

[文章编号] 1004- 0609(2000)03- 0334- 06

稀土元素对工业纯铝导电性的影响^①

刘顺华, 王桂芹, 吴爱民, 高洪吾, 李长茂

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116023)

[摘要] 研究了稀土元素对工业纯铝导电性的影响。结果表明: 混合稀土对工业纯铝的导电性没有改善作用; 在一定的数量范围内纯稀土元素镧、铈的加入, 对铝的常温导电性有一定的改善作用, 高温时则使铝的电阻率略微上升。还对镧、铈降低铝常温电阻率的机理作了初步的探讨。

[关键词] 稀土元素; 工业纯铝; 导电性; 电阻率

[中图分类号] TG14

[文献标识码] A

稀土在铝导体中的应用研究在我国始于 20 世纪 60 年代中期, 到 70~ 80 年代取得了较大进展。到目前为止, 已在许多方面取得了一致的认识, 例如: 在导电铝中添加不同的稀土元素, 能够起到脱硫、脱氧、细化晶粒、在高温下抑制晶粒长大等作用^[1]; 在某些导电铝合金和纯铝中加入稀土后, 能提高铝材的强度和耐磨性能; 在一定温度内使用的导电铝加入稀土可提高其热强性和抗氧化性^[2~ 4]; 在某些深拉的铝线材及特细线材中加入稀土, 可获得良好的冷塑性; 在高纯铝中加入稀土会引起铝的电阻率升高^[5]等。而在工业纯铝中加入稀土, 能否提高其导电性至今没有完全一致的结论^[5~ 10], 有的研究结果^[5]认为稀土不能改善工业纯铝的导电性, 另一些工作^[6~ 8]则认为稀土加入量在一定范围内时能使铝的电阻率明显下降。

人们认为, 稀土与铝中杂质元素 Fe 和 Si 相互作用, 能消除 Fe 和 Si 对导电性的不利的影响, 但是加入量过多时, 工业纯铝的导电性将随稀土加入量的增加而下降。

由于研究结果的不一致, 使稀土在导电铝中的应用受到很大限制。因此, 进一步研究稀土对铝导电性的影响很有必要。

1 实验

1.1 实验用原材料

实验采用 99.7% (L2) 和 99.5% (L3) 的工业纯铝。稀土元素采用中间合金形式加入。铝及稀土金属的成分见表 1。实验首先将稀土金属熔制成铝-稀土中间合金, 经化学分析证实, 其稀土含量(质量

分数)为: 8.40% Ce, 11.83% La, 9.45% M-RE。

1.2 稀土元素的加入量

本实验在熔制中间合金时, 统计得知稀土元素的烧损率为 1%~ 5%。而把中间合金加入铝时, 化学分析的统计结果是稀土元素的烧损率不大于 1%, 稀土加入量与实际稀土含量很接近, 因此, 本文中一律使用稀土加入量。

1.3 铝导线的制作工艺

实验中铝的电阻率用 $d2.28\text{ mm}$ 的铝导线测得, 铝导线采用两种工艺方法制得。

工艺 T-I: 将装有铝料的石墨粘土坩埚放入电阻炉中, 待铝料熔化, 铝液温度升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 加入稀土中间合金, 搅至成分均匀, 静置 5~ 10 min, $700\sim 710\text{ }^\circ\text{C}$ 浇入预热至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的铁模, 铸成 $d10\text{ mm}$ 铝棒, 车削成 $d9.5\text{ mm}$ 铝杆。铝杆在拔丝机上经 16 道次冷拔, 制成 $d2.28\text{ mm}$ 的铝导线。

工艺 T-II: 熔炼工艺同工艺 I。熔炼好的铝液浇入铁模, 制成 $d50\text{ mm}$ 铝锭。铝锭在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下预热 2h, 在挤压机上挤成 $d9.5\text{ mm}$ 的铝杆, 然后拔成 $d2.28\text{ mm}$ 铝导线。

1.4 电阻率的测量方法

电阻率测量按 GB3048.2—83 标准进行。导线实际直径用浮力法测定。高温电阻率的测量在管式电阻炉中进行, 炉中温度($200\text{ }^\circ\text{C}$)分布图示于图 1 中。

