

中国金属学会炼钢学术委员会

炼 钢 论 文 集

(1980年年会)

武汉钢铁公司赠

铁液中 [Ce]—[S] 和 [La]—[S] 平衡的研究

冶金部钢铁研究总院 杜挺

稀土元素在钢中作用机理有纯化作用, 变性作用和合金化作用⁽¹⁾⁽²⁾。而稀土元素的脱硫作用和控制硫化物等夹杂形态的变性作用是稀土元素在钢中作用的很大优点⁽⁴⁾⁽⁵⁾。文献上关于铈、镧在铁液中的脱硫常数数值相差2个数量级, 而稀土元素对硫的相互作用系数相差1~2个数量级。本文目的是分析综合不同研究者的数据, 并进行了有关热力学计算, 力求得到一个比较合理的铈和镧的脱硫常数和有关热力学数据; 说明了不同研究者所得稀土对硫相互作用系数值差异的原因, 指出选用这些相互作用系数时要注意浓度的影响。

一、方 法

导出(3)和(4)式来处理文献中铈和镧脱硫平衡时的数据, 就能得到比较合理的脱硫常数, 相互作用系数并计算有关热力学数据。

$$\begin{aligned} \text{如 } C_{\text{es}} &= [\% \text{Ce}] + [\% \text{S}], K'_{\text{Ce}} = \\ &= \frac{[\% \text{Ce}] \cdot [\% \text{S}]}{\log K_{\text{Ce}} = \log a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}} = \log K'_{\text{Ce}} + \log [\text{Ce}] + \log f_{\text{S}} \\ &= \log K'_{\text{Ce}} + e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}] + e_{\text{Ce}}^{\text{S}} [\% \text{S}] \\ &+ e_{\text{S}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}] + e_{\text{S}}^{\text{S}} [\% \text{S}] \quad (1) \end{aligned}$$

由于 $e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} = 0.0039^{[6]}$ 或 $0.0032^{[7]}$,

$e_{\text{S}}^{\text{S}} = -0.028^{[8]}$ 或 $-0.037^{[9]}$ $e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}}$ 和 e_{S}^{S} 的值小, 与 e_{S}^{Ce} 及 e_{Ce}^{S} 相比可以忽略不计, 而 $e_{\text{Ce}}^{\text{S}} = \left(\frac{M_{\text{Ce}}}{M_{\text{S}}} \right) e$ 代入(1)式得到,

$$\log K_{\text{Ce}} = \log K'_{\text{Ce}} + e_{\text{S}}^{\text{Ce}} ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]) \quad (2)$$

$$\log K_{\text{Ce}} = \log K'_{\text{Ce}} + e_{\text{S}}^{\text{Ce}} ([\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]) \quad (3)$$

$$e_{\text{S}}^{\text{Ce}} = \frac{\log K_{\text{Ce}} - \log K'_{\text{Ce}}}{[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]}$$

$$\text{同样: } e_{\text{S}}^{\text{La}} = \frac{\log K_{\text{La}} - \log K'_{\text{La}}}{[\% \text{La}] + 4.37 [\% \text{S}]} \quad (4)$$

以 $\log K'_{\text{Ce}}$ 与 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}]$ 关系作图, 在极稀溶液时, 直线斜率就是 e_{S}^{Ce} , 当外推到 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] = 0$ 时的 $\log K'_{\text{Ce}}$ 值就是真正的脱硫常数 $\log K_{\text{Ce}}$ 。这时 $\log K'_{\text{Ce}} = \log K_{\text{Ce}}$, 即 $K'_{\text{Ce}} = K_{\text{Ce}}$ 。有了 $\log K_{\text{Ce}}$ 值就能按 $\Delta F^{\circ} = -RT \log K_{\text{Ce}}$ 算出该温度下的 C_{es} 的标准生成自由能 $\Delta F^{\circ}_{\text{Ces}}$ 。
 $C_{\text{e(e)}} = [\text{Ce}]$ 在 1600°C 铁液中的溶解自由能由下列三式按盖斯定律求出: $C_{\text{e(e)}} +$

$\frac{1}{2}S_{2(g)} = \text{Ces}$ $\Delta F^\circ = -132480 + 24.8T$
 [15], $\frac{1}{2}S_{2(g)} = [S]$ $\Delta F^\circ = -31520 +$
 $5.27T$ [20], $\text{CeS}_{(S)} - [\text{Ce}] + [S]$ ΔF° 按
 本文计算值。同样方法可求 $\text{La}_{(l)} = [La]$
 的溶解自由能 $\Delta F^\circ_{S, La}$ 。

铁液中的活度系数 r_i° 由下式 ΔF°
 $= RT \ln \left(r_i^\circ \frac{0.5585}{M_i} \right)$ 求 出。

克原子分数的相互作用系数 Σ_i° 的计
 算法, 可设此溶液为规则溶液, 则 Σ_i° 与活度系
 数 r_i° 的关系式是 $\Sigma_i^\circ = -2 \ln r_i^\circ$ 。有了 Σ_i° 就
 可换算成 e_i° 。

二、结 果

不同研究者所得的铁液中 $[\text{Ce}] - [S]$
 系中的Ce的脱硫常数列于表1。不同研究
 者所得的铁液中 $[\text{La}] - [S]$ 系中的La的脱
 硫常数列于表2。

1600℃时, $K'_{\text{Ce}} = [\% \text{Ce}] [\% S]$ 对浓度
 的依赖关系综合于图1, 1600℃时, $K'_{\text{La}} =$
 $[\% \text{La}] [\% S]$ 对浓度的依赖关系综合于图
 2。图1的外推值得到 $\log K_{\text{Ce}} = -4.5$, 图

2的外推得到 $\log K_{\text{La}} = -5.0$

在 $[\% \text{Ce}] + 4.37 [\% S] = 0 \sim 0.1$ 区段
 内, 近似直线得到 $e_s^{\text{Ce}} = -9$, 代入(2)式
 得到: $\log K'_{\text{Ce}} = -4.5 + 9 ([\% \text{ce}] + 4.37$
 $[\% S])$

