

中国稀土学会

第二届学术年会论文集

中国稀土学会
1990. 10

1 分册

中国稀土学会

第二届学术年会论文集

第一分册

大会特邀学术报告

串级萃取理论发展的十五年

徐光宪 李标国

(北京大学稀土研究中心)

前 言

自 1976 年我们以恒定萃取比体系为主要对象,提出了串级萃取理论以来,十五年中理论研究及其应用始终与我国稀土分离工业紧密结合,体系的元素由两组份扩展至多组份;工艺形式由“两出口”扩展到“三出口”和“四出口”;提出了回流启动的模式;并建立了各种启动方式的计算模拟程序;以解析法和计算机技术相结合,建立了各种体系和各种工艺形式时的串级萃取静态设计与动态模拟程序,为稀土萃取工艺的“一步放大”建立了基础,也为萃取过程的自控软件研制创造了必要条件。

已完成了串级理论 I—IX 等 34 篇学术论文和研究报告,先后在包头、上海、广州、沈阳、金川、开封及南昌等地举办了学习班和讲座,理论研究成果已较广泛应用于我国稀土分离工业。近几年中,一些主要稀土分离厂在新建和改建工艺流程中,采用了以串级理论为基础的“一步放大”技术,都获得了成功,已有 50 多篇报告和部级评审书,报道与评价了串级理论对稀土分离等工艺研究及生产的指导作用及其产生的显著的技术、经济效益。

一、串级萃取理论的提出及应用

七十年代初,北京大学从事用环烷酸体系分离提取高纯 Y_2O_3 的研究和用 N263-DTPA 体系制取 99.9% La_2O_3 , 99.5% Pr_6O_{11} , 99.9% Nd_2O_3 和中稀土富集物。对于这些体系, LALders 两组份萃取理论,假定 E_A , E_B 为恒定并不适用,徐光宪指出:对上述体系及皂化酸性萃取体系属于恒定混合萃取比体系,以此新概念为基础提出了串级萃取理论 I、II,并在上海举办了全国稀土串级萃取理论与实践讨论会。会上徐光宪系统地介绍了串级理论及其应用。从此,该理论就逐渐广泛应用于稀土萃取分离工艺的研究和工业实践。例如:(1) 跃龙化工厂“最优化方程在环烷酸提钇工艺上的实践 II”一文中指出:“我们曾将串级萃取理论—最优化方程应用于环烷酸提钇工艺,得到预期结果……,日产量比原来提高 30% 以上,原材料单耗明显下降。”(2) 有色研究总院在 P507 分离包头矿稀土研究报告中指出:“在单级试验基础上,应用北大串级理论最优化方程,计算串级试验工艺条件,结果与计算相符。”(3) 包头冶金研究所(现包头稀土研究院)在“应用串级最优化理论,萃取分离制备高纯钪的小型试验报告”中指出:“我们用 P204 萃取分离高纯氧化钪实践初步表明,串级萃取最优化理论对 P204-HCl 体系也是基本适用的。”(4) 复旦

大学在轻稀土元素系统分离报告中指出：“本工作按照萃取最优化方程，设计并进行了串级试验，得到了良好结果。”

串级萃取理论IV中，提出了混合萃取比的极值公式，最小洗涤量与萃取量公式，引入参量 k ，提出了一套串级萃取工艺参数的算法，可针对应用单位实际情况，较前文更为简便、实用。

二、串级萃取动态过程的计算机模拟

静态计算只能告诉人们体系到达串级萃取平衡时的状态，但不能告诉人们从启动到稳态过程中体系的状态变化，也不能指出在一定条件下，如分液漏斗法进行串级实验时，需多长时间才能达到稳态和预期结果。由于某些体系的元素间分离系数较小，或是多组份体系，或是不同充槽启动方式等原因，人工的小型实验在一定时间内难以达到稳态，因而得出了不正确结论不乏实例。串级理论III及VI，VII，设计了一套完全模拟“分液漏斗法”操作全过程的程序，包括漏斗设置、充槽、相平衡、物相转移、加料、产品分析，各级数据采集等各个环节。目前已能对2~8组份体系进行动态过程计算，其适用性与正确性已由小型实验和工业试验证实，已用于对串级萃取工艺设计参数的正确性进行检验；并可以快速、全面研究串级过程体系的动态规律，如：各组份的积累和排放，各级中各组份在两相中的分布，特别是出口级和进料级的组成变化，动态程序还可以用以研讨、评价和修正一些现有的稀土分离工艺。我们曾应用此程序评价包头矿P507-HCl体系分离稀土几种流程；提出合理地应用“三出口”及“四出口”工艺是有利的；也用于南方矿多种分离方案的比较，从而使工艺流程能适应于不同原料，不同产品结构和不同设备条件等工厂的需求。

