

有色金屬合金叢書

稀 土 金 屬 及 其 合 金

中南矿冶学院

有色金屬合金教研組編著

· 有色金屬合金叢書
稀 土 金 屬 及 其 合 金

中南礦冶學院

有色金屬合金教研組 編著

冶金工業出版社出版（北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行

— * —

1959年12月第一版

1959年12月北京第一次印刷

印數2,820冊

開本787×1092·1/40·32,400字·印張 $1\frac{14}{40}$

— * —

統一書號15062·1979·定價0.17元

編者的話

随着我国社会主义建設事業的飞躍發展，冶金工業部門在大力發展鋼鐵銅鋁等生产的同时，对于稀有金屬及其合金的研究和生产也極為重視。我們为了适应生产建設的需要，拟就稀有金屬合金的成分、組織、性質及其制造和用途等方面編写一些小冊子，列入有色金屬合金叢書陸續出版。

稀有金屬及其合金主要是一些运用于先进科学技术部門的新型金屬材料，由于資料的收集比較困难，所写內容难于全面深入，同时又限于編者水平，遺漏錯誤之处，在所难免，希讀者指正。

这一冊是本組張緯斌同志編写的，馬恆儒教授和曹明盛、唐远承、殷国謹、李健純等同志作了某些校对工作。

中南矿冶学院有色金屬合金教研組

1959年9月

目 录

一、概述	1
二、稀土金屬	4
1. 稀土金屬的純度	4
2. 稀土金屬的主要雜質	4
3. 稀土金屬的性質	5
(1) 物理性質	5
(2) 化學性質	8
(3) 機械性質	9
4. 稀土金屬及其合金的加工工藝	14
(1) 熔化和鑄造	14
(2) 壓力加工	15
(3) 金屬焊接	15
(4) 金屬切削	15
(5) 金屬熱處理	16
(6) 粉末冶金	16
5. 稀土金屬的應用	16
三、稀土金屬合金	20
1. 稀土金屬合金概況及其特點	20
2. 含稀土金屬的鎂合金	22
3. 含稀土金屬的鋁合金	33
4. 含稀土金屬的鎳鉻合金	35
5. 含稀土金屬的銅合金和其他有色金屬合金	38
6. 稀土金屬之間和稀土金屬與其他稀有金屬 之間形成的合金	41
7. 用稀土金屬化合物制成的合金	47
四、結語	48

一、概 述

稀土金屬主要包括 15 种元素，它們在周期表中佔有特殊的位置，其原子序数从 57（釷）到 71（鐳）。它們的物理化学性質十分相近，故列入一系，称为鐳系元素。鐳系元素一般又分为三族：即鈾族、錒族、釷族[1]。但也有只分为鈾族及釷族的，只是这里所指的釷族，包括上述錒族及釷族的全部元素[2]。

在稀土金屬中，除上述 15 种鐳系元素之外，由于釷及釷的化学性質与它們很近似，也常被列入稀土金屬之內。釷的一些化学性質与稀土金屬也很相似，且在自然状态下，常与稀土金屬紧密結合在一起，故常与稀土金屬一同研究。但是，因为釷是天然放射性元素，我們沒有列入本書中討論。

本書中所講的稀土金屬包括鐳系元素及釷、釷，共計 17 种，它們的化学符号及原子序数如表 1 所示。

稀土金屬按其在地壳中的含量來說，并不稀有。例如鈾的含量比銅、鉛、鋅多都多，但是因为这些元素在地壳中的分佈很分散，又难于冶煉成純金屬，因而就显得是稀有的了。又由于稀土金屬氧化物的組成 R_2O_3 、 RO_2 和那些形成土壤的氧化物（如 Al_2O_3 和 CaO 等）很相似，故称这些金屬为稀土金屬[3]。

稀土金屬在地壳中的含量如表 2 所示[4]。

稀土金屬元素

表 1

族 別	元 素 名 稱	化 學 符 號	原 子 序 號
	銩	Sc	21
	釔	Y	39
鈾 族 元 素	鐳	La	57
	鈾	Ce	58
	鐳	Pr	59
	釷	Nd	60
	釷	Pm	61
	釷	Sm	62
鈾 族 元 素	鐳	Eu	63
	釷	Gd	64
	鈾	Tb	65
	鐳	Dy	66
釷 族 元 素	釷	Ho	67
	釷	Er	68
	釷	Tu	69
	釷	Yb	70
	釷	Lu	71
	(釷)	(Y)	(39)