2 结果及分析

2.1 稀土元素对工业纯铝常温电阻率的影响

① [收稿日期] 1999- 07- 14; [修订日期] 1999- 10- 17

[作者简介] 刘顺华(1947-), 男, 教授。

表 1 实验用原材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of materials used for tests (mass fraction, %)

Aluminum				Rare earth elements								
Code	Purity	Main impurity		Code	Purity	Content of RE			Main impurity			
		Si	Fe			Ce	La	Others	Fe	Si	S	P
Al1	99.7(L2)	0.12	0.16	Ce	99.5	99.5		0.1	0.3	0.07	0.02	0.01
Al2	99.7(L2)	0.05	0.18	La	99.5		99.5	0.1	0.3	0.07	0.02	0.01
Al3	99.5(L3)	0.30	0.16	M-RE	98	50	23	25	0.1	0.07	0.02	0.02

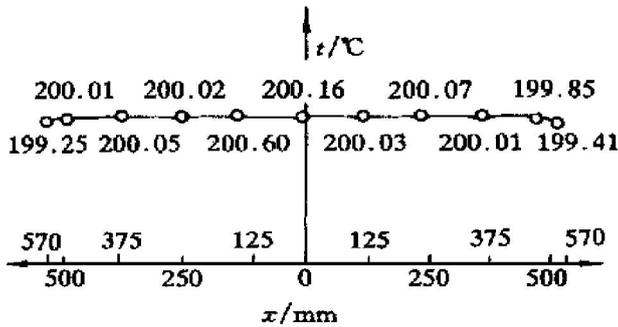


图 1 管式电阻炉内轴向温度分布图

Fig. 1 Distribution of temperature in furnace chamber along axial direction

将纯稀土元素 La, Ce 及混合稀土 M-RE 分别加入不同纯度的工业纯铝(L2, L3)中, 考察它们对工业纯铝电阻率 ρ 的影响, 实验结果见表 2, 图 2 及图 3。

从图 2 可以看出, 稀土 La, Ce 加入 L2 后, 随着稀土含量的增加其电阻率有一定降低, 导电率得到提高, 当稀土含量接近 0.15% 时, 电阻率从 $2.8249 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 降到最低值 $2.8106 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (Ce) 和 $2.8081 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (La), 降低的幅度分别为 0.51% (Ce) 和 0.59% (La)。随后, 随着稀土含量的增加其电阻率又开始上升。从图中还可以看出, 加入量较低时, 混合稀土对 L2 铝的导电性基本没有什么改善, 相反, 当稀土含量超过一定值后, 其电阻率急剧上升。

图 3 表明, 普通工业纯铝 L3 中加入纯稀土元素 La, Ce, 导电性都有明显的改善, 且两元素的加入量与铝电阻率的对应关系遵循同一变化规律。当元素含量小于 1.5% 时, 电阻率随着稀土元素含量的增加而降低, 当稀土元素含量大于 1.5% 而继续升高时, 电阻率有上升趋势。元素 La, Ce 在铝中的含量在 1.5% 附近铝导体的电阻率取得最小值, 从 $3.0710 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 降到 $2.8353 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (Ce) 和 $2.8155 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (La), 分别降低 7.68% 和 8.32%。L3 铝中加入混合稀土 RE, 其作用效果不明显, 对铝的电阻率没有什么影响。结果表明: 元

表 2 工业纯铝中稀土加入量与电阻率 ρ 的关系

Table 2 Electrical resistivities ρ vs rare earth element amounts (mass fraction) in industrial aluminums

L2 and T- I		L3 and T- II	
RE amount / %	$\rho / (10^{-8} \Omega \cdot m)$	RE amount / %	$\rho / (10^{-8} \Omega \cdot m)$
—	2.8249	—	3.0710
0.005 Ce	2.8214	0.10 Ce	2.9118
0.05 Ce	2.8187	0.30 Ce	2.9024
0.10 Ce	2.8124	0.50 Ce	2.8902
0.15 Ce	2.8106	1.00 Ce	2.8590
0.20 Ce	2.8130	1.50 Ce	2.8353
0.05 La	2.8203	2.00 Ce	2.8590
0.10 La	2.8107	0.10 La	2.8992
0.15 La	2.8081	0.30 La	2.9068
0.20 La	2.8104	0.50 La	2.8767
0.25 La	2.8139	1.00 La	2.8430
0.06 M-RE	2.8244	1.50 La	2.8155
0.12 M-RE	2.8242	2.00 La	2.8326
0.23 M-RE	2.8387	0.10 M-RE	3.0561
0.31 M-RE	2.8425	0.40 M-RE	3.0415
		0.98 M-RE	3.0258
		1.32 M-RE	3.0157
		1.61 M-RE	3.0213
		1.97 M-RE	3.0425