三、回流启动模式的提出与应用

实践表明，用常规方式启动，在相当一个时间内产品是不合格的。如果分离体系要求产品纯度高，而该元素在原料中含量又较低，待分元素之间分离系数又较小，在此情况下，在一个相当长时期内将得不到该元素的合格产品。计算表明，体系到达稳态时，串级萃取器中各元素组成比与原料的组成是不相同的。例如用P507分离包头矿的轻稀土，La-Ce-Pr/Nd体系到达稳态时，组份Pr与Nd在反应器中含量分别为22%和27%，而原料中Pr、Nd含量只分别为5%和15%，这低于稳态时所需值，常规启动法无法使这两个元素在萃取反应器中迅速积累。一定的积累量和合理地在萃取反应器中分布，是获得合格产品的基础，回流是达到上述目的最有效的办法。

为消除或减少不合格产品的产出，我们编制了回流启动和操作的模拟计算程序。系统地研究了全回流，单回流和大回流启动方式，考察串级反应器中各个元素的分布，累积与排放的基本规律。计算表明：全回流具有最大的分离效果，但不能改变反应器中各元素总组成比，单回流将改变反应器中各元素的积累比，是一个使原料中含量少元素迅速积累的有效方法，大回流兼有加强分离效果和改变元素累积比的方法。对不同原料及产品要求，通过计算可以决定采用何种启动方式最佳。一般情况，将三种启动方式合理结合，可以达

~T2~

到早出产品，少出或不出不合格产品的目的，使体系加速达到稳态。为此，我们提出：全回流-单回流-三回流-正常操作的启动方式。计算与实践均表明：合理使用回流操作，可以几倍以至几十倍地缩短体系达到稳态的时间，回流启动方式已广泛应用于稀土分离工业，并取得了显著效果。论文串级理论Ⅷ中详细地介绍了上述内容。

四、“三出口”萃取工艺理论的提出与应用

“三出口”萃取工艺是一种新的分馏萃取工艺，在一个工艺流程中可同时获得三个产品：两个纯产品和一个富集物，从而简化了多组份体系的分离工艺流程，提高了量少价高元素的收率，增加了产品品种和工艺灵活性。在我国，“三出口”工艺研究始于七十年代中期，但此后十年中未见进一步研究与工业应用的报道。原因之一是该类工艺的理论设计要比两出口工艺复杂。我们应用有关程序，详细研究了三组份体系的各组份积累规律，推导了在萃取段和洗涤段（包括水相和有机相出口）、开设中间出口（或称第三出口）的萃取量极值公式；建立了萃取段级数和洗涤段级数及第三出口位置的计算方法；编制了该类工艺的优化设计和动态模拟程序，为应用与推广这类工艺在稀土萃取分离中应用奠定了基础。目前，国内稀土厂已广泛应用了“三出口”工艺，并取得了明显的效益。

五、稀土萃取工艺的“一步放大”

串级理论发展的十五年，经历了我国“五、五”到“七、五”这三个五年计划时期。在此期间我国稀土工业迅速发展，实践表明：稀土分离工业发展给串级理论的研究与发展以巨大的推动力，理论工作的进展极大地促进了稀土分离工艺和工业的发展。

迄今，理论研究与应用已“使串级萃取工艺的理论设计可以越过串级小试和扩试阶段，直接放大到工业试验（简称“一步放大”），大大缩短了一个新工艺从研制到应用的周期，并为旧工艺改进和由于原料、产品或设备条件的变化，需迅速、合理地调整工艺参数提供了可靠方法”（见国家教委组织评议“串级萃取理论及其应用”的评议意见1987,2,20）。

由冶金工业部组织鉴定的“包头矿轻、中、重稀土三出口萃取工艺流程理论设计与工业应用”的鉴定意见中认为：该工作以北京大学的串级萃取理论为指导，在制定方案、设计参数及调整工艺的过程中都应用了串级萃取理论的研究成果；并采用了理论设计直接应用于工业试验与生产的“一步放大”方式，极大地促进和加速了包头矿稀土萃取分离工业的发展，对我国稀土工业的发展有重大意义。该工作具有国内外领先水平；同时，此项实践的成功也说明萃取工艺的设计已达到可以“一步放大”的成熟阶段。对于南方稀土矿分离工艺流程，经广东省科委组织鉴定，也有类似的结论。

串级萃取理论及一步放大技术已在国内稀土分离厂得到应用，如上海跃龙厂，甘肃903厂，广州珠江冶炼厂，包钢稀土三厂，核工业部202厂和713厂，江西806厂，赣州稀土厂，桃江稀土厂及广东阳江稀土厂等都得到不同规模和不同程度的应用，产生了显著的效果。

