

EPMA 在稀土元素测试中的应用

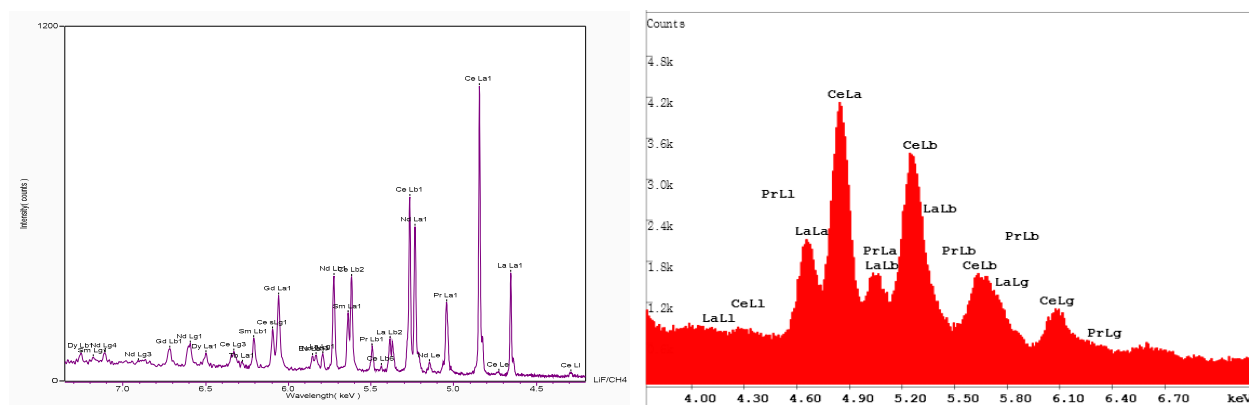
序言：我国有丰富的稀土资源，约占世界已探明储量的 80% 以上。稀土应用已遍及化学工业、冶金金属、电子加工、玻璃陶瓷、激光技术、医疗和农业生产等多个领域及行业，经济效益十分显著。近年来稀土应用领域越来越广泛，新的应用不断出现。稀土在高新技术领域的应用前景十分广阔，是高新技术发展的战略材料。稀土元素具有很好的光、电、磁性质，成为光、电、磁等新型功能材料的核心。它还可以与其他元素组合成性能优异的功能材料，在新材料发展中起重要作用。

关键词：EPMA 独居石 稀土钢 稀土镁合金 钕铁硼 稀土催化剂

1. 稀土矿物——独居石

独居石 (Monazite)，因经常呈单晶体而得名，是一种含有铈和镧的磷酸盐矿物，亦称磷铈镧矿 (Phosphocerite)。化学组成为 (Ce, La, Nd, Th) [PO₄]，晶体属单斜晶系的磷酸盐矿物，是提炼铈、镧的主要矿物。主要产于伟晶岩、花岗岩及其与之有关的期后矿床中，共生矿物可有氟碳铈矿、磷钇矿、锂辉石、锆石、绿柱石、磷灰石、金红石、钛铁矿、萤石、重晶石或铌铁矿等。

稀土元素的特征 X 射线能量之间的差异很小，而能谱仪 (EDS) 能量分辨率不足，表现在 EDS 谱图上重叠峰就非常严重，无法很好的区分，当然也就给定量测试结果带来很大的干扰。由于 EPMA 配备的波谱仪 (WDS) 比 EDS 在能量分辨率上高一个数量级，能够分离谱峰，避免干扰，在测试稀土元素这种情况就能很好的应对。



a. EPMA 测试独居石谱峰特征

b. EDS 测试独居石的谱图

图 1 独居石中稀土元素特征 X 射线谱图



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F
上海 上海市淮海西路570号红坊G栋401-403
广州 广州市流花路109号之9达宝广场703-706室

邮政编码 100020
邮政编码 200052
邮政编码 510010

电话 (010) 8525-2365
电话 (021) 2201-3881
电话 (020) 8710-8619

传真 (010) 8525-2327
传真 (021) 2201-3800
传真 (020) 8710-8698

表 1 独居石 EPMA 定量测试结果 (Wt%)

