

中国稀贵金属材料技术进展

王怀国¹, 史文方¹, 聂祚仁², 张劲松³

1. 中国有色金属工业技术开发交流中心, 北京 100814
2. 北京工业大学材料学院, 北京 100124
3. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

摘要 稀贵金属是不可或缺的重要战略性基础材料, 开展节约化、增值化和再生循环利用研究是相关技术的发展方向。近年来, 国内相关研究机构在国家科技计划支持下, 开展了大量的研发工作, 取得了一批科研成果。本文综述国内外稀贵金属技术发展现状与趋势, 介绍中国在稀散、稀有和贵金属材料方面取得的研究进展和成果, 展望未来技术发展的重点。

关键词 稀贵金属; 稀贵金属材料; 技术进展

稀贵金属是稀有金属和贵金属的统称。稀有金属通常指在自然界中含量较少或分布稀散的金属, 一般难于从原料中提取, 因而成本高、价格昂贵, 是国内外广泛关注和重视的重要原材料。稀有金属一般包括钛、锆、钨、钼、铌、钽、钨等稀有难熔金属, 锂、铷、铯等稀有轻金属, 镓、铟、铊、铋、碲、硒、碲等稀散金属, 铀、钍、镭系等稀有稀土金属和钷、镭、钋、铀、钍、钷等稀有放射性金属。稀有金属具有极为重要的用途, 广泛应用于现代能源、冶金、石化、机械、交通、建材、纺织、航空航天、信息、海洋、生物医药等产业, 是发展国民经济、提高人民生活质量和保障国家安全不可或缺的重要基础材料。在新材料的发展和应用中, 稀有金属更是具有不可替代的重要作用。贵金属主要指金、银和铂族金属(钌、铑、钯、铱、铂)。贵金属, 大多拥有美丽的色泽和稳定的化学性质, 在一般条件下不易发生化学反应。贵金属不仅具有储值交换的货币功能, 更是现代工业的重要原材料, 在能源、化工、环保、医药、微电子、汽车、航空、航天、航海等领域发挥着重要作用, 代表着一个国家的储备、实力和高技术的总体水平。长期以来,

世界各国均将贵金属作为战略性物资加以收储。而近年来蓬勃发展的战略性新兴产业, 对贵金属提出更加强劲的需求, 使贵金属的战略地位得到进一步巩固。

长期以来, 中国缺少生产镓、铟、铊、铋等稀散金属高纯产品的具有自主知识产权的核心关键技术, 所开发的高纯产品成本高, 且未能规模化生产, 制约了光电子产业的发展。与国外相比, 中国钽产品的质量控制、生产自动化程度具有较大差距。钒、钛的深精加工技术落后, 缺乏均匀性好、纯度高的钒系合金、钛型材等高端产品。同时, 也难以规模化生产金、银、铂(族)的高附加值产品。近年来, 国内从事稀贵金属基础研究的有关企业、科研院所和高校在镓、铟、铊、铋、钨、钼、钽、钒、钛、金、银、铂(族)等战略性稀贵金属的高效利用方面, 做了大量的研究和技术攻关工作, 并获得了大量的科研成果, 培养了一大批中坚技术人才, 具有了进一步突破稀贵金属材料高效利用关键技术、整体提升稀贵金属产业水平、保障战略性新兴产业发展的基础条件。

对稀有及贵金属等战略性材料开展节约化、增值化和再生循环利用研

究, 既符合《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》, 又可重点突破这些战略性稀贵金属的高效利用关键技术, 开展产业化示范, 通过以点带面方式, 显著提高中国的稀贵金属高效利用水平, 促进稀贵金属产业升级和产品结构调整, 为加速中国向世界稀贵金属产业强国的转变提供坚实的技术支撑。

1 国内外技术发展现状与趋势

稀贵金属“用途重要、量小价高”的基本特征从根本上决定了稀贵金属高效利用, 从材料技术领域角度看, 节约化利用、增值化利用和循环利用代表着稀贵金属高效利用技术的发展趋势。发达国家始终重视稀贵金属的高效利用, 在节约化、增值化和循环利用方面已拥有绝对技术优势, 几乎所有的原创技术、产品均来自于美国、日本、德国、英国、法国、瑞典、瑞士和比利时等发达国家, 且他们已经基本垄断了高端、高附加值产品的国际市场。镓、铟、铊、铋在战略新兴产业的大量应用, 促进了高纯化技术的发展。但国内光电产业原材料稀有金属高纯产品存在质量难以过关的问题。即使有相关研究机构拥

收稿日期: 2016-08-17; 修回日期: 2016-09-02

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE06B00)

作者简介: 王怀国, 高级工程师, 研究方向为有色金属新材料技术开发, 电子信箱: huaiguo_wang@126.com

引用格式: 王怀国, 史文方, 聂祚仁, 等. 中国稀贵金属材料技术进展[J]. 科技导报, 2016, 34(17): 33-41; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.17.005

有了高纯化技术,也没有形成一定的产业化规模,因而高纯产品成本高、价格居高不下,制约了光电子产业的发展。究其原因,主要是中国没有掌握具有自主知识产权的核心关键技术。

法国罗纳普朗克公司是世界上镓生产的最大厂家,德国英戈尔公司、加拿大阿尔坎电子材料公司、日本住友化学工业、日本拉沙工业、日本轻金属和三菱化成公司、日本住友金属矿山新居洪研究所等是较大的高纯镓生产厂家,都能生产7N以上高纯镓,且年产量在20 t以上。目前,中国铝业集团公司、株冶集团股份有限公司、南京中锗科技公司是实力较为雄厚的高纯镓生产企业。株冶集团股份有限公司采用电解-挥发熔炼-拉制单晶法可制备6N以上高纯镓,但产率很低。近年来,中国铝业公司对电解-蒸馏-结晶法进行了大量的研究,已突破产量低的瓶颈,技术中试已过关,正向产业化发展。

