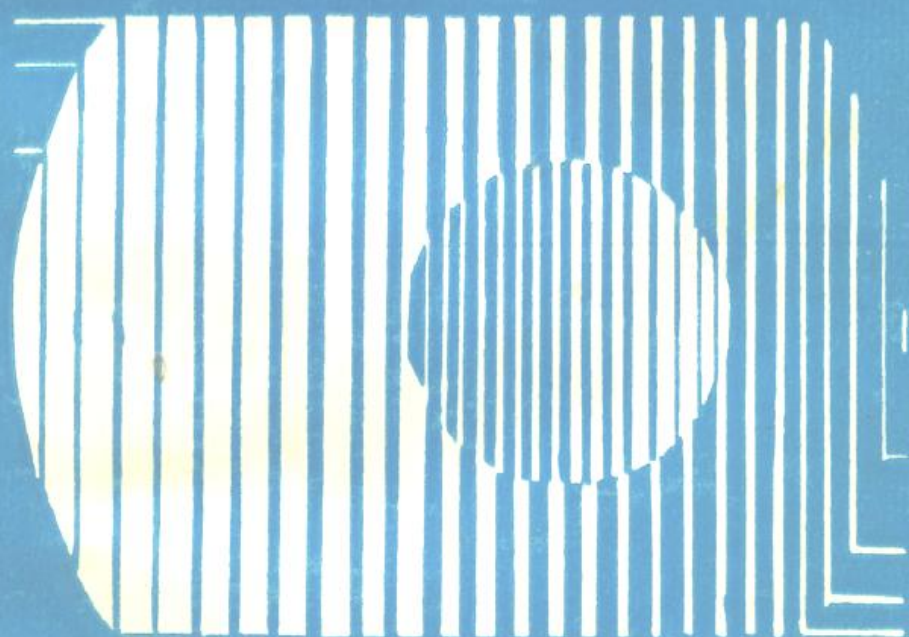


稀土在铝合金中的行为

孙伟成 张淑荣 侯爱芹 编著

RARE EARTH



兵器工业出版社

稀土在铝合金 中的行为

孙伟成 张淑荣 侯爱芹 编著

兵器工业出版社

(京)新登字049号

内容简介

本书是以作者近年来对稀土在铝合金中的作用机理的研究成果为主线,并收集了国内外专家对稀土在铝合金中的应用理论的最新研究成果编写而成的。书中详细讨论了稀土在铝合金中的合金化作用、去氢作用、对共晶硅的变质作用和变质机制以及稀土元素在各种铝合金中的应用概况。全书在阐述作者观点的同时,还介绍了国内外专家学者的不同观点。

本书是一本论述稀土元素在铝合金中作用机理的专著。它既可作为高等院校材料专业和冶金专业高年级学生和研究生教学参考书,也可作为工厂或科研单位从事稀土应用研究工作的工程技术人员的参考书。

稀土在铝合金中的行为

孙伟成 张淑荣 侯爱芹 编著

*

兵器工业出版社 出版发行

(北京市海淀区车道沟10号)

各地新华书店经销

北方工业大学印刷厂印装

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 10.31 字数: 228千字

1992年3月第1版 1992年3月第1次印刷

印数: 1—1600 定价: 7.25 元

ISBN7-80038-389-X/TG·28

序 言

我国的稀土资源十分丰富，品种齐全，质量好，分布广，开采方便。已探明的稀土储量为37,000万吨（折合成稀土氧化物），占世界总储量的80%，居世界第一位。丰富的稀土资源为发展我国稀土工业创造了得天独厚的条件，同时也为稀土在国民经济各部门的应用奠定了坚实的物质基础。

