

前 言

稀土抛光粉是一种重要的稀土深加工产品。稀土抛光粉中最主要的组分是氧化铈，故也被称为铈基稀土抛光粉，稀土抛光粉因与其他抛光粉相比有许多优点而被人们称为“抛光粉之王”，已获得广泛应用。稀土抛光粉的广泛应用，不仅使其在国民经济和国防建设中占有越来越重要的地位，而且也促进了我国稀土产业的发展，提高了稀土产品的附加值。稀土抛光粉在工业发达国家的稀土用量中占有很高的比例，其产量和用量的大小能从一个侧面反映出一个国家科技发展的水平。

我国是世界上稀土资源最丰富的国家，为稀土材料的研究与发展奠定了物质基础。随着稀土工业的发展，稀土抛光粉作为抛光材料以其粒度均匀、硬度适中、切削力强、抛光时间短、抛光精度高、使用寿命长以及操作环境清洁环保等优点，成为玻璃抛光材料的首选，并广泛应用于玻璃表面的冷加工，以及电视/计算机/平板显示器用电子玻璃、硅片、磁盘玻璃基片、眼镜片、光学玻璃、光学元件（透镜、棱镜、照相机和摄影机镜头）、宝石等的抛光。20 世纪 90 年代，随着电子技术的不断更新，大容量超小体积的半导体器件等的精密抛光对抛光速度和质量提出了更高的要求，为此，人们开发出了纳米级的高性能稀土抛光粉。

我国的稀土抛光粉产业从无到有，从小到大，已走过了六十余个春秋。我国在稀土抛光粉生产、应用、市场和技术设备等方面已取得很大的成就和发展，在世界同行业中已占重要地位，并成为世界稀土抛光粉的生产和供应大国。目前，我国生产规模达到上百吨的稀土抛光粉厂有数十家。

然而我国的稀土抛光粉与国外相比仍有一定差距，主要是产品质量不够稳定，未能达到标准化、系列化，稀土抛光粉产品中的中低档抛光粉比较成熟，而较高档次抛光粉与国外相比有较大差距，在光学镜头和其他精密器件上使用的抛光粉尚需大量进口，还不能完全满足各种工业领域的抛光要求。其原因在于我国稀土抛光粉研发水平落后于国外，创新性不足，更缺乏合适的基础性和实用性的专著。

最近二十年来稀土抛光粉的发展迅速，但其系统性的基础理论研究却相对滞后，随着应用领域的拓展和高精细抛光的需求，对稀土抛光粉提出了更严格和新的要求，为此，必须对一些过去的认识作相应的补充。

本书结合生产实践中提出的基础理论问题进行分析讨论，从结晶化学的角度详细地研究了稀土抛光粉前驱体的晶体形成过程及对晶体形貌的影响，寻求最佳制备条件，特别是探讨稀土抛光粉前驱体焙烧条件对抛光粉组成、结构、形貌和性能的影响，提出优质抛光粉的优选工艺条件。

有关稀土抛光粉的资料散见于各种期刊文献、专利和学位论文中，相关工作也在一些专著的某些章节中有一定描述。但目前关于稀土抛光粉尚无完整而系统的专著。

作者参考国内外发表的相关研究成果，深入了解稀土抛光粉生产的实际情况，结合已有的学科基础，力图编写一部兼具基础性和实用性的稀土抛光粉专著，以期为祖国稀土事业的发展尽微薄之力。希望本书能够对促进我国的稀土事业从资源优势转化为技术、经济优势发挥一点作用。

本书首次从固体化学的角度探讨稀土抛光粉生产的过程和机理，总结一些规律，提出合理的制备工艺，并尝试对稀土抛光粉进行较系统和深入的归纳、总结，填补国内外稀土抛光粉专著的空白。

作者从事稀土研究、开发与应用五十余年，先后从事稀土络合物、稀土分离提取、稀土无机液体激光材料与稀土激光晶体、高温超导材料、稀土发光材料和稀土纳米材料等相关的研究，积累了一些知识和经验。对稀土怀有深厚和难以割舍的感情。

在编著过程中，作者力求通俗易懂，深入浅出。期待着本书能将相关的基本知识描述清楚，反映稀土抛光粉的最新进展。若本书能给读者点滴收益，作者则甚感欣慰。

本书是在前辈、同仁工作基础上归纳、整理，并结合作者五十余年来科研、教学和学习的体会，以及应稀土抛光粉的发展趋势和应用的需求编写而成。书中引用的大量文献资料是广大科研工作者辛勤劳动的结果。在此，作者对他们表示深深的敬意！