Position	SiO2	La2O3	P2O5	Ce2O3	ThO2	Pr2O3	CaO	Nd2O3	Sm2O3	Gd2O3	PbO	UO2	Total
1	2.624	12.587	25.772	28.585	9.168	3.372	0.033	12.363	2.135	0.933	0.409	0.424	98.405
2	2.135	12.830	27.080	31.362	7.052	3.524	0.124	11.783	1.957	0.492	0.326	0.451	99.116
3	2.301	14.364	26.566	29.744	7.498	2.827	0.08	12.186	1.885	0.772	0.418	0.443	99.017

独居石电子探针测年由日本名古屋大学 Suzuki 等人于 1991 年首次提出，国内的周剑雄等人也进行了相关的研究。其原理是以放射性核素衰变理论为基础，在一定条件下通过电子探针测试矿物中的 Th、U、Pb 含量，经过数据处理，计算除矿物的年龄。此方法假设初始铅（非放射性成因铅）含量忽略不计，Th、U、Pb 也不对外发生迁移，根据夏毓亮提出的计算方法，估算出上述独居石颗粒的年龄约 894Ma。

2. 稀土处理钢

稀土元素由于其特殊的原子结构和活性，作为微量添加剂广泛应用于钢铁及有色金属 Cu、Al、Zn 和 Mg 等合金中，起到细化晶粒和改善组织的作用，达到改进合金的物理和加工性能，提高合金的热稳定性和耐腐蚀性的目的。近年来，使用稀土改善钢的性能研究越来越受到重视。

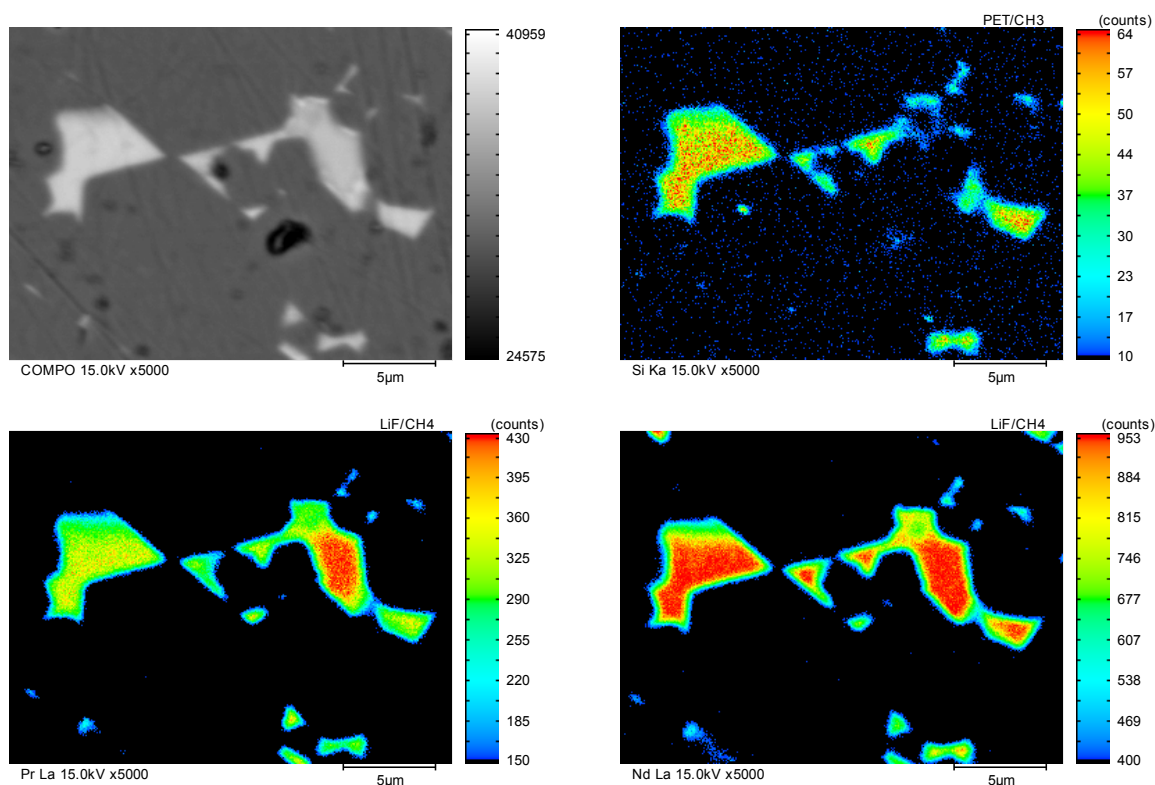


图 2 钢中添加的稀土元素与 Si 结合富集于晶界

稀土元素具有较强的强化晶界的作用，能减少晶界有害夹杂的偏聚，改善夹杂物的形态和分布，减少应力集中和裂纹源，提高晶界的结合强度，达到晶界强化的作用，从而提高材质的强度、韧性、抗磨性。