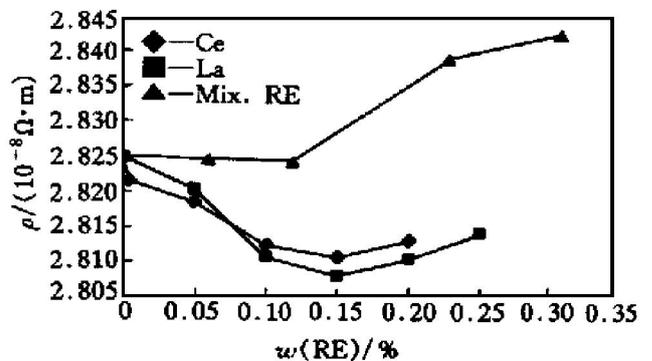


图 2 L2 中稀土含量与电阻率的关系

Fig. 2 Electrical resistivity ρ vs adding amount of RE in L2

素镧对工业纯铝导电性的改善作用略好于铈。

2.2 稀土元素镧对工业纯铝常温导电性改善作用的衰退性实验

由于稀土元素的化学性质活泼, 因此, 它在金

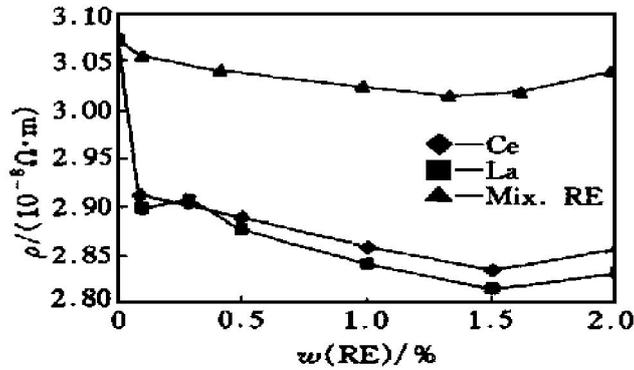


图3 L3中稀土含量与电阻率的关系

Fig. 3 Electrical resistivity ρ vs adding amount of RE in L3

属中的许多作用都存在衰退迹象。改善铝导电性的作用是否会随着稀土元素在铝液中保持时间的延长而衰退呢?为此,考察了加镧后铝液静置时间 t 与常温电阻率 ρ 的对应关系,结果见表3与图4。该结果表明,加镧后,随着铝保持液态时间的延长,对应的电阻率值波动不大,加镧后铝的电阻率值远低于未加镧的原铝,可见镧对工业纯铝导电性的改善作用没有随着铝保持液态时间的延长而衰退。

2.3 稀土元素对工业纯铝高温导电性的影响

近代量子力学的理论认为,电子在金属内的运动可用波动力学来解释。在外电场作用下,电子波沿着金属内部传播时,碰到晶格结点的障碍,即形成电阻。当温度升高时,金属离子晶格振动加剧,使其原来排列整齐的晶格的规律性遭到破坏,由于振动而使离子间距时大时小,因而使其电子波在其中传播时受到的阻力加强,导致电阻增加。在电阻率对温度的依赖关系方面,合金与纯金属相比显示其特有的性能^[9]。

温度因素对导体电阻率的影响可用电阻温度系数 α_R 或电阻率温度系数 α_ρ 表示,对一般的导体 L (长度) $\gg A$ (截面积),可认为 $\alpha_R \approx \alpha_\rho$ 。温度变化不大时,电阻率与温度的关系呈线性:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha_\rho (t - t_0)] \quad (1)$$