当 $[\% \text{La}] + 4.34 [\% S] \leq 0.05$ 时,
 $e_s^{\text{La}} = -20$, 得到:

$$\log K'_{\text{La}} = -5 + 20 ([\% \text{La}] + 4.34$$

$$[\% S])$$

1600℃时, 得到铈、镧的脱硫常数和热
 学力数据见表1。

不同研究者所得的1600℃时的 e_s^{Ce} 值和
 e_s^{La} 值见表4。

e_s^{Ce} 值和 e_s^{La} 值彼此相差几倍到几十
 倍, 什么原因? 可从图1和图2中得到解释:
 将图1分成三段, 将图2的曲线分四段, 可得
 三个数量级不同的 e_s^{Ce} 和 e_s^{La} 值, 见表5。

可见, e_s^{Ce} 和 e_s^{La} 不是常数, 它是有关
 浓度的函数。选用 e_s^{Ce} 和 e_s^{La} 时, 一定要注
 意在一定温度下与有关的浓度相适应, 不然
 可以相差1~2个数量级。

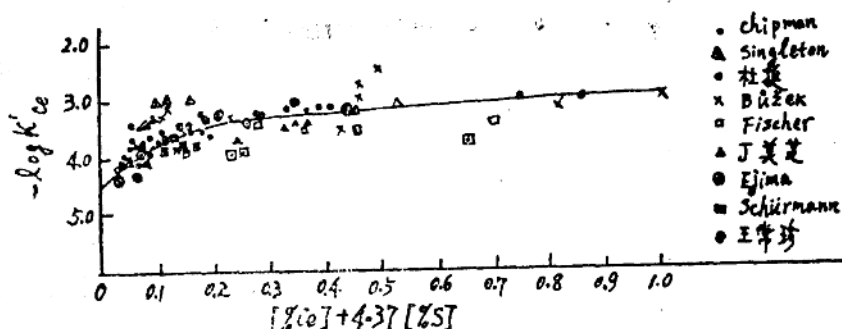


图1 1600℃时, $K'_{\text{Ce}} = [\% \text{Ce}] [\% S]$ 对浓度的依赖关系

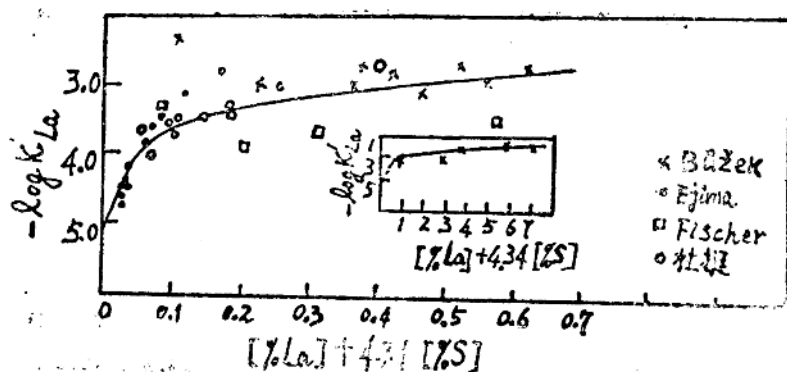


图 2 1600℃时, $K'_{La} = [\%La][\%S]$ 对浓度的依赖关系

表 3

RE	logK	K = [a _{RE}][a _S]	ΔF°_{RES} 千卡/克分子	RE ₍₁₎ =[RE] 的标准溶解自由能 ΔF° (千卡/克分子)	活度系数 r°_{RE}	自作用系数	
						e^{RE}_{PE}	$\epsilon^{\text{RE}}_{RE}$
Ce	-4.5	3.2×10^{-5}	3.86	-25.8	0.24	0.0048	2.8
La	-5.0	1×10^{-5}	42.8	-11.4	11.8	-0.0685	-4.9

表 4

e^{Ce}_s	-1.91	-2.25	-0.231	-0.327	-9.1	-9
究 研 者	[12]	[12]	[19]	[21]	[16]	[本 文]
e^{La}_s	-0.269	-0.212	-19	-20		
研 究 者	[12]	[19]	[6]	[本 文]		

表 5

$[\%Ce] + 4.37[S\%]$		<0.1	0.1~0.5	0.5~1.0	
Q^{Ce}_s		-9	-1.2	-0.3	
$[\%La] + 4.34[\%S]$	<0.05	<0.1	0.1~0.5		0.5~7.2
e^{La}_s	-20	-10	-1.3		-0.2

参 考 文 献

- [1] 杜挺、丁美芝,《稀土元素在纯铁中的作用与机理研究》,包钢冶金研究所,1962年。
- [2] 杜挺,“稀土元素在冶金中的应用”,《科学通报》,1963年,7月号,13~22页。
- [3] 杜挺,《稀土元素在金属材料中的应用》,冶金部钢铁研究院,包头矿资源综合利用材料之十五,1980年6月。
- [4] 长谷川正义、佐野正元等,《铁与钢》Vol. 51 No. 6, 195 P. 1987.
- [5] Luyckx L, Bell J. R., Mclean A., Korchnski M., Met. Trans. Vol. 1, 1970. PP. 3541-3350.
- [6] Ejima A, Suzki. K. Harada. N. Sanbongi K. Trans. of the Iron and Steel Inst. Jap. Vol. 17, No. 6, 1977. P. 349.
- [7] 王常珍,王福珍,杜英敏,张小平,《金属学报》,Vol. 16, No. 1, March. 1980.
- [8] Chipman J; J. Iron Steel Inst. (London) 180 1955, 97.
- [9] Japan Society for the promotion of Science “Recommended Equilibrium Values for Steel making Reaction”, Ed. by E. Sawamura Nikkar Kogyo, 1968.
- [10] Langenberg. F. C. Chipman. J; Trans. Met. Soc. AIME. Vol. 212, June. 1958, P. 290.
- [11] Singleton. R. H; Trans. Met. soc. AIME. Vol. 215, 1959, P. 675.
- [12] Schindlerova V, Bužek Z. Sbornik Vědeckých Prací VŠB Ostrava 1965, 3, S. 409-412 and Hutnicke Listy 21(1966)Č.3.S.169; (1969) Č. 7. S. 493; (1977)Č. 10, S.
- [13] Lischer W A. Bertram H; Arch Eisenhüttenw 44(1973), P.87~96.
- [14] 丁美芝执笔,“金属铈在纯铁中的作用”,《稀土与铈》,1975年1期。
- [15] Wilson W. G. Kay D.A.R, Vahed A, Journal of Metals, may. 1974, P P.14-23.
- [16] Ejima A, Szuki K, Marada N, Sanbongi. K. J. of the Iron and Steel Inst Jap. 61(1975), No. 13, P. 2784.
- [17] Schurmann E. Brauckann J. Voss H J; Arch. Eisenhüttenw, 47(1976), C, 1. S 1~3.
- [18] Narita K, Miyamoto A and Takahashi A; J. of the Iron and Steel Inst. Jap. 50(1964), P. 2011.
- [19] Buzek Z; In “Chemical Metallurgy of Iron and Steel”, ISI, London. 1973, S. 173-177. Buzok Z, Schindlerova. V, Hutnicke Listy. 1974, Č. 11, S. 784~789.
- [20] AIME, Electric Furnace Steel-making, 1963, Vol. II, P. 1356.
- [21] Lorenz. L; VDI-Z. B. 117. 1975. S. 977~1030.