由此表可知，稀土金屬構成地殼的0.005%，其中鈾約佔 $\frac{1}{3}$ 。釷的含量次之，鐳、釷、釷、釷、釷再次之，釷是人工製造的元素，在自然界中，沒有發現。

十八世紀末，首先發現稀土金屬釷；十九世紀初發現鈾；釷是門捷列耶夫在1871年預言之後，在1879年發現的。

稀土金屬主要是從獨居石中提取出來的（約佔60~70%）。目前工業上除了可以製出純淨的鈾和鐳之外，其餘各種稀土金屬，由於很難分

稀土元素在地壳中的含量 表 2*

元 素 名 称	地 壳 中 的 含 量%
鐳	0.00035
鈾	0.00155
釷	0.00025
釷	0.00090
鉍	0.00000
鈾	0.00035
鈾	0.00001
釷	0.00035
釷	0.00005
鐳	0.00035
鈾	0.00005
鈾	0.00030
鈾	0.00005
釷	0.00035
鐳	0.00007
總 計	0.005

* 表中鈾和釷在地壳中的含量，沒有統計進去，鈾的含量大概和普通元素“鉛”、“銅”一樣，在除鈾族元素之外的稀土元素的自然儲量中，鈾佔優勢。釷在地壳中的含量和鈾族元素（如鐳等）一樣，都非常少。

離，現在尚处在實驗室的研究階段。

鈾比其他所有稀土金屬容易分離出來，現在年產量以噸計算（美國 1958 年產量約 100 噸），至于光譜純度的鈾仍然是很少的。鐳、釷、釷的產量比鈾少。其他稀土金屬的生產就更少了。

在工業上可以直接利用混合稀土金屬，它每年的生產量達到幾千噸（美國 1958 年產量約 2500 噸），混合稀土金屬可以看成是包含所有稀土金

屬的合金，其成分比例隨稀土礦物中各成分含量的比例而變化，大約含鐵量佔 $\sim 5\%$ 左右。

二、稀 土 金 屬

1. 稀土金屬的純度

純的稀土金屬很難制取，現在已經獲得稀土金屬的純度是：鐳——99.99%，鈾——99.99%，鐳——99.80%，釷——99.99%，鈾——99.00%，鈾——98.00%，釷——99.27%，鐳——99.60%，鈾——94.98%，釷——99.90%。

2. 稀土金屬中的主要雜質

工業純稀土金屬中的金屬雜質主要是其他稀土金屬，其次是鐵，其他重金屬（鉛、鉍、鎢、錫等）含量極微。稀土金屬中常含有氧和氮等雜質，它們與基底金屬或其他金屬雜質形成第二相。在工業純稀土金屬中，常見到此種第二相與基底金屬（或其固溶體）形成的共晶，分布在晶粒的邊界上。從不同純度的鐳的顯微組織分析中可以看到：鐳的純度愈高，共晶組織的量愈少[5]。

從鈾的金相分析[10]中，可知工業純鈾的顯微組織系由粗大的基底金屬晶粒以及發亮的第二相包含物組成的，第二相沿晶界分佈。在第二相聚集的地方，可以明顯地看到是呈共晶體組織。並且這種粗大的黑色共晶廣泛散布在整个顯微視界之內。共晶中包含物的顯微硬度（ $H_u = 300 \sim$

310 公斤/毫米²) 大大超过了基底金屬的显微硬度 ($H_{\mu}=100\sim130$ 公斤/毫米²)。

鉍在水冷銅坩堝电弧爐的保护氬氣中再次熔化时, 則基底金屬和包含物的枝晶, 都大为細化。再次熔化的金屬鉍的显微硬度, 也略有变化, 基底金屬 $H_{\mu}=110\sim115$ 公斤/毫米², 包含物 $H_{\mu}=190\sim200$ 公斤/毫米²。

各种鉍的化学分析証明: 其中有94~96.5% 为鉍, 其余为各种稀土金屬的氧化物。光譜分析的結果, 証明还含有0.01%Ta, 这是由于在鉍坩堝内进行熔化的結果所造成, 因此金相分析所看到的鉍的包含物, 是氧化性質的化合物或不溶的雜質構成的。