近年来，我国的稀土推广应用工作取得了很大进展。稀土在冶金、机械、石油化工、玻璃陶瓷、轻工纺织、电子、原子能、医疗、农业和国防工业等许多领域中获得了广泛应用。

稀土在金属材料中的作用已被人们广泛确认，而在钢铁材料中的应用已较成熟，经济效益十分明显。稀土在有色金属材料方面的应用研究，虽然起步较晚，但发展很快，尤其是在铝及铝合金中的应用研究已经取得了明显的效果。主要集中在铝硅系铸造合金、铝镁硅（锌）系变形铝合金、铝合金导线及活塞合金等方面。近几年来，在开发、研制和使用稀土铝合金的同时，在稀土对铝及铝合金的影响规律和作用机理研究方面也取得了一些进展。这些成果无疑对进一步拓宽稀土应用领域有重要指导意义。为了更好地生产和使用稀土铝合金，开发新的稀土铝合金材料，我们总结了几年来的研究成果，并综合了国内外有关的研究成果编写了这本书。

参加本书编著的有孙伟成、张淑荣、侯爱芹等同志。其中第一章和第五章的第五节由侯爱芹同志编写；第二章、第三章和第四章由孙伟成同志编写；第五章的第一、二、三、

四节由张淑荣同志编写，全书由孙伟成同志统编。

在整个科学研究和编著此书过程中得到了中国兵器科学院张滨茹同志和苏美君同志的热情关怀和具体指导，并对本书进行了全面审核，提出了许多宝贵意见。作者借此机会对她们表示诚挚的谢意。

由于作者水平有限，书中难免存在一些错误和不足之处，恳请同行专家批评指正。

目 录

序言.....	(5)
第一章 稀土的热力学及金相学基础	(1)
第一节 稀土元素的热力学基础.....	(1)
一、稀土金属简介.....	(1)
二、稀土元素的热力学基础.....	(9)
三、铝-稀土合金溶液的热力学.....	(32)
第二节 铝-稀土合金相图	(47)
一、铝-稀土二元合金相图	(48)
二、多元合金相图.....	(62)
第二章 稀土元素的合金化作用	(75)
第一节 稀土元素对铝合金凝固特性的影响.....	(75)
第二节 稀土元素在铝合金中的分布及传质.....	(90)
一、稀土元素在铝合金中的分布.....	(90)
二、稀土元素在铝合金液中的扩散系数.....	(94)
第三节 稀土元素在铝合金中的强化作用 及其对力学性能的影响.....	(98)
一、稀土元素在铝中的溶解度.....	(98)
二、铝-稀土金属间化合物	(99)
三、稀土元素对铝合金力学性能的影响.....	(106)
第四节 稀土对铝合金铸造性能的影响.....	(106)
第三章 稀土元素的净化作用	(111)
第一节 稀土元素与氢的相互作用.....	(112)
一、铝液中的气体及其来源.....	(112)

二、在凝固界面附近铝液中气孔 的形成和长大机制·····	(120)
三、稀土与氢的相互作用·····	(134)
第二节 稀土元素与氧化夹杂的作用·····	(142)
一、铝液中非金属夹杂物的形成 及其影响因素·····	(142)
二、铝液中非金属夹杂物与气体 的相互作用·····	(151)
三、稀土与氧化夹杂物的相互作用·····	(157)
第四章 稀土的变质作用 ·····	(165)
第一节 铝硅共晶合金的共生生长机制·····	(165)
一、不同凝固条件下的共晶硅形 貌及晶体学·····	(165)
二、铝-硅两相的取向关系 ·····	(171)
三、铝-硅共晶合金的共生生长机制·····	(174)
第二节 稀土对共晶硅的变质作用·····	(184)
一、稀土元素的变质能力·····	(185)
二、冷却速度对稀土元素变质能 力的影响·····	(192)
三、稀土元素的变质寿命·····	(196)
四、稀土元素的变质机制·····	(198)
第三节 稀土对其它铝合金的变质作用·····	(220)
一、稀土对Al-Cu合金的变质作用 ·····	(220)
二、稀土对Al-Mg合金的变质作用·····	(225)
第五章 稀土在铝及铝合金中的作用 ·····	(228)
第一节 稀土在铝及铝合金中的作用·····	(228)
一、稀土的去气作用及对针孔率的影响·····	(229)