稀土元素在钢铁中的作用机理

冶金部钢铁研究总院 杜挺

稀土元素是周期表上从(57)镧到(71)镱的15个镧系元素,加上同它们的性质相近似的钪和钇共17个。

稀土元素在金属材料中的研究和应用已有60多年的历史。早在第一次世界大战期间,德国人已经把稀土金属成功地用于镁合金和铝合金。1920年开始就在生铁中试用。1922年Gillen, H. W开始在钢中试验。1928年Lund, A. L将铈应用于钢和铁中获得了专利。1933年Hessenbruch, W发现稀土能提高加热器电阻合金的寿命。1946年Hurst, J. B发现铈在铁中能起脱氧剂的作用,可以提高铁的韧性和流动性。1949年Morrogh, H应用铈得到了铈球墨铸铁。1951年PDst, C. B等研究用铈来改善镍铬钼、镍铬钨、镍铬钼铜合金的加工性能。50年代,在工业发达国家开始了稀土金属在钢铁中的工业应用,我国则开始了应用的研究。60年代在钢铁和有色金属中的研究和应用有较大发展。70年代初美国在低合金高强度钢中的应用有了突破。近20年来,国内外都做了大量研究和应用。根据这些研究成果和应用效果,可以把稀土元素在钢铁和有色金属的熔铸过程及固体金属中的作用机理大致归纳为三大作用,即纯化作用、变性作用和合金化作用。现分述如下:

一、纯化作用

(可包括下列六个作用)

1. 脱氧作用

作者进行了六个稀土元素在纯铁液中脱

氧能力的热力学计算^[1],得到Ce、La、Nd、Gd、Dy、Er各自的脱氧常数 $K_{RE} = [\%R]E]^2 \cdot a_O^3$,都在 $1 \times 10^{-17} \sim 1 \times 10^{-23}$ 范围内,说明稀土元素在铁液和钢液中是很强的脱氧剂。

Ce、La在纯铁液中的脱氧常数。1600℃时的实测数据 $K_{Ce} = [\%Ce]^2 \cdot a_O^3 = 1.8 \times 10^{-9} \sim 7.96 \times 10^{-24}$,最大与最小相差竟达 10^{-14} 数量级。Fischer^[2]和Jacquemot^[3]分别用固体电解质测量电动势所得的脱氧常数比较接近,在1600℃时分别为:

$$[\%Ce]^2 \cdot a_O^3 = 9.38 \times 10^{-18} \quad (0.03 \sim 0.47\%Ce)$$

$$[\%Ce]^2 \cdot a_O^3 = 1.07 \times 10^{-17} \quad (<0.25\%Ce)$$

是否仍偏高,尚待验证。

综合分析不同研究者关于Ce的脱氧常数与其浓度的关系,在1600℃,当 $[\%Ce] = 0$ 时外推得到的脱氧常数 $K_{Ce} = [\%Ce]^2 \cdot a_O^3 = 1.2 \times 10^{-19}$ 。

La在铁液中的脱氧常数。Fischer得出1600℃的 $K_{La} = [\%La]^2 \cdot a_O^3 = 4.07 \times 10^{-19} (0.1 \sim 0.6\%La)$ 。

Pr的脱氧常数只有[4]的数据:

$$\log k_{Pr} = \frac{-64500}{T} + 14.96$$

$$\text{在} 1600^\circ\text{C}, K_{Pr} = [\%Pr]^2 \cdot [O]^3 = 3.6 \times 10^{-23}。$$

Nd的脱氧常数,按[4]:

$$\log K_{Nd} = \frac{-61000}{T} + 13.43$$

$$\text{在 } 1600^{\circ}\text{C}, K_{Nd} = [\%Nd]^2 \cdot [O]^3 = 8.3 \times 10^{-20}.$$

这与作者计算的 $K_{Nd} = 3.2 \times 10^{-20}$ 相当接近。

Gd、Dy、Er 的脱氧常数，按作者计算在 1600°C 分别为： $K_{Gd} = 8.5 \times 10^{-21}$ ， $K_{Dy} = 7.2 \times 10^{-22}$ ， $K_{Er} = 1.1 \times 10^{-22}$ 。

上述数据说明，稀土元素在铁液中有很强的脱氧作用，比通常强脱氧剂 Ti、Mg、Al、Zr、Hf 都强。同 Ca 比较，在 1600°C 以上，Ce、La 比 Ca 强。

2. 脱硫作用

1958 年 Chipman, J^[6] 实验得出：

$$1600^{\circ}\text{C} \text{ 时, } K = [\%Ce][\%S] = 1.5 \times 10^{-3}.$$

分析综合不同研究者在 1600°C 的铁液中 Ce 和 La 的脱硫常数，得到比较合理的数据^[6]。

$$K_{Ce} = a_{Ce} \cdot a_s = 3.2 \times 10^{-5};$$

$$K_{La} = a_{La} = 1 \times 10^{-5}.$$

从脱硫常数看出：Ce 和 La 是相当强的脱硫剂，比 Mg 强，但比 Ca 要弱一点。

稀土元素在铁液中往往容易生成复合稀土氧硫化物，它们一般为 R_2O_2S 型。实验测得^[7]：

$$K_{Ce_2O_2S} = [a_{Ce}]^2 \cdot [a_o]^2 \cdot [a_s] = 3.9 \times 10^{-14}$$

此值可能偏高。

当铁液中同时存在 $[O]$ 与 $[S]$ 时，加稀土后生成什么产物？文献^[8]从热力学平衡来处理 $[O]$ 、 $[S]$ 与 $[RE]$ 三者之间的平衡关系，指出：

