

稀土有色金属材料及其发展前景

北京有色金属研究总院 杨遇春 金 红

本文系统地介绍了稀土金属或其化合物作为添加元素或合金成分在 Al-、Mg-、Ti-、Cu-基合金及 Ni-、Co-基超合金（不包括功能材料）中的作用、应用价值、应用开发现状及发展前景。指出推广稀土在铸造铝合金中的应用具有现实意义，开展合金相图、作用机理等基础研究，对开拓新的应用途径至关重要。

Rare Earth-Nonferrous Materials and Their Developments

Yang Yuchun Jin Hong

(Beijing General Research Institute for Non-Metals)

The effects, the applied value, the present status of applications and the development prospects for rare earths or their compounds as added elements or alloy composition in Al-, Mg-, Ti-, Cu- based alloys and Ni-, Co-based superalloys (except for function materials) have been systematically introduced in this paper. It's pointed that there is practical significance to spread the applications of rare earths in cast Al alloys, and it is very important for opening up the new ways of applications to carry out foundational research.

稀土金属的原子半径介于1.73~2.04埃之间，由于原子尺寸大，在大多数呈固态的金属中较难溶解，故仅在彼此间及与 Zr、Th、Mg、Zn、Cd、Hg 等形成固溶体。但稀土的电正性很强，能与大多数金属形成范围极广的金属间化合物，估计仅二元金属间化合物就在3000种以上，其中包括众所周知的 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁材料和 LaNi_5 储氢材料、 REAl_2 磁致冷材料等。

此外，稀土对碳、氮、氧、硫等元素具有极高的化学亲和力，在冶金过程中常以添加剂的形式用来脱氢、脱氧、除硫、除杂以及细化晶粒、提高力学性能或改善机加工性能。

但是，长期以来工业部门仅侧重利用后一种性能，在打火石、铸铁的生产，合金钢处理等黑色冶金部门大量使用稀土，而对应用潜力很大的有色金属工业则注意不够。近年来鉴于对稀土合金相图组成与性能的关系及工艺进行了广泛研究，稀土在有色金属材料中的应用开发条件已逐渐成熟，而借鉴国外总结国内的开发状况可以大大加快这一进程。

一、铝合金

铸造铝合金 铸造合金中加入混合稀土能提高耐磨、耐热性能和硬度，有的还能显著提高机加工性能，因此汽车行业中已用来制造活塞、汽缸盖等缸体结构件。目前，欧美等国在汽车工业中应用的 Al-22Si-1MM (MM

为混合稀土金属) 和 Al-2.5Cu-1.5Ni-0.8Mg-1.2Fe-1.2Si-0.15MM 铸件具有较理想的高温性能和抗疲劳强度，也用在飞机和小型发动机上。我国上海生产的稀土铝合金活塞，加入稀土，高温强度 (300℃) 提高33%，使用寿命提高5~6倍，在坦克和拖拉机的发动机上已广泛应用。当前轿车生产开始向轻量化发展，每辆轿车的平均铝用量将增至75kg，特别是动力系统和底座将大量使用铸造铝合金。以日本为例，供汽车用稀土铸造铝合金的用量1988、1989、1990年分别为28.2万吨、31.7万吨和34.4万吨，年增长率在9%以上。这种态势无疑为扩大稀土的应用敞开了大门。

变形铝合金 我国利用稀土与硅、铁等杂质作用形成化合物从而降低铝的电阻率的机理，已成功地将电工用铝中硅的最高允许含量由0.09%提高到0.14~0.15%水平。这类变形铝合金加入稀土还改善了拉伸强度、耐热、耐蚀性能，例如 Al-Mg-Si-RE 制成的高强度电缆，已在大跨度高压输电线和电车上使用，产生巨大的经济效益。我国在 Al-Mg-Si (6063) 和 Al-Zn-Mg 系合金中应用稀土的技术已达国际先进水平，但在铝型材的应用方面还大有拓宽的余地。

高温铝合金 一般指将互不溶混的铝和铁用快速冷凝 (RS) 技术结合在一起构成的合金，所得合金既具备铝的重量轻又具备铁的高温性能突出的优点。通过加入稀土或过渡元素，Al-Fe 基合金的室温和高温强度进一步得到改善 (见表1)。目前美国铝业公司 (Alcoa) 已开发

出三种强度、延性综合性能优异的 Al-Fe-Ce 合金,即 Al-8Fe-3.4Ce (CU78)、Al-7Fe-6Ce (CZ42) 和 Al-8.4Fe-7Ce (根据洛克希德计划),这三种牌号的 RS 铝合金现处于开发阶段。