表4 含镧、铈的工业纯铝 L2 在不同温度下的电阻率

Table 4 Electrical resistivities ρ of L2 with RE at different temperature

RE (mass fraction)	$\rho / (10^{-8} \Omega \cdot m)$ (Measured data/corrected data)				$\alpha_\rho / 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
	20 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	150 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	
0.0	3.071 0/	3.527 0/ 3.520 4	4.031 5/ 4.017 4	4.558 3/ 4.536 9	2.861 9
0.3Ce	2.902 4/	3.648 8/ 3.637 8	4.161 9/ 4.158 2	4.676 2/ 4.661 8	3.643 9
1.0Ce	2.859 0/	3.573 7/ 3.566 9	4.074 8/ 4.060 4	4.607 2/ 4.585 6	3.631 1
0.3La	2.906 8/	3.673 9/ 3.666 9	4.133 5/ 4.118 9	4.637 3/ 4.615 5	3.497 2
1.0La	2.843 0/	3.592 6/ 3.585 8	4.114 6/ 4.100 1	4.647 4/ 4.625 6	3.770 2

表3 加镧后铝保持液态的时间及对应的电阻率值

Table 3 Resistivities ρ vs keeping time t

L2	L2+ 0.06% La		
$\rho / (10^{-8} \Omega \cdot m)$	t / min	Temperature/ $^\circ\text{C}$	$\rho / (10^{-8} \Omega \cdot m)$
	10	707~ 714	2.802 9
2.828 5	20	714~ 766	2.794 4
	140	750~ 766	2.797 9

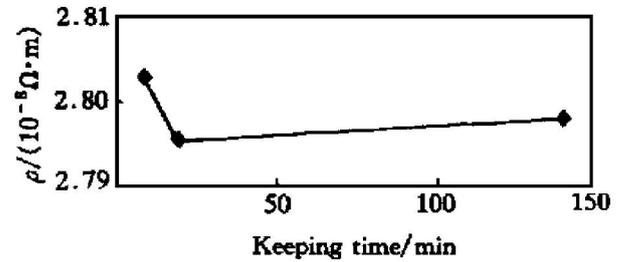


图4 加镧后 L2 铝保持液态时间与电阻率的关系

Fig. 4 Electrical resistivities ρ vs keeping time t of L2 with 0.06% La

本实验考察了加入纯稀土元素镧、铈的工业纯铝(L3)高温时电阻率的变化,实验结果及回归处理得出的各导体的电阻率温度系数 α_ρ 一同列于表4。

由此数据可知:镧、铈的加入虽然降低了工业纯铝的常温电阻率,但却没有改善铝的高温导电性,相反,铝中加入镧、铈以后,其电阻率温度系数较工业纯铝都略有增大,说明纯稀土元素镧、铈的加入对工业纯铝的高温导电性没有什么改善。

2.4 稀土元素改善铝导电性机理

实验首先观察了工业纯铝加入稀土元素前后的金相组织照片(见图5)。

比较加稀土前后金相组织照片可见有3点不同。

第一,加入稀土后,铝的晶粒被明显细化。图6为铝的晶粒尺寸与稀土元素含量的关系。可见,稀土元素镧、铈对工业纯铝的晶粒组织的细化作用都很明显,且这种作用在稀土加入量 $< 0.5\%$ 时,

作用明显, 超过此范围, 细化作用趋于平缓。

第二, 晶界形态有所改变。工业纯铝的晶界为网络状($\alpha(\text{Al}) +$ 针状物), 而在加稀土的铝中, 这种晶界逐渐消失, 代之以沿晶界分布的断续长条相。对工业纯铝晶界作透射、衍射及能谱分析, 知晶界针状物为 FeAl_3 (见图 7)。对加铈试样的晶界作透射、衍射分析, 经标定, 推断其可能为 Al_{10}

FeCe (见图 8)。

第三, 加铈铝晶粒内部出现短柄状及球状颗粒相。对短柄状颗粒相作透射、衍射分析(见图 9), 推断它为 SiCe_5 。球状相(见图 10)经能谱扫描, 得知其中含 1.42% -Si, 1.55% -Ce (摩尔分数), 其余为 Al。初步认定它为 CeSi 。