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F 邮政编码 100020 电话 (010)8525-2365 传真 (010)8525-2327
 上海 上海市淮海西路570号红坊G栋401-403 邮政编码 200052 电话 (021)2201-3881 传真 (021)2201-3800
 广州 广州市流花路109号之9达宝广场703-706室 邮政编码 510010 电话 (020)8710-8619 传真 (020)8710-8698

3. 镁稀土 (Mg-RE) 合金

在稀土镁合金的应用与开发中，已经有很多成熟的使用，如最轻的合金 Mg-Li 系合金中添加 La、Ce、Nd 等稀土元素，可提高合金的强度和硬度；最广泛应用的 Mg-Al 合金中可添加 Ce、Nd、Y，以提高合金的高温蠕变强度、改善高温力学性能。

现在的稀土镁合金已经发展到按不同的使用场景细分为耐热稀土镁合金、耐蚀稀土镁合金、阻燃稀土镁合金、高强高韧稀土镁合金等类型。图 2 测试的是耐热稀土镁合金。

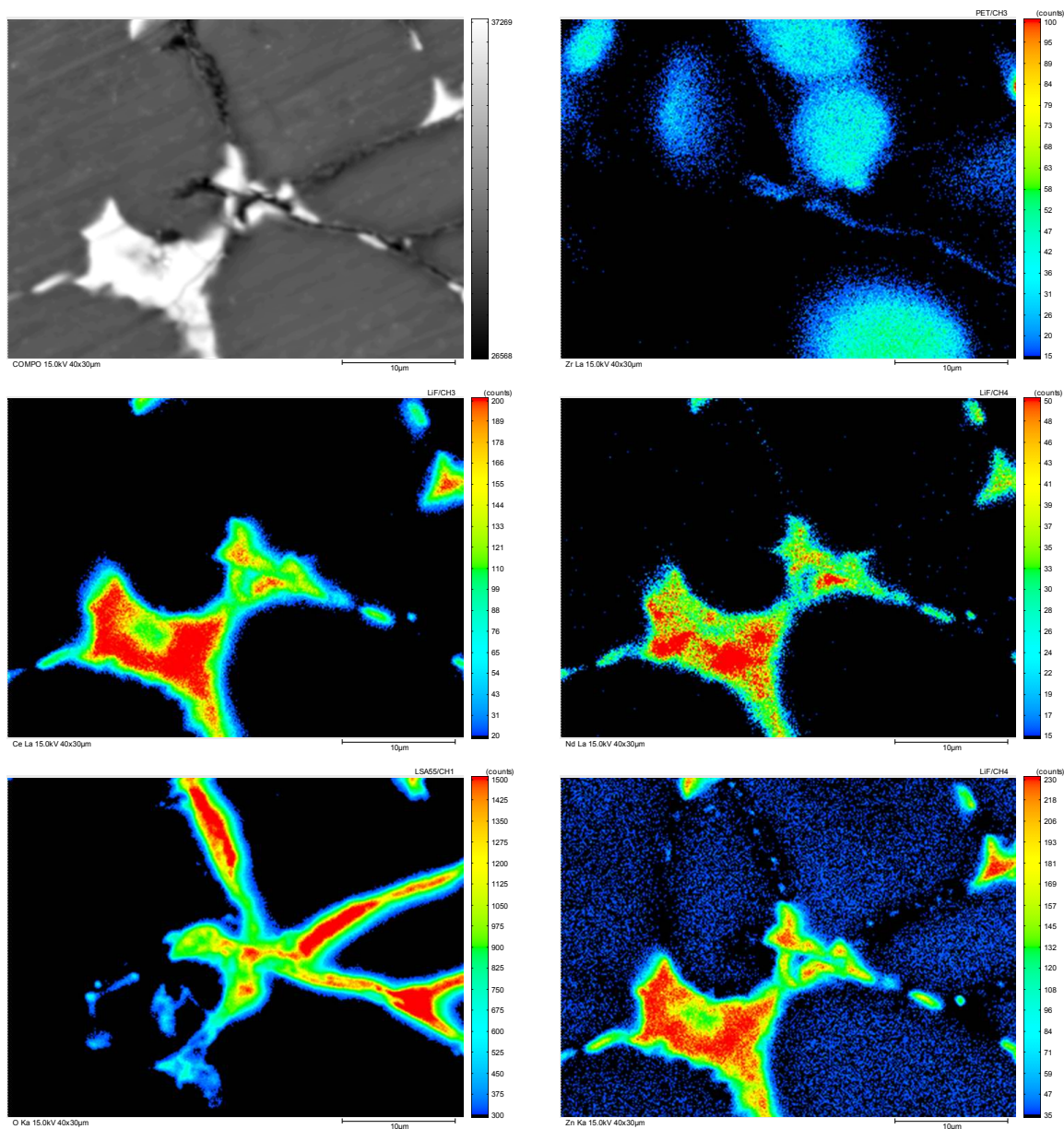


图 3 晶界富集的稀土元素及晶粒细化 Zr 元素的分布特征

富集于晶界位置的稀土活性元素可以填充晶界处的空位，改善晶界附近的组织形态，提高高温抗蠕变性能。辅助性添加少量的锆 Zr，可以弥补其他元素的不足，进一步细化晶粒，随着 Zr 添加量的增加，Mg-Zn 系耐热镁合金的高温抗拉极限强度得到提高。

另外，此次测试的位置为近表面裂纹萌生区，从氧 O 元素面分布图可以看出，O 会优先沿着未富集稀土元素的晶界薄弱环节向基体扩散渗透，造成晶界结合力进一步减弱，出现失效问题。



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F
上海 上海市淮海西路570号红坊G栋401-403
广州 广州市流花路109号之9达宝广场703-706室

邮政编码 100020
邮政编码 200052
邮政编码 510010

电话 (010)8525-2365
电话 (021)2201-3881
电话 (020)8710-8619

传真 (010)8525-2327
传真 (021)2201-3800
传真 (020)8710-8698

4. 钕铁硼磁性材料

钕铁硼磁性材料有助于节能并在同样的强磁场下减小产品的体积。由于汽车和电子应用领域对节能的需求，在电动机、信号发生器、手机和 MRI 等领域中得到广泛应用的烧结钕铁硼在电动机市场应用会进一步扩展。剩磁和矫顽力等磁性能的提高有利于烧结磁体在电动机市场快速增长。通常，烧结磁体一些性能的改善总是以牺牲其他性能为代价。而晶界扩散 Dy/Tb 烧结磁体与传统的同类磁体相比较，其矫顽力和剩磁可同时得以改善。