$[S] = 10[O]$ 时存在稀土氧化物与稀土氧硫化物之间的平衡； $[S] = 100[O]$ 时存在稀土硫化物与稀土氧硫化物之间的平衡。当

$[S] < 10[O]$ 时，生成稀土氧化物； $[S]$ 在 $10 \sim 100[O]$ 之间生成稀土氧硫化物； $[S] > 100[O]$ 生成稀土硫化物。

比较热力学平衡常数，说明稀土首先是脱氧，也容易形成氧硫化物。当 $[O]$ 很低时才有明显的脱硫作用。经脱氧后加稀土的钢中，经常发现夹杂，心部是 R_2O_2S （灰黑），外包稀土硫化物^[9]。

3. 去低熔点有色金属和消除其危害作用

稀土元素能与铅、砷、铋、锑、锡等金属组成熔点较高的二元金属间化合物，如 Ce_3Pd (1380°C)； $CePb_3$ (1170°C)； Ce_3Bi (1400°C)； Ce_4Bi_3 (1630°C)； $CeBi$ (1525°C) 等。它们不熔于钢液，容易与非金属夹杂在一起上浮到渣中，或者较早结晶分布于晶粒内或晶界上，改善了在高温下的晶界状况，消除了由于低熔点金属引起红脆等危害性。如 4130 钢中，加 0.5% 稀土消除 Pb 的有害作用，使 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 范围内的断面收缩率从 10~15% 提高到 53% 左右^[10]。

4. 有利于非金属夹杂的球化，使夹杂容易上浮，並有促进液态金属中去夹杂的作用

5. 有去氢作用和吸附自由氢原子而降低对白点的敏感性

稀土元素在钢中能否去氢？文献报道去氢、增氢都有。由于稀土吸附氢多，如不烘烤会增氢。作者在纯铁液中测得金属镧、铈和铈铁有明显的去氢作用^[11]。

有人认为，铈原子和氢原子在组织不均匀处发生某种“吸附结合”现象，降低自由氢原子，如 40CrNi 中的白点敏感性随 Ce 加入量的增加而降低。

6. 条件控制好有去氮作用

能否去氮文献中无一致结论。作者在纯铁液中研究发现把下列条件控制好，如钢中氧和硫含量低，加入必要量的含氮低的硅铁

稀土,停留一定时间以及防止二次氧化等,就可达到去氮目的。

二、变性作用

(可理解为下列五个作用)

1. 控制金属中硫化物等夹杂形态以减少残留在固体金属中夹杂物的危害性的作用

稀土硫化物等夹杂的熔点较高,呈球状,加工后不像 MnS 那样变形成细条状,危害性显著减小^[1]。美国1974年在低合金高强度钢中得出 $\frac{[Ce]}{[S]} \geq 2.8$ 来控制硫化物形态的著明成果得到各国的验证、承认和应用。

2. 改变金属液物理性质的作用——加强流动性,减小粘度,降低表面张力等作用

在 $CrNiMo$ 钢中,发现加稀土能加强钢液的流动性。当加入0.2%Ce时具有最好的流动性,这就显著改善铸造性能。低表面张力和强流动性,有利于去夹杂去气。

3. 细化低倍组织和细化晶粒作用

稀土降低表面张力,就降低金属的晶核形成功值,降低过冷度,有利于减少柱状晶,有利于细化低倍组织。此外,稀土高熔点夹杂物在金属液中作为晶核起着细化晶粒的作用,增加等轴晶,改善断口。如 $CrNiMo$ 钢中加稀土后在铸态就得100%的纤维断口。

细化晶粒作用,实质上是组织均匀化作用,这对铸铁、钢和一切铸造成型金属有重要意义。

4. 石墨球化作用

稀土使石墨球化得到球墨铸铁。

5. 影响金属电化学行为的作用

稀土元素的电化学标准电位较高,在一些不锈钢中能提高耐还原酸的能力。铈能提高铬镍奥氏体不锈钢的击穿电位,从而提高

抗点蚀能力。稀土可降低不锈钢在还原酸中由于氢引起的活化腐蚀作用。

三、合金化作用

1. 合金强化作用

对钢来说,稀土残余量不能超过固态中的溶解度,可称微量合金化作用。对一些有色金属为基的合金来说,加稀土量较多时明显地作为合金强化剂用。

2. 影响相变

在40CrNi中,加0.1~0.6%FeCe,使 Ac_1 、 Ac_3 、 Ar_1 、 Ar_3 转变点下降,提高钢的冲击韧性和塑性^[2]。稀土影响钢中碳化物的扩散、析出、形状大小和分布均匀度。

3. 改善晶界状况,强化和纯化晶界

稀土元素及化合物往往富集于晶界并减少晶界夹杂而强化了晶界,改善了与晶界有关的性能,如低温脆性^[3]、疲劳性能、晶界腐蚀、高温强度和回火脆性^[4]等。

4. 影响杂质元素的溶解度,减小脱溶量

固溶于铁中的稀土元素的原子强烈地与碳、氮原子作用,能减小碳、氮的脱溶量而消除蓝脆。

5. 改善氧化膜结构,增加氧化膜与基体的粘附性

这是稀土提高抗氧化能力的机理^[5]。

6. 影响再结晶温度

稀土元素能提高钢、镍基、铬基合金的再结晶温度。

参 考 文 献

- [1]杜挺,《稀土元素在钢中脱氧的热力学》冶金物化学术会议论文,1980年。
- [2]Janke, D., Fischer, W. A., Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1978, 49. Jahrgang, No. 9, S. 425~430.
- [3]Jacquemot, A., Gatellier C.,

Rapport IRSID, PCM, RP. 63
(Aout 1973).

[4] J. H. P. R., ...
... 1963,
No. 5, C. 65~69

[5] Langenberg, F. C., Chipman,
J., Trans. Met. Soc. AIME.
Vol. 212, June, 1958, P. 290.