按照已有金属导电理论可知: 1) 晶体越完整,

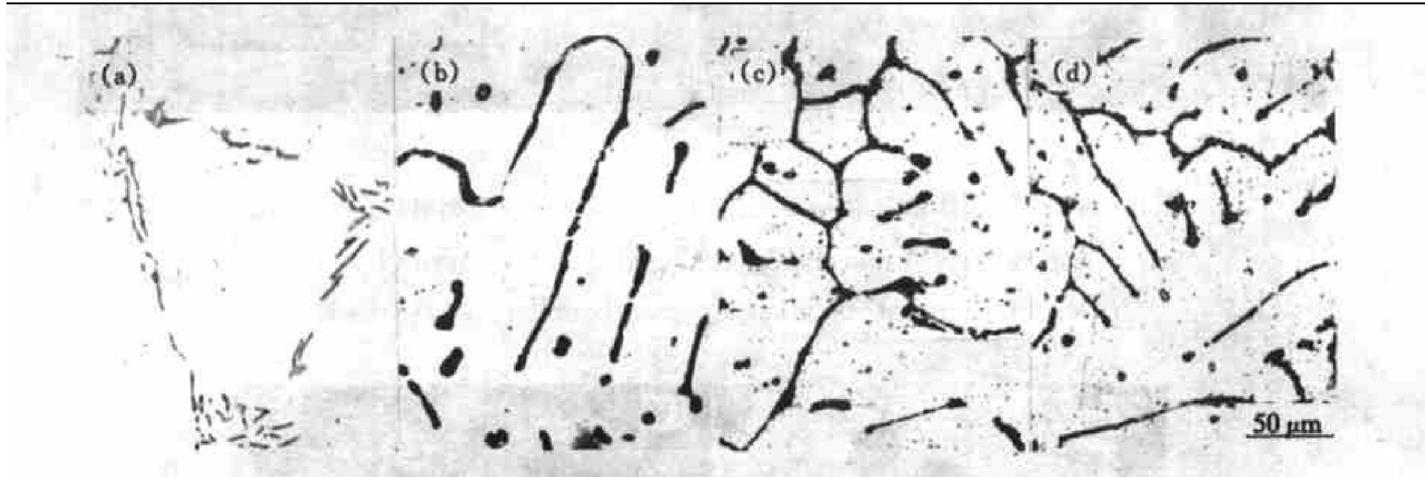


图 5 加铈工业纯铝的金相组织

Fig. 5 Optical microstructure of aluminum with different amounts of Ce (mass fraction)

(a) 0% Ce; (b) 0.5% Ce; (c) 1.0% Ce; (d) 1.5% Ce

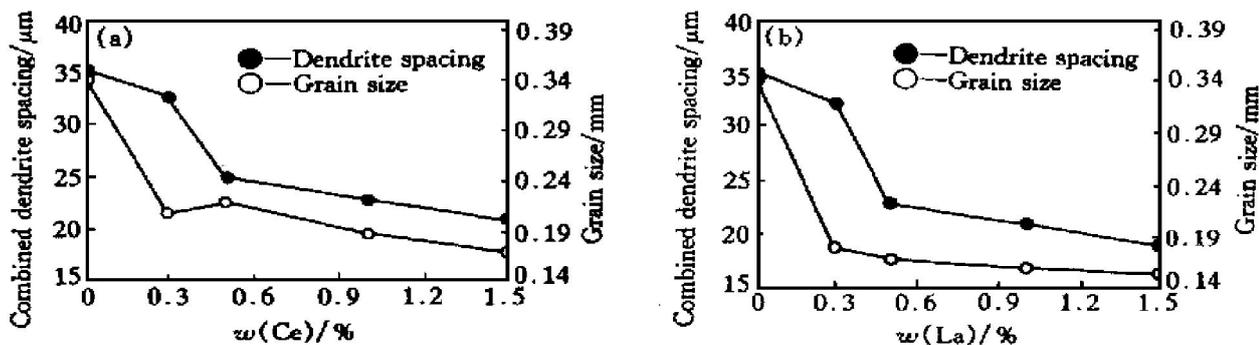


图 6 铝中稀土元素对其铸态枝晶间距和晶粒尺寸的影响

Fig. 6 Effects of RE on combined dendrite spacing and grain size of as-cast aluminum