二、稀土去除杂质作用及对夹杂物数量 的影响·····	(230)
三、稀土对铸造铝合金组织的细化作用·····	(231)
四、稀土对铸造铝合金组织的变质作用·····	(231)
五、稀土对铸造铝合金铸造性能的影响·····	(232)
六、稀土对铝合金耐蚀性能的影响·····	(233)
七、稀土对铝合金表面阳极氧化及 对光的反射率的影响·····	(238)
八、稀土对铝合金物理性能的影响·····	(240)
第二节 稀土在铸造铝合金中的应用·····	(241)
一、稀土在ZL104中的应用·····	(241)
二、稀土在ZL101合金中的应用·····	(245)
三、稀土在铸造Al-Cu合金中的应用·····	(247)
四、稀土在其它铸造铝合金中的应用·····	(254)
第三节 稀土在铸铝活塞合金中的应用·····	(258)
一、稀土在活塞Al-Si合金中的作用·····	(261)
二、稀土在活塞合金中的应用·····	(265)
三、稀土与磷对活塞用共晶Al-Si 合金联合变质作用·····	(268)
第四节 稀土在变形铝合金中的应用·····	(274)
一、稀土在高导电铝合金方面的应用·····	(274)
二、稀土在电容器高纯铝中的应用·····	(278)
三、稀土在日用铝制品和建筑型 材等方面的应用·····	(278)
四、稀土在制笔用铝合金中的应用·····	(286)
五、稀土元素在超塑铝合金中的应用·····	(292)
第五节 铝-稀土耐热合金·····	(296)

一、概述.....	(296)
二、稀土元素提高铸造铝合金耐 热性能的原理和途径.....	(298)
三、Al-RE耐热铝合金.....	(301)

参考文献

第一章 稀土的热力学及金相学基础

第一节 稀土元素的热力学基础

一、稀土金属简介

稀土元素在化学元素周期表中属于第三副族元素。它包括原子序数从57~71的第六周期的镧系元素，即镧(^{57}La)、铈(^{58}Ce)、镨(^{59}Pr)、钕(^{60}Nd)、钷(^{61}Pm)、钐(^{62}Sm)、铕(^{63}Eu)、钆(^{64}Gd)、铽(^{65}Tb)、镝(^{66}Dy)、钬(^{67}Ho)、铒(^{68}Er)、铥(^{69}Tm)、镱(^{70}Yb)、镥(^{71}Lu)，还包括与镧的化学性质极为相近的第四周期的钪(^{21}Sc)和第五周期的钇(^{39}Y)，共17个元素。但也有人将钪列为稀土元素。其余的16个元素又可按其性质的微小差异和稀土矿物形成的特点，划分为轻稀土(钪组)和重稀土(钇组)两组。轻稀土组包括钪以前的7个元素，重稀土组包括钪以后(含钪)的8个元素和钇共9个元素。

稀土元素属于典型的金属，它们的化学活性仅次于碱金属和碱土金属，比其它金属元素活泼得多。稀土元素极易同氧、氢、硫、氮作用生成相应的稳定化合物，这些化合物的特殊性质使它们都具有重要用途。在冶金工业上，常用稀土金属或其合金脱氧、脱硫、脱氢，起净化合金和变质作用，以改善金属材料的性能。另外，稀土金属的燃点很低，如钪为 160°C ，镨为 290°C ，钕为 270°C ，并在燃烧时放出大量的

热,根据这一性质,稀土金属已用于制造打火石及发火合金。稀土金属及其合金在氧化温度以下具有很高的吸气能力,可用于电子工业的吸气剂。稀土金属不仅可同气体(惰性气体除外)、非金属作用生成相当稳定的化合物,而且还可同过渡族金属作用生成金属间化合物。有些金属间化合物具有优异的性能,已用于近代科学技术。如稀土-钴合金是最强的永磁体;LaNi₅合金在室温和2~3个大气压下能大量吸收氢气,而且其对氢气的吸收和释放是可逆的,因此是很好的贮氢材料。