稀土抛光粉涵盖的知识面广，涉及化学、物理、材料等众多领域，文献资料也较为丰富，由于作者能力有限，在编写过程中难免有疏漏和不当之处，诚请读者批评指正。

在历时三年多的编写过程中，得到诸多老师、同仁和家人的热情关怀、鼓励与帮助，特别是郝志庆同志为本书提供了许多实践经验和文献资料，韩彦红同志在本书编写中付出了辛勤劳动。在此，一并深表最诚挚的谢意！

特别感谢中国科学院长春应用化学研究所的培养、稀土资源利用国家重点实验室的支持，以及倪嘉缙院士给予的诚挚关怀和经费的资助。

本书献给为我国稀土事业默默无闻无私奉献、辛勤工作在生产第一线的朋友们。

洪广言

2016 年秋于长春

目 录

前言

第 1 章 稀土抛光粉概述	1
1.1 抛光与抛光粉	1
1.1.1 抛光	1
1.1.2 抛光粉	3
1.2 稀土抛光粉	4
1.2.1 稀土抛光粉的发展历程	5
1.2.2 稀土抛光粉的分类	9
1.2.3 稀土抛光粉的应用	13
1.3 稀土抛光粉生产的主要工艺流程	20
1.3.1 低铈稀土抛光粉的制备	20
1.3.2 中铈稀土抛光粉的制备	25
1.3.3 高铈稀土抛光粉的制备	27
1.4 稀土抛光粉展望	29
参考文献	30
第 2 章 稀土抛光粉的制备及其前驱体制备化学	31
2.1 稀土抛光粉的制备	31
2.2 稀土抛光粉前驱体的制备	34
2.2.1 碳酸氢铵为沉淀剂	35
2.2.2 碳酸钠及碳酸氢钠为沉淀剂	44
2.2.3 草酸盐和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂	45
2.2.4 添加剂的影响	46
2.3 氟化处理	48
2.3.1 氢氟酸氟化	49
2.3.2 氟化盐氟化处理	51
2.4 前驱体的粉碎过程	54
参考文献	57
第 3 章 稀土抛光粉前驱体焙烧过程及其固体化学	59
3.1 铈基抛光粉的固体化学基础	59
3.1.1 CeO_2 的化学和物理特性	59

3.1.2	CeO ₂ 与三价稀土氧化物的晶体结构	62
3.1.3	铈基稀土抛光粉的晶体结构与形貌特征	68
3.1.4	前驱体焙烧过程中的固相反应基础	69
3.2	前驱体干燥过程	73
3.3	铈基稀土抛光粉的焙烧过程	75
3.3.1	碳酸铈前驱体的焙烧过程	75
3.3.2	碳酸铈镧前驱体的焙烧过程	81
3.3.3	氟碳酸铈前驱体的焙烧过程	83
3.3.4	氟碳酸铈镧前驱体的焙烧过程	84
3.3.5	焙烧后铈基稀土抛光粉的结构与形貌特征	89
3.3.6	草酸铈前驱体的焙烧过程	96
3.3.7	氟碳酸铈矿的焙烧过程	98
3.4	纳米级稀土抛光粉	100
3.4.1	纳米级稀土抛光粉制备技术	100
3.4.2	复合稀土抛光粉	107
3.5	分级	108
	参考文献	108
第 4 章	稀土抛光粉的作用机理及影响因素	111
4.1	玻璃抛光	111
4.1.1	玻璃的结构	111
4.1.2	玻璃组分与抛光性能	114
4.1.3	不同抛光粉对玻璃的抛光能力	116
4.2	抛光粉的作用机理	117
4.2.1	抛光的过程	117
4.2.2	玻璃抛光粉抛光机理	120
4.2.3	CeO ₂ 抛光机理	124
4.3	影响抛光粉抛光能力的主要因素	130
4.3.1	稀土抛光粉化学组成的影响	130
4.3.2	稀土抛光粉中铈的价态	134
4.3.3	稀土抛光粉的结构与形貌	136
4.3.4	抛光粉的颗粒度(粒度)	139
4.3.5	抛光粉的硬度	140
4.3.6	抛光粉的化学活性	142
4.3.7	抛光粉的比表面积	143
4.4	抛光液(抛光浆料)	144
4.4.1	浆料中抛光粉的浓度	144