十五年的工作表明,我们必须“立足于基础研究,着眼于开发应用”。

参考文献

1. 串级萃取理论 I, 最优化方程及其应用, 徐光宪, 北京大学学报, 1, 56-66, (1978).
2. 串级萃取理论 II, 纯度对数图解法, 徐光宪, 北京大学学报, 1, 67-75, (1978).
3. 稀土串级萃取理论, 多组份串级萃取体系质量分布的计算方法, 金天柱, 徐光宪, 稀有金属, 3, 1-14, (1979).
4. 串级萃取理论 III, 逆流萃取动态平衡的数学模型, 李标国, 徐献瑜, 徐光宪, 北京大学学报, 2, 66-84, (1980).
5. 串级萃取理论, 动态平衡的计算和程序设计, 李标国, 徐光宪, 稀有金属, 1, 1-11, (1980).
6. 串级萃取理论 IV, 串级萃取参数的极值公式和工艺设计, 徐光宪, 李标国, 倪亚明, 稀有金属, 1(1), 10-19, (1982).
7. 串级萃取理论 V, 级数计算公式的验证, 李标国, 倪亚明, 徐光宪, 稀有金属, 1(2), 23-30, (1982).
8. 串级萃取理论 VI, 两组份串级萃取体系动态平衡的研究, 李标国, 李俊然, 严纯华, 徐光宪, 稀有金属, 4(3), 17-23, (1985).
9. 串级萃取理论 VII, 三组份体系动态过程的研究, 李标国, 严纯华, 乔书平, 徐光宪, 中国稀土学报, 3(3), 20-26, (1985).
10. 串级萃取理论 VIII, 两组份串级萃取体系回流过程的研究, 李标国, 严纯华, 乔书平, 徐光宪, 中国稀土学报, 4(2), 1-7, (1986).
11. 串级萃取理论 IX, 三出口萃取分离工艺的研究, 李标国, 严纯华, 周慎理, 徐光宪, 《全国第一届溶剂萃取会议论文摘要》, P165, (1985).
12. 串级萃取理论的新进展, 三出口萃取工艺的优化设计实例, 李标国, 严纯华, 高松, 徐光宪, 稀土, 6, 8-14, (1986).
13. 串级萃取理论与稀土萃取工艺的优化设计, 理论设计及一步放大, 李标国, 徐光宪, 全国稀土会议资料, (1986, 9).
14. 串级萃取理论的进展及其在稀土工艺中应用, 徐光宪, 李标国, 严纯华, 稀土, 1, 56-67, (1985).
15. 《串级萃取理论及其应用》评议意见书, 编号(87)教鉴字 01号, 研究单位: 北京大学化学系, 组织评议单位: 国家教育委员会, (1987, 2, 20).
16. 《轻稀土三出口萃取分离工艺理论及其工业实践》技术鉴定书, 编号(87)教鉴字 02号, 研究单位: 北京大学化学系, 上海跃龙化工厂, 组织鉴定单位: 国家教育委员会, (1987, 2, 20).

稀土在钢中应用的几点分析

肖纪美

(北京科技大学)

1. 引言

我国稀土资源丰富。稀土在我国钢铁中的应用始于50年代末, 80年代以来稳定地进展, 1989年稀土处理的铁与钢分别为140万及25万吨^[1], 所消耗和应用的稀土量不少, 值得分析。

1979年春, 我随金属学会派出的大型代表团访美, 封闭二十余年, 诸事新奇。在底特律市问Climax铜公司主管科技的副总裁Semchyshe: “铝合金的研究有何进展?” 答曰: “我们已停止这方面研究。50年代, 由于国防的需要和政府的资助, 我们才进行这方面的科研。我们主要进行铝在钢铁中应用的研究, 因为用量大, 利润高”。话虽片面, 但符合美国情况: 侧重经济这个判据, 值得参考。

我曾对材料定义如下^[2]: “材料是人类社会所能接受地、经济地制造有用器件(或物品)的物质”。据此, 对于材料, 可以提出资源、能源、环保、经济、性能五个判据, 其中性能包含“制造”(工艺性能)及“有用”(使用性能)两个含义。在材料领域内, 经常采用如下思路, 联接了五个环节: 器件——性能——结构——工艺——设备。在环境固定的条件下, 材料的性能取决于它的结构; 工艺决定结构, 而又为设备所限制; 材料只有通过它所具备的使用性能制成器件, 通过器件为人类服务。按照系统论的观点^[3], 材料的结构包含惯用的成分(又叫组分)、组织和结构; 它是材料科学的中心内容。美国在总结过去和预测90年代的材料科学与工程时, 承认他们的严重失误在于忽视结构和性能以外的三个环节, 因而必须重视工艺和设备以及器件表现所涉及的使用性能^[4]。

关于稀土在钢铁中应用的进展, 余宗森等多次进行了全面的评述, 可供参考^[5-7], 本文仅就几个问题, 从科学、技术、经济三方面进行分析, 并提出一些观点, 供讨论。

2. 科学问题

对于人们经常关心和讨论的两个问题——合金化及固溶度, 进行如下分析。

2.1 合金化

习惯上, 人们对于合金中基体以外的元素, 有益的叫作合金元素, 有害的叫作杂质。由于益与害是相对的, 因而这种区分也不是绝对的。例如, 通常认为硫是钢中的杂质, 但对于易削钢来说, 硫却是合金元素。又例如, 碳钢中加入锰, 使低熔点的共晶 FeS-Fe 中的 FeS 由 MnS 代替, 避免了钢的热脆; 但是, MnS 具有较好的高温塑性, 片状 MnS 又是钢板层状分裂的原因, 并易于导致氢致开裂, 可以加入稀土元素(用RE表示), 由稀土硫化物代替 MnS , 从而治理 MnS 带来的危害; 因此, MnS 的功罪也因情况而异。上述情况中的稀土, 如过量加入, 则形