金属钢是制备氧化钢锡(ITO)靶材重要的原材料。中国钢储量和产量均居世界第一,但钢多作原料出口,用于制备ITO材料的数量极少,而日本、美国等发达国家80%左右的钢用于制备ITO靶材。由于ITO靶材生产工艺的局限性,靶材产品尺寸及品质不高,产品大多只能用于低端市场,国内高端显示器用靶材全部依赖进口。在ITO废靶材循环利用方面,中国与日本的主要差距是回收率偏低,从含钢75%废靶中回收提纯到5N钢,日本总回收率为94%,中国不到90%。近年来,国内电子信息产业的迅速发展,无疑为ITO靶材回收制备钢提供了一个十分有利的市场机遇。但由于技术门槛及研发投入成本高,目前国内进行相关研发生产的企业较少,且缺乏系统研究。中南大学粉末冶金研究院在20世纪90年代末与广西华锡集团联合开发ITO靶材生产及废靶回收技术研究,21世纪初已在广西华锡集团建成年处理10 t废靶的生产线,主要生产4N5(99.995%)金属钢产品,目前生产运转基本正常,但其生产规模较小,加工成本较高,回收率偏低,急需降低生产成本和产品升级

换代。

在金属锗领域,目前国际上主要集中于金属锗的深加工。全球领先的生产企业是比利时Umicore公司,年产金属锗约55 t。此外,2009年国际上产量较大的企业还有中国的中锗科技(年产42.5 t)、云南锗业(年产43 t)、加拿大的Teck Cominco(年产40 t)。综合考虑,目前金属锗行业具有国际竞争力的企业主要包括Umicore公司、中锗科技(NGE)和AXT. Photonic Senceo。Umicore公司在锗单晶领域表现突出,在红外锗片领域,占全球市场份额的50%左右,大尺寸红外锗单晶产量居世界第一。目前比利时没有发现锗资源,Umicore公司主要通过购买锗锭来获取原材料。南京中锗科技股份有限公司(原南京锗厂)是专业从事稀散金属的提纯、加工和红外及新能源材料研发生产的企业。其红外锗晶片产销量中国第一,太阳能锗衬底片获得国家火炬计划支持,已经在国内率先规模化生产销售,但大尺寸(直径大于12英寸)红外锗单晶还不能生产。北京有色金属研究总院科技人员在无拉晶自动控制系统的情况下,靠人工控制单晶的生长,经过多次实验和总结,克服了热场系统直径大,温度梯度很难控制以及熔体中浮渣多等技术难关,成功拉制出直径12英寸(注:1英寸=2.54 cm)的锗单晶。

碲是一种战略资源,是制造军用夜视仪和红外遥感探测器的主要元素。目前碲主要是由铜矿和铅矿精炼过程产生的副产品中提炼获得,受限于铜矿的开采和冶炼总量,2008年全球的碲总产量只有480 t。但随着高附加值半导体器件,特别是太阳能电池对碲需求的上升,提取效率更高的技术被采用后,一般认为年产量可达920 t以上。中国在碲资源方面拥有比欧美更大的优势,这主要得益于近十几年来中国对铜的需求。铜产能的大幅度增加,使中国利用铜精炼产生的阳极泥生产的碲产量约占全球的40%~50%。

钨、钼材料及其制品已经渗透到国民经济建设和社会生活的各个领域,在传统产业及LED、核电、核医疗、新能源

等领域有着广泛的应用。目前,采用多元稀土掺杂钨电极取代钨电极方面,各种机理及性能研究已经成熟,但在产业化方面,目前仅有北京矿冶研究总院可小批量生产,在规模化批量生产方面缺少系统化研究。日本日立金属公司开发了一系列钨靶材产品;普兰西公司研制了纯钨及高性能钨合金靶材;日本东曹和特殊材料公司,在LCD用栅电极方面提供了大量的钨合金靶材;德国H.C.Starck公司已开发生产出针对八代液晶面板线的 $\varnothing 163 \times 2700$ mm和十代线液晶面板线的 $\varnothing 143 \times 4191$ mm的管状旋转钨靶材。目前国内许多钨加工企业可供应钨管状靶材或平面靶材,但由于产品质量不稳定,均未获得业内客户的认可。长期以来,国际高端钨靶材市场被奥地利Plansee、德国H.C.Starck、日本东曹、日立金属等企业垄断。迄今为止,中国仍没有专门生产钨靶材的专业大公司,大量钨靶材仍从国外进口。

同时,国内碳化钨(WC)基热喷涂材料制备工艺及基础研究落后,与国外相比,在为满足特殊的涂层性能所进行的成份(多材料的复合)研究、工业规模生产的产业化研究、产品性能(如晶粒、粒度组成、显微结构)的稳定性和重复性研究、WC基热喷涂材料的工艺使用性能研究、纳米和超细材料的产业化研究方面存在较大的差距,且生产制备的WC基热喷涂材料的质量参差不齐,特别是涂层的抗腐蚀、耐磨损、抗氧化性能以及WC基热喷涂材料质量和工艺使用性能的稳定性和一致性、重复性等。目前绝大多数产品特别是高端制造业用WC基热喷涂材料大部分还需从国外进口。

中国钽、铌资源较贫乏,且品位低。尽管中国的钽粉生产在规模和综合性能方面已位于世界前二,但在产品质量控制、生产自动化等方面与主要竞争对手仍有较大的差距。如Cabot公司一直采用大还原反应装置,生产自动化水平高,虽然生产与管理人员约为中国公司的一半,但生产效率远高于中国公司。目前仅有美国Zimmer公司生产

