

稀土元素在金属材料中的作用与机理^①

杜 挺

(冶金部钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要 该文作者从 1961 年开始进行稀土元素在铁基、镍基、铜基、铝基等约百个 2~4 元金属溶液体系的热力学、相平衡及在 20 多个金属材料(包括稀土-铁超磁致伸缩材料)中的作用与应用研究, 该文依据作者所在科研组的研究成果并参考一些文献, 说明了稀土元素在金属材料中的作用和机理。

关键词 稀土元素 金属材料 作用 机理

稀土元素在金属材料中的研究和应用已有八十多年的历史。早在第一次世界大战时期德国人已经把稀土金属成功地用于镁合金和铝合金, 1920 年开始在生铁中试用; 1922 年 Gillen H W 开始在钢中试验, 发现稀土元素能降低钢中硫含量, 改变夹杂物形态; 1928 Lund A L 将铈应用于钢和铸铁中取得了专利权; 1951 年 Post C B 等研究用铈来改善镍铬系合金, 后来对稀土在低碳钢中的应用取得了很好的结果。五十年代初期美国开始大规模地将稀土应用于工业生产, 七十年代达到了高潮。近二十多年来美、日、西欧等国把稀土研究开发重点转向高新技术应用的新材料。现在国际上把稀土誉为新技术革命中的战略元素、高新技术的生长点、新材料的宝库。

作者从 1961 年开始稀土在钢铁中作用的研究, 1963 年作者在文献[1]中就提出了稀土在冶金溶液及其金属材料中存在净化、夹杂物变质、改善铸态组织和性能、合金化等四方面十四个具体作用及其机理的综合作用观点。八十年代初作者^[2]又把稀土在金属材料中的作用归纳为三大作用: 净化作用, 变质作用和合金化作用, 共包括 16 个具体作用。本文主要依据作者研究成果^[3], 并参考一些国内外文献, 说明稀土元素在金属材料中的作用与机理。

1 实验结果

稀土元素在铁基、碳饱和铁基、镍基、铜基、铝基溶液中与氧、硫、碳、氮、低熔点元素、合金元素的相互作用存在一定的规律性, 其热力学研究的部份成果列于表 1 和图 1~5^[4-27]。图 6 是一批加入 1% 稀土硅铁合金的脱氧、脱硫、去氢、去氮速度。从表和图中可以看出稀土元素在金属材料中的一些主要作用。

1.1 降低金属材料中有害元素的危害性

(1) 脱氧作用

从表 1 中 $\lg K$ 公式算出 1600℃ 时, Ce、Y 在 Fe、Ni 基溶液中的脱氧平衡常数 $K = \alpha_{\text{RE}}^2 \cdot \alpha_{\text{O}}^3 \approx 10^{-16}$, 1200℃ 铜基溶液中的 $K \approx 10^{-21}$ 。负绝对值越大, 表征脱氧能力越大, 说明稀土元素的脱氧能力比强脱氧剂 Al、Mg、Ti 等都强, 与 Ca 相近, 微量稀土能使 [O] 脱到小于 $10^{-4}\%$ 。由于稀土氧化物不易全部上浮至渣中, 金属液适宜预脱氧后再加微量稀土仍有深度脱氧及稀土氧化物的变质作用, 图 6 说明稀土脱氧速度很快。

(2) 脱硫作用

从表 1 中所列的 $\lg K$ 公式算出稀土元素在 1600℃ 时, Fe、Ni 基溶液中的脱硫平衡常数 $K = \alpha_{\text{RE}} \cdot \alpha_{\text{S}} = 6 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ 之间, La

比 Ce、Y 稍强一些; 1200℃ Cu 液中的 $K = 3.16 \times 10^{-6} \sim 4.27 \times 10^{-6}$, 说明稀土元素脱硫能力相当强(比 Mg 强, 稍次于 Ca)。铁液中生成 RES 还是 RE_2S_3 取决于稀土与硫的活度或溶解量的大小, 稀土含量高、硫低, 主要生成 RES; 反之, 主要生成 RE_2S_3 。每个温度下存在稀土脱硫的最低值($20 \times 10^{-4}\% \sim 40 \times 10^{-4}\%$), 当溶解态稀土量超过最低点硫时, 硫反而增加, 说明多加稀土对脱硫不利; 金属中应用宜将 RE/S 控制在 2~4 之间。