成夹杂物的聚集,使钢易于脆断,有益的稀土又转化为有害了。

在合金理论中,为了粗略理解,从而能控制外来元素的作用,一般考虑两个基本参量^[1]:

①电子因素——凡是与元素核外电子以及电子迁移所引起的离子性质有关的因素,统称为电子因素。这个因素中,经常采用:

(a)电子浓度因素——外层或最外层电子的数目,既表示每个原子贡献给整个结构的数目,涉及到s及p电子,也用于反映结合键的数目,还涉及到未填满的d及f电子数。

(b)电负性——是表示元素对电子亲合力的一种参量(X),从元素X值的差异来计算原子间的结合能:

$$E_e = 23.06(X_A - X_B)^2 \quad (1)$$

式中: X_A 及 X_B 分别是A原子及B原子的电负性,23.06来源于从eV换算为千卡/摩尔, X_A 及 X_B 单位为 $\sqrt{\text{eV}}$ 。因此,电负性又叫作化学亲合力因素。

②原子尺寸因素——一般用原子直径(D)来表示。为了消除配位数的影响,均换算为配位数为12的原子直径(D^*)。

元素的这两个基本参量有周期性变化,即与元素在周期表中的位置有关,而元素的原子序数又能确定这个元素在周期表中的位置,因此,原子序数是综合的基本参量。

RE位于周期表中第六周期及第ⅢA族,而Fe则位于第四周期及第Ⅷ族;从表1的数据可以看出,相对于Fe来说,RE是很大而电负性又很小的元素。因此,从广义的合金化含义来说,Fe中加入RE在液态可以起到去除氧、硫、磷等杂质的“净化”作用,因为这三个元素的X值分别为3.5、2.5及2.1,相对于La的 ΔX 值如下:

元素	Fe	O	S	P
ΔX	0.7	2.4	1.4	1.0

从狭义的合金化含义来说,RE在固态铁基合金中,对于基体(α 及 γ Fe)及第二相能起到什么样的有益作用?相对于铁基合金中其它元素来说,RE是重而贵,在结构钢中,一般并不期望利用含RE的第二相的有益作用;而是分析溶入铁中微量RE的可能有益作用,因此就提出固溶度问题。

2.2 固溶度

2.2.1 概念

固溶度是指固相之间的溶解度。诚然,溶解度的数值是用组元的浓度来表示;但严格地说,溶解度是一个相在另一个相的溶解度,而不是一个组元在一个相中的溶解度,也不是一个组元在另一个组元中的溶解度。举例说明,对于Fe-C二元系,在某一温度,

①渗碳体在奥氏体中的固溶度;

②石墨在奥氏体中的固溶度;

③碳在铁素体中的固溶度;

④碳在铁中的固溶度。

其中①和②是确切的,即令温度相同,二者的数值是不相同的。相对于石墨,渗碳体是亚稳
~T6~

表1 稀土元素*及铁的基本参量

元 素	原子序	原子量	电 子 结 构			电负性 (X)	原子直径 (D*, Å)
			4f	5d	6s		
La	57	138.92	0	1	2	1.1	3.74
Ce	58	140.13	1	1	2	1.1	3.66
Pr	59	140.92	3	0	2	1.1	3.64
Nd	60	144.27	4	0	2	1.1	3.64
Pm	61	147.00	5	0	2	1.1	3.62
Sm	62	150.35	6	0	2	1.1	3.60
Eu	63	152.00	7	0	2	1.1	4.04
Gd	64	157.62	7	1	2	1.1	3.58
Tb	65	158.93	9	0	2	1.1	3.54
Dy	66	162.51	10	0	2	1.1	3.54
Ho	67	164.94	11	0	2	1.1	3.52
Er	68	167.27	12	0	2	1.1	3.50
Tm	69	168.94	13	0	2	1.1	3.48
Yb	70	173.04	14	0	2	1.1	3.86
Lu	71	174.99	14	1	2	1.2	3.48
Fe	26	55.85	0	6(3d)	2(4s)	1.8	2.54
Y	39	88.92	0	1(4d)	2(4s)	1.2	3.63

* RE包括镧系金属(La→Lu)及钇(Y)

相, 可以证明([8]P616-621): “亚稳相在一次或端极固溶体中的溶解度, 总是大于稳定相在此固溶体中的溶解度”。因此, Fe₃C在 α -Fe或 γ -Fe中的溶解度都大于石墨在 α -Fe或 γ -Fe中的溶解度, 这与实验结果符合。Fe-N系也是一样, 在共析温度(590°C), 一个大气压的N₂气在 γ -Fe中的溶解度只有0.026%, 而亚稳相Fe₄N在 γ -Fe中的溶解度却高达0.35%。上列的③及④, 只是一种习惯的粗略说法, 是较为含糊的。最靠近Fe端的金属间化合物(Fe-La系例外), 是RE₂Fe₁₇, 因而Fe-RE系的固溶度是RE₂Fe₁₇在 γ -Fe或 α -Fe中的固溶度, 只能粗略地说“稀土元素在铁中的固溶度”。