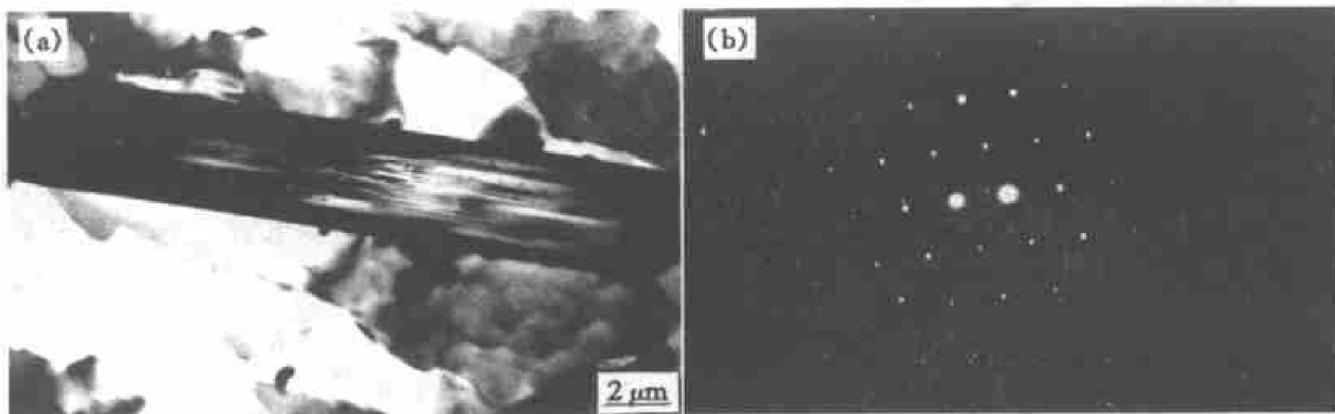


图 7 工业纯铝晶界针条状相(FeAl_3)的 TEM 形貌相及其电子衍射花样图

Fig. 7 TEM morphology (a) and ASDP pattern (b) of stripe phase (FeAl_3) at grain boundary in industrial aluminum

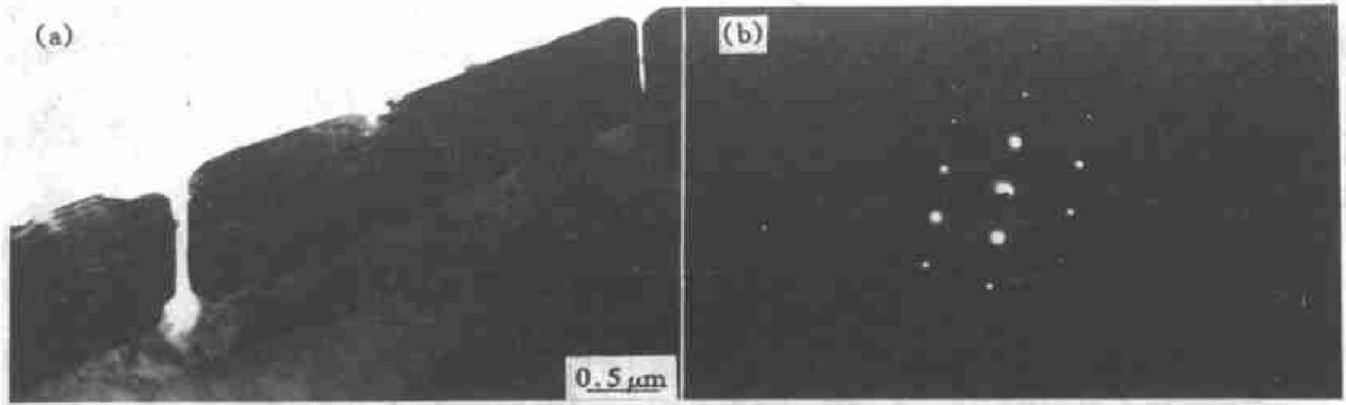


图8 晶界断续条状相($Al_{10}FeCe$)的TEM形貌像及其电子衍射花样(0.3% Ce)

Fig. 8 TEM morphology (a) and ASDP pattern (b) of discontinuity stripe phase at grain boundary (0.3% Ce)