(3) 同时脱氧脱硫作用

稀土元素在金属溶液中的一些有利特点是同时与氧、与硫生成 RE_2O_2S 型氧硫化物。从表 1 中 $\lg K$ 公式算出 1600℃ Fe 液中 $K = \alpha_{Ce}^2 \cdot \alpha_O^2 \cdot \alpha_S = 7.9 \times 10^{-15}$, Ni 液中 $K = 9.8 \times 10^{-16}$, 1200℃ Cu 液中 $K(Ce_2O_2S) = 1.55 \times 10^{-19}$, 说明稀土同时脱氧、硫的能力很强(比脱硫能力强, 接近于脱氧能力)。一般情况是同时存在氧、硫时, 金属液中易生成稀土氧硫化物, 而纯稀土氧化物反而不多见。图 6 说明稀土在铁基溶液中脱氧脱硫都很快, 脱氧速度常数 $k_O = 0.0063 \text{ min}^{-1}$, 脱硫速度常数 $k_S = 0.0056 \text{ min}^{-1}$, 都是一级反应。图 5 说明 Cu 基溶液中 Ce 与 S 相互作用的规律, 得到 $\alpha_O \sim \alpha_S$ 的夹杂物的沉淀相图, 能预测 Ce 的平衡产物的类型、生成顺序和稳定存在范围, 其顺序是 Ce_2O_3 、 Ce_2O_2S 、 CeS 。铁、镍基有类似规律。

(4) 降低金属材料中微量低熔点金属的危害作用

一些稀土元素与低熔点金属的金属间化合物, 其熔点高达 1400~2200℃, 如表 1 中的 YSb、CeSb、 Y_2Sn_3 等。研究发现当它们的熔点高于金属冶炼温度时, 一部份能上浮, 另一部分则留在固态金属内起降低其杂质元素危害性的作用, 如稀土降低铸铁中 Sb 与 S 的危害作用, Ce 降低 Sn 对 15MnV 钢的危害作用^[3]。

(5) 能稳定氢或吸住氢原子以降低氢的危害作用

热力学研究说明稀土元素会增加铁液中氢的溶解度, 由于稀土对氢的吸附力特别大, 加

稀土金属时可能带进金属中的一些氢, 真空处理对去氢特别有效。迄今未发现钢等金属中有氢化物存在, 一般认为稀土原子与氢原子在钢组织不均匀处发生某种“吸附结合”降低了自由氢原子, 因而降低了白点敏感性。如 40CrNi 钢中, 加适量 Ce 后, 白点敏感性接近于 0。

(6) 去氮和降低氮的危害作用

从表 1 和图 1~2 中可得到 1600℃ Fe 液中 $K(CeN) = \alpha_{Ce} \cdot \alpha_N = 6.04 \times 10^{-4}$, $K(YN) = 8.91 \times 10^{-4}$, 稀土元素与 N 在 Fe、Ni、Cu 液中相互降低活度, 相互增加溶解度。稀土在一些金属液中有无脱氮作用问题, 文献数据是矛盾的, 经作者的热力学研究证明, 在钢液中氧、硫含量很低的条件下, 稀土才有明显的脱氮作用, 因为稀土优先与氧、硫作用。图 6 的动力学研究说明脱氮速度较慢, 其常数 $k_N = 0.0018 \text{ min}^{-1}$ 。