Gordon在总结相图时指出, 正确的二元相图必须满足的三条原则中的第二条溶解度原则指出([8]P562): 相互平衡的各相之间都有互溶度, 只是互溶度有大有小而已。从组态熵对

~T~

于自由能或自由焓的影响, 这条原则是可以理解的, 绝对纯是没有的。

以Fe-Nd系为例, Danks-Gany的“电负性-原子半径图”中:

$$\begin{array}{l} \text{化学亲和力因素} \quad \Delta X = 1.8 - 1.1 = 0.7 \\ \text{原子尺寸因素} \quad \frac{3.64 - 2.54}{2.54} = 43.3\% \end{array}$$

远在溶解度椭圆以外, 因而固溶度是很小的。章复中所总结的Fe-RE相图中, 这种固溶度均在0.4%以下([2]P25), 我们用正电子湮灭法测定760℃时Nd, Fe₁₁在α-Fe中的固溶度为0.088 Nd([1]中文献[21])。

2.2.2 陷井效应

含稀土的相(例如RE₂Fe₁₇)溶入α-Fe中的稀土量若以原子%计, 将会更小, 约在0.03%。若RE原子在α-Fe中是均匀分布的, 即10000个Fe原子中只含大约3个原子, 这就很难理解固溶稀土所起到的显著合金化作用。

实际晶体中存在许多晶体缺陷, 可对溶质原子起到富集的陷井作用。因此, “固溶稀土”的总量(R_T)包括晶格内(R_C)及陷井内(R₀)两部分:

$$R_T = R_C + R_0 \quad (2)$$

不同的实验方法所测定的固溶稀土量可以是不同的。例如, X射线点阵常数法所测定的是R_C, 而化学法如能完全分离含稀土的第二相, 则所测定的是R_T。

我们曾估算陷井的密度及可溶入的稀土量([2]P340~345), 并讨论RE对提高结构钢抗氢致开裂能力的机理([2]P340~345)。现估算晶体中面、线和点的陷井效应。

(1)晶界——从统计热力学可以导出晶界杂质浓度C_g与晶内杂质浓度C_l之间的关系([8]P496-505):

$$C_g = \frac{AC_l \exp(\Delta U/RT)}{1 + AC_l \exp(\Delta U/RT)} \quad (3)$$

对于稀土固溶体, C_l < 1, 则:

$$C_g = AC_l \exp(\Delta U/RT) \quad (4)$$

式中: A = exp(ΔS_v/R)反映了溶质原子从晶内转至晶界引起的振动熵的变化(ΔS_v); ΔU为溶质原子位于晶内(U_l)及晶界(U_g)的内能差:

$$\Delta U = U_l - U_g \quad (5)$$

它是晶界偏析的推动力, 为正值, 当溶质原子从晶内转入晶界, 则内能下降, 即ΔU > 0, 则U_l > U_g。因此, 很大的稀土原子, 在铁内将导致大的应变能, 偏析到疏松的晶界, 可松弛应变能。应变能只反映原子尺寸因素的作用, 而固溶度则综合反映了这个因素及电子因素的影响, Seah-Hondno([8]P498)将几十个二元系的富集系数(β = C_g/C_l)及最大固溶度(C_m, 原子分数)绘制在双对数坐标系中, 可导出lg β ~ lg C_m的线型关系:

$$\beta C_m = 4.64 \quad (6)$$

~T₈~

对Fe-Nd系, 若 $C_m \approx (0.088\% \times 55.85 / 144.27) = 3.4 \times 10^{-4}$, 代入上式:

$$\beta = 4.64 (3.4 \times 10^{-4}) = 1.36 \times 10^{-3}$$

$$C_p = \beta C_m \leq \beta C_m \approx 1$$

Nd这么大的原子, 可以全部占据晶界区扩大的原子位置。

若 $\bar{d}$ 为晶粒的平均直径, 则单位体积内的晶界面积 A_v 为:

$$A_v = 2 / \bar{d} \quad (7)$$

例如5号晶粒的 $\bar{d}$ 为 $63.5 \times 10^{-3} \text{mm}$, 则

$$A_v = 31.5 \text{mm}^2 / \text{mm}^3$$

采用McLean的近似假定, 晶界区的 $1/3$ 为膨胀区, 可以为大原子的陷井, 若大角晶界的厚度为三个原子层, 则陷井的体积分数为:

$$V_p = 31.5 \times 3 \times 2.54 \times 10^{-7} \times 1/3 = 8.0 \text{ppm}$$

对于7号晶粒, 则

$$V_p = 16.0 \text{ppm}$$

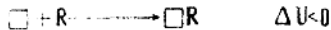
(2)位错——设位错密度为 ρ / cm^2 , 若每一根位错的膨胀面都陷入一个大的稀土原子, 则每 cm^3 有 $(1 - 2.54 \times 10^{-4})^2 = 1.55 \times 10^{-8}$ 个铁原子, 这类陷井的面积分数, 即体积分数为:

$$V_L = \rho / 1.55 \times 10^8 \quad (8)$$

$\rho (\text{cm}^{-2})$	10^7	10^8	10^9	10^{10}
-------------------------	--------	--------	--------	-----------