出多孔钽材料并已应用于临床,由于其技术上的局限,该公司研制出的多孔钽产品的规格、型号、尺寸有限,不能满足临床广泛的需求。目前国际上仅美国拥有多孔钽制备技术,所用方法是通过气相沉积的方法在一个十二面体的碳纤维支架沉积钽原子,最终获取孔隙连通的多孔钽材料。该技术具有其局限性,主要是所获产品中的碳指标较高,影响材料性能。同时,十二面体碳支架极脆,难以制备较大或较小产品,限制了终端产品种类和规格。国内目前研究开发的较少,尚未查到相关报道。使用粉末冶金的方法烧结多孔钽,从思路上与美国的技术有根本不同,只要能掌握支架加工技术,拥有超高温设备,所制备的材料将在许多方面超越使用气相沉积法制备的材料。

钒可作为合金添加剂,以增加合金的强度和延展性,故被称为合金中的“维生素”,在其他许多领域也得到广泛应用。目前钒矿浸出转化提钒技术主要有钠法焙烧技术、无盐焙烧技术、钙法焙烧技术和强酸浸取技术。现有提钒工艺相当落后,污染严重或浸出率很低,因此寻找新的高效、低污染的提钒工艺已成为全球钒冶炼工业中一个急待解决的问题。中国钒的深精加工才起步,钒系合金普遍存在工艺落后、均匀性差和纯度低等不足,缺乏高端产品。钛合金是理想的航空航天结构材料,钛及其合金的冶炼、生产、制造、加工和热处理技术正不断走向成熟、稳定,钛合金新材料的制备、新工艺的研究以及新产品的开发工作正逐步开展。但目前国内仅有很少量的钛型材生产,且规格受限。

中国金的加工技术工艺落后,环境污染严重、能耗高,导致金的产品附加值低、使用周期短及贵金属用量大等。因此,金的高效利用和新产品如玫瑰金、新型金基电子浆料、高纯金靶材的开发对推动中国高新技术和军工技术产业的发展具有重要的战略意义。在高端贵金属产品研发领域,中国已经取得了阶段性的研究进展,拥有了“一种磁控溅射玫瑰金靶材及其制备方法”、

“一种用于真空磁控溅射的香槟色金靶材及其制备方法”等专利技术。但技术水平与国外差距过大,导致中国高端贵金属产品大量依赖进口。国内在高端贵金属产品生产方面,存在大量技术缺陷,如玫瑰金等高值化产品存在可加工性及杂质可控性差、产品的抗腐蚀性差、产品硬度低等问题,严重制约了金材料的高值化发展,成为制约金属材料制备、再生、高纯化以及高附加值产品生产的工艺瓶颈。

银的一个主要应用领域是制备厚膜浆料。因为厚膜浆料是集粉末冶金、化工、电子、材料几位一体的高新技术领域,世界上仅有少数发达国家从事该领域的研究、开发和生产,主要集中在日本和美国。国外美国杜邦、日本住矿、美国 Ferro 公司技术开发能力最强,现有产品种类和产量最高。美国 Ferro 公司和 Goldsmith 公司均有 60 种以上物理化学特性不同的银粉,美国杜邦导体浆料品种有 50 种以上。2009 年全球银粉和银浆市场总量为:银粉 5~7 kt,银浆 1.2 万~2 万 t。目前,中国能生产银粉及银浆的企业主要有上海宝银电子材料有限公司、西北稀有金属材料研究院、贵研铂业股份有限公司等,主要生产中高端浆料(分立元件电极浆料、线路板导线和片式元件用部分浆料),而且以导电浆料为主,外资或国外公司在中国生产中高端浆料(如 LTCC、多层元件内电极、太阳能电池、PDP 用浆料和导电胶等),除了导体之外,还有电阻和介质浆料。国内外有关银粉制备的文献和专利报道甚多,其制备技术大体可以分为物理方法和化学方法。物理方法包括气相蒸发凝聚法、研磨法和雾化法等,这类方法易于产业化,对设备水平和工艺控制水平要求相对较低,国内外差距并不明显。化学还原法是制备银粉最重要的方法,工业用银粉大多采用这种方法获得。超细银粉的粒径大小、尺寸分布、形貌、分散性等均对电子元器件的性能有重大影响,而决定超细银粉这些性能的主要因素为产业化水平的高低,包括工艺控制水平和设备保障水平。

铂族金属以其优异独特的电学性能、磁学性能、热学性能和力学性能等广泛应用于电子薄膜材料的制备。高纯铂族金属靶材制品技术难度大,需求量大而其资源又非常稀缺,因而要求稀贵金属的深加工技术朝高纯化、精细化、高效率、高回收方向发展,并同时要求实现制品的综合循环利用。由于铂电极具有特殊电性能和催化活性,是传感技术中必不可少的敏感材料,而国产铂电极浆料在产品的系列化、催化活性和使用寿命方面与国外产品有较大的差距,这导致该产品长期为国外厂商所垄断,汽车氧传感器用高性能铂电极浆料主要依靠进口。铂电极浆料的市场还可以拓展到烟道气体传感器、炉窑气体传感器、食品工业用氧传感器、金属氧化物半导体气体传感器、生物传感器、温度传感器和固体氧化物燃料电池等敏感元件,是环境控制、污染防治、清洁能源领域的重要组件之一。铂族金属在催化剂应用领域具有重要地位,目前已成功用于铂族金属的催化剂有 50 多种,其制备技术大多保密。当下迫切需要研制新技术、新工艺来生产并提高催化剂的效能,减少铂族金属的用量和损耗。

国外在汽车氧传感器用铂电极上的研究起步很早,经过多年的研究和实际应用,国外氧传感器用铂电极浆料的性能已接近物理气相沉积工艺制备的铂电极,其附着力、导电性能、氧敏性能、灵敏度、测量范围、测量精度和使用寿命的等都得到很大提高,如德国 Bosch 公司等。由于使用铂浆法制备氧传感器的铂电极,采用“涂覆+焙烧”工序只进行一次就可以得到理想的电阻,因此被认为是一种低成本制备高活性铂电极的方法,得到了广泛应用。国内由于起步较晚,在氧传感器用铂电极浆料上的研究较少,深度也不够,制备的铂电极浆料在使用上与国外产品有很大差距,主要表现在烧结温度低、烧结后电极的接触电阻较大、催化活性小、氧敏性能不够、响应速度慢、附着力低、使用寿命短等。