4.4.2 抛光液的稳定性、分散性和悬浮性·····	145
4.4.3 抛光液的 pH 值·····	149
4.4.4 抛光浆料的压力、温度和时间对抛光能力的影响·····	150
4.4.5 抛光模的选择·····	151
参考文献·····	151
第 5 章 抛光粉的性能评价指标及其方法 ·····	154
5.1 化学成分的测定·····	155
5.2 热分析·····	157
5.3 结构特征分析·····	158
5.3.1 X 射线衍射物相分析·····	159
5.3.2 X 射线衍射峰强度·····	160
5.3.3 X 射线衍射分析测定晶格常数·····	161
5.3.4 X 射线衍射对抛光粉晶粒尺寸的测定·····	162
5.3.5 晶粒尺寸和结晶形貌之间的关系·····	165
5.3.6 晶格畸变率·····	166
5.3.7 密度测定·····	168
5.3.8 硬度测定·····	170
5.4 粒度分析·····	172
5.4.1 筛分法·····	174
5.4.2 粒度仪测粒度·····	175
5.4.3 团聚粒径·····	177
5.5 颗粒形貌分析·····	178
5.6 颗粒比表面积分析·····	181
5.7 外观颜色·····	183
5.8 抛光效率与划痕·····	184
5.8.1 抛光效率·····	184
5.8.2 划痕或划伤率·····	186
5.9 浆料的稳定性·····	187
5.9.1 抛光液浓度·····	187
5.9.2 粉体悬浮性·····	188
参考文献·····	190

第1章 稀土抛光粉概述

1.1 抛光与抛光粉

抛光是采用物理(机械、加热、激光等)或化学手段对固体表面进行处理的方法,是使物体表面粗糙度降低的工艺。其目的是消除金属或玻璃表面的细微不平,形成一个具有足够光洁度的清洁的表面,使表面具有镜面光泽,在该表面上光的透射或反射不受表面不平整的干扰。这不仅是美化产品的需要,更是保证产品质量、延长使用寿命及发展新产品的重要手段。

抛光技术可以针对金属、玻璃、陶瓷、合金、晶体和塑料等各种固体材料。目前,抛光技术主要在精密机械和光学工业中广泛使用。抛光后的工件其表面有足够的光滑度(平整度),以至于光的透射或反射不受表面不规则性的影响^[1]。

1.1.1 抛光

抛光主要可分为物理(机械、加热、激光等)方法和化学方法两大类,还可细分为机械抛光、化学抛光、电解抛光、超声波抛光等。根据抛光精度也分为一般精度、高精度和超高精度抛光等。

1. 机械抛光

机械抛光是靠切削和材料表面塑性变形去掉被抛光物的凸部而得到平滑面的抛光方法,一般使用油石条、羊毛轮、砂纸等,以手工操作为主,特殊零件如回转体表面,可使用转台等辅助工具,表面质量要求高的可采用超高精度抛光的方法。超高精度抛光是采用特制的磨具,在含有磨料的抛光液中,紧压在工件被加工表面上做高速旋转运动。它是各种抛光中抛光精度最高的方法,利用该技术可以达到 $Ra\ 0.008\ \mu\text{m}$ 的表面粗糙度,光学镜片模具常采用该方法。

2. 超声波抛光

超声波抛光是将工件放入磨料悬浮液中并一起置于超声波场中,依靠超声波的振荡作用使磨料在工件表面磨削抛光。超声波抛光宏观力小,不会引起工件变形,但工装制作和安装较困难。超声波抛光可以与化学或电化学方法结合,在溶液腐蚀、电解的基础上,再施加超声波振动搅拌溶液,使工件表面溶解产物脱离,

表面附近的腐蚀或电解质均匀。超声波在液体中的空化作用还能够抑制腐蚀过程,有利于表面光亮化。

3. 流体抛光

流体抛光是依靠高速流动的液体及其携带的磨料颗粒冲刷工件表面以达到抛光的目的。常用方法有磨料喷射加工、液体喷射加工、流体动力研磨等。流体动力研磨是由液压驱动,使携带磨粒的液体介质高速往复流过工件表面,介质主要采用在较低压力下流动性好的特殊化合物(聚合物状物质)并掺上磨料制成,磨料可采用碳化硅粉末或稀土抛光粉。

4. 磁流变抛光

磁流变抛光是利用磁性磨料在磁场作用下形成磨料刷,对工件磨削加工。磁流变抛光的工作原理是在磁场的作用下通过磁流变抛光液形成黏塑性的介质,并以剪切方式对光学元件进行抛光。磁流变抛光液中包括磁性颗粒和抛光粉。这种方法加工效率高,质量好,加工条件容易控制,工作条件好。采用合适的磨料,表面粗糙度可以达到 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