1.2 非金属夹杂物的变质以及降低和去除其残留在固态金属中的危害性

稀土的基本作用与机理是控制稀土硫、氧等夹杂物的形态。在仅用 Al 终脱氧的镇静钢中, 硫化物通常以第二类硫化物的形态沿晶分布; 如果加 Al 量多还会形成群聚状的 Al_2O_3 。当氮量也高时, 特别当铸件缓慢冷却时, 在 1000℃ 左右, AlN 就会沿奥氏体晶界析出, 形成沿晶脆断的石状断口。如果用少量的 Al 终脱氧并加入稀土, 则会形成高熔点的在晶内任意分布的球形夹杂, 取代了沿晶分布的第二类硫化物。这种夹杂物心部为灰黑色的 RE_2O_2S , 外层为浅灰色的稀土硫化物, Al_2O_3 可以作为稀土硫化物的结晶核心, 从而使群聚的 Al_2O_3 消失。要使硫化物完全球化, 研究证明, 要控制 RE/S 这个重要参数。当 RE/S = 3~4 时, 稀土硫化物可以完全取代 MnS; 当稀土加入量适宜时, 稀土元素不仅能减少夹杂数量, 还能使之细化。由于夹杂的变质, 能增加夹杂物与晶界之间及晶界抵抗裂纹形成与扩展的能力。