[6] 杜挺, 《铁液中[Ce]—[S]和[La]—
[S]平衡的研究》炼钢学术会议, 冶金
物化学学术会议论文, 1980年。

[7] 王常珍、王福珍、杜英波、张小平,
《金属学报》第16卷, 第1期, 1980年
3月。

[8] Mclean, A., Lu, W. K., Metals
& Materials, Vol. 8, No. 10,
1974, P. 452~457.

[9] Luyckx, L., et al: Met. Trans.
Vol. 1, 1970, P. 3341~3350.

[10] Breyer, N; U.S. Patent 3726669,
April, 10, 1973.

[11] 杜挺、丁美芝等《稀土元素在铁镍中的
作用与机理研究》包钢冶金研究所,

1982年8月。

[12] Walter Novak; 《Schweisstechn-
ik》, 1972, 22, H. 4, 168~169.

[13] 杜挺、丁美芝等, 《稀土元素在低碳高
磷高强度钢中的作用》包钢冶金研究
所, 1982年。

[14] 包钢冶金研究所《稀土在钢中的作用机
理》论文集1978年。

[15] 杜挺、丁美芝等, 《稀土元素在硬素钢
中的作用》包钢冶金研究所, 1982年。

[16] 杜挺, “稀土元素在冶金中的应用”《科
学通报》1983年7月号 18~22页。

[17] 杜挺, 《稀土元素在金属材料中的应
用》包头矿资源综合利用会议论文, 冶
金部钢铁研究总院, 1980年6月。

[18] 冶金部钢铁研究总院《稀土钨在钢和合
金中的应用》1979年7月。

[19] 包钢冶金研究所《稀土在钢中应用》
1975年; 《稀土与钨》1978年第1期,
1978年第2期; 1979年第1期。

[20] 杜挺、丁美芝等, 《稀土在工业纯铁中
的物理化学作用》全国第一次冶金物化
学术会论文, 1982年12月。

氧在液态铁和铁—铬合金中的溶解度及活度的研究

中国科学院金属研究所 韩元琦 赵长有

一、前言

在炼钢过程中,脱氧元素与合金元素对钢液中氧的溶解度和活度的影响,是炼钢过程物理化学中研究的重要问题。对这一问题的研究,大多数学者都采用在一定的温度下,使含有脱氧元素或合金元素的铁液与 H_2-H_2O 混合气体呈平衡的间接方法。由于实验条件的不同,各研究者的结果并不一致^[1-16],有的分歧较大。因此,尚需进行深入的研究。

本文以研究脱氧元素对铁液中氧的溶解度和活度的影响为目的,测定了铁液中氧与 H_2-H_2O 混合气体的平衡反应的热力学参数。同时,也测定了铁液中铬对氧的溶解度及活度的影响。所测得的结果与国外学者的结果进行了比较。

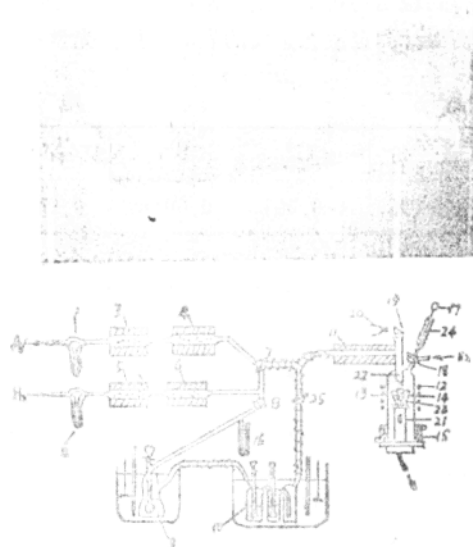
二、实验设备

实验设备见图1所示。它是由气体纯化系统,水蒸汽饱和系统,熔炼炉,测温及取样装置等五部分构成。

1. 气体纯化系统

它包括氢气及氩气纯化两部分,氢通过铂石棉炉(5)和海绵钛炉(6)后,除去氢气中之微量溶气。为防止混合气体的热扩

散现象,向炉中通入氩气,氩气通过海绵钛炉(3)及铜屑炉(4)特微量氧及氮除去。纯化的气体经活塞(8)进入饱和系统,也可通过活塞(7)直接通入熔炼炉内。



- 1,2.流量计石 5.铂石棉炉 3,6.海绵钛炉
4.铜屑炉 18,7.三通活塞 8,25.二道活塞
9.水蒸汽预饱和器 10.水蒸汽饱和器 11.预热炉
12.感应线圈 13.熔炼炉 23,14.坩锅
15.底座 16.压力计 17.取样吸气球
19.三棱镜 20.光学高温计 21.支架
22.导气管 24.取样管

图1 试验装置

2. 水蒸汽饱和系统

它是由预饱和器(9)和饱和器(10)构成。当预饱和器内的蒸馏水被加热到所需温度时,通入氢,则氢气为水蒸汽所饱和。将饱和水蒸汽通入饱和器(10)中,可以得到与实际偏差较小的水蒸汽分压力,偏差小于2.6%。水蒸汽饱和系统放在灵敏度为±0.05℃的恒温槽内。为防止水蒸汽冷凝,管道绕镍铬丝加热。饱和水蒸汽通过预热炉(11)通入熔炼炉中。

3. 熔炼炉, 测温及取样装置

熔炼炉由石英管制成,用30瓦高频感应电炉加热熔炼。当电源获得稳定电压时,可得到稳定的熔炼温度。用PyR01uX型光学高温计测定液态金属的表面温度。光学高温

计用已校对过的Pt—Pt/%10Rh热电偶及纯铁熔点(1535℃)进行校对。温度测量的误差在±5%以内。通过熔炼炉上部的取样装置,可在不破坏炉内平衡气氛的条件下,取出不同试验条件的试样。试样分析氧及铬含量。

三、实验方法

所用纯电解铁成分见表1。将纯铁放入坩埚中,封好熔炼炉,使之保证长期工作。通入一定比例的混合气体,在一定的温度下,使其与铁液平衡。取样后在混合气体成分不变的条件下,改变金属的温度,使之达到新的平衡,这样可在一次熔炼中,得到不同温度下的平衡数据。铁铬系统的实验方法与Fe~O系相同。