5. 化学抛光

化学抛光是让材料在化学介质中表面微观凸出部分较下凹部分优先溶解,从而得到平滑面,是不用外加电源进行表面处理,提高工件光洁度的过程。通常是将工件浸入酸性或碱性溶液中,经一定时间,依靠化学浸蚀作用,可溶去工件表面的氧化物或毛刺,使光洁度提高。

化学抛光的主要优点是不需复杂设备,可以抛光形状复杂的工件,同时抛光很多工件,效率高。化学抛光的核心问题是抛光液的配制。化学抛光得到的表面粗糙度一般约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

6. 电解抛光

工件放入特定溶液中进行阳极电解,使金属表面平滑并产生金属光泽的过程称为电解抛光,又称电化学抛光,简称电抛光。电解抛光基本原理与化学抛光相同,即靠选择性地溶解材料表面微小凸出部分,使表面光滑。

电解抛光过程分为两步:①宏观整平:溶解产物向电解液中扩散,使材料表面几何粗糙度下降至约 $1\text{ }\mu\text{m}$;②微观平整:进一步提高表面光亮度。

电抛光时,工件接阳极,通电时工件表面会产生电阻率高的稠性黏膜,其不均匀地附着在工件表面。表面微观凸出部分较薄,电流密度较大,金属溶解较快;

表面微观下凹处较厚, 电流密度较小, 金属溶解较慢。由于稠性黏膜和电流密度分布的不均匀性, 微观凸起部分尺寸减小较快, 微观下凹处尺寸减小较慢, 使工件表面粗糙度降低, 从而实现抛光的目的。

电解抛光后将对工件性能产生影响, 表现在: ①工件表面光洁度增加, 提高了反光能力; ②摩擦系数及表面硬度、金属的电子冷发射能力均下降; ③工件耐腐蚀性及磁导率提高; ④影响工件的疲劳强度。

电解抛光的优点: ①表面无离子硬化层; ②形状复杂, 线材、薄板及细小工件均适用电抛光; ③生产效率高, 易操作。

电解抛光的缺点: ①应用范围受限制; ②无法除去工件表面的宏观划痕、麻点等表面缺陷。

化学抛光与电解抛光相比不用直流电源和导电挂具, 可抛光形状复杂及各种尺寸的工件, 生产效率高。化学抛光主要用于工件装饰性加工, 但溶液使用寿命短, 溶液浓度的保持以及再生较困难。

电解抛光与化学抛光相比可以消除阴极反应的影响, 效果较好。

由于电解抛光、流体抛光等方法很难精确控制零件的几何精确度, 而化学抛光、超声波抛光、磁流变抛光等方法的表面质量又达不到要求, 所以精密模具的镜面加工还是以机械抛光为主。

塑料模具加工中的抛光与其他行业所要求的表面抛光有很大的不同, 严格来说, 模具的抛光应该称为镜面加工。它不仅对抛光本身有很高的要求, 而且对表面平整度、光滑度以及几何精确度也有很高的标准, 镜面加工的标准分为四级。而表面抛光一般只要求获得光亮的表面即可。

需要重视的是工件抛光后会减少厚度并容易被划伤, 必须使用细丝绒布、麂皮、天鹅毛和专用清洗剂清洁表面。

1.1.2 抛光粉

用于抛光的材料可以是固体(主要是多晶粉末)、液体和气体。

固体粉末抛光材料, 也称为抛光粉、抛光剂或磨料, 其硬度应与所需抛光的物质的硬度相匹配。一般将莫氏硬度 9~10 的磨料称为硬磨料, 如白钢玉(Al_2O_3)、 SiC 、立方氮化硼(CBN)、金刚石等, 而将莫氏硬度 ≤ 7 的磨料称为软磨料, 如 CeO_2 、氧化锆等。

抛光粉通常由氧化铈、氧化铝、氧化硅、氧化铁、氧化锆、氧化铬等组分组成, 不同材料的硬度不同, 在水中的化学性质也不同, 因此使用场合各不相同。氧化铝的莫氏硬度约为 9, 氧化铈和氧化锆的莫氏硬度约为 7, 氧化铁更低。氧化铈对硅酸盐玻璃的化学活性较高, 硬度也相当, 因此广泛用于玻璃的抛光。

对抛光粉的基本要求:

- 1) 抛光粉是具有确定组成的物理和化学性质稳定的固体化合物或混合物。
- 2) 有合适的硬度和密度, 硬度一般应稍大于被抛光材料。
- 3) 抛光粉颗粒应具有一定的晶格形态和缺陷, 破碎时形成适当的锐利的棱角, 以提高抛光效率。
- 4) 在适当的粒度范围之内, 颗粒粒度应均匀一致。
- 5) 抛光粉应纯洁, 有较高的纯度, 不含有可能引起划痕的机械杂质。
- 6) 应有良好的分散性和吸附性, 以保证加工过程的均匀和高效, 可适量添加分散剂提高悬浮率。
- 7) 抛光粉需要制成抛光液使用, 因此需要良好的化学稳定性且不腐蚀工件。特别是抛光粉需要与水(或溶剂)混合, 故对水(或溶剂)有一定的化学稳定性, 并能在水(或溶剂)中有很好的浸润性、悬浮性, 且不发泡。

在玻璃工业领域中广泛应用的抛光粉, 根据用途不同, 主要有金刚石、氧化铝、氧化锆、氧化铈、氧化铁等。对于组成不同的各种玻璃制品, 氧化铈是最有效的抛光剂, 其次是氧化锆, 再次是氧化铁。特别是光学玻璃的抛光, 含氧化铈的抛光粉具有光洁度高、抛光能力强以及使用寿命长等优点。

1.2 稀土抛光粉

稀土抛光粉顾名思义是含稀土元素的抛光粉。稀土抛光粉中最主要的组分是氧化铈, 故也称为铈基稀土抛光粉, 简称铈基抛光粉, 也可称为氧化铈抛光粉。稀土抛光粉因与其他抛光粉相比有许多优点而被称为“抛光粉之王”, 已有许多报道^[2-10]。

稀土抛光粉与其他抛光粉相比有许多优点, 具有良好的晶形, 粒度小且均匀, 抛光效率可提高 3~4 倍, 使用量少且寿命长, 抛光件的合格率可提高 30%以上, 光洁度高, 易清洗, 不污染环境且劳动条件好等。因此, 稀土抛光粉在光学领域获得广泛的应用。

利用稀土氧化物特别是氧化铈的化学特性抛光金属和玻璃的表面, 而无擦伤。抛光粉 CeO_2 含量可在 50%~90%之间, 其余成分为其他轻稀土氧化物。一般情况下, CeO_2 含量越高, 抛光速率越快。稀土抛光粉能取代较廉价的抛光粉(氧化铁, SiO_2 , ZrO_2)是因为其比较清浄, 抛光快, 经久耐用, 抛光质量优良。

一些典型抛光材料的抛光能力见表 1-1。

表 1-1 典型抛光材料的抛光能力比较^[2]

抛光剂种类	磨削量/mg	抛光能力/%
氧化铈(45%)	83.7	100
氧化锆	54.3	65
氧化钛	44.5	53
氧化铁	20.2	25

氧化铁“红粉”(α-Fe₂O₃多晶粉末)作为长期以来使用的主要玻璃抛光材料,由于其性能不如铈基抛光粉,目前已被铈基抛光粉取代,其主要原因如下:

1)氧化铈为面心立方晶体,氧化铁“红粉”为六方晶体。

2)铈基抛光粉颗粒呈多边形,棱角明显,平均直径2 μm,而氧化铁“红粉”颗粒形状基本为圆球形,颗粒大小约为0.5~1 μm。

3)氧化铈的真比重(约为7.3)比氧化铁(约为5.2)大,由于形状和比重的关系,铈基抛光粉的有效比表面比氧化铁“红粉”大,铈基抛光粉比“红粉”更易沉积在玻璃表面和抛光模层中,使抛光效率提高。

4)铈基抛光粉具有适当的硬度,其硬度更接近玻璃的硬度,氧化铈的莫氏硬度约为7,而α-Fe₂O₃的莫氏硬度为4~6。

5)铈是非常活跃的元素,经过适当温度焙烧冷却的氧化铈,晶粒中产生大量的缺陷(错位),有利于抛光质量的提高。

6)由于铈基抛光粉的制造工艺及氧化铈含量不同,稀土抛光粉呈白色(含量达到98%以上)、淡黄色、棕黄、红色等,容易清洗;而氧化铁颜色有从黄红色到深红色若干种,难以清除。

1.2.1 稀土抛光粉的发展历程

历史上最早使用的玻璃表面研磨抛光材料是以氧化铁“红粉”为主,但它存在着抛光大速率慢、光洁度低、铁锈色的污染无法消除等不足。随着稀土工业的发展,20世纪30年代,首先在欧洲出现了用稀土氧化物作抛光粉来抛光玻璃,1933年欧洲玻璃工业首次报道了在玻璃抛光领域使用氧化铈。从1940年开始,高含量氧化铈的稀土抛光粉逐渐取代氧化铁用于玻璃抛光,成为玻璃抛光加工过程中的关键工艺材料之一。1940~1941年加拿大光学工业开始使用氧化铈,标志着北美大陆玻璃冷加工行业开始使用氧化铈。第二次世界大战期间,伊利诺伊州罗克福德的Barnes J公司的一名雇员于1943年开发了一种叫做巴林士粉(Barnesite)的稀土氧化物抛光粉,这种抛光粉很快在抛光精密光学仪器方面获得成功。基于抛光效率高、质量好、污染小等优点,稀土抛光粉激起了美国等国家的广泛研究。由于