$V_L (\text{ppm})$	0.0065	0.065	0.65	6.5
--------------------	--------	-------	------	-----

(3)空位——大的稀土原子位于正常的晶格阵点上, 将导致大的应变能, 若这些原子(R)迁移到邻近空位($\square$)的位置, 由于松弛了部分应变能, 使下列反应可以发生:



因而空位是稀土原子的陷井, 若每一个空位与一个稀土原子结合, 则空位浓度 N_v 便是所需稀土的浓度: $N_v = \exp(\Delta S_v / k) \exp(-\Delta H_v / kT)$ (9)

式中, ΔH_v 及 ΔS_v 分别是形成空位时的焓变及熵变。铁的 ΔH_v 较高, 经正电子湮灭技术测定为1.60电子伏特。若 N_v 为 10^{-4} , 则所需稀土为1ppm。

从上述的估算可以看出, (2)式中饱和陷井所需的“固溶稀土”量R, 是很微小的, 约在1~10ppm数量级, 通过稀土与这些晶体缺陷——晶界、位错、空位的交互作用而影响钢铁的形变、扩散、相变、断裂等, 从而起到有益的合金化及抑制有害的杂质作用。

3. 技术问题

从引言中思路的五个环节可以看出: 工艺决定结构, 而又为设备所限制。工艺与设备便是技术问题。

稀土在钢中的有益作用可以概括为两方面:

①改变硫化物形貌的变质作用——这种结构参量的改变, 可以提高钢的横向韧性及冷态韧性, 抑制钢板的层状开裂, 增强钢材抗氢致开裂的能力等。

②固溶稀土, 特别是(2)式中 R_v 的合金化作用

国内外在发展稀土处理钢时,除了在技术上要满足上述要求外,在炼钢技术方面出现了如下三方面技术问题,需要解决:

(1)钢中稀土量不稳定,回收率低。稀土元素是强烈的脱氧剂和脱硫剂,若钢中氧、硫含量波动,将会导致钢中稀土含量不稳定。若钢水中的脱氧及脱硫不当,则部分稀土用于脱氧及脱硫,导致回收率低。若加入方法不当,例如采用投入法,使稀土元素在空气及炉渣中氧化,也会使稀土的回收率低而不稳定。

(2)低倍夹杂多而聚集。由于稀土氧化物及硫化物夹杂的比重大,达5~7,不易上浮,若钢中氧硫含量高,而稀土的加入方法又不当,则易于在钢锭下部形成稀土夹杂物的聚集缺陷。

(3)水口结瘤。有时出现稀土处理的钢水浇注困难,甚至水口堵死的结瘤现象。经分析查明,堵塞水口的瘤的主体是凝固的钢液,在瘤的顶部、瘤内空隙及水口壁的表面,塞积着黄、棕、绿色的瘤粉,这些瘤粉的主要成分与钢中的稀土夹杂物相同,即 RE_2O_3 或 RE_2O_3S 及 $REAlO_3$ 。水口结瘤的原因可从两方面考虑:首先是钢水中稀土与水口的耐火材料反应,钢中稀土与 SiO_2 反应的产物熔点低,易被钢流冲走,而钢中稀土与 Al_2O_3 反应的产物熔点高,也不易结瘤;当耐火材料中 SiO_2 及 Al_2O_3 并存而有适当比例时,所形成的粘稠恰当的玻璃相,才能使钢中稀土夹杂物粘附。其次,钢水中含有足够的稀土夹杂物,才会使水口瘤进一步长大([3] P4)。

上述三方面技术问题的原因已基本清楚,解决的措施可从如下几方面考虑:

(1)钢水脱氧、脱硫良好以后再加入稀土。这样,既可减少稀土的加入量,又可降低稀土夹杂物。例如,70年代中期美国处理钢水的稀土用量为0.15~0.20%左右,80年代以来,由于加入方法的改进,稀土用量降至0.10%以下。据美国资料报道,钢中基本不出现MnS夹杂时钢水中稀土残余量[RE]与硫量[S]之比应控制在3:1,因而[S]低,则所需[RE]也低;为了不产生大块稀土夹杂,则 $[RE] \cdot [S] < 13 \times 10^{-6}$ ([2] 中文献[3])。

(2)改进稀土加入方法。陈继志及陈希颖总结了我国从1976年以来所研究和推广的稀土加入方法,如表2所示^[4],陈继志详细地介绍了这些方法([2] P185~194)。

表2 我国研究和应用的钢中稀土加入方法^[4]

年	方 法
1976~1980	模内吊挂稀土混合金属棒
1979~1981	包中压入稀土硅铁合金块
1981~1984	连铸结晶器喂稀土混合金属丝
1982~1984	包中喷吹稀土硅铁粉
1982~1984	中注管喂稀土混合金属丝
1983~1987	浇铸钢流加入稀土硅铁粉
1986~1988	大型锭模内吊挂稀土混合金属棒
1987~1990	中注管喷入稀土硅铁粉
1988~1990	喂稀土硅铁粉包芯线

(3) 为了避免水口结瘤, 还可采用下列措施([2]P214):

