

# 稀土元素在铁基、镍基溶液中的热力学性质、相平衡及其作用机理的研究<sup>1)</sup>

杜 挺

(冶金工业部钢铁研究总院)

## 一、成果内容简介

从 1960 年开始,我们系统地研究了七种稀土加入剂在十多种钢、铁溶液及金属材料中的作用机理,并研究了钇、铈、镧、铈、钆、钇在 28 个铁基、镍基的三元、四元溶液体系的热力学性质