细化铸态组织的尺寸,使钢的强度、

硬度和冲击能得到提高。细小的贝氏体具有不同的晶粒取向和高比例的大角度晶界,在裂纹尖端扩展过程中,交错的贝氏体会改变方向,以"Z"字形扩展,在相同的磨损时间下,磨损率的拐点提前降低,磨损量减少,从而综合提高了耐磨钢的强度、韧性和耐磨性。Ce 在钢中的作用过程如图 9 所示,主要体现在稀土元素加入到钢中,夹杂物变质、微观组织晶粒细化和促进贝氏体铁素体析出,从而全面提高了钢的耐磨性。

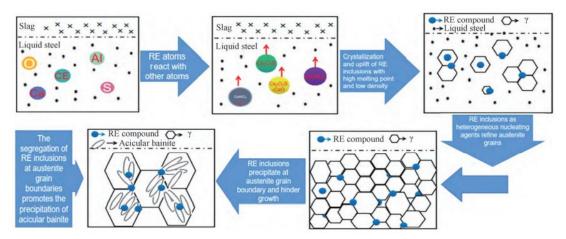


图 9 稀土元素在低合金耐磨钢中的作用过程

3.6 韧脆转变温度

稀土除了使钢具有良好的微观结构特征和晶界特征外,还对降低其脆性转变温度起到重要作用,提升钢在实际服役条件下的稳定性。Song 等采用热力模拟装置模拟了未掺杂和掺杂 Ce 的 SA508CL-3 反应堆压力容器钢的焊接粗晶热影响区(CGHAZs),结果表明,Ce 显著降低了 CGHAZs 的韧脆转变温度(DBTT)值,促使容器钢的 CGHAZs 的韧脆转变温度从一22℃降低至一88℃,添加 Ce 样品中存在明显的晶界偏析,偏析程度随热输入的减小(或冷却速率的增大)而增大。Ahn 等在双相不锈钢中加入钆,加入钆的合金的冲击能显著增加,并且由

夏比冲击能量过渡曲线观察到钢的韧脆转变温度略微降低了 10℃,随着钆的加入,铸造合金的极限抗拉强度从 919MPa 提高到 969MPa,硬度从 23.6HRC 增加到 25.0HRC。

4 稀土在钢中研究的发展趋势

随着对稀土相关研究的深入,稀土冶炼钢的作用机理日益明确,但仍存在 应用难点和有待进一步研究的内容。在稀土钢研发应用领域,突破稀土已发现 的净化、变质钢液等作用,充分挖掘稀土在提升钢材综合性能方面的潜力,对 于我国钢铁材料的技术创新和产业升级,具有非常广阔的市场和应用发展前 景。

1)实际连铸过程中,稀土与空气、钢渣和耐火材料之间的反应可能会导致烧损大、产率低、耐火材料侵蚀、浸入式喷管(SEN)堵塞层等问题。目前的稀土加入工艺普遍存在低收得率、絮钢、铸坯表面缺陷等问题,很难满足实际生产需求。稀土的添加量和添加时间,以及难以去除的高密度稀土脱氧产物也是目前需要解决的问题。优化精炼加工工艺和设备,改进和探究合理的稀土添加方法,提高稀土氧化物冶金技术的应用,比如在熔炼及浇注过程采用电磁搅拌,保证稀土在钢液中充分反应,控制稀土的收得率。

2)微量稀土元素在钢中的含量(主要是固溶含量)很少,现有的结构表征技术和测量方法无法确定稀土固溶态的存在位置和存在形态,导致不能更深入地研究稀土对钢的组织结构和性能影响的机理问题。引进三维原子探针(3DAP),结合内耗法和理化分析、第一性原理理论计算等方法,搭载计算机组织模拟技

术,通过对材料进行组织重构和模拟,获得信息完整的组织模拟与性能预测结果,分析固溶态稀土对结晶的热力学、动力学的影响,进一步提高稀土作用机理的认识水平。

3)目前我国的稀土处理钢种比较单一并且数量也远远满足不了实际的需求,探究稀土元素和其他微合金化元素(如 Ni、Ti、V 等)的协同作用,设计新的复合添加成分和添加量,研发新型稀土微合金化钢种,促进钢材在国际市场上的竞争力。同时对于稀土在再结晶过程中的相变过程、连续冷却曲线、热力学、动力学以及第二相析出时的相互作用规律,有待进一步研究。

5 结语

1)钢中加入适量的稀土,可以净化钢液和变质夹杂物,稀土在钢中与有害元素结合,会使有害物质上浮去除、改性夹杂物,提高钢液清洁度,稀土在钢中与 O、S等有害元素结合形成高熔点化合物,分散的稀土夹杂物能钉扎晶界,促进铁素体的形核和晶粒细化,稀土因原子尺寸及电负性等和铁原子的差异,具有微合金固溶强化作用,然而,有必要进一步研究稀土与 O 和 S 的协调控制,稀土夹杂物尺寸的有效控制,以及钢中稀土含量的稳定控制。

2)添加稀土可改善钢的微观结构,从而改善金属材料的综合力学性能,在钢中添加稀土元素可以起到改善硫化物夹杂的形态、Cr、V和 Mo等的偏析现象、减少网状结构的共晶碳化物、细化晶粒尺寸等多种效果,对于钢的力学性能可起到全面改善的作用,有效地改变钢的韧脆转变温度和珠光体转变速率,细化铁素体晶粒从而改善组织的均匀性,提升钢的强度和韧性,稀土目前对钢材的耐腐蚀

能力、抗冲击、抗疲劳性能以及耐磨性能等方面都有显著的改善。

3)我国利用稀土处理钢材仍有很大的提升空间,确定合理的稀土加入量和加工工艺及设备,突破现有的表征手段和测量方法,进一步提高稀土在材料中作用机理的认识水平,确定合适的加入量、收得率等,实现生产中的稳定、规模化浇注,积极研究和开发新型的稀土微合金化钢种,把丰富的稀土资源优势转化为钢材的品种优势和经济优势,使稀土成为我国钢铁产业创新力的关键要素,具有非常积极的经济意义和现实意义。

(来源: 材料热处理学报)