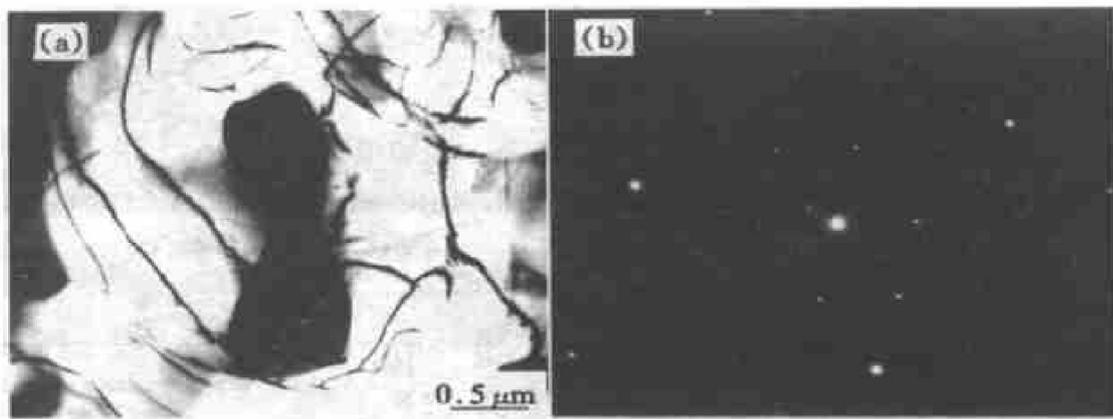


图9 晶粒内析出柄状相($SiCe_5$)的SEM像及衍射花样(1.0% Ce)

Fig. 9 TEM morphology (a) and ASDP pattern (b) of handle like phase ($SiCe_5$) in grain particle (1.0% Ce)

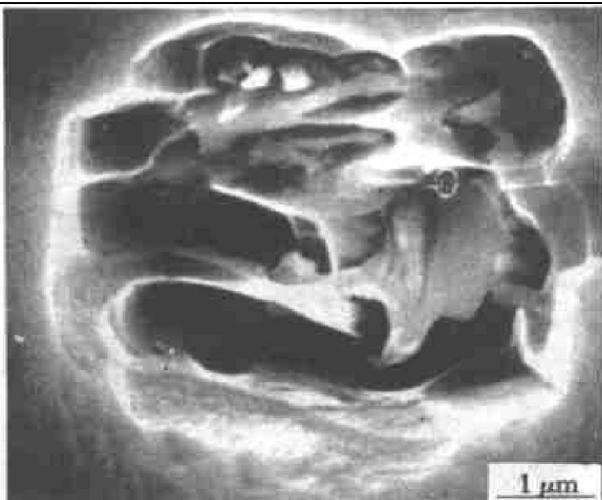


图10 晶粒内析出球状相($CeSi$)的SEM像(2.0% Ce)

Fig. 10 SEM micrograph of spheric phase ($CeSi$) in grain (2.0% Ce)

异类原子等引起的晶格畸变、晶界等缺陷越少，其电阻越小。2) 杂质元素在金属中以固溶态存在时，对导体电阻率的增大作用远大于析出态。

根据以上分析，铝中加入稀土元素后，将在铝中引起几方面的变化：1) 引起了铝中晶粒组织的细化，这将使铝的电阻率增加；2) 稀土与铝中的杂质元素Si形成了新的化合物。众所周知，硅在铝中的主要存在形式是与铝形成固溶体，新化合物的生成，使硅由固溶态转变为析出态。这将使铝的电阻率明显下降。3) 部分稀土固溶于铝中(铈在铝中的固溶度约为0.05%)，也将引起铝的电阻率的升高。4) 稀土与铝中的铁也形成了新的化合物，使部分铁由 $FeAl_3$ 转变成 $Al_{10}FeCe$ (铁在铝中的固溶度很小 $< 0.04\%$ ^[10])，即铁由一种化合态变成另一种化合态。这对铝的电阻率不会有大的影响。以上几种影响的综合结果，使纯稀土元素对铝电阻率的作用呈现如图2、3所示的规律。

稀土对工业纯铝电阻率影响存在分歧的原因，可能是由于大部分研究者所使用的稀土为混合稀土，以及其成分、纯度不尽相同。如本实验中所采用的混合稀土虽然其主要成分也为铈、镧