表1 Al-8Fe 和 Al-8Fe-4Ce 的高温性能

合 金	温度 (℃)	屈服强度 (MPa)	极限拉伸强度 (MPa)	延伸率 (%)
Al-8Fe	343	148	172	12.3
Al-8Fe-4Ce	343	152	176	7.0

RS 铝合金因采用快速冷凝技术其成本一般为普通铝合金的2~4倍,但从许多中温(300℃)应用代替钛材的角度看,这个成本是可以接受的。美国空军有一项将发动机推力/重量比由当前的10:1提高到20:1的计划,已考虑用 RS 铝合金作第一级喷气发动机压气机叶片和涡轮机机座。估计当前美国航空部门 Al-Fe 基材料的潜在年消费量约为500吨左右(表2),除 Al-Fe-Ce 外,参与竞争的尚有 Al-Fe-V-Si、Al-Fe-Mo-V 等。由于市场狭窄,因此近年来希望在汽车行业如阀门、阀门弹簧座圈和连杆上打开出路。高温铝合金的成本为2.75~5.0美元/公斤,但能经受172~310MPa 的负荷,且重量比钢轻60%,90年代中期将获得批量应用。

表2 美国航空部门 Al-Fe 基材料的潜在市场

机种	使用部位和用量	飞机年产量	Al-Fe 基合金 总用量, t
ATF 喷气式飞机	涡轮机2台, 90~181kg/台	200架(1993~2000)	36~72
波音 737 和 MD-90x 商用运输机	涡轮机3台, 181~272kg/台	425架	231~347
喷气式客机(十轮, 425个乘客)	着陆轮 10 个, 68kg/个	425架	145 (2000年占市场的50%)

高强铝合金 日本对 Al-Ni-Y 系 RS 合金进行了广泛研究,曾制成分含14%Ni、14%混合稀土的高强(室温拉伸强度900MPa、杨氏模量90GPa)铝合金,但延伸率仅为0.7%。最近发现在 $Al_{88}Y_2Ni_9Fe$ 非晶合金内弥散体积分率达7%的面心立方铝细粒(粒度3~4nm),能获得1320MPa 的超高拉伸强度与极好的弯曲延性,这种非晶相与晶相并存的合金是一种有着巨大潜力的新型工程材料。

Al-Li 合金 Al-Li 合金的缺点是塑性与断裂韧性差,添加0.15~0.3%的稀土能明显细化结晶组织,减弱 Fe、Si、Na、K 等有害元素的影响,特别是 Na 对断裂韧性的负影响,从而改善其力学性能。利用原子半径较大的 La 更有利于成分过冷的发生,因而细化作用也更强。

材料工程

铝基复合材料 将石墨(C)、SiC、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 等耐高温的颗粒、晶须和短纤维弥散到铝合金基体内,能获得适用于多种用途的优异性能。但当用铸造法生产这种铝基复合材料(Al-MMC)时,弥散体和基体合金间的润湿能力差导致两者的结合力减弱是个亟待解决的问题。为此添加1~3wt%的混合稀土金属,不但使弥散更为均匀,避免了弥散体粘结,而且能显著提高弥散体在基体合金内的重量百分数,如细石墨粉(0.5~20μm)可达40%,粗石墨粉(120μm)可达60%,石墨短纤维(φ6.5μm,长3~6mm)可增至30%。而不加稀土,结合到基体内的弥散相超过6~8%就会聚集,有时甚至使整个材料报废。

稀土的作用是减弱 Al_2O_3 膜形成,促进铝基体和弥散体界面间的润湿。所形成的稀土氧化物与铝及其它合金元素的氧化物反应形成稳定的尖晶石结构,显著提高弥散体表面的润湿力。混合稀土还使熔体的粘度增加,混合更加有效,导致聚集的弥散体破裂,从而获得良好的均匀性。

二、镁合金

稀土添加剂对改善镁合金的抗蠕变性能最有效,它还能细化晶粒,提高或改善镁合金的强度、延性、韧性、可焊性、机加工和耐蚀性。

在汽车工业中,镁压铸件由于在加工、再循环和铸造技术方面较之铝存在很大的技术优势,且用镁在汽车上可以代替塑料,估计镁在汽车工业在的应用将出现量的飞跃。1991年美国汽车工业镁的用量为11000吨,到90年代中期将增加1~2倍,这无疑为稀土铸造镁合金找到了市场广阔的一条应用渠道。