① 改变水口耐火材料——高铝质耐火材料的水口的结瘤倾向最严重, 而石英质或粘土质耐火材料以及镁质耐火材料的结瘤倾向较低。

② 防止钢水的二次氧化, 减少稀土氧化物夹杂, 抑制结瘤倾向。

③ 浇注温度——依据16MnRE及09MnRE的生产经验, 当浇注温度 $>1580^{\circ}\text{C}$, 上水口使用6次以上时, 稀土处理钢即可正常浇注。

4. 经济问题

科学问题的解决, 侧重于回答“为什么?”(Why), 为解决技术问题提供思路, 而技术问题的解决, 则要回答“如何做?”(How), 直接制定生产流程, 生产优质产品。经济分析则是从整体上比较: 这种产品是否必要? 如满足性能要求有不同钢种和工艺, 稀土处理钢是否物美而价廉? 稀土处理钢消耗稀土量的涨落反映什么问题? 它与科技的进展有什么关系? 考虑到引言中材料的定义和判断有经济的含义, 下面分析稀土处理钢的三个经济问题——因材施教, 发展动向和投入产出。

4.1 因材施教

“材”在古书中与“才”通用。在社会上, 大才小用, 小才大用, 前者浪费, 后者误事, 因而提倡因材施教。在材料界, 亦应如此。用稀土处理钢水, 使钢材的结构发生变化, 性能有所提高, 这种提高所导致的经济效益必须超过稀土处理的费用, 才是经济合算, 有利可图。

因材施教要分析两方面问题:

(1) 是否稀土处理的经济效益——只有当未经稀土处理的钢种不能满足所需的性能要求, 而稀土处理后才能满足时, 才能计算经济效益。如第一个条件不成立, 则是大材小用, 浪费资源, 经济效益是负的。这个常识性的推理, 由于各式各样的原因, 可以被掩盖或忽视。例如, 稀土处理后的结构钢, 由于改变了夹杂物的形貌而显著地提高横向韧性, 这是大家公认的。如将这种钢板用于对横向韧性没有高要求的场合, 显然是一种浪费, 对于企业及国家都是浪费。

(2) 比较竞争中求生存求效益——“生存竞争, 适者生存”这个生物学原理在商品经济的社会是适用的。对于稀土处理的钢种, 在社会主义的有计划的商品经济体制中, 也只有与其他钢种和工艺的比较竞争中求生存、求效益, 生存下来才有效益, 有较优的效益才能生存。

举例来说, 从1972年到1981年, 世界范围内稀土在冶金工业中的应用量一直保持在全部稀土用量的32~51%, 居于首位([2]P9)。主要用于管线用钢, 采用稀土控制硫化物形态, 提高钢管的横向韧性及低温韧性。1978年至1982年西方稀土处理钢年产量在410~905万吨。70年代中期以后, 喷吹法的钙处理可使硫量降至0.005%以下, 成本较稀土处理法为低, 也有控制硫化物形态的作用。由于钙处理的挑战, 稀土的使用量逐年下降。当然, 钙处理也有一些待解决的问题, 如设备复杂, 处理时粉尘污染大, 喷吹带来的氢高等。

科学研究及技术进步可以改变经济分析的结果。硫是否愈低愈佳? 在低硫钢(0.010~

0.015%)中稀土处理的效果如何?

已有不少工作^[10-12]指出,在低硫及超低硫范围(0.0025~0.017%)内,硫量的下降使焊接区的氢致开裂的敏感性增加,并从陷井及淬透性的观点说明这种宏观现象:硫量下降,减少陷井,增加能自由扩散的间隙氢;硫量降至0.010%,继续降硫,则增加淬透性及氢致开裂敏感性。

Hatsulana等人指出([2]P337~339,图32~1至32~3),对于32Mn钢在抗H₂S的应力腐蚀的长期试验中:

- ①0.011%S~0.025%RE钢优于0.002%S钢;
- ②0.003%S~0.010%RE钢优于0.002%S钢;
- ③0.003%S~0.012%Ce-0.004%La钢优于0.003%S钢。

这些研究结果表明,在超低硫(≤0.005%)钢中加入适量的稀土,仍能提高钢的抗氢致开裂能力。

4.2 发展动向

表3列出世界和美国各年稀土消耗的变化,稀土在钢中的应用从1972年的顶峰(51%,冶金)降到1983年的谷值(20%,冶金)。这种下降的原因。

①主要是面临钙处理的挑战,缺乏稀土资源的一些西欧国家,纷纷发展喷钙技术,并全部或部分放弃稀土处理技术。

②在美国,从1974到1984年,冶金耗量所占百分数虽从34%降至23%,但耗量却从4800增至4900吨。考虑到稀土用量从0.15~0.20%降至0.1%以下,因而稀土处理的钢量可能是增加的。

表3 世界和美国各年稀土消耗的变化^[10]