战争的需要以及氧化铈在抛光速率和抛光质量方面的长足进步, 稀土抛光粉以取代传统抛光粉的趋势迅速发展起来。

与传统抛光粉氧化铁“红粉”相比, 稀土抛光粉具有粒度均匀、硬度适中、抛光效率高、抛光质量好、光洁度高、使用寿命长以及清洁环保等优点, 例如用氧化铈抛光粉抛光透镜 1 min 完成的工作量, 若用氧化铁“红粉”抛光粉则需要 30~60 min。

随着稀土工业的发展, 铈基稀土抛光粉作为抛光材料以其粒度均匀、硬度适中、切削力强、抛光时间短、抛光精度高、使用寿命长以及操作环境清洁环保等优点, 成为玻璃抛光材料的首选, 目前已完全替代了氧化铁抛光粉, 并广泛应用于玻璃表面的冷加工, 以及平板玻璃、阴极射线管、电视/计算机/平板显示器用电电子玻璃、玻壳、液晶玻璃基板、触摸屏玻璃盖板、硅片、磁盘玻璃基片、眼镜片、光学玻璃、光学元件(透镜、棱镜、照相机和摄影机镜头)、宝石、水晶、装饰品等的抛光。稀土抛光粉在工业发达国家的稀土用量中占有很高的比例, 其产量和用量的大小反映一个国家科技发展的程度和水平。

国外很早就开始生产稀土抛光粉, 20 世纪 90 年代已形成各种标准化、系列化的产品达 30 多种牌号。

我国从 20 世纪 50 年代末开始研究稀土抛光粉, 分别在以混合稀土、氟碳铈矿和氧化铈为原料生产各种规格的抛光粉等方面取得了一些进展, 为国内稀土抛光粉的生产与应用奠定了基础。20 世纪 60 年代, 国内广泛地开展稀土抛光粉制备工艺和性能的相关研究。中国科学院长春应用化学研究所于 1963 年开始研制稀土抛光粉。上海跃龙化工厂在 1968 年研制出了第一批稀土抛光粉, 到 70 年代, 又开发了一些添加氟、硅等元素的产品。西北光学仪器厂、云南光学仪器厂相继采用独居石等为原料, 研制成不同类型的稀土抛光粉。北京有色金属研究总院、北京工业学院等单位于 1976 年研制并推广了 739 型稀土抛光粉, 1977 年又研制成功了 771 型稀土抛光粉。甘肃稀土公司在 1976 年引进了北京有色金属研究总院的 739 型精密光学镜头抛光用稀土抛光粉工艺, 1979 年自主研制出第一代工业批量生产的稀土抛光粉——797 型抛光粉, 并建成了与咸阳彩虹集团相配套的国内第一家稀土抛光粉生产车间。

1980 年以前, 我国的稀土抛光粉仅有几个品种, 且规格不多。80 年代研制出用于 CRT 彩电的抛光粉, 1990 年以来由于国内外用户对我国稀土抛光粉的要求不断提高, 促进了我国产品品种的发展和质量的提高, 进入 21 世纪后, 引入光学平面高精度抛光, 2005 年以后手机屏幕和液晶显示类抛光进入市场, 成为目前行业最大的应用领域。2015 年, 国内针对高性能稀土抛光材料, 将建成高档稀土抛光液生产线, 满足硅片及集成电路芯片、计算机硬盘、液晶显示屏、宝石、光学

玻璃等特殊抛光要求，扭转我国相关产品依赖国外进口的不利局面。

近年来，为了满足国内外市场需求，我国生产的稀土抛光粉品种有三大级别（高、中、低钨基稀土抛光粉），11种牌号，18个规格。但与国外相比仍有差距，国外已能生产出30多种牌号，50多个规格的稀土抛光粉产品，且抛光的针对性强，粒度分布均匀。

目前，我国有稀土抛光粉厂几十家，其中生产规模达到上百吨的有数十家。最大的是中外合资包头天骄清美稀土抛光粉有限公司，年生产能力为5000吨。但与国外相比仍有较大差距，主要是稀土抛光粉的产品质量不稳定，未能达到标准化、系列化，还不能完全满足各种工业领域的抛光要求。