与国外相比,国内在稀贵金属技术

方面的差距主要有:1) 虽然某些产品基本能满足目前国内用户需求,且部分产品已具有一定实力和水平,但与国际水平相比,还存在很大的差距,且产品的规模小,种类较少,品种单一,质量、性能不稳定,远未达到产业的规模效益;2) 工艺技术和装备水平低,生产设备落后,基本处于手工操作状态,而国外先进水平已经使用计算机对生产过程和产品质量进行统计学控制;3) 拥有自主知识产权和专利的单位较少,大多是仿制和重复性生产;4) 产品质量档次低,性能的一致性、稳定性差;5) 国内企业投入少,缺乏管理、技术和设备研发及市场营销人才;6) 科研投入少,往往急功近利,不注重科研投入和技术开发,忽视长期发展,产品生产水平和技术提升缓慢。

2 中国稀贵金属技术进展

针对中国稀贵金属高效利用共性关键技术及战略性新兴产业发展、传统基础产业结构调整与技术升级对高性能稀贵金属产品的强劲需求,近年来,国内有关机构通过联合科技攻关,重点突破了钨、钼、钽、钒、钛、镓、铟、锗、碲和金、银、铂(族)等战略性稀贵金属材料的高效绿色制备和节约、增值、循环利用等关键技术,开发出10种以上高效清洁制备新工艺、10种以上节约化利用和循环利用新技术和40种以上高端新产品,完成产业化生产和应用示范,使典型稀贵金属材料利用率提高20%以上,纯度提高1~2 N,产品附加值较现有产品提高50%以上,同等使用性能条件下稀贵金属消耗量降低30%以上。在此基础上,通过新技术、新工艺和新产品的产业化生产和应用示范,显著提高了中国的稀贵金属高效利用技术水平,推动了中国稀贵金属产业技术升级和产品结构调整。

基于稀贵金属的高效绿色综合利用,借助加压浸出、化学萃取、液相还原、挥发熔炼、分步结晶、电解精炼、区域熔炼、固态氮化、自蔓延合成等提纯制备技术及真空烧结、表面热处理等深加工手段,对含有稀贵金属元素的低品

位/废弃物开展系列化研究及相关设备研发;形成高纯稀散金属的物理、化学提纯及其合金的制备、加工处理工艺过程的集成示范;通过相关性能的测试与评估,对各项技术和整体技术系统进行优化、完善,并评估其适用性;将提纯制备的高纯稀散金属用于开发高附加值产品。稀贵金属高效利用实施技术路线如图1所示。

2.1 稀散金属制备技术

东北大学等开发了基于高纯镓电解除末期产物分步结晶过程中的各组元选择性析出的提纯方法,直接结晶制备出6 N的镓;建立了25 kg级的镓提纯示范平台;设计了2 t/a高纯镓示范生产线。南京中锗科技股份有限公司等

开发了连续还原炉和半导体固体振荡电路区熔炉,实现了纯度8 N以上的锗锭、12英寸红外光学锗单晶及低密度位错光伏用锗单晶、太阳能电池锗衬底片的规模化生产。建成5 t/a规模的高纯锗、2 t/a规模的大直径红外光学锗单晶和3万片/a规模的太阳能锗片生产线。四川大学等采用沸腾氢化除硒和两级物理提纯技术,解决了硒等杂质元素难去除问题,制备出了7 N的碲,突破了自由落体式动态连续高温液相直接合成碲化镉粉关键技术和装备,制备出了5 N的碲化镉粉;开发了碲铜合金及其制备新技术,制备出了碲收得率高、导电率达96% IACS,抗拉强度达384 MPa的铜碲合金材料。