消耗稀土的领域		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
世界发达国家	冶金 (%)	15	51	45	44	45	32	34	32	43	33	32	22	20	22	25
	石化 (%)	46	28	29	34	36	38	39	32	26	34	30	31	45	43	33
	玻璃 (%)	38	20	23	20	17	28	26	35	30	30	35	44	31	31	37
	荧光电子(%)	1	1	3	2	2	2	1	1	<1	3	3	3	4	4	5
美国	冶金 (%)	27	44	45	34	33	35	38	35	36	37	34	30	20	23	—
	耗量(100吨)	—	—	—	48	38	43	63	55	57	67	68	51	39	49	—

我国稀土处理钢的产量仍在上升([2]P7, [1]):

年 度	1981	1982	1983	1984	1989
稀土处理钢产量(吨)	29854	69787	88359	114012	250000

似乎未受“钙处理浪潮”的影响，随着改革的深入，有必要从科学、技术、经济三方面仔细分析稀土与钙的竞争，在逐渐建立和发展的社会主义的有计划的商品经济体制中求生存、求发展。

Jackman-Tretheway^[10]在评述稀土金属的市场开发时指出，有正负两股力量影响RE的应用。脱硫新技术及连注技术将减少RE的用量；而另外两个因素又将增加RE的用量：

(1)硫化物形态的控制——用于如下几个领域。

- ①改善高碳及高强度低合金钢的开裂，如锯片、犁刀、装甲板等；
- ②改进ERW管的焊接质量，在油井可与无缝管竞争；
- ③减少焊区层状开裂，提高低温韧性，喷钙后含0.005% S的钢，仍有MnS存在。

(2)氢致开裂的控制——70年代已发现，加入适量的RE，对氢致开裂可显著推迟，因而钻井所用的钻杆及套管，经常使用含RE的钢。

目前及今后，在市场上仍然要求“物美而价廉”。一方面，市场要求低硫及控制硫化物形态的钢材；另一方面，市场上又只有高硫的原料——焦碳、矿石、废钢等。因此，钢厂在设备限制条件下，采用多种技术（炉外脱硫及加入RE），来提高生产率。

4.3 投入产出

在商品经济体制的资本主义国家中的企业，为了产出，必须投入，并十分注意收益递减律的应用（[4]第六章材料的经济）。钼公司及钒公司为了生存与发展，投入一定的人力和财力，进行科研和开发（Research and Development），分别寻求钼及钒的应用，从而有所产出，并十分重视在产出（g）—投入（X）曲线位于 $d'g/dx'$ 的那一阶段。

谁获利，谁投入，这是理所当然的事。在计划经济体制中，企业利益和国家利益既一致，又有区别。关系到稀土在钢中应用所面临的挑战，由谁来投资和管理这方面的科研和开发，是一个带战略性的、大的经济问题。

5. 结 语

在引言中，从稀土在我国钢铁工业中的消耗量、材料的定义和判据，材料领域的五个环节以及美国MSE领域的经验与教训，有必要从科学、技术、经济三方面分析“稀土在钢中应用”。

(1)在科学问题中，从元素的基本参量探讨稀土元素在钢中的有益作用——合金化作用：阐明了固溶度的基本概念，由于 Fe_2RE_3 在 α -Fe中的固溶度很小，在0.03原子%附近，从陷阱（晶界、位错、空位）效应可以理解固溶稀土的合金化作用。

(2)在涉及到工艺与设备的技术问题中，评述了稀土加入方法、稀土夹杂物、水口结瘤等问题。

(3)在经济问题中，讨论了因材施教、发展动向、投入产出三个问题。应该进行认真的经济分析：面临钙处理的挑战，应解决由什么单位来投资和管理这方面的科研和开发，这是经济体制改革的一个问题。

参考文献

- [1] Yu Zongsen, J. of the Chinese Rare Earth Society, 8(1990), No2, p139-148.
- [2] 《稀土在钢中的应用》编委会, “稀土在钢铁中的应用”, 冶金工业出版社, 1987. 12.
- [3] 余宗森, 材料科学进展, 1(1987), No1, p1~2
- [4] 肖纪美, “材料的应用与发展”, 宇航出版社, (1988).
- [5] 肖纪美, 朱逢吾, “材料的失效分析, 性能预测和结构设计”, 新材料研究, 上册, 中国科协学会工作部, (1988), p1~10.
- [6] Committee on MSE, “Materials Science and Engineering for the 1990s”, National Academy Press, (1989).
- [7] 肖纪美, “合金相及相变”, 冶金工业出版社, (1987).
- [8] 肖纪美, “合金能量学”, 上海科技出版社, (1985).
- [9] 陈继志, 陈希颖, “我国稀土处理钢的研究开发”, 本论文集, (1990).
- [10] N. Smith and B. I. Bagnell, British Welding J., 15(1968), 63.
- [11] J. Hewitt and J. D. Murray ibid, 151
- [12] P. H. M. Hart and T. L. Brooks, Welding Inst. Res Rep, 43/1977M
- [13] C-J Chong et al., “The Influence of Sulfur Content on the Weldability of Structural Steels”, MRL/PS16/82/002, BHP Melbourne Res lab.
- [14] J. R. Jackson and W. H. Tretheway, in “The Rare Earths in Modern Science and Technology”, Ed. G. J. McCarthy, et al., Vol. 3(1982), 537-46.