电 解 铁 成 分

表 1

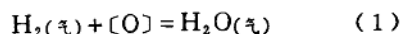
成 份	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
含量(%)	~0.001	0.0048	0.0003	0.005	0.004	<0.001	<0.0001

四、实验结果

1. 纯铁液中氧的溶解度与活度

Fe—O系统的反应及平衡常数表示如下:

下:



$$K_1' = \text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 \cdot [\text{O}\%] \quad (2)$$

$$K_1 = \text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 \cdot f_{\text{O}}[\text{O}\%] \quad (3)$$

实验是在1564℃, 1620℃及1650℃温度下进行的,实验结果见图2, 3, 4,所示。图2表示气相氧化势($\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$)与金属中氧含量之间的关系。在实验范围内,铁液中氧含量与($\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$)不是直线关系,说明铁氧溶液不是理想溶液,而是与亨利定

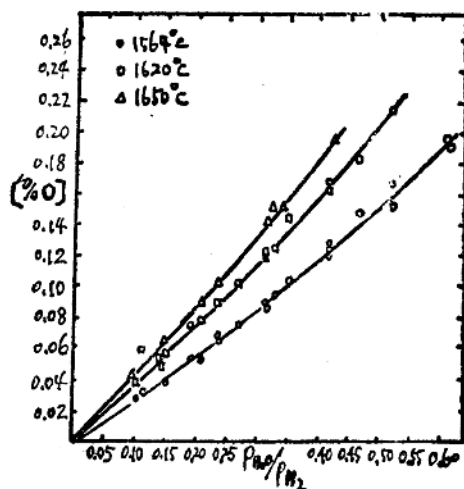


图2. ($\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$) 与 [%O] 的关系。

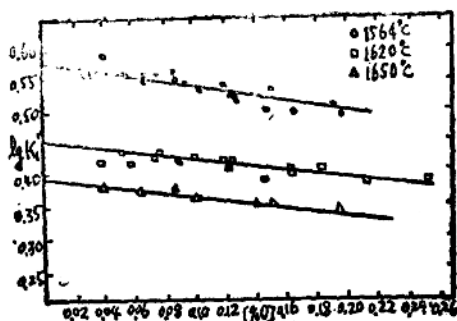


图3. 不同温度下 $\lg K_1'$ 与 $[O\%]$ 的关系。

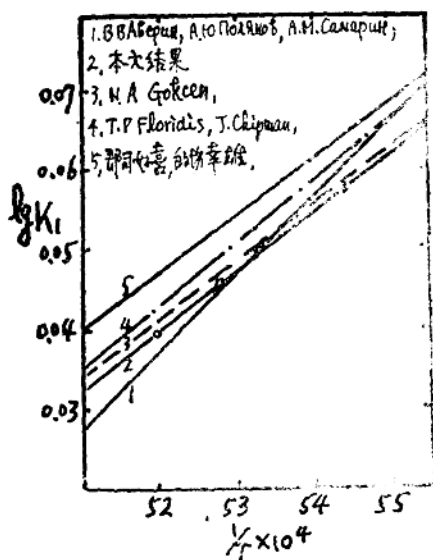


图4. $\lg K_1$ 与 $1/T$ 的关系

律有一定的偏差。因而必须以氧的活度代替氧浓度，平衡常数方能守恒。

$\lg K_1'$ 与 $[O\%]$ 的关系由图3所示。由图中可以看出 $\lg K_1'$ 随氧含量的增加而直线下降，此直线与纵坐标的交点即为 $\lg K_1$ 。本实验测得的结果在 1564°C 时， $K_1 = 3.77$ ； 1620°C 时， $K_1 = 2.84$ ， 1650°C 时， $K_1 = 2$ 。

48，此结果与 B. B. Abepun 等人⁽⁶⁾ 及 N. A. Gokcen⁽⁷⁾ 等作者的结果较为接近。

在铁氧溶液中，氧的活度系数可由(2)式及(3)式求出。

$$\frac{K_1}{f_o} = K_1' \quad (4)$$

$$\lg f_o = \lg K_1' - \lg K_1 \quad (5)$$

f_o —铁液中氧的活度系数。

氧的活度系数 f_o 与温度的关系式为：

$$\lg f_o = \left(-\frac{1276}{T} + 0.39\right)[O\%] \quad (6)$$

当铁液温度为 1600°C 时，

$$\lg f_o = -0.29[O\%] \quad (7)$$

(7) 式的结果与 J. Chipman 的结果 -0.21 较为接近⁽⁷⁾。

平衡常数与温度的关系可由图4表示，其直线方程式为：

$$\lg K_1 = \frac{7469}{T} - 3.49 \quad (8)$$

由(8)式的结果可以计算出反应(1)式的自由能变化 ΔF_1° 值。

$$\Delta F_1^\circ = -34170 + 15.9T \quad (9)$$

(8)，(9) 两式的结果与桑名武雄⁽⁸⁾ 的结果最为接近。

2. 铁-铬合金中氧的溶解度及活度

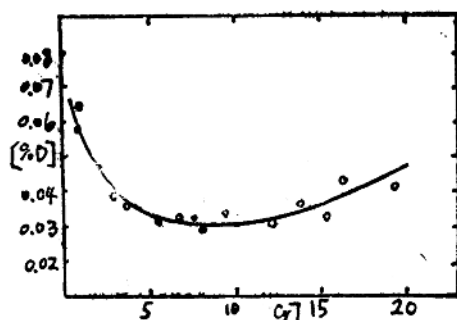
液态铁-铬合金中氧的溶解度的研究是在 1600°C 温度下进行的。实验结果见图5、6所示。从图5中可以看出，氧的溶解度随铁液中铬的浓度而变化。当铬浓度从零增加时，氧含量降低，当铬含量为 8.3% 时，氧含量为 0.03% 。随后再增加铬浓度时，铁液中氧含量也增加。此结果佐野幸吉⁽⁹⁾ 的结果较为接近。

由图6可以计算出活度系数与铬浓度的关系式：

$$\lg f_o^{\text{Cr}} = -0.034[\% \text{Cr}] \quad (10)$$

(Cr < 15%)