3. 稀土金屬的性質

关于稀土金屬的性質, 还只是刚刚开始研究, 目前鐳、鈾、鐳、釷等少数几个金屬有了較多的資料和說明, 其他則还很少。

(1) 物理性質 稀土金屬一般有着与鉄或銀相似的光澤, 在某些情況下, 帶有或多或少的棕色或黃色。

对于稀土金屬的結構, 曾經作过不少研究, 表3說明了稀土金屬的晶体点陣类型、点陣常数、同素異晶轉變溫度、金屬熔化溫度、密度等 [4][7][8][9]。

由表3可以看到稀土金屬主要是六方密集点陣和面心立方点陣。鈾、鐳、鈾、鐳具有这两种点陣的同素異晶轉變。其轉變过程是很慢的, 并且与其所經過的加工过程有关系, 如鈾在鑄造的

稀土元素的点阵

元素名称	点阵类型	点阵常数		
		a	c	c/a
α -钪 Sc	面心立方	4.541	—	—
β -钪 Sc	六方密集	3.309	5.256	1.588
钇 Y	六方密集	3.663	5.814	1.588
α -镧 La	六方密集	3.754	6.063	1.613
β -镧 La	面心立方	5.294	—	—
α -铈 Ce	六方密集	3.15	5.96	1.63
β -铈 Ce	面心立方	5.140	—	—
α -镨 Pr	六方密集	3.657	5.924	1.62
β -镨 Pr	面心立方	5.151	—	—
*1铈 Nd	六方密集	3.655	5.880	1.609
*2铈 Pm	面心立方	4.573	—	—
*3钐 Sm	六方密集	—	—	—
*4铕 Eu	面心立方	4.573	—	—
钆 Gd	六方密集	3.622	5.748	1.587
铽 Tb	六方密集	3.585	5.664	1.580
镱 Dy	六方密集	3.578	5.648	1.579
铥 Ho	六方密集	3.564	5.600	1.571
铒 Er	六方密集	3.532	5.589	1.582
铥 Tu	六方密集	3.523	5.564	1.580
*5镱 Yb	面心立方	5.468	—	—
镱 Lu	六方密集	3.509	5.559	1.584

及其他物理性質

表 3

同素異晶轉 變溫度°C	熔化溫度°C	密 度 克/厘米 ³	備 考
} —	1200—1400	2.5	[4] *
—	1475—1525	4.340	
} 600—650	920±5	6.194 6.180	
} 380—480	804±5	6.780 6.810	
} 600	935±5	6.777 6.805	
—	1024±5	6.998	*1按[9]認為有 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉變 溫度為850°C
—	—	—	*2也有認為是菱形點陣者
—	1052±5	6.93	*3按[9]指出有同素異晶 轉變, 轉變溫度為917°C 也有認為體心立方點陣 者
—	900(也有認為 1150±5)	5.244	*4按[2]的體心立方, 也 有認為是密集六方點陣 者
—	1350±20	7.948	
—	1400—1500	8.332	
—	1400	8.562	
—	1475—1525	8.764	按[4]
—	1475—1525	9.164	
—	1500—1550	9.346	
—	~1800	7.010	*5按Spedding F. H. 等 數據有同素異型轉變
—	1650—1750	9.740	

去除表面的試棒內，于室溫下有面心立方和密集六方的混合結構，而在擠壓去除表面的同樣形式的試棒內，則只有面心立方點陣。鑄在鑄造的去除表面的試棒內，于室溫下主要為六方密集點陣，部分為面心立方點陣，在擠壓的去除表面的同樣形式的試棒中，也主要為六方密集點陣，部分為面心立方點陣[4]。

由于同素異晶轉變的過程很慢，所採用的金屬純度和測量的方法又各有不同，故其轉變溫度很難準確一致，甚至釹、鈔有無同素異晶轉變，迄今尚未完全肯定，按 Эймс 實驗室以 X 光分析的結果，得知釹在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 由六方點陣轉變到面心點陣。

測定稀土金屬的熔點時，也由于所用金屬的純度、測量方法和精確度不同，因而所得的數據，彼此也有很大的差別。

至于鑄的熔點以前測得為 $\sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，但按 Эймс 實驗的數據又為 824°C ，釹的熔點，按一般文獻上的數據為 840°C ，但按 F. H. Spedding 及 A. H. Давиде 的數據却為 1020°C ，這些數據之間相差太大，未免會有錯誤之處。