快速凝固稀土镁合金是另一个开发较快的领域。它们在铝和锌的存在下产生 Mg_2RE 弥散体, Mg_2RE 热稳定性较高,能够经过后面的热加工过程。目前已接近实用的有 Mg-Al-Zn-Nd (EA55RS-B) 和 Mg-Al-Zn-Y (EA65RS),这两种合金分别含5%的钕和钇,其抗蚀能力大体与 Al2021相当。日本东北大学开发的 Mg-Ni-RE 非晶合金拉伸强度高达500MPa,为普通镁合金的3倍。这类合金目前主要以挤压件和锻件的形式将在汽车和航空航天部门获得多方面应用。

三、钛合金

稀土通常均以弥散体的形式存在于钛合金中,但亦可以固溶体的形式出现。稀土以元素态加到钛中,其作用是清除钛基体内的间隙氧,形成氧化物。故通常都采用稀土氧化物(RE_2O_3)作弥散体,但也可以采用硫化物(RES)、氧硫化物($RE_4O_4S_3$)或氧碳化物。稀土元素在 α-Ti 中的溶解度低,是一种极好的弥散强化剂。

元素态或金属态稀土及其合金(如 Al-Er、Al-Y、Al-

MM 合金)作添加剂,能有效地细化 Ti-6Al-4V 的显微组织、提高其延性。在热轧 Ti-6Al-4V-RE 锭时,观察到成形性获得改善,可降低钛合金的加工成本。加入 0.1%Er 或 0.05%Y 能够改善 Ti-6Al-4V 锭的初始锻造产率,降低高温流变应力,控制在 β 加工温度下的晶粒大小,且对 α - β 加工合金的蠕变强度和断裂韧性无明显影响。

目前使用与研究最多的添加剂是金属钪,此外也研究了应用混合稀土金属和其它稀土金属的可能性,并取得了不同程度的成功。这些合金中有实用价值的有 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Er、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si-2Er、Ti-8Al-4Y、Ti-3Er 和 Ti-(0.74~1.84)Y。

此外,国外还有人往纯钛(T2和T4)和 Ti-3Al-2V 及 Ti-6Al-4V 中同时添加硫和稀土金属借生成片状物加速滑移、减弱切削力和工具磨损率而大大改善钛及其合金的车削能力。

至于稀土氧化物添加剂,最常见的是 Y_2O_3 。 Y_2O_3 是 Ti-6Al-4V 的 β -晶粒细化剂,它可将合金锭的减缩成本降低 6%。

为了改善钛合金的抗蠕变性能,美国将钛合金氢化到含 0.1~4.0%H,经热压、 β 相热处理,然后再用 Y、La、Ce 等的氧化物或硫酸氧化物脱氢,稀土添加量为 0.1~10.0at%,这种脱氢产品已用于飞机涡轮叶片和高温轴承。

我国在 ZT3 铸造钛合金中添加稀土后,提高了合金的高温强度,在 500℃ 使用寿命可达 2000h 以上,已在航空发动机上获得应用。

快速凝固钛合金 钛合金的使用温度一般为 530~590℃。为减轻航空、航天飞行器的重量用钛合金代替镍基合金,必须将钛合金的使用温度提高到 700~800℃,并增加高温强度和抗蠕变性能,为此近年来多采用快速凝固技术达到这一目的。

采用 RS 技术在足够快的凝固速率下,平衡固溶度极低且扩散率亦低的稀土元素,形成过饱和固溶体,其后再于适当温度下退火,过饱和固溶体随即分解,产生分布均匀、稳定且极细的弥散体。含弥散体的 RS 钛合金其力学性能由于晶粒细化、固溶强化和弥散体的奥罗万效应而获得改善,且其静态蠕变率一直较低。

不过有关 RS 钛合金的研究,多集中在 Ti_3Al 上。 Ti_3Al 延性差,为改善其室温延性,以应用 Er_2O_3 作弥散剂为最佳。钪在 Ti_3Al 内的固溶度通过快速冷凝而增加,并借原位氧化或随后进行退火而产生分布均匀的细颗粒。此种超细弥散体阻止晶界或位错移动,使凝固在低于 β 转变温度下进行,从而不致明显增加晶粒尺寸,有时甚至使晶粒进一步细化。如 RS Ti_3Al -Nb- Er_2O_3 合金由于晶粒细化和化学均匀性提高而导致室温延性改善,但高温拉伸延性下降。