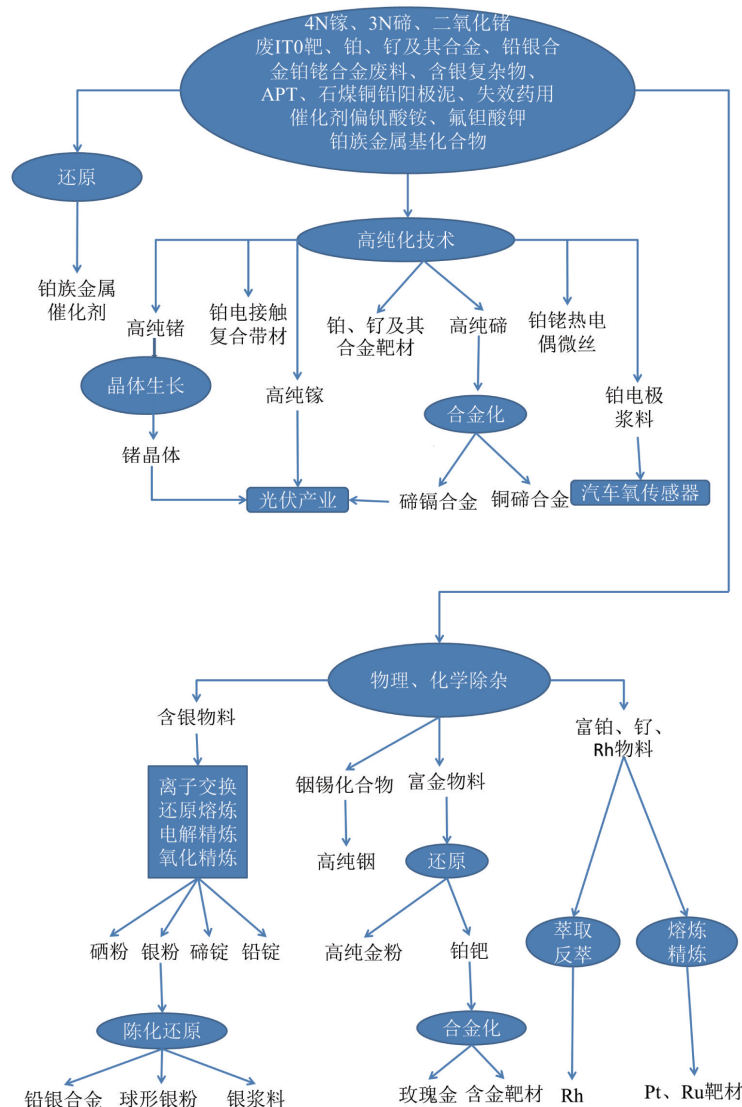


图1 稀贵金属高效利用实施技术路线

2.2 钨钼增值化利用技术开发

北京矿冶研究总院等创新性采用稀土盐类和钨钼前驱物批量直接掺杂技术,通过喷雾-混合-蒸汽-复合固液掺杂组合工艺,首次实现了单次掺杂量600 kg级前驱体的分子尺度均匀掺杂;开发出专有的低能耗中频烧结技术替代传统垂熔烧结,解决了稀土钨钼结条的组织均匀性差、成分偏析、成材率低等问题,实现了280 kg/炉次、综合能耗

降低57%以上稀土钨条的高效率低成本制备;国内首次使用适于大单重圆条的高效连续旋锻及双丝拉拔技术,加工效率提高40%以上,成材率提高了10%以上,形成了产能500 t/a的稀土钨电极生产线、80 t/a的稀土钨阴极生产线和100 t/a的稀土钼阴极生产线^[1-2],稀土钼线切割丝产品如图2所示。

金堆城钼业股份有限公司等研发了高纯钼粉及高纯烧结钼板坯的批量

制备工艺,制备出了化学纯度 $\geq 99.99\%$ 的高纯钼粉和高纯板坯,突破了钼靶材高纯化制备的技术壁垒;通过钼粉形貌、压力加工方式、加工总变形量以及退火温度的协同控制研究,形成了专有的大尺寸细晶均质板状和管状靶材制备技术,板状靶材的长度可达2700 mm,管状靶材规格超过 $\phi 175 \times 1800$ mm;如图3所示,建设了一条产能200 t/a的专业钼靶材生产线^[3-6]。

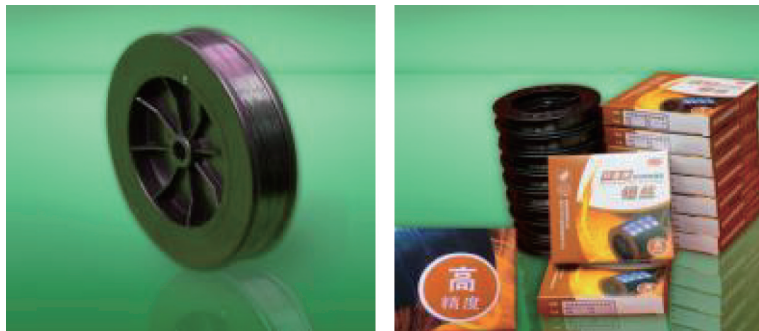


图2 稀土钼线切割丝产品

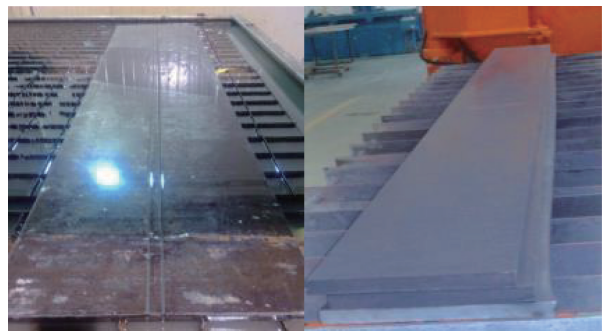


图3 平面显示器6代线溅射靶材用钼板

2.3 钽的增值化利用技术开发

宁夏东方钽业股份有限公司等采用双项可控交叉混合搅拌还原、搅拌团化、高温高真空保护、低温脱氧、低温均匀掺氮全自动钝化等创新性技术,获得了高比表面积的原粉,解决了钽粉后续处理过程中过氧化和着火,成品粉化学杂质高的技术难题,获得了 $2 \times 10^5 \mu\text{FV/g}$ 以上的高比容钽粉,并通过行业检测(图4)。

收率大于80%,能耗较现有工艺下降25%,排放减少30%,可实现清洁生产。开发出高纯五氧化二钽绿色、高

效、稳定生产工艺(图6),建成中国第一条高纯五氧化二钽示范生产线,填补了高效储能液流钽电池用高纯五氧化

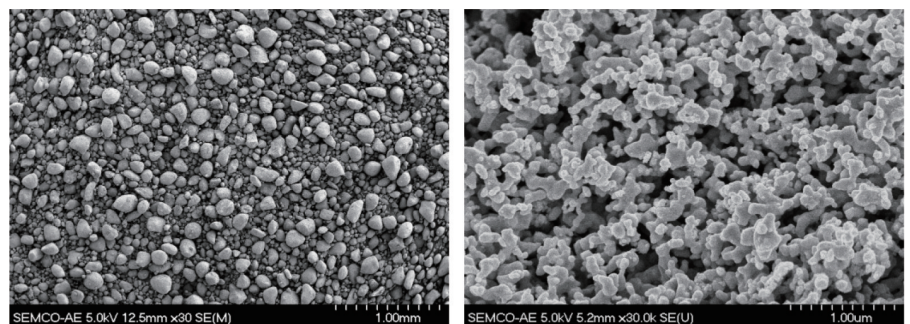


图4 团化烧结后 $2 \times 10^5 \mu\text{FV/g}$ 钽粉产品形貌

表1 多孔钽与人体骨力学性能的比较

材料	弹性模量/GPa	压缩强度/MPa	弯曲强度/MPa	延伸率/%
60%多孔钽	2.8±0.9	77.5±8.6	94.12±4.2	9.4±2.7
人体骨	1.08±0.86	75.2±8.0	85.0±8.1	7.1±3.0