1.3 金属材料中的微合金化或合金化

(1) 稀土在金属中有一定固溶量及强化作

表1 稀土元素在金属溶液中与元素相互作用的热力学性质研究结果

基体溶液	稀土元素 RE	溶质元素 j	生成的稀土化合物	热力学性质与温度的关系		
				逆方向反应式平衡常数 K 的对数——lgK	生成稀土化合物的标准反应自由能 $\Delta G^0/J \cdot \text{mol}^{-1}$	活度相互作用系数 e_j^{RE}
Fe	Y	O	Y ₂ O ₃	- 93 650/ T+ 34. 40	- 1 792 600+ 658. 0T	- 566 200/ T+ 286
Fe	Ce	O	Ce ₂ O ₃	- 98 611/ T+ 35. 34	- 1 888 940+ 676. 95T	
Ni	Ce	O	Ce ₂ O ₃	- 60 729/ T+ 16. 5	- 1 162 460+ 315. 84T	
Ni	Y	O	Y ₂ O ₃	- 42 572/ T+ 7. 74	- 814 920+ 148. 16T	
Cu	Ce	O	Ce ₂ O ₃	$K = 2. 4 \times 10^{-21}(1200^\circ\text{C})$	- 580 870(1200 °C)	
Cu	Y	O	Y ₂ O ₃	$K = 2. 19 \times 10^{-20}(1200^\circ\text{C})$	- 554 440(1200 °C)	
Fe	Ce	S	CeS	- 37 670/ T+ 15. 36	- 721 130+ 294. 0T	- 23 330/ T+ 11. 60
Fe	La	S	LaS	- 33 330/ T+ 11. 86	- 637 900+ 227. 0T	- 24 620/ T+ 10. 35
Fe	Y	S	YS	- 22 663/ T+ 7. 90	- 433 800+ 151. 2T	- 27 490/ T+ 14. 12
Fe+ C _{sat}	Ce	S	Ce ₂ S ₃	- 70 030/ T+ 26. 00	- 1 340 000+ 497. 7T	- 4 090/ T+ 0. 77
Fe+ C _{sat}	La	S	La ₂ S ₃	- 66 110/ T+ 21. 83	- 1 266 000+ 417. 9T	- 4 830/ T+ 1. 021
Fe+ C _{sat}	Y	S	Y ₂ S ₃	- 61 190/ T+ 23. 10	- 1 171 000+ 441. 0T	
Ni	Ce	S	CeS	- 29 790/ T+ 11. 5	- 570 280+ 220. 1T	- 276 230/ T+ 146. 0
Ni	La	S	LaS	- 9 996/ T+ 0. 25	- 191 330+ 4. 6T	- 256 230/ T+ 131. 5
Ni	Y	S	YS	- 47 000/ T+ 20. 86	- 899 560+ 399. 69T	- 350 200/ T+ 179. 0
Cu	Ce	S	CeS	$K = 3. 16 \times 10^{-6}(1200^\circ\text{C})$	- 154 950(1200 °C)	- 8. 66(1200 °C)
Cu	Y	S	YS	$K = 4. 27 \times 10^{-6}(1200^\circ\text{C})$	- 151 260(1200 °C)	- 7. 89(1200 °C)
Al	Ce	S	CeS	- 3 979/ T- 0. 32	- 76 150- 6. 3T	- 31 590/ T+ 23. 15
Fe	Ce	S, O	Ce ₂ O ₂ S	- 41 300/ T+ 7. 46	- 790 567+ 142. 80T	
Fe	Y	S, O	Y ₂ O ₂ S	- 79 490/ T+ 28. 03	- 1 521 000+ 536. 0T	
Fe	Ce	Sn, S, O	Ce ₂ O ₂ S	- 29 420/ T+ 1. 58	- 563 150+ 30. 24T	- 95 889/ T+ 48. 50
Fe	Ce	V, S, O	Ce ₂ O ₂ S	- 35 000/ T+ 4. 65	- 669 960+ 89. 01T	- 2 836/ T+ 1. 40
Fe	Ce	Nb-S, O	Ce ₂ O ₂ S	$5. 75 \times 10^{-15}$	- 514 786	- 2. 306
Ni	Ce	S, O	Ce ₂ O ₂ S	- 51 450/ T+ 12. 46	- 984 850+ 238. 50T	
Ni	Y	S, O	Y ₂ O ₂ S	- 33 146/ T+ 3. 85	- 634 460+ 73. 72T	
Cu	Ce	S, O	Ce ₂ O ₂ S	$K = 1. 55 \times 10^{-19}(1200^\circ\text{C})$	- 529 860(1200 °C)	
Cu	Y	S, O	Y ₂ O ₂ S	$K = 9. 77 \times 10^{-19}(1200^\circ\text{C})$	- 507 350(1200 °C)	
Fe	Ce	C _{sat}	CeC ₂	- 10 505/ T+ 6. 54	- 202 790+ 125. 27T	- 150/ T+ 0. 050
Fe	La	C _{sat}	LaC ₂	- 22 633/ T+ 13. 43	- 433 190+ 256. 99T	- 341/ T+ 0. 158
Fe	Y	C _{sat}	YC ₂	- 8 902/ T+ 6. 49	- 170 380+ 124. 18T	- 151/ T+ 0. 050
Fe	Ce	N	CeN	- 20 960/ T+ 7. 97	- 401 200+ 153T	- 6 230/ T+ 2. 679
Fe	Y	N	YN	- 20 440/ T+ 7. 86	- 391 246+ 151T	- 6 640/ T+ 2. 986
Fe+ C _{sat}	Ce	Sb	CeSb	- 46 894/ T+ 21. 69	- 903 287+ 418T	- 63 217/ T+ 33. 18
Fe+ C _{sat}	Y	Sb	YSb	- 36 249/ T+ 15. 86	- 689 590+ 301T	- 29 905/ T+ 9. 77
Fe+ C _{sat}	Y	Sn	Y ₂ Sn ₃	- 57 150/ T+ 23. 77	- 1 094 000+ 445T	10 400/ T- 9. 95
Fe+ C _{sat}	Ce	Pb				- 2. 11(1300 °C)

用, 在固溶度小的铁、镍、钴等金属中有微合金化作用, 在铝、镁、钛、铜合金中有明显的合金化作用。

(2) 稀土在金属中存在晶界偏聚, 能强化晶界。

(3) 稀土对金属的显微组织有影响。如稀土能抑制晶粒长大, 使钢珠光体量减小, 使铁素体量增加等。

(4) 稀土对相变有影响。如影响钢的临界点, 淬火钢回火以及马氏体和残余奥氏体分解热力学与动力学等。

(5) 稀土降低碳、氮的活度, 增加碳、氮的溶解度, 降低其脱溶量, 使它们不能脱溶进入内应力区或晶体缺陷中去, 减小了钉扎位错的间隙原子数目; 同时, 稀土影响碳化物的形态、大小、分布、数量和结构, 因而能提高金