最近有报道说,美国用 RS 技术已生产出来以稀土氧化物为增强剂的 Ti_3Al 基复合材料。这种材料可以用普通方法锻造和成形。

四、铜和铜合金

我国在稀土耐磨铜合金的研制与应用方面近年来取得了突出进展。采用稀土的 RHP 合金利用稀土元素的特殊变质特性,形成良好的固体润滑作用,改善了合金的磨损条件,已在织机中代替耐磨的 ZQSn6-6-3 锡青铜制造轴瓦,延长了轴瓦使用寿命,并节省了原材料(不用锡、少用铜)。铅青铜中加入 1.5% 打火石和 0.3% 的混合轻稀土,较之锡青铜轴承内径磨损量减少了约 80%。预计这两种稀土耐磨铜合金在传动机械中代替锡青铜有着广泛的应用前景。

Cu-Zn-Al 形状记忆合金成本仅为 Ni-Ti 的 1/10,但晶粒粗大,力学性能极差。而当加入 0.2~0.3% 的稀土,能强烈细化晶粒,强度和塑性大为提高,加工成形性能相当理想,具有实际使用价值。

五、镍、钴基超合金

镍、钴基超合金添加少于 1% 的稀土能显著提高高温抗氧化能力或应力断裂寿命及抗蠕变性能。镍基 HastelloyX 合金加钬,工作温度可由 950℃ 提高到 1100℃。目前西方拥有的含稀土商业钴基超合金已达 11 个牌号,稀土镍基超合金已达 10 个牌号。

为获得氧化物弥散强化(ODS)超合金,采用机械合金化(MA)的方法将 Y_2O_3 加到合金内,通过球磨、热挤压或热等静压获得 Y_2O_3 弥散度极高且无偏析的合金坯材。MA 法利用稀土弥散剂明显地改善镍基 ODS 合金的高温性能,在军用喷气发动机上(如 F101、F110、F404)已占有大部分市场,特别是含 1.1% Y_2O_3 的 MA6000 在 1000℃ 可使用 10,000h。欧美等国处于开发和应用阶段的稀土镍基 ODS 合金已不下于 8 个合金牌号。

航空发动机的发展要求超合金最高要在 1400℃ 下工作,故超合金表面须喷涂抗氧化粘结层(内层)与绝热表层。表层使用 PSZ(含 7~8% Y_2O_3)而内层则使用 MCrAlY(M=Ni,Co...),典型组成为 Ni-35Cr-6Al-0.95Y 和 Ni-25Cr-6Al-0.75Y。在美国涂层市场上 MCrAlY 合金粉的消费量 1990 年已达 147~170 吨,2000 年将上升到 272~284 吨。这是一个不可小看的数字。

六、结 语

稀土在有色金属材料中具有广阔的应用前景。目前我国以稀土电工铝为突破口,将加快向铜、锌、镁、钨及贵金属材料中推广应用的步伐。我国汽车行业今后将以发展中型轿车生产为主,轿车的轻型化将会有力地促进稀土铸造铝的发展。我国管、板、丝等钢材产量的迅猛增长,将为推广 Galfan 在热镀锌工艺中的应用敞开巨大的空间。RS 高温铝合金如 Al-Fe-Ce 在中温(300℃)航

(下转第 45 页)

3. 热液体树脂施工技术

在零件最后成型前,厚蒙皮已弯曲成预期的曲率,薄蒙皮已组合平面形状,长桁连接在蒙皮上。施工时置纤维或带于加热的工装夹具中,灌注热液体树脂,此工装夹具称为树脂转换模(RTM)。由于使用干的纤维及比预浸处理廉价的树脂,而且不需冷藏,所以其处理过程是比预浸处理廉价的。即采用廉价的树脂和较低强度的纤维,可取得类似高价的树脂和高强度纤维的结果。

采用此种施工方法只需做一个工装夹具,可取消自动钻孔机等费钱的项目,而且零件接近精确外形。多余的液体树脂在长桁的端头处吸出。道格拉斯公司用此技术制造整体长桁板件,经强度试验在45°剪切损坏,类似于纯金属。道格拉斯公司应用此方法的下一步目标是制造大的结构,其尺寸类似于DC-9-30的机翼根部,据柯洛特思奇说,此项验证技术可信度已达到相当的规模。

目前,道格拉斯公司正在制造MD-xx的半翼展机翼作验证试验,先试验到安全寿命,发现其可见的损伤,经修理后再试验到全寿命。预计经过4年的努力,在1995年有复合材料机翼的MD-xx进行验证飞行。