稀土金屬的密度，以釹為最小，鈔次之，鎢又次之，鈳和鑄的密度最大。

釹是少數天然鐵磁材料中的一種，而鈔、鎢、鈳、鈾是最有力的順磁性元素。這些，在磁鐵物質方面，將提供新的發展條件。

(2) 化學性質 稀土金屬在空氣中的腐蝕穩定性隨其原子序數的增加而增加[4]，鑄甚至

在室溫下就極易氧化，銻在室溫的干燥空氣中能保持其固有的光澤，但在室溫的潮濕空氣中，就很容易腐蝕了，純金屬銻在空氣中達到 160°C 時，即燃燒放出大量的熱，鉍在室溫下，與空氣的作用比銻要慢。釷可以在空氣中保存起來而不变色，它在空氣中達到 900°C 時才發生燃燒，并且所生成的氧化皮只限于金屬表面。釷呈銀白色，放在空氣中經過幾個月的時間，只在表面生成一層銀灰色的氧化物。

稀土金屬與水作用的傾向，隨着原子序數的增加而減弱。銻與冷水的作用很少，但與沸水發生作用，慢慢放出氫氣。

銻在氯和溴中燃燒，生成鮮艷的火燄。銻與氫、氮、碘、硫、硒、砷和銻可直接化合，銻可以還元一氧化碳和二氧化碳析出碳，銻能與稀過氧化氫和氯化鋁、氯化鈣溶液慢慢作用，在無機酸內劇烈溶解。

其他純稀土金屬大致也有上述類似的性質。

(3) 稀土金屬的機械性質 E. M. Савицкий 比較系統地研究了釷、銻、鐳的機械性能，并且就金屬雜質和點陣類型對於機械性能的影響方面，作了一些解釋[9]。

E. M. Савицкий 所得釷（純度為99%）的機械性能與溫度的關係如圖1所示。由圖中可以看到，釷的硬度隨着溫度的升高而降低。在室溫， H_K 為38公斤/毫米²， 800°C 時為3.6公斤/毫米²，在 500°C 時，硬度開始劇烈下降。拉伸強度在 600°C 時開始劇烈下降，而在 400°C 之前，隨着

溫度的升高又略有增加，这大概是因为鑄內有杂质，在拉伸时，产生时效的结果所致。在 $<500^{\circ}\text{C}$ 时，随着溫度的升高，塑性增加很少，这时金属处于 α 点陣状态。在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的范围内，塑性剧烈增加，这时鑄处于 β 点陣状态。当溫度超过 700°C 时，拉伸时的塑性减小，这是由于产生了过烧的现象，使晶粒边界发生破坏所致。 α -鑄在动力或静力压缩时，均呈脆性破坏；当溫度为 $20\sim 350^{\circ}\text{C}$ 时，压缩塑性不超过40%；而高于 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时，试样不发生破裂。这时，试样当然是处在严密保护，使之不受氧化的情况下来进行的。

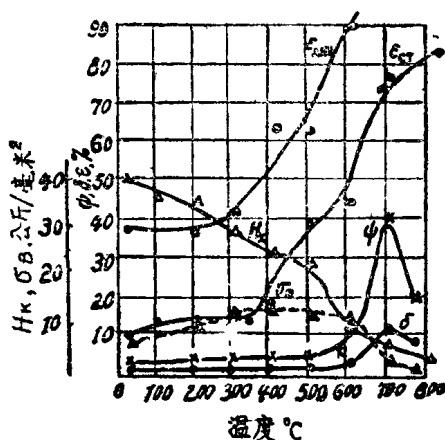


圖 1 溫度對於鑄的機械性能的影響

从以上所有数据可以看出：六方点陣的 α -鑄虽然具有一定的塑性，并且随溫度的升高而增大，但畢竟增加不大。由于存在杂质的关系，同素異晶转变是在一般溫度范围之內进行的，当达到面心立方点陣时，塑性剧烈增加。

如果采用机械性能的对数和温度的关系圖(圖2)来分析,則可在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的範圍內,發現明显的轉折点。由此可以証明所用該純度的鋁在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 發生同素異晶轉變。

