

稀土铝及铝合金应用文集

下 册

湖南省汨罗市科学技术协会文集编选组 编印

一九八九年五月

目 录

1989年

下册

20、稀土对铝及铝合金组织性能影响(纯铝部份).....	136
21、稀土元素在铝合金中作用机理的初步探讨.....	145
22、微量稀土对铝及其铝合金性能的影响.....	153
23、稀土对铝铜合金中非金属夹杂物含量的影响.....	160
24、稀土在铸造铝硅合金中的传质和分布.....	171
25、用稀土元素配制铝合金的工艺方法.....	176
26、低温铝热还原制取稀土铝合金工艺条件的确定.....	181
27、热还原法制取稀土铝中间合金.....	189
28、稀土变质精炼剂与商品使用说明.....	196
29、稀土与高技术.....	207
30、稀土与放射性.....	221

附录一：全国稀土—有色金属协作网1986—1988年工作情况 和展望.....	230
--	-----

附录二、全国稀土—有色金属协作网1988年第二届年会纪要	238
---------------------------------------	-----

附录三、携起手来，共同努力，为争取更大的成绩而奋斗.....	243
--------------------------------	-----

稀土对铝及铝合金组织性能影响

(纯铝部份)

西南铝加工厂 陈家应

一、前言

稀土金属具有较高的化学活性，电位很负，是一种良好的还原剂。由于稀土金属的原子半径大，添加到有色金属中有脱氧、除氢、去硫加快熔化速度、减少金属烧损以及改变铁、硅等有害杂质的形态分布和细化变质诸作用。在加工方面，由上述因素影响，从而使铸锭(件)中的缩孔、夹杂、疏松等缺陷减少。使其铸锭(件)和轧制、挤压件的强度、硬度、加工性能、抗氧化性和抗腐蚀性能等得到明显的改善和提高。国内外类似的应用例是举不胜举。

目前世界上铝的产量仅次于钢铁。我国铝和稀土资源极为丰富。稀土应用工业又是一个新兴的工业，其发展前途十分广阔。充分利用它们研制具有我国特色的稀土制品合金的前景无疑是美好的。

本实验目的是，加入稀土元素对改善铝及铝合金的各种综合性能影响的摸索基础性研究，从而达到提高我厂产品质量，改进生产工艺，提高综合成品率和经济效益，为打开稀土元素在铝加工行业方面的应用创出一条新路。

二、试验条件

试验合金分为, A1—0.06%RE A1—0.15%
A1—0.20%RE A1—0.30%RE A1—
0.40%RE。

用A00原铝锭和湖南长沙冶金研究所生产的A1—RE混合中间合金。在自制天然气反射小炉中熔炼。熔体采用DC法铸造。铸锭尺寸为: 200×150×50mm。铸造前在熔炼炉中采用ELH—II型气体定氢仪进行氢含量分析。铸块经机械加工后加热进行热轧—冷轧工艺, 轧成厚度为0.9mm的板材, 然后加工成标准的常温拉伸试样。

常温拉伸试验在国产LJ—500型和LJ—1000型试验机上进行。

各种状态试样的显微组织在进口蔡氏卧式显微镜和进口LEITZ—TAS图象分析仪, 进口SEM—505型电子扫描电镜上进行观察。

晶粒尺寸大小测定在TAS图象分析上进行。微观的相组成在SEM—505型电子扫描电镜上进行。

三、实验结果及分析

1. 稀土元素对A1—RE的除气效果影响

由表列出试验经过若干次调整工艺制度。并采用正交设计试

验方法，所测得铝液中氢含量结果（见表1）。

表1 铝液中氢含量（毫升/100克铝）

加入 温度	稀 土 含 量 %	未加稀 土 H ₁ 含 量	加入稀 土 H ₂ 含 量	ΔH $H_1 - H_2 = \Delta H$
730℃	0.15	0.134	0.165	0.024
750℃	0.10	0.235	0.210	0.025
750℃	0.30	0.215	0.180	0.035
770℃	0.30	0.202	0.180	0.020