属和合金的机械等性能。

(6) 热力学研究说明在 Fe、Ni、Cu、Al 等金属中稀土元素与多数合金元素相互降低活度，相互增加溶解度，有利于合金化，只与少数合金元素相互增加活度，相互降低溶解度。

(见表 2)。

(7) 稀土能提高铁基、镍基、钒基、铬基等合金的再结晶温度，降低钛基等合金的再结晶温度。

(8) 稀土能改善合金氧化膜结构，增加氧

图 1 铁基溶液中生成一些铈化合物的标准反应自由能与温度的关系

1—CeC₂; 2—CeN; 3—CeSb; 4—CeS;
5—Ce₂S₃; 6—Ce₂O₂S; 7—Ce₂O₃

图 3 镍基溶液中生成铈、钇的氧、硫化合物的标准反应自由能与温度的关系

1—Ce₂O₃; 2—Ce₂O₂S; 3—Y₂O₃; 4—Y₂O₂S;
5—Ce₂S₃; 6—Ce₃S₄; 7—CeS; 8—YS

图 2 铁基溶液中生成一些钇化合物的标准反应自由能与温度的关系

1—YC₂; 2—YN; 3—YS; 4—YSb;
5—Y₂S₂; 6—Y₂O₂S; 7—Y₂O₃

图 4 铝基溶液中铈与 j 元素相互作用系数与 j 元素含量的关系

1—Si; 2—Sn; 3—Mg; 4—Pb; 5—Fe;
6—Ti; 7—Zn; 8—Mn; 9—Ni; 10—Cu; 11—S

(9) 稀土对金属表面具有改性作用。因为稀土对表面扩散及渗层组织有明显影响, 存在催渗作用和共渗作用, 能增加工件表面处理的渗浸速度、渗层厚度、降低共渗温度, 节约能源, 提高表面渗层的抗磨性能、抗腐蚀性能等, 并能延长使用寿命。

(10) 研究表明稀土在一些合金中可以节省 Ni、Mn、贵金属等合金元素。

1.4 防止稀土加入方法不当和应用不当引起的不良作用

防止在金属液中保留大量局部聚集的非金属夹杂。稀土不宜作预脱氧、预脱硫剂, 适宜脱氧、硫良好后再加入, 有深度脱氧硫作用, 并能很好控制氧、硫夹杂物形态, 防止生成大块不均匀分布的脆性大的稀土金属间化合物, 防止减弱或消除某些元素的合金化作用, 防止浇注水口的结瘤等。

2 结论

由于稀土在金属材料中有上述净化、夹杂变质和微合金化等多种作用与机理, 因而就会不同程度地改善不同金属材料的冶金、铸造、热加工性能、机械性能(主要是塑韧性、低温脆性)、表面性能、耐腐蚀氧化性、磁、电、光、声学性、焊接性能及高温性能等, 在一些合金中可以节省有关合金元素。

图5 铜液中[Ce]-[S]-[O]平面沉淀图

1— $a_{Ce} = 10^{-4}$; 2— $a_{Ce} = 10^{-3.5}$

图6 一批加入1%稀土硅铁合金的脱氧、脱硫、去氢、去氮速度

1—[H]; 2—[RE]; 3—[S]; 4—[O]; 5—[N]

化膜与基体粘附性, 明显提高抗氧化能力, 能有效防止铬的氮脆等。

表2 稀土元素在金属液中与一些合金元素的相互作用特征^[20, 24-27]

金属液	稀土元素	元素	对活度影响	对溶解度影响	是否有利合金化	是否有利去除
Fe	Ce	Nb、V、Ti、Cu	相互降低	相互增加	有利	不利
	Ce	P	相互增加	相互降低	不利	有利
Ni	Ce	Cu、Mn、Fe	相互降低	相互增加	有利	不利
Cu	Ce	Pb、Zn、Al、Si、Ti、Sn	相互降低	相互增加	有利	不利
	Ce	Fe	相互增加	相互降低	不利	有利
	Y	Pb、Al、Si	相互降低	相互增加	有利	不利
	Y	Fe、Sn、Ti、Zn	相互增加	相互降低	不利	有利
Al	Ce	Si、Ni、Ti、Fe Pb、Zn、Sn、Mg、Cu、Mn	相互降低	相互增加	有利	不利