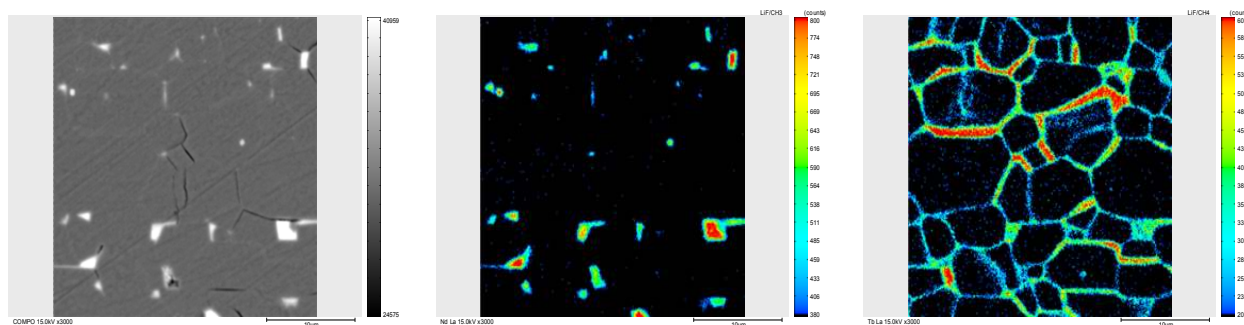


图 4 钕铁硼磁铁中 Tb 在晶界偏聚

5. 尾气催化剂

由于稀土元素具有独特的贮氧和催化功能，将其加入活性催化剂组分中，可改善催化剂的抗铅、硫中毒性、耐高温稳定性，并能改善催化剂的空燃比工作特性。我国稀土资源丰富，而贵金属资源贫乏，利用稀土资源，开发并推广使用以稀土为主的汽车尾气净化用三效稀土催化剂，解决大、中城市由汽车排放尾气造成的严重污染问题，将是稀土应用开发大有作为的一个重要方面。

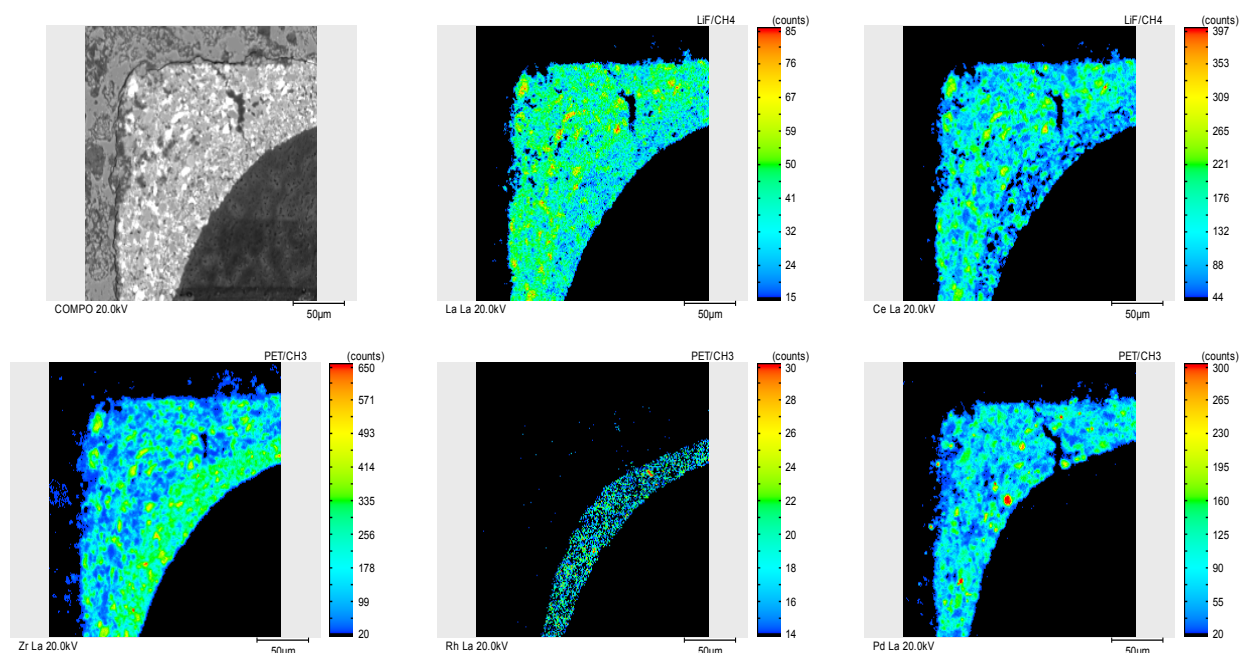


图 5 微区催化剂中主要元素分布特征

此蜂窝型催化器采用双层涂层结构：外层含 Rh、廉价金属热稳定剂、CeO₂ 储氧剂和对气体吸附性较高的 ZrO₂；内层贵金属成分为 Pd、热稳定助剂以及增强储氧能力的 La₂O₃-CeO₂；可分别在内外层将 NO_x 还原成 N₂，CO 和 HC 氧化成 CO₂ 和 H₂O。



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F 邮政编码 100020 电话 (010)8525-2365 传真 (010)8525-2327
上海 上海市淮海西路570号红坊G栋401-403 邮政编码 200052 电话 (021)2201-3881 传真 (021)2201-3800
广州 广州市流花路109号之9达宝广场703-706室 邮政编码 510010 电话 (020)8710-8619 传真 (020)8710-8698