从表1中可以看出，加入稀土元素后铝液中的氢含量有所下降。大家知道铝液中的气体主要是氢，其来源主要是铝锭和边角料附吸的水分和沾污的油泥。在高温下与铝发生反应，生成氢气，从而影响铸锭质量。而稀土是一种较活泼又有一定的吸气能力的元素。虽从本试验结果看有一定改善，但我们坚信稀土元素有很大可能成为铝的较好除气剂。

2、稀土元素对A1—RE板材硬状态机械性能的影响，试验结果见表2。

从表2可以看出，加稀土与未加稀土两类比较稀土含量在0.06~0.4%整个范围内，对纯铝的机械性能均有一定的提高，这充分说明，加入稀土元素后对纯铝制品的强度、延伸率是有益的。但是本试验在这面对性能指标提高的幅度不是很理

想。这个因素放在后面部分内容里加以讨论说明。

表 2

含 Re 量 (%)	异 向 机 械 性 能			
	纵 向		横 向	
	σ_b	δ (%)	σ_b	δ (%)
A 1	12.6	4	13.7	3.4
0.06	13.4	5.3	14.8	4.0
0.15	13.4	5.3	14.3	4.1
0.22	13.4	5.1	14.3	4.0
0.30	13.6	4.8	14.4	4.2
0.40	13.5	5.6	14.5	4.2

3、稀土元素对 A 1—R E 不同温度下退火状态下的影响

稀土含量在 0.06—0.4 % 范围内，除抗拉强度略有增加外，其延伸率则有较明显变化或提高。加稀土与未加稀土的延伸率能提高 3~10 % 左右。下面以在 320 °C 下的机械性能为例，简要延伸率变化情况。从纵向组的延伸率说，稀土含量为零时，其 δ % 为 4.7 %，但加入稀土在 0.06~0.22 % 时其延伸率逐渐提高，达到峰值为 54.30 %，随后含量在 0.22~0.4 % 范围内延伸率开始略有下降，但仍比未加稀土的延伸率高。再从横向组来说，稀土含量为零时，其延伸率为 3.3 %，随着稀土的含量增加，延伸率产生一定的变化。当稀土含量为 0.08 % 时，延伸率达到较高位，即 54.00，再随含量增

加其延伸率下降达30%。从以上分析结果可知，稀土含量在0.06~0.13%范围内对铝板能获得较好的室温强度和较高的延伸率。

4. 稀土元素对Al~RE耐腐蚀性能的影响

加稀土与未加稀土的强度损失基本相同，而塑性损失则有较明显变化。未加稀土的塑性损失为14.4%，而加了稀土的塑性损失率为14.4%，而加了稀土的塑性损失率为3%左右。由此可见，加稀土的塑性损失是纯铝的近1/4。

四、Al—RE细晶组织的理论依据及其讨论

1. 细晶组织的理论依据

本试料通过电子显微镜。LEITZ—TAS图象分析仪，SEM—505型电子扫描镜观察发现。加入0.06~0.4%整个范围内的稀土含量均有明显的变质细化晶粒作用，可从铸态的低倍金相照片上看出。（见照片1、2）

从LEITZ—TAS图象分析仪上观察发现，Al—RE合金的铸造组织基本上都是呈等轴晶（见照片3）。通过该仪器上的电子计算机计算结果表明：Al—RE合金的晶粒平均面积为 0.060015 mm^2 ，而未加稀土的纯铝的晶粒平均面积为 0.21530 mm^2 ，两者比较，前者比后者的晶粒平均面积要细小3.6倍。

在从电子扫描电镜上观察也发现，稀土元素均匀地分布于晶

界，而某些又以化合物的形式分布于晶界的边部（照片4 a b）。通过扫描电镜谱线图证实，Al—RE合金中的化合物除基体铝外含有明显钨、铜、铁、硅等。从照片4的系列中可以分析看出加入稀土后能明显细化晶粒。同时稀土元素几乎不溶入铝基体中，而是以某种化合物的形式存在。一些研究学者对此化合物的研究表明：此化合物在铝中往往都是以“Al₂RE”第二相的形式存在，这充分说明加入稀土元素后，可完全改变未加稀土的整个形貌和组织（见照片5 a b）。