重庆润泽医药有限公司等研发出多孔钽棒,确定了医用多孔钽材料和成品的理化性能指标和生物学性能指标,多孔钽与人体骨力学性能比较如表1所示。针对化学成分、力学性能、生物学性能中的每个具体指标,均选定测试仪器,建立试验方法、自行设计试验工装和确定试验条件(图5),形成一整套完善的评价医用多孔钽材料的质量检测体系^[7-8]。

2.4 钽钛清洁生产及产品开发

湘西自治州丰达合金科技有限公司和北京科技大学等开展了石煤钽矿直接浸出高效转化和利用研究;研发出石煤全湿法提钽清洁生产工艺技术,矿石的浸出率达到90%以上,钽的总回



图5 部分多孔钽生物试验件

二钒生产空白,打破国外的技术垄断,极大促进了中国钒资源的高效利用^[9-10]。

河北钢铁股份有限公司等研发出大型竖炉高氮氮化钒连续制备技术和自蔓延氮化钒铁制备技术(图7),开发

出多个牌号氮化钒铁,并制定了首部氮化钒铁国家标准。建成年产500 t的国内首条竖炉高氮氮化钒示范线和年产1万 t的自蔓延氮化钒铁示范生产线^[11]。

沈阳和世泰通用钛业有限公司和中国科学院金属研究所等开发出钛合

金薄壁型材的两步法热轧工艺,并开发出5种形状17种规格的钛合金薄壁型材,实现了钛合金型材尺寸和性能的稳定控制,打破俄罗斯的技术垄断,填补了国内空白,并建成年产200 t的示范生产线。



图6 高纯偏钒酸铵与五氧化二钒产品



图7 150 L燃烧合成高压氮化炉

2.5 金的高效绿色制备技术

贵研铂业股份有限公司和金川集团股份有限公司等突破了高纯金原料提纯及靶材产品制备、AuGe2-12合金在凝固过程中产生体积膨胀难题等关键技术,引进先进连铸设备,生产工艺优化(图8、图9),检测手段完善,开发了高纯金、AuGe2-12、AuGe11.5Ni5合金大尺寸靶材及高纯金蒸发源产品、AuGe2-12、AuBe1、AuGeNi12-2、AuSn20合金规则颗粒产品质量达到国外同类产品水平。研究了LTCC浆料制备技术及共烧匹配性问题,通过系统研究金属粉

末体系、玻璃体系和有机载体体系,开发出LTCC系列浆料,填补国内空白,打破国外技术垄断^[12-14]。

金基金新材料 AuCu68-85系列合金的研发成功(图10),替代了该类产品的进口平面型靶材,并与同类靶材产品相比,具有更好的加工性能,具有良好的耐磨性、耐腐蚀性和抗氧化性。旋转圆柱磁控溅射靶材,其最大优点是靶材可绕固定的条状磁铁组件360°旋转,因而靶材表面可被均匀刻蚀,利用率高达80%以上,提高了生产效率,并得到广泛应用^[15-16]。

2.6 银的高效绿色制备技术

郴州雄风稀贵金属材料股份有限公司等突破了复杂物料中银的高效清洁回收和银的增值化利用关键技术,开发出银的高效清洁回收新工艺,并实现了金银铅铋等有价金属的富集和提炼。突破了高选择性捕砷剂强化脱砷及其捕集、氯盐体系控电位浸出多金属高效分离、低温熔池富氧熔炼回收银、铅、铋等关键技术,首次实现无砷提取银等稀贵金属新工艺。建立2000 t/a多金属复杂高砷物料脱砷解毒与综合利用处理工程示范(图11)。



图8 选择还原法制备高纯金技术研发及产业化应用



图9 金精炼离心萃取及合金水淬雾化生产线



图10 3×127×381 mm方形靶材与圆直径Ø6英寸×6 mm台阶形高纯金靶材



图 11 年处理 1 万 t 含砷废渣无害化脱砷湿法中试生产线

国防科学技术大学等攻克了高品质银粉制备技术,制备出了各项指标符合要求的超细银粉、极细银粉和片状银粉。开展了晶硅太阳能电池正面银电极浆料研发,采用自制极细球形银粉为功能相,试制出了性能指标达到国外进口产品水平的太阳能电池正面银电极浆料样品。完成了 RFID 射频识别电子标签用银浆研发。银粉产品已经实现中试生产线建立和成果转化^[17-18]。

北京有色金属研究总院等自主设计隔膜电解槽,采用电解精炼和离子交换净化联合除杂的技术,制备出大于 5N 的高纯度金属银原料。开发了低缺陷 100 kg 以上大尺寸高纯银铸锭的熔炼技术,研发出晶粒细小均匀的高端集成电路用高纯银溅射靶材(图 12)。

2.7 铂族金属电子材料开发

有研亿金新材料股份有限公司等首次在滑动电接触材料中添加稀土等合金化元素,极大地改善了微电机换向器和电刷材料性能,电机寿命至少提高 50%,部分机种电机寿命提高 1 倍以上。首次在国内采用连铸方式生产银合金系电接触材料,锭坯单重提高 170%,贵金属综合损耗减少 56.42%。掌握了断面尺寸 1 mm² 以下的微异型断面复合材料生产技术。Ag/Cu 贯穿复合条数达到 8 条,贵金属正反面错位量小于 0.5 mm,材料用于替代低压熔

断器行业熔体材料中的纯银带,节约贵金属用量达 70%。

采用离子交换树脂选择性除杂和氧化蒸馏分离联合提纯的工艺,制备 5N 高纯钌。通过优化 NiPt 铸锭锻造、轧制工艺,细化 NiPt 靶材微观晶粒、优

化晶面取向,实现 NiPt 靶材组织均匀可控的技术。开发出 4~8 英寸全系列镍铂靶材已经占据了国内集成电路领域 80% 以上的市场份额,获得了多家国内集成电路厂商的青睐。已经实现 12 寸 NiPt 靶材技术突破,研发出了满足 90~45 nm 工艺的 12 英寸 NiPt 样品靶材(图 13)^[19-23]。