(50% Ce+ 23% La), 但其中还含有 25% 的其它稀土元素, 是否铈、镧对铝导电性的改善作用被其它稀土元素的有害影响所掩盖, 还是铈、镧的复合, 又对铝产生了新的影响, 还有待于进一步研究。从这个角度出发, 采用纯稀土元素研究它对铝导电性的影响, 更有利于澄清稀土在导电铝中作用的事实, 加深人们在这方面的认识。

3 结论

1) 混合稀土 M-RE(50% Ce+ 23% La) 对工业纯铝的导电性未见有改善作用。

2) 纯稀土元素镧、铈对工业纯铝 L2、L3 的导电性有明显的改善作用, 且镧、铈含量在小于 1.5% 时这种作用随着稀土含量增加而增大, 含量超过此范围, 电阻率有上升的趋势。

3) 稀土元素镧、铈的加入, 使铝的高温电阻率略有增大。

4) 稀土元素镧、铈的加入, 可改变铝中杂质元素的分布, 尤其可使硅由固溶态转变成析出态, 从而减小了硅对铝导电性的不利影响。

[REFERENCES]

- [1] LI Wen-chao(李文超). 稀土元素添加剂在导电铝中的作用机理 [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报), 1992, 10(4): 316-320.
- [2] XIN Xian-liu(辛贤柳) and CUI Wei(崔巍). 稀土在耐热铝合金导线中的应用 [J]. *Rare Earth(稀土)*, 1988, 9(4): 60.
- [3] ZHANG Mi-lin(张密林), LU Huay-i(鲁化一) and TANG Ding-xiang(唐定骧). 稀土在铝及铝合金中的应用进展 [J]. *Rare Earth(稀土)*, 1988, 9(5): 34.
- [4] LI Wen-chao(李文超). 铝与添加稀土元素的导电铝的氧化动力学 [J]. *China Rare Metals(稀有金属)*, 1986, 5(3): 167.
- [5] GAO Guo-zhong(高国忠), HE Wei-yong(贺维勇), CHEN Ji-zhi(陈继志). 稀土对铝导线导电性的影响 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1992, 2(1): 78-81.
- [6] HUANG Chong-qi(黄崇祺), DING Guan-sen(丁关森) and CHU Cheng-zhu(储成著). 电工铝导体生产技术 [J]. *Wire and Cable(电线电缆)*, 1987, (5): 55.
- [7] HUANG Chong-qi(黄崇祺), CHEN Xi-r-qin(陈秀琴), DING Guan-sen(丁关森), et al. 用稀土优化综合处理技术生产的电工铝导体 [J]. *Wire and Cable(电线电缆)*, 1992, (5): 5.
- [8] ZHU Yuan-kai(朱元凯), LI Wen-chao(李文超), ZHANG Yun(张云), et al. 稀土元素在导电铝中的作用 [J]. *China Rare Metals(稀有金属)*, 1986, 10(5): 337.
- [9] Hirschhorn I S. Recent applications of the rare earth metals in nonferrous metallurgy [J]. *J Metal*, 1970, 22(10): 40.
- [10] Katsuhisa N and Sadao I. Heat-resistant and highly electroconductive aluminum alloys [P]. *Japan Patent* 7001540, 1970, 1.
- [11] Dugdale J S. *The Electrical Properties of Metals and Alloys* [M]. Edward Arnold Limited Press, 1977. 2-4.
- [12] Mondolfo L F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties* [M]. Butterworths Press, 1976. 18.

Effects of rare earth elements on electrical conductivity of industrial aluminum

LIU Shun-hua, WANG Gu-qin, WU Ai-min, GAO Hong-wu, LI Chang-mao

(*Department of Materials Engineering,*

Dalian University of Technology, Dalian 116023, P. R. China)

[Abstract] The effects of rare earth elements Ce, La and M-Re on electrical conductivity of industrial aluminum were studied. The results indicate that the mixed rare earth element can't cause the improvement of electrical conductivity of aluminum. The addition of the pure La and Ce in industrial aluminum can decrease the electrical resistivity of aluminum and increase its temperature coefficient of electrical resistivity. The mechanism of pure rare earth elements improving electrical conductivity of industrial aluminum was also discussed.

[Key words] rare earth elements; industrial aluminum; electrical conductivity; electrical resistivity

(编辑 朱忠国)