2. 讨论

根据以上的理论依据，可从以下几个方面进行讨论。

1) 稀土是属表面活性类元素，结晶时，它吸附富集在晶界表面上和晶界的边缘部上，从而降低了晶体长大时的表面能。我们可从下式看出；

$$\Delta F_K = \frac{1}{2} (\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2)$$

式中： ΔF_K —形核功， σ_1 —晶核与杂质间的比表面能， S_1 —晶核与杂质的接触面积， σ_2 —晶核与液体间的比表面能， S_2 —晶核与液体的接触面积。

当表面能 $\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2$ 降低时， ΔF_K 的形核功也随之降低。由于降低减小了形核功，这就促进了形核率，同时又使晶体有分枝形成细的缩颈，因而使其晶粒细化。

2) 根据 Al—RE 二元相图和稀土元素在铝中的溶解度可知。由于稀土元素 (指 La Ce Pr Nd 等轻稀土元素类) 在铝中的溶解度较小为 0.05%, 即使在高温下也很难跟非稀土的其他合金元素在铝中的溶解度相比。这是因为稀土元素的原子半径, 电负性与铝元素的差异缘故的影响所造成。从下表可以看出两者关系 (见表 6)。

表 6 稀土元素与其它元素的原子半径,
电负性比较表

元 素	Al	Fe	Si	Ce	La
半径 (Å)	1.43	1.24	1.17	1.82	1.88
电 负 性	1.5	1.80	1.81	1.12	1.00

根据金属学原理, 在液相溶解而在固相中溶解度很小的杂质, 在结晶生长时它们往往富集在晶核附近的液体中, 妨碍和阻止原子由液相转移到固相, 因而起到降低晶核长大速度, 而此时的形核率又高, 所以可获得等轴细晶组织。

3) 稀土元素加入到合金母体后, 多以 Al₃RE 化合物存在。但由于共晶体中的 Al₃RE 化合物经轧制破碎后又分布在 α -Al 基体上, 通常这些第二相质点往往以钉扎位错产生。使合金基体增加 F—R 位错源。以另一方面理解也可认为。由于刚性的 Al₃RE 质点影响。使位错不易切割, 并使受阻位错在应力场的作用下, 以奥罗万机制原理绕过质点, 使其周围留下位错环, 也

造成位错的增殖。以上两理论都能使动平衡状态的位错强度增加成立，从而便可提高变形抗力。但由于本试验合金强度提高不明显，其主要是由于轧机能力的影响所造成热轧道次多。每道次变形量小等原因所致。为了使Al—RE合金获得较佳效果，应尽量使Al、RE质点破碎细化。除控制生产工艺外，对热轧应减少道次，适当加大道次变形量。

五、存在问题和今后研究方向

根据上面的试验基础，今后在可能的情况下，可开展以下几方面工作：

- 1、在现有试验基础上，继续对某些试验进行如：深冲性能、阳极氧化、表面污染及放射性、稀土铝制样品等等。同时对某些机理可进一步进行探讨。

- 2、在今后的试验中，除对整个生产工艺控制外，特别应注意对轧制工序的严格控制。

- 3、在可能的情况下，可根据厂、所实际需要出发，今后转为对某些典型的合金进行探讨性研究。

六、结论

- 1、本试验加入Al—RE中间合金在未加任何精炼剂的情况下，有一定的除气效果。

- 2、加入0.06~0.4%的Al—RE中间合金能明显

提高和改善铸态组织, 最佳范围 $0.06 \sim 0.3\%$ 。

3、Al—RE中间合金的加入, 使纯铝在硬状态的强度、延伸率有一定提高。同时对纯铝退火状态在强度大致相同的情况下使延伸率有明显提高。

4、加入Al—RE中间合金后, 使纯铝在强度腐蚀损失相同情况下, 塑性损失腐蚀率是未加Al—RE中间合金的 $1/4$ 。

参 考 资 料

- 1、《轻金属》 1984年12月 冶金工业部
- 2、稀土元素在有色合金中的应用 1981年12月 中南矿冶学院合金研究室
- 3、稀土在铝品中应用 长春应化所 长春铝制品厂
- 4、《冶金报》 1984年11月20日 冶金工业部
- 5、《金属学及热处理》 河北工学院王健安主编 机械工业出版社
- 6、《金属及合金的熔炼与铸造》 东北工学院马宏声编 东北工学院加工系