总的来看，无论在生产技术上还是应用上，国内中低档抛光粉生产比较成熟，而在较高档次抛光粉的生产工艺与设备方面与国外相比有较大差距，在光学镜头以及其他精密器件上使用的抛光粉还需大量进口。

国内年产500吨以上抛光粉的主要生产厂家见表1-2。

表 1-2 国内年产 500 吨以上抛光粉的主要生产厂家

序号	省份	公司名称
1	内蒙古	包头天骄清美稀土抛光粉有限公司
2		包头市新源稀土高新材料有限公司
3		包头市启通稀土有限公司
4		包头索尔维稀土有限公司
5		包头市华星稀土科技有限责任公司
6		包头市佳鑫纳米材料有限公司
7		包头市华辰稀土材料有限公司
8		包头市志仁抛光材料有限公司
9		包头市金蒙研磨材料有限责任公司
10		包头海亮科技有限责任公司
11		包钢和发稀土有限公司
12		包头物华特种材料有限公司
13		包头新世纪稀土抛光粉有限公司
14		内蒙古威能金属化工有限公司
15		呼和浩特市同达新材料有限责任公司
16		乌拉特前旗天盛稀土高新材料有限公司

续表

序号	省份	公司名称
17	甘肃	甘肃稀土集团有限责任公司
18		甘肃金阳高科技材料有限公司
19		甘肃兰州德宝新材料有限公司
20		甘肃联合新稀土材料有限公司
21	山东	淄博包钢灵芝稀土高科技股份有限公司
22		淄博华彩工贸有限公司
23		淄博市临淄鑫方园化工有限公司
24		蓬莱市稀土材料有限公司
25		泰安麦丰新材料科技有限公司
26		淄博山外山抛光材料有限公司
27	上海及江苏	上海界龙精细研磨材料有限公司
28		苏州市苏铁光学磨料厂
29		上海华明高纳稀土新材料有限公司
30		德米特(苏州)电子环保材料有限公司
31	河南	安阳鑫隆新材料公司
32		安阳方圆研磨材料有限责任公司
33	湖南	湖南皓志新材料有限公司
34	陕西	西安西光精细化工有限公司
35		西安迈克森新材料有限公司
36	四川	四川省乐山锐丰冶金有限公司
37	江西	赣州同联稀土新材料有限公司
38	黑龙江	哈尔滨华云稀土工业有限公司
39	台湾	台湾清美塞吉公司

全球的稀土抛光粉生产总量约为 2 万~3 万吨，生产厂家主要有四种类型：光学辅料公司、磨料磨具公司、稀土冶金公司、化工材料公司。其中，光学辅料公司的生产量最小，约占 10%；磨料磨具行业生产量最大，约占 50%；稀土行业和化工行业各生产约 30%。我国的稀土抛光粉的生产量和应用量大抵相等，生产能力 2 万吨以上，其中国内自用 80%，出口 20%。表 1-3 列出国外稀土抛光粉主要生产厂家。

表 1-3 国外稀土抛光粉主要生产厂家^[5]

国家	生产厂(公司)
日本	三井矿冶冶金公司
	清美化学工业公司(朝日玻璃的子公司)
	新日本金属化学公司
	东北金属化学公司(昭和电工的子公司)
韩国	戴伯克新材料公司
俄罗斯	切列特兹机械厂
法国	索尔维电子与催化材料公司
英国	光学表面技术公司
美国	W. R. 格雷斯·戴维森分公司
	费罗公司

近年来, 铈基稀土抛光粉被用于各种电子器件的高精度的表面抛光, 特别是光盘和磁盘用玻璃基板, 活动矩阵(active matrix)型 LCD(液晶显示器)、液晶电视用滤色片、时钟电子计算器、照相机用 LCD、太阳能电池等的显示用玻璃基板, 大规模集成电路(LSI)光掩膜玻璃基板, 以及光学透镜等的玻璃基板和光学用透镜等。随着小型化和高密度化的发展, 对于基板等的抛光精度要求更高, 因此, 稀土抛光粉也将获得更广泛的应用。随着液晶显示器产业的兴起与不断壮大, 高性能液晶抛光粉已得到快速发展, 未来稀土抛光粉消费量将保持持续增长态势。

1.2.2 稀土抛光粉的分类

稀土抛光粉可按多种方式分类, 如按氧化铈含量、颗粒尺寸、添加剂品种、所用原料以及应用对象等方式分类。最常见的是根据氧化铈含量的不同, 稀土抛光粉可分为高铈(>90%)、中铈(70%~90%)和低铈(~50%)三类, 以及根据颗粒尺寸的不同将稀土抛光粉产品分为微米级、亚微米级、纳米级三类。生产中也有按颜色分为白色、黄色、红色稀土抛光粉等。