我们所得到的结果与J. Chipman, 的场幸雄等人的结果较为接近。



5. 图1600℃下氧压液态Fe—Cr合金中的溶解度

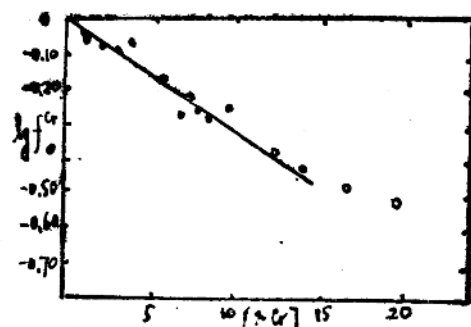


图6. Fe—Cr合金中氧的活度系数与Cr浓度的关系

溶液中铬浓度lg[%Cr]与气相组成lg(PH₂O/PH₂)之间的关系式如图7所示。

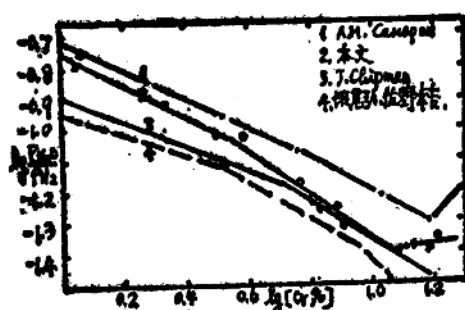


图7. Fe—Cr—O系 (PH₂O/PH₂) 与lg[Cr%]的关系

在铬浓度为0~3.31%范围内时, 直线斜率为 $-\frac{1}{4}$, 铬的氧化物为FeO·Cr₂O₃, 当铬浓度为3.31~8.28%范围内, 直线斜率为 $-\frac{1}{3}$, 铬的氧化物为Cr₂O₃ (固)。

五、结 语

1. 本文测定了氧在铁液中的溶解度及活度, 其热力学数据为:

$$\lg k_1 = 7469/T - 3.49$$

$$\Delta F_1^\circ = -34170 + 15.94 T$$

$$\lg f_O = \left(-\frac{1276}{T} + 0.39 \right) [\%O]$$

1600℃时, $\lg f_O = -0.29$ [%O], 此结果与J. Chipman, 的场幸雄等人的结果较为一致。

2. 上述结果表明Fe—O溶液不是理想溶液, 而对亨利定律产生负偏差, 因而必须以氧的活度代替浓度, 平衡常数方能守恒。

3. 在1600℃下, 氧在铁铬合金中的活度系数为:

$$\lg f_O^{Cr} = -0.034 [\%Cr] \quad (Cr \geq 15\%)$$

此结果与的场幸雄, 桑名武的结果较为接近。

4. 铬浓度为0~3.31%时, 溶液中生成FeO·Cr₂O₃ (固); 当铬浓度为3.31~8.28%时, 生成的氧化物为Cr₂O₃ (固)。

参 考 文 献

- [1] M. G. Fontana and J. Chipman; Trans. ASM 24 (1936) 373.
- [2] J. Chipman and A. M. Samarin; Trans. AIME 125 (1973) 331.
- [3] M. N. Dastur and J. Chipman; Jof Metals 1(8) (1949) 441
- [4] C. R. Taylor and J. Chipman;

- Trans. AIME 154 (1943)228.
- [5] N. A. Gokcen; J. of Metals v8 (1956)1588.
- [6] В.В. АБеран; А.Ю. ПОЛЯКОВ
А. М. Самрин; ЧВ АН СССР
отн (1955) №3. 90.
- [7] T. P. Floridis and J. Chipman;
Trans. AIME. 212(1958)549.
- [8] 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会志29
卷(1963)671.
- [9] 的场幸雄, 郡司好喜, 《铁と钢》№49.5
(1963)758.
- [10] 的场幸雄, 桑名武: 《铁と钢》№51.2
(1965)163.
- [11] 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会志26
(1962)236
- [12] J. Chipman; AISI 180(1955)97.
- [13] 佐藤雄孝等: 《铁と钢》(1968) 154,
№4 330.
- [14] 水上秀昭, 不破佑: 《铁と钢》(1976) Vol
62, №.11, S630.
- [15] 大沼启明, 不破佑: 《铁と钢》(1978) Vol
64, №11, S632.
- [16] 三本山贡治, 大森康男: 《铁と钢》
(1961) Vol.47 1324.

用放射性同位素测定钢中 铈之合金化量及其分布

北京钢铁学院 韩其勇 吴卫江 方克明 霍成幸
杨晓玉 刘惠琴 曹秋霞 周小龙

稀土元素加入钢铁中能显著地改善钢铁的性能。以往人们多注重研究稀土对金属的净化作用及其改变夹杂状态对钢铁性能的影响。对稀土元素在钢铁中的固溶量及合金化作用则研究得较少。其主要原因是较难使钢中稀土夹杂物与金属态的稀土分离开，并且用一般分析方法也难以检测出以金属态存在的微量稀土元素。

本文应用放射性同位素示踪法考查了铈硫化物、铈氧化物或硫化物在电解分离过程中的稳定性。实验证明：电解液成份为：四甲基氯化铵1%，三乙醇胺5%，丙三醇5%，甲醇89%；电解液温度-25℃~-10℃并通入氩气搅拌；在低温下过滤；取电解后的过滤

清液进行计数测量。在上述条件下，所得结果说明，硫化铈夹杂物的最大破坏率为0.4%，氧化铈夹杂物的最大破坏率为0.027%。亦即铈硫化物、铈氧化物在电解分离过程中是充分稳定的。

在考查了夹杂物能与钢中合金化稀土完全分离的基础上，控制同样的分离条件，测定了五个钢种中的合金化稀土量。试样原料取工厂生产中加稀土前的钢料，其化学成份见表1。

原料在碳管炉中用氧化钴、氧化锆或氧化镁坩埚重熔，加入不同量的高纯¹⁴¹铈，制成棒样，作为电解阳极。在无水电解液中进行电解分离，阳极电流密度≤50毫安/

各钢种化学成份

表 1

成份 钢种 (%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	V	W	Al	Ti	Cu	B	N	O*
60Si2Mn	0.62	1.91	0.81	0.027	0.013					0.078				0.0058	0.0095
FeCrAl	0.035	0.345	0.09	0.015	0.003	0.05	24.25			5.95	0.145		0.0020	0.0265	0.0065
25MnTiB	0.22	0.32	1.48	0.016	0.018		0.02	1.17	17.95		0.09	0.10			0.0160
W18Cr4V	0.73	0.26	0.25	0.020	0.013		3.91								0.0083
T8	0.94	0.22	0.25	0.011	0.008	0.06	0.06					0.08			0.0070