稀土元素在铝合金中作用机理的初步探讨

天津电工合金厂 汪玉成

内 容 摘 要

本文主要介绍在导电铝合金($Al-Mg-Si$ 、 $Al-Mg-Si-Fe$ 、 $Al-Mg-Si-Zr$ 系)中添加微量混合稀土进行了工艺试验,并通过铸造状态和变形状态的宏观组织和高倍金相分析,初步探讨了稀土元素具有独特的化学性能,在铝合金中可起净化、变质和强化作用。稀土元素是一种化学性质十分活泼的金属,几乎可与所有其它元素化合。由于稀土电位很负,与氧、氢、氮、硫的结合力强,并能和合金中铁等杂质发生作用。它是一种十分理想的脱氧、除气、造渣、中和微量低熔点杂质的净化剂,并有效地细化铝合金晶粒,缩小铸锭中的柱状晶,改善共晶体的片状和针状组织,而形成骨骼状组织,促使合金的强化,从而改善力学性能和加工性能。

目 录

- 一、铸造状态的宏观组织
- 二、铸造和变形状态的高倍金相分析
- 三、主要性能的测试结果
- 四、稀土元素在铝合金中的作用

五、稀土元素对铝合金组织和性能的影响

前 言

我国稀土金属资源丰富,其应用范围日益推广,在铝和铝合金中的应用也日益扩大。稀土元素在导电铝合金中在我国的应用起始于1968年。天津电缆厂研制成功架空线路用Al—Mg—Si—Re合金绞线,1976年研制成功24万千伏安大型变压器绕组用Al—Mg—Si—Re合金扁线,1980年又研制成功铁道电气化线路用Al—Mg—Si—Fe—Re和Al—Mg—Si—Zr—Re合金电车线。天津电工合金厂/1981年~1984年先后研制成功仪器仪表用Re—Ni—Cr—Ni—Si热偶合金线。Re—Ni80合金线和Re不锈钢弹簧丝。目前,稀土元素在导电铝合金电阻、电热合金和测温合金材料中的应用,还没有形成大批量生产能力。稀土元素在铝和铝合金中的净化、变质和强化作用已为众所周知,但目前对其作用机理的研究工作尚未系统而深入地开展。因此,在学术领域中还存在着不同看法,甚至还有争论。

一、铸造状态的宏观组织

从试验材料选取三种添加微量稀土铝合金和两种不添加稀土铝合金试样分别放在混合液中浸蚀,观察其晶粒大小(图1)。

从图1可看出：铸造状态的晶粒尺寸由小到大，由细密到粗大。

二、铸造和变形状态的高倍金相分析

根据Al—Mg—Si三元状态图及其中的 α — Mg_2Si 为二元状态图得知：上述五种铝合金均属于 α — Mg_2Si 二元共晶系。因此，平衡状态下合金的相组成是 α 固溶体，Si和 Mg_2Si 相。其中 Mg_2Si 是主要强化相。由于合金中还存在少量的Fe，所以，还有含Fe的杂质相存在。

(一) 铸造状态

用电解抛光法制备金相试样，并以6—3#试样进行相鉴别。

Al—Mg—Si—Fe—Re

1. 6—3#试样的相组成

(1) Mg_2Si

在铸造条件下，它以 $\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$ 三元共晶体存在。
未浸蚀前呈海兰色（图2中1）。经0.5% HF 浸蚀后呈黑色（图3中1）。