重庆材料研究院等开发出具有独立知识产权的铂族金属微带,实现精确定位和多层复合;实现微带的各层间的紧密结合;实现多层复合;微带横截面面积小于 1 mm²;动、静触点的接触电阻小于 100 mΩ;在弱级负荷下,电寿命不低于 100 万次。

原创性提出了弥散强化技术运用到先进热电功能材料中,研发出高性能铂铱热电偶微细丝丝径达 0.04 mm,成品率提高到 85% 左右,丝材抗拉强度提高了 40% 以上,铂铱热电偶丝高温抗蠕变性能明显提升。建立了国内第一条热电偶丝热电动势的无损、自动、连续、全段检测系统(图 14)^[24]。



图 12 高纯银靶材产品

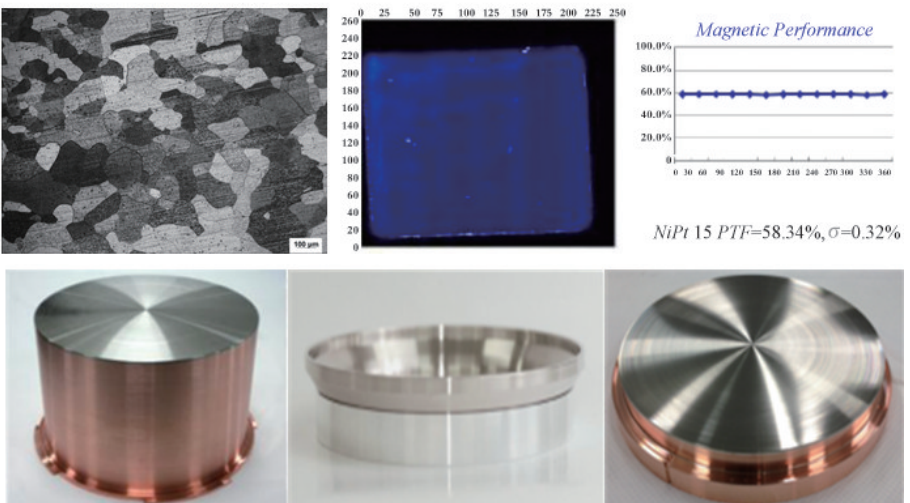


图 13 Pt 及 NiPt 靶微观组织,缺陷分析,磁性分析及成品

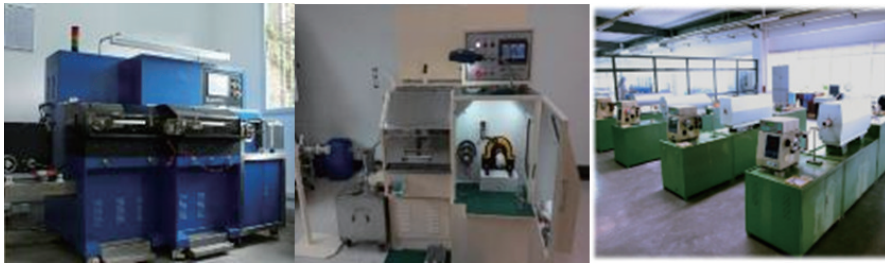


图 14 贵金属微细丝拉制及热处理工艺线



图 15 钡、铈均相催化配合物合成的核心装置

2.8 铂族金属催化材料开发

贵研铂业股份有限公司等建立了全新的电液造液示范生产线,造液能力达到 50 g/h,相比传统造液方式效率提高 5% 左右,且采用盐酸体系,起到了高效、绿色环保等积极作用。采用一步法及两步法合成 N-正丁基异辛酰胺 (BIOA),酰胺萃取剂回收率达到 85%,纯度达到 97%。采用 BIOA 酰胺萃取剂萃取铂和铈,其萃取率和返萃率都满足技术指标,实现了贵金属铂铈的高效萃取^[25-27]。

昆明贵金属研究所等攻克了中国常用的、进口量大的 5 种钡、铈均相催

化剂批量合成的系列关键技术,自主设计、建成了国内第一条密封化、管道化、自动化的安全环保生产线(图 15),产量 2 t/a,产品打破了国际跨国公司在我国市场上的垄断局面,在国内重点制药企业得到应用。

研究并建立了失效铂、钡、铈药用催化剂的回收利用技术,并自主设计和建成了中国第一座微负压气氛控制高温焚烧炉,通过火法焚烧富集和湿法精炼工序,铂、钡的回收率大于 98%,精炼纯度 99.95%,铈的回收率大于 95%,精炼纯度 99.9%,三废排放达到国家标准^[28-29]。

3 稀贵金属技术发展方向

节约化、增值化和循环利用是实现稀贵金属高效利用的三个关键方向。通过精细化制备技术创新,如发展高分散、高致密、高纯化、高取向等精细化制

备技术,在保证稀贵金属材料的性能前提下,最大程度地节约材料,并获取更高的产品性能。在实现《中国制造 2025》进程中,需要优先解决以下技术难点问题,而对这些技术难点的解决,将形成相应的技术创新。

新型稀贵金属材料基础研究及前沿技术方面:开发稀贵金属除杂与纯净化制备理论及技术原型;制备加工全过程中的微观组织演化规律;焊接与装联过程中异质界面反应机理研究。重大共性关键技术方面:开发高纯及超高纯稀贵金属原材料的先进分析检测技术;高端功能元器件和高端装备制造用大尺寸精深加工高纯稀有金属材料制品生产技术;高品质稀贵金属粉末制备技术;多品种规格焊接/装联/导电材料等的生产技术。