如果我們能找到一些金屬可以將 β -鋁在室溫下固定下来,即可获得塑性較高的鋁合金。

Е. М. Савицкий 用同样方法得到鋁的机械性能和溫度之間的关系如圖3所示。由此圖可知:在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 內,鋁的硬度降低很慢,在 $20\sim 350^{\circ}\text{C}$ 內鋁的拉伸强度随着溫度的升高反而略有增加,这是由于所用的鋁的純度为97.1%,其中含有其他稀土金屬,在受热拉伸时,产生时效的影响所致。在 $<350^{\circ}\text{C}$ 进行压缩时的塑性变化不大,从 400°C 开始剧烈增長,到 600°C 时相对压缩率达到75%,仍不發生破裂。由 20°C 到 400°C 进行拉伸时的面积縮減率由5%增加到

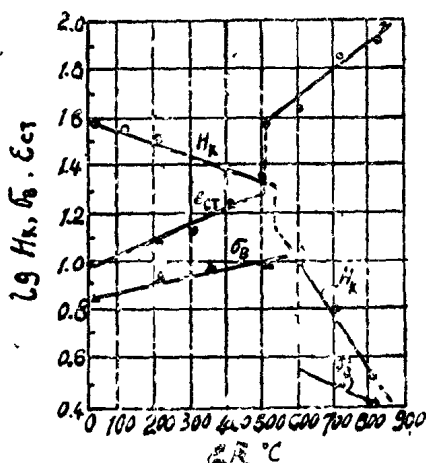


圖2 La 的机械性能(对数値)和溫度的关系

32%，当温度再升高时，面积缩减率下降，这大概是因为晶粒边界过烧的缘故。

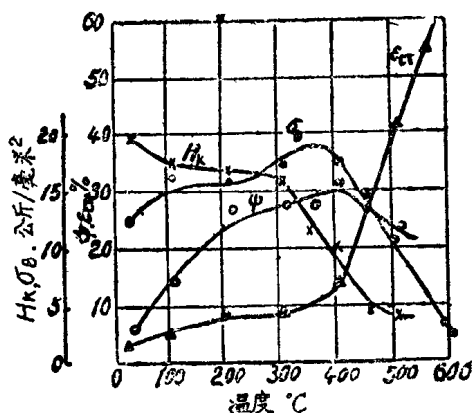


圖 3 鈾的机械性能和温度的关系

在 20~350°C 产生脆性破裂，是由于 α-鈾具有六方点阵的缘故。超过 350°C 产生塑性破裂，是由于鈾处于立方点阵的 β 同素异晶状态所致。

由圖 3 及圖 4 可以証明純度为 97.1% 的鈾的同素异晶转变温度为 300~400°C。

根据 Bridgmen 及其他文献上所載的数据，鈾在高压或低温状态下，有另外一种面心立方点阵的同素异晶体结构。Bridgmen 將鈾在各方受压 (15000 大气压) 时，发现其体积可减小 16.5%，当鈾中含铁 >0.2% 时，則沒有压缩的现象。另外有人在研究中，发现鈾在 -183°C 左右体积突然收缩 10%。这两种体积收缩的情况确实是由于出现了面心立方点阵的缘故，但是这种转变并不进行到底，它常常和原有的六方点阵混合一

起，由于受压的结果，两种点阵的点阵常数均有缩小。

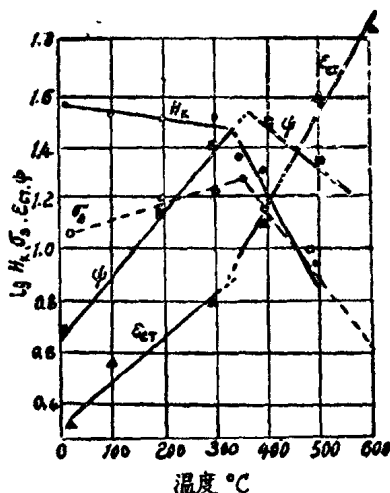


圖 4 鈾的机械性能(对数值)和温度的关系

由于钪及其他钪族金属均有类似的性质，可能在压力作用或低温状态之下，也有相似的同素异晶结构出现。

Б. М. Савицкий 同样对于镱的机械性能进行了研究，得知镱在室温时的硬度为 $H_k = 39$ 公斤/毫米²，当加热到 400°C 时，硬度剧烈下降到 23 公斤/毫米²。在高于 600°C 压缩时，其塑性则剧烈增加，这时镱已经是处于面心立方点阵的 β 结构。

最近 Е. М. Савицкий 等对于纯度为 $\sim 96\%$ 的铒进行了比较详细的研究[10]。得知：铒的硬度 $H_B = 80 - 85$ 公斤/毫米²，拉伸强度 $\sigma_B = \sim 16$