稀土金属与水作用产生氢,与酸发生强烈反应,但与碱不发生作用。

17种稀土元素都具有非常活泼的化学性质,其活泼程度由钪、钇、镧递增,其中以镧、铈和镨为最活泼,然后按镨、钕、钐至镱递减。它们的这些性质给分离单一稀土和冶炼稀土金属带来一定困难。因此需要利用它们之间分离因素的微小差别,通过离子交换或溶剂萃取法才能实现单一稀土的有效分离。目前冶炼稀土金属主要采用两种方法,即在真空或惰性气体保护下用金属还原稀土化合物(如稀土卤族化合物)的热还原法制取钇组重稀土金属;用熔盐电解法生产铈组轻稀土金属。这两种方法都可以防止被还原出来的稀土金属与大气中的气体发生作用。

稀土元素原子的电子结构与其它元素不同,在它们的原子电子层中,有一层没有被电子填满的内层——4f电子层。由于这个不饱和的电子层的存在,使稀土元素具有独特的特性。常见稀土金属及其氧化物、氯化物、氟化物的一般性质分别见表1-1、表1-2、表1-3和表1-4。稀土金属的室温机械性能见表1-5,而其晶体结构见表1-6。

表1-1 稀土金属的主要物理性质

元素 符号	原子量	原子半径 (nm)	密度 (g/cm ³)	$\rho(0^{\circ}\text{C})$ ($\Omega\cdot\text{cm}\cdot\times 10^{-6}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)
Sc	44.956	0.1641	2.989	—	1539	2842
Y	88.905	0.1803	4.457	80	1526	3337
La	138.910	0.1877	6.166	62.4	920	3454
Ce	140.120	0.1824	6.771	76.7	798	3257
Pr	140.907	0.1828	6.772	73.7	931	3212
Nd	144.240	0.1822	7.003	71.7	1016	3127
Pm	147.000	—	—	—	1080	2460
Sm	150.350	0.1802	7.537	88	1073	1778
Eu	151.960	0.2041	5.235	81.3(25 $^{\circ}\text{C}$)	822	1597
Gd	157.250	0.1801	7.898	137	1312	3238
Tb	158.924	0.1783	8.234	—	1357	3041
Dy	162.500	0.1775	8.540	56	1409	2335
Ho	164.930	0.1767	8.781	87	1470	2720
Er	167.260	0.1758	9.045	107	1522	2510
Tm	168.934	0.1747	9.314	79	1545	1727
Yb	173.040	0.1939	6.972	30	816	1193
Lu	174.970	0.1735	9.835	79	1663	3315

我国的稀土资源极为丰富，铈组与钇组稀土的储量均占世界首位，并具有分布较广、品种齐全和类型多的特点。

工业开采的铈组稀土矿物主要有包头混合型稀土矿（氟碳铈和独居石混合物）、独居石、氟碳铈矿及离子型吸附矿。钇组稀土矿物主要有江西离子型吸附矿、磷钇矿、褐钇钽矿及硅钽铈钇矿。我国稀土资源地理分布范围很广，主要在内

表1-2 稀土氧化物的物理性质

分子式	颜 色	密度(g/cm ³)	熔点(℃)	中子吸收截面 积(靶/原子)
La ₂ O ₃	白	6.57	2320	8.9
Ce ₂ O ₃	淡黄	6.86	1950	0.7
Pr ₆ O ₁₁	黑褐	6.83	2040	—
Pr ₂ O ₃	浅绿	7.07	2200	—
Nd ₂ O ₃	淡紫	7.22	2272	48
Sm ₂ O ₃	淡黄	7.21	2300	5500
Eu ₂ O ₃	浅玫瑰	7.30	2050	4600
Gd ₂ O ₃	白	7.62	2330	46000
Tb ₂ O ₃	白	7.81	2387	44
Tb ₄ O ₇	暗褐	—	—	—
Dy ₂ O ₃	白	8.20	2340	1100
Ho ₂ O ₃	淡黄	8.36	2405	64
Er ₂ O ₃	粉红	8.65	2390	166
Tm ₂ O ₃	白带绿	8.77	2400	120
Yb ₂ O ₃	白	9.28	2346	36
Lu ₂ O ₃	白	9.42	2320	108
Y ₂ O ₃	白	5.96	2410	1.3
Sc ₂ O ₃	白	3.89	2300	—