通过任务实施,将全面建立高纯及超高纯稀贵金属原材料分析检测方法,与标准,混杂质痕量杂质检出限与现有技术相比提升 1~2 个数量级;高端功能元器件用大尺寸高纯稀贵金属靶材、高端装备用大尺寸精加工发热体/热屏和坩埚等实现 1~2 代升级、满足下游应用需求;有效填补超细及窄粒度分布稀贵金属粉末、多品种规格焊接/装联/导电材料等高端产品空白;高纯及超高纯稀有/稀贵金属原材料、稀有金属高精度丝线材/带材/箔材制品自给率达到 80% 以上,为保障国防工业、战略性新兴产业的健康发展和传统基础产业的技术升级提供关键基础材料支撑。

参考文献 (References)

- [1] 崔云涛,李炳山,彭鹰,等.多元复合稀土钨电极的制备及其焊接特性研究[J].热喷涂技术,2013,5(2):65-68.
- [2] 崔云涛,张曙光,王敏,等.高性能等离子喷枪用多元复合稀土钨电极研制[J].热喷涂技术,2014,6(2):24-27.
- [3] 刘仁智,孙院军,王快社.钨靶材组织对溅射薄膜的形貌及性能影响[J].稀有金属材料与工程,2012,41(9):1559-1563.
- [4] Zhang J, Deng C, Song J, et al. MoB-CoCr as alternatives to WC-12Co for stainless steel protective coating and its corrosion behavior in molten zinc[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 811-818.
- [5] 张国君,马杰,安耿,等.热处理温度对钨靶材微观组织和性能的影响[J].中国钨业,2014,38(5):47-51.
- [6] 黄科,曾翠丽,张吉阜.WC-12Co涂层耐熔融锌腐蚀性能研究.材料研究与应用,2013,7(3):178-182.
- [7] 王茜,张辉,耿丽鑫,等.MG63细胞与国产多孔钨材料共培养后成骨相关因子的表达研究[J].中国修复重建外科杂志,2014,28(11):1422-1427.
- [8] 刘超,杨海林,阮建明.生物医用多孔Nb-Ti合金的孔隙和力学性能[J].中国有色金属学报,2014,24(3):752-757.
- [9] 颜文斌,胡蓝双,高峰,等.二氧化锰对石煤钒矿酸性浸出的影响[J].稀有金属,2013,37(1):130-134.
- [10] 高峰,颜文斌,华骏,等.石煤浸出液分离富集钒的研究[J].矿冶工程,2013,33(5):98-100.

- [11] 李九江, 朱立杰, 王震宇, 等. 竖式中频炉连续工业化生产氮化钒[J]. 河北冶金, 2013(10): 4-7.
- [12] 樊明娜, 李世鸿, 刘继松, 等. 添加纳米银粉对导电胶体电阻率的影响[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 10-13.
- [13] Cao Z, Zhang Q, Li Y. Production and developing trends of gold alloys magnetron sputtering target[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 331: 492-496.
- [14] 阳岸恒, 朱勇, 邓志明, 等. EBSD研究高纯金溅射靶材的微观组织与织构[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 45-48.
- [15] Ma Zhiyuan, Yang Hongying. Optimization of microwave-ultrasound assisted leaching of copper anode slime based on central composite design[C]// Proceedings of the 7th International Symposium on Hydrometallurgy. Victoria: Elsevier, 2014: 813-825.
- [16] Cao Z, Zhang Q, Li Y. Production and developing trends of gold alloys magnetron sputtering target[J]//Applied Mechanics and Materials, Trans Tech Publications. 2013, 331: 492-496.
- [17] 张楷力, 堵永国. 喷墨打印中的银导电墨水综述[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 80-87.
- [18] 董亨义, 万小勇, 罗俊锋, 等. 高纯Ag变形及退火后的微观组织[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(1): 80-83.
- [19] 关俊卿, 贺昕, 陈娟, 等. 高温共烧铂电极浆料的制备研究[J]. 贵金属, 2013, 34(Suppl 1): 167-170.
- [20] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(Suppl 1): 79-83.
- [21] He Xin, Chen Boxun, Chen Qiao, et al. Preparation and electrochemical properties of porous platinum electrode[J]. Precious Metal, 2012, 33(Suppl 1): 79-84.
- [22] 唐会毅, 吴保安, 汪建胜, 等. 热电偶用强化型铂的制备及性能[J]. 工业计量, 2013(23): 20-21.
- [23] 卢雯婷, 陈敬超, 冯晶, 等. 贵金属催化剂的应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(1): 184-188.
- [24] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 79-83.
- [25] 魏燕, 陈家林, 胡昌义. 贵金属高温材料的研究及应用进展[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 122-126.
- [26] Liu W, Chen X, Ye Q, et al. 3-Hydroxycarboplatin, a simple carboplatin derivative endowed with an improved toxicological profile[J]. Platinum Metals Review, 2012, 56(4): 248-256.
- [27] 孟庆泉, 叶青松, 刘伟平, 等. 负载型贵金属催化剂在药物合成中的应用[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 78-82.
- [28] Yang D L, Zhang X, Yao Y G, et al. Structure versatility of coordination polymers constructed from a semirigid ligand and polynuclear metal clusters[J]. CrystEngComm, 2014, 16(34): 8047-8057.
- [29] Ji C, Ren H, Yang S. Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance[J]. Rsc Advances, 2015, 5(28): 21978-21987.

Technical progress and prospect of rare and precious metals in China

WANG Huaiguo¹, SHI Wenfang¹, NIE Zuoren², ZHANG Jinsong³

1. China Nonferrous Metals Industry's Technical Development and Exchange Center, Beijing 100814, China

2. Department of Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract Rare and precious metals are indispensable and important strategic materials. To carry out researches on saving, value adding and recycling is the direction of technology development. In recent years, supported by the national science and technology plan, relevant research institutions in China carried out a lot of research and development, achieving a number of scientific research results. In this paper, the development status and trend of rare and precious metal technology in China and abroad are analyzed. The progress and achievements on rare and precious metal materials in China are introduced. Moreover, the technology focus in future development is prospected.

Keywords rare and precious metals; rare and precious metal materials; technical progress

(编辑 傅雪)