1. 以稀土抛光粉中 CeO_2 含量来划分

在稀土抛光粉中氧化铈是最重要的成分, 氧化铈之所以是极有效的抛光用化合物, 是因为它能用化学分解和机械摩擦两种形式同时抛光玻璃。氧化铈与其他抛光材料(如 TiO_2 、 Al_2O_3 、“红粉”等)相比, 具有以下特殊性质^[4-7]:

- 1) 质地柔软(莫氏硬度约 7.0), 抛光过程中对材料表面的划痕较小。
- 2) 较强的化学活性, 以及可制成较高的氧化物/氮化物抛光选择比。
- 3) 绝大多数高活性抛光材料为 Lewis 酸, 而 CeO_2 在碱性抛光条件下呈两性, 能同时吸附阴、阳离子。
- 4) 抛光速率的可操作性强, 当材料表面不平整时有较高的抛光速率, 待表面

平整后,在添加剂的作用下,抛光速率相对下降,甚至出现“自停止”(self-stop)。

5) 稀土抛光粉可以提高玻璃的抛光质量和能力,白粉(CeO_2)的抛光能力为黄粉(混合稀土氧化物)的 1.6 倍,是“红粉”(α- Fe_2O_3)的 2.8 倍。用稀土抛光剂抛光后的玻璃具有良好的光泽。

6) 稀土抛光粉的抛光性能可调,随氧化铈的含量高低而变化,在一定的组成下,抛光能力的大小与抛光粉的物理化学性质(如颗粒形状、粒度大小及均匀程度,合适的晶格结构、化学活性、杂质含量等)有关。改善稀土抛光粉的质量,即可改变氧化铈的品位,又可在制备过程中选用合适的中间体及合理的工艺流程来达到。

7) 操作环境清洁,对环境污染小,不但具有最佳的抛光能力,而且用过的稀土抛光材料仍可多次循环使用。

基于上述特点,稀土抛光粉在光学玻璃、集成电路基板、精密阀门、液晶显示器、手机面板等领域的抛光中获得广泛应用,并开展了大量的研究。

按氧化铈含量分类是最常见的分类方法。早期分为高铈和低铈两大类,而现在一般分为高铈、中铈(有时也称为富铈)、低铈三类,但在分类时所规定的氧化铈含量范围不同,缺乏统一的界限标准,也并不十分严格。

商业上稀土抛光粉的种类繁多,有各种牌号。根据其 CeO_2 含量的高低,早期将铈基抛光粉分为高铈和低铈两大类:一类是 CeO_2 含量高的价高质优的高铈抛光粉,一般 $\text{CeO}_2/\text{TREO} \geq 90\%$,也称为纯铈抛光粉;另一类是 CeO_2 含量低的廉价的低铈抛光粉,其铈含量在 50%左右或者低于 50%,其余由 La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} 等组成。而将介于两者之间的称为中铈抛光粉(或称为富铈抛光粉),故现在一般分为高、中、低三类。就这些稀土抛光粉的成分而言,都不是很纯,均含有其他杂质。铈基抛光粉中掺杂的原因很多,如原料廉价、制作简单、降低成本和改善抛光性能等。

高铈抛光粉的氧化铈品位高,抛光能力强,抛光效果好,使用寿命长,特别是适用于硬质玻璃长时间循环抛光。石英玻璃和光学镜头抛光时以使用高品位的铈抛光粉为宜,但价格也相对较高。纯氧化铈抛光粉的 $\text{CeO}_2/\text{TREO} \geq 99\%$,外观颜色根据颗粒粗细为黄或淡黄色,此类抛光粉多数不含氟。

低铈抛光粉一般含有 50%左右的 CeO_2 ,其余 50%主要为稀土化合物如 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot \text{SO}_3$ 等碱性无水硫酸盐或 LaOF 、 NdOF 、 PrOF 等碱性氟化物。此类抛光粉与高铈抛光粉相比抛光能力较弱,抛光效果较差,使用寿命难免较低,但其特点是成本低,制备简单甚至可由稀土矿机械粉碎制得,由于初始抛光能力与高铈抛光粉相比几乎没有两样,因而广泛用于平板玻璃、显像管玻璃、球面镜片等的玻璃抛光。镧铈抛光粉 $\text{CeO}_2/\text{TREO} = 65\% \pm 2\%$,颜色为白色,