蒙古、江西、广东、福建、湖南、云南、山东等地。

我国的稀土厂家生产的主要产品有稀土精矿、氯化稀土、氟化稀土、各种单一稀土氧化物、稀土金属、稀土研磨材料、各种用途的稀土荧光粉、稀土催化剂、稀土合金、稀

表1-3 稀土氯化物的物理性质

分子式	颜色	密度(g/cm ³)	熔点(℃)	沸点(℃)
LaCl ₃	白	3.79	852	2020
CeCl ₃	淡黄	3.92	802	2000
PrCl ₃	淡绿	4.02	776	1980
NdCl ₃	紫	4.14	760	1890
SmCl ₃	黄	4.27	728	分解
EuCl ₃	白	—	623	分解
GdCl ₃	白	4.52	609	1850
TbCl ₃	白	4.35	588	1820
DyCl ₃	白带微黄	3.67	654	1800
ErCl ₃	粉红	—	774	1770
TmCl ₃	淡绿	4.34	821	1760
YbCl ₃	白	—	854	分解
LuCl ₃	白	—	892	1750
YCl ₃	白	2.81	700	1780
ScCl ₃	白	2.39	960	1240

土金属间化合物以及稀土钴永磁材料等共150多种。这一切为我国稀土金属材料的开发和应用提供了广阔的前景。

表1-4 稀土氟化物的物理性质

分子式	颜色	密度(g/cm ³)	熔点(℃)	沸点(℃)
LaF ₃	白	5.94	1427	2327
CeF ₃	白带黄	6.16	977	分解
PrF ₃	淡绿	6.14	1370	2327
NdF ₃	淡紫	—	1410	2327
SmF ₃	白带黄	6.70	1397	2327
EuF ₃	白	6.80	1387	2277
GdF ₃	白	7.04	1377	2277
TbF ₃	白	7.23	1367	2277
DyF ₃	白	7.46	1357	2277
HoF ₃	白带黄	7.64	1357	2277
ErF ₃	白带黄	7.81	1347	2277
TmF ₃	白	7.97	1337	2223
YbF ₃	白	8.16	1327	2227
LuF ₃	白	8.33	1317	2227
YF ₃	白	5.07	1387	2227
ScF ₃	白	—	1227	1527

表1-5 稀土元素的室温机械性能

元素符号	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	HV(MPa)
Sc	—	—	—	850
Y	101	70~100	5~10	600
La	130	130	8	400
Ce	110	90	24	250
Pr	100	100	10	400
Nd	170	150	11	350
Pm	—	—	—	—
Sm	140	110	3	450
Eu	—	—	—	—
Gd	200	160	8	550
Tb	—	—	—	600
Dy	250	230	6	550
Ho	270	220	7	600
Er	300	300	4	700
Tm	—	—	—	650
Yb	70	70	6	250
Lu	—	—	—	850

表1-6 稀土金属的晶体结构

金 属	温度范围(℃)	晶 系	晶格常数(nm)	
			a	c
α -Sc	室温~1335	密排六方	0.3309	0.5268
β -Sc	>1335	体心立方		
α -Y	室温~1479	密排六方	0.3650	0.5741
β -Y	>1479	体心立方	0.408	
α -La	-27~310	六方	0.3772	1.2144
β -La	310~861	面心立方	0.5303	
γ -La	>861	体心立方	0.426	
α -Ce	{ 低于-157冷却 高于-94加热	面心立方	0.485	
β -Ce	{ 低于-23冷却 高于168加热	六方	0.3673	1.1802
γ -Ce	-10~726	面心立方	0.5161	
δ -Ce	>726	体心立方	0.412	
α Pr	室温~795	六方	0.3672	1.1833
β -Pr	>795	体心立方	0.413	
α -Nd	室温~855	六方	0.3659	1.1799
β -Nd	>855	体心立方	0.413	
α -Sm	室温~924	三角	0.8996	$\alpha=23^{\circ}13'$
β -Sm	>924	体心立方	0.407	
Eu	室温~熔点	体心立方	0.4580	
α -Gd	室温~1260	密排六方	0.3634	0.5781
β -Gd	>1260	体心立方	0.405	