(2) α (Al—Fe—Si) 相

* 浸蚀前呈亮灰色，骨骼状（图2、2）。经0.5% HF 浸蚀后，颜色变暗（图3中2）。

(3) β (Al—Fe—Si) 相

未浸蚀前呈灰色，针状。经0.5% HF 浸蚀后呈棕色（图4中3）。

其中：杂质相以 α (Al—Fe—Si) 为主， β (Al—Fe—Si) 数量很少。

2. Al—Mg—Si—Re 试样的相组成

(1) $\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$ 三元共晶体（图5中1）

(2) 骨骼状的 α (Al—Fe—Si) 相（图5中2）
试样的主要相均为骨骼状的 α (Al—Fe—Si) 相。

(3) 针状的 β (Al—Fe—Si) 相（图5中3）

3. Al—Mg—Si—Zr—Re 试样的相组成

(1) $\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$ 三元共晶体（图6中1）

(2) 骨骼状的 α (Al—Fe—Si) 相（图6中2）

(3) 针状的 β (Al—Fe—Si) 相（图6中3）

4. Al—Mg—Si 试样的相组成

- (1) $a + Mg_2Si + Si$ 三元共晶体 (图7中1)
- (2) 骨骼状的 $a (Al-Fe-Si)$ 相 (图7中2)
- (3) 针状的 $\beta (Al-Fe-Si)$ 相 (图7中3)

5. $Al-Mg-Si-Fe$ 试样的相组成

- (1) $a + Mg_2Si + Si$ 三元共晶体 (图8中1)
- (2) 骨骼状的 $a (Al-Fe-Si)$ 相 (图8中2)
- (3) 针状的 $\beta (Al-Fe-Si)$ 相 (图8中3)

(二) 变形状态

五种铝合金在四种状态下的变形组织基本相同。铸造组织经过轧制、拉拔后, 强化相和杂质相破碎并沿着轧制、拉拔方向排列(图9、图10)。经淬火后在时效过程中, 由于析出强化相 Mg_2Si 过渡相的尺寸太小, 一般在光学显微镜下看不到。

三、主要性能的测试

五种铝合金线材的主要性能

表1

合金系列	抗拉强度 (Kg/mm^2)	延伸率 (%)	布氏硬度 (Kg/mm^2)	电阻率($20^\circ C$) ($\Omega mm^2/m$)
$Al-Mg-Si-Re$	28.8~32.8	10~11.7	81.3	0.0300~0.0328
$Al-Mg-Si-Fe-Re$	29.8~30.8	8.7~9.8	83.0	0.0325~0.0328
$Al-Mg-Si-Zr-Re$	28.1~29.2	8.7~10	77.9	0.0312~0.0324
$Al-Mg-Si$	29.5~30	7.0~83.5	未测	0.0310
$Al-Mg-Si-Fe$	26	8.5	未测	0.0320

从性能测试结果来看，五种铝合金线材的主要性能均超过铁道部电化局提出性能指标的要求。但从综合性能来看，则在铝合金中添加微量稀土元素较为理想。

四、稀土元素在铝合金中的作用

稀土元素具有独特的化学性能，在铝合金中可起净化、变质和能化作用。

1、净化作用

稀土元素是一种化学性质十分活泼的金属，几乎可与所有其它元素化合，生成化学性质十分稳定，熔点较高的多种化合物。由于稀土电位很负（自由能很负），与氧、氢、氮、硫等结合力强，并能与铝合金铁等杂质发生作用。因此，加入微量稀土元素于铝合金中，是一种十分理想的脱氧、除气、造渣、中和微量低熔点杂质的净化剂，可以起到很好的精炼作用，从而使铝合金变得更加纯净，有利于提高铝合金铸锭质量和轧杆、拉线的加工性能。试验证明：添加微量稀土元素的铝合金，其铸锭、轧杆和拉线的成品率均达到95%以上，而且表面光洁度较好。

2、变质作用

稀土元素可以有效地细化铝合金晶粒，缩小铸锭中的柱状晶（图1），改善共晶的片状和针状组织的组成物形态，而形成α（铝—铁—硅）骨骼状组织（图2），改善了铝合金中许多动态