参考文献

- 1 杜挺. 科学通报, 1963: 13.
- 2 杜挺. 见: 中国金属学会炼钢委员会 1980 年年会炼钢论文集. 武汉: 武汉钢铁公司出版, 1982: 5.
- 3 杜挺, 韩其勇, 王常珍. 稀土碱土等元素的物理化学及在材料中的作用. 北京: 科学出版社, 1995.
- 4 杜挺. 见: 中国稀土学会第二届学术年会论文集. 1990, 第3分册: 24.
- 5 杜挺, 李国栋. 金属学报, 1993: 29(7): B316.
- 6 Du Ting, Wang Longmei and Wu Yieming. *Inorganica Chimica Acta*, 1987, 140: 187.
- 7 吴夜明, 杜挺. 钢铁研究总院学报, 1985: 5(1): 137.
- 8 Du Ting, Wang Longmei, Wu Yieming *et al.* *J Mater Technol*, 1993, 9: 68.
- 9 王龙妹, 杜挺. 金属学报, 1984: 20(4): A286; 1985: 21(3), A289; 1987: 23(6): B283.
- 10 李国栋, 杜挺. 金属学报, 1991: 27(4): B286; *Acta Metallurgica Sinica*, 1992: 58(1): 68.
- 11 Du Ting, Wang Longmei. *Journal of the Less-Common Metals*, 1985: 110: 179.
- 12 王龙妹, 杜挺. 钢铁, 1985: 20(8): 9.
- 13 王龙妹, 杜挺, 吴夜明. 稀土, 1987: (6): 11.
- 14 杜挺, 乐可襄. 金属学报, 1987: 23(4): B213.
- 15 唱鹤鸣, 杜挺, 余景生. 金属学报, 1989: 25(2): B140; *Acta Metallurgica Sinica*, 1989: 2B(5): 364.
- 16 周谦莉, 杜挺. 金属学报, 1989: 25(1): B11; *Acta Metallurgica Sinica*, 1989: 2B(4): 235.
- 17 Du Ting *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*, 1993: 193: 38.
- 18 杜挺. 物理, 1990: (1): 27.
- 19 乐可襄, 杜挺, 李继宗, 沈汝美. 金属学报, 1987: 23(1): A99.
- 20 杜挺. 钢铁研究学报, 1994: 6(3): 6.
- 21 周谦利, 杜挺. 中国稀土学报, 1990: 8(2): 114.
- 22 王正跃, 王龙妹, 杜挺. 金属学报, 1988: 24(3): B170; *Acta Metallurgica Sinica*, 1988: 1B(3): 199.
- 23 杜挺, 余宗森等. 钒钛铌等微合金元素在低合金中应用基础的研究. 北京: 科学技术出版社, 1992: 216.
- 24 王跃奎, 杜挺. 金属学报, 1990: 25(3): B222.
- 25 杜挺, 孙运涌, 吴夜明. 见: 中国稀土学会第三届学术年会论文集. 1994, 第3分册: 101-104, 77-79.
- 26 杜挺, 李国栋. 化工冶金, 1994: 15(3): 214.
- 27 杜挺, 李国栋. 中国有色金属学报, 1994: 4(3): 25; 1994: 2(4): 45.

THE EFFECT AND MECHANISM OF RARE EARTH ELEMENTS IN METALS

Du Ting

General Iron and Steel Research Institute,

Ministry of Metallurgical Industry, Beijing 100081

ABSTRACT The effect and mechanism of rare earth elements in metals were explained briefly, based on our studies finished since 1961 about the thermodynamics and phase equilibria of nearly 100 liquid systems of two to four components containing rare earth elements in Fe-, Ni-, Cu-, Al-base liquid solutions and the effect and application of more than twenty metals including supermagnetostrictive materials, as well as on some references taken from other researchers.

Key words rare earth elements metals effect mechanism

(编辑 李 军)