*此氧含量为炉料重熔后加铈前用真空氧化法测得的氧含量

厘米²。取过滤后的电解清液制成计数样，用FH—408自动定标器进行计数测量。

钢样中¹⁴¹铈总含量 ([Ce]) 小电解液中¹⁴¹铈含量 (Ce电解液) 分别由下两式计算：

$$[Ce](\%) = \frac{\bar{I}_{\text{钢样}} \cdot V_{\text{钢样}} \cdot W_{\text{Ce}}}{\bar{I}_{\text{Ce}} \cdot V_{\text{Ce}} \cdot \Delta g_{\text{钢样}}} \times 100$$

$$\text{Ce电解液}(\%) = \frac{\bar{I}_{\text{电解液}} \cdot V_{\text{电解液}} \cdot W_{\text{Ce}}}{\bar{I}_{\text{Ce}} \cdot V_{\text{Ce}} \cdot \Delta g_{\text{电解液}}} \times 100$$

式中 $\bar{I}$ 钢样—钢样酸溶后¹⁴¹铈之平均计数率 (imp/ml·min)；

V 钢样—钢样酸溶后溶液之总体积 (ml)；

Δg 钢样—酸溶前后钢样之失重 (g)；

$\bar{I}_{\text{Ce}}$ —高纯¹⁴¹铈酸溶后溶液之平均计数率 (imp/ml·min)；

V_{Ce} —高纯¹⁴¹铈酸溶液之总体积 (ml)；

W_{Ce} —被酸溶解的高纯¹⁴¹铈之重量 (g)

$\bar{I}$ 电解液—电解液中¹⁴¹铈之平均计数率 (imp/ml·min)；

V 电解液—电解液的总体积 (ml)；

Δg 电解液—电解前后钢样之失重 (g)；

各钢种中铈的总含量与分配于电解液及夹杂中的铈含量见表2。

表2中Ce夹杂为电解分离后夹杂中的铈含量，{[Ce]—Ce夹杂}为钢中铈的总

含量与夹杂中铈含量之差，在理想情况下，此差值应等于电解液中铈含量 (Ce电解液)。 $\Delta(\%)$ 是{[Ce]—Ce夹杂}与Ce电解液的差值，在理想情况下， $\Delta(\%)$ 值应等于零。实验结果与理想情况的偏差说明钢中稀土夹杂偏聚较严重。因此用{[Ce]—Ce夹杂}值来确定钢中稀土之固溶量显然是不适宜的。钢中稀土的固溶量应该从分离夹杂以后的电解液中直接测得。

由表1中数据可以看出，在稀土钢通常的稀土含量范围内，钢中确实有以金属态存在的稀土。这一部分稀土称为合金化的稀土量。其中包括固溶的稀土及以金属间化合物形态存在的稀土。据文献报导，当钢中稀土含量 $>0.1\%$ 时，可以观察到富稀土组织或金属间化合物。本实验得出，即使钢中稀土含量 $<0.1\%$ 时，钢中也存在着非夹杂物态的稀土量，这部分稀土可能主要以固溶态存在于钢中。

实验结果还得出：随着钢中铈含量的增加Ce电解液与Ce夹杂均不断增加，但它们的增加幅度并不完全相同。这是由于稀土与耐火材料以及钢中硫、氧（包括非金属夹杂物）相互作用的结果所造成的。

微观自射线照相表明：75MnTiB中的稀土多富集于珠光体中；FeCrAl中的稀土在晶粒中呈条状分布，晶界晶界处有铈的富集。

文中曲线图、金相照片及相应的自射线照片、表考文献均从略。

钢中铈的总含量与进入电解液及夹杂中的铈含量

表 2

钢 种	[Ce](%)	Ce 电解液 (%)	Ce 电解液 [Ce]	Ce 夹杂(%)	{[Ce]-Ce 夹杂} (%)	Δ (%)
FeCrAl	0.00044	≈ 0	≈ 0	0.00038	0.00006	0.00006
	0.0052	0.00070	13.5	0.0092	-0.0040	-0.0047
	0.017	0.0013	7.6	0.019	-0.0020	-0.0033
	0.023	0.0013	5.7	0.022	0.0010	-0.0003
	0.037	0.0022	5.9	0.021	0.016	0.014
	0.10	0.011	11	0.060	0.040	0.029
25MnTiB	0.0016	≈ 0	≈ 0	0.0014	0.0002	0.0002
	0.0060	≈ 0	≈ 0	0.0043	0.0017	0.0017
	0.014	≈ 0	≈ 0	0.011	0.003	0.003
	0.016	≈ 0	≈ 0	0.013	0.003	0.003
	0.027	0.00027	1	0.030	-0.003	-0.0033
	0.047	0.00013	0.3	0.035	0.012	0.0012
	0.062	0.00024	3.9	0.043	0.019	0.017
	0.090	0.0037	4.1	0.080	0.010	0.0063
	0.120	0.040	33.3	0.027	0.093	0.053
60S2iMn	0.011	0.00014	1.2	0.012	-0.001	-0.0011
	0.023	0.00037	1.6	0.020	0.003	0.0026
	0.047	0.0075	16	0.030	0.017	0.0095
	0.057	0.019	33.3	0.040	0.017	-0.002
W ₁₈ CrV ₄	0.0090	0.00012	1.3	0.011	-0.002	-0.0021
	0.012	0.00054	4.5	0.007	0.005	0.0045
	0.029	0.00035	1.2	0.011	0.018	0.018
	0.074	0.017	23	0.034	0.040	0.023
	0.081	0.025	31	0.013	0.068	0.043
T ₈	0.013	0.0030	2.3	0.015	-0.002	-0.0023
	0.040	0.0010	2.5	0.029	0.011	0.010
	0.042	0.0014	3.3	0.016	0.026	0.025
	0.049	0.0057	11.6	0.047	0.002	-0.0037
	0.090	0.023	25.6	0.028	0.062	0.039
	0.130	0.040	30.8	0.044	0.086	0.046