重量目标是减轻机翼主翼箱重量的25%,现在的工作表明道格拉斯公司能超过节约指标。至于为什么此项技术不能用于机身上?其原因是机身还承受增压舱载荷,当结构损坏后要使其有破损安全。现在复合材料机身是MD-xx的选装项目,在高速民用运输机(HSCT)上采用复合材料机身。采用的是双顺丁烯二酸酐亚胺树脂,应用的是热塑性树脂基增强纤维技术。在HSCT上的复合材料可使用亚音速飞机的材料,但在一些关键区域则要求一些新的材料,其中多数从国外进口至美国。

4. 整体高性能涡轮发动机技术

发动机应用复合材料的研究由国防部和宇航局(DOD/NASA)发起,制定了国家宇航计划(NASP),发展整体高性能涡轮发动机技术(IHPTET)。按照都普特与普·惠公司的合同,都普特公司用石墨和Avimid-N制造风扇和低压压气机及其支持件,承受最复杂的高载荷情况,即能耐620K温度以及4倍的大气压力。PMR-15是聚酰亚胺,由NASA发展,现正用于F404发动机的旁路管道,耐高温及高压性能不理相,都普特已用自己的Avimid-N热塑性树脂基体材料代替,但该零件的制造仍较困难。作为发展整体高性能涡轮发动机技术的第二

阶段是应用金属基复合材料(MMC),多数注意的焦点是钛基复合材料(TMC)。NASP管理办公室已将其用于X-30基本的结构,即用新的,耐高温的钛合金Beta-21S,并用硅碳(SiC)纤维进行加强。TMC对IHPTET是至关重要的,因为战斗机发动机的推力/重量目标是20:1,使用钛基复合材料才有可能达到。

耐高温的材料还有金属互化物,如钛铝(TiAl)族,它不同于合金,却具有比合金成分较高的特性。TiAl族是强而轻的,性能象钛合金,耐高温可至1200K,比常规的钛合金能耐750K还高得多。以前的问题是在低温作塑料应用时太脆,现在冶金学家已研制出较刚性的金属互化物,而且用纤维增强已使用其易脆性不明显。

金属基复合材料已应用到压气机叶片等复杂零件,纤维安放大约6密耳(约0.001英寸)厚,而钛合金大约5密耳,如果需制造100密耳(0.1英寸)厚的蒙皮,则需10层。存在的问题是手工操作,较费时间。通用电气公司认为金属基复合材料制零件能用最小费用获取最大效益,叶片根部用SiC增强,使其承受较大的拉伸应力。金属互化物还有镍铝(NiAl)材料应用于制造涡轮,它比镍基超级合金承受的温度更高。

陶瓷基复合材料(CMC)的制造技术在法国的欧洲动力装置制造公司(SEP)较为先进,美国的都普特公司引进技术在靠近维尔明顿处建设一家生产CMC的工厂,采用化学蒸汽渗入法,在专门制造的炉灶中产生陶瓷基分子的气体,让它通过零件,使零件表面渗入SiC基分子。

增强碳碳(RCC)纤维由石墨纤维和碳基组成,在高温高压下将树脂粘接纤维成型。RCC复合材料耐热质轻,其缺点是易生成氧化物,需采取保护措施。通用电气公司用它制作低压涡轮,安装在高性能验证发动机上。NASP还将发动机受热的零件用RCC复合材料覆盖,起着热防护系统(TPS)的作用。

RCC和CMC复合材料还使用于高速民用运输机(HSCT)的排气和噪声抑制系统,它降低喷嘴的重量,其形状能得到最佳冷却效果,其不利因素是陶瓷基复合材料要从国外购买。

综上所述,复合材料应用的现状是满意的,在制造中还有不少的课题需要研究,其中突出的问题是在获得坚韧的零件时降低费用的问题,复合材料的发展趋势与此有关。

(上接第48页)

空应用中可以代替钛材,在汽车工业中也有巨大的潜在市场,开展这方面的研究具有重要意义。

稀土铸造镁合金、稀土耐磨铜合金、稀土超合金以及稀土钨、钼合金等,有的已具备生产、应用基础,有的则处于工业应用的前夜。当前,一方面应加强应用开发

与推广工作,加快转化为生产力的步伐,而更重要的方面是加强稀土作用机理、稀土合金相图的研究,开拓新的应用途径,建立具有本国资源特色的稀土有色金属材料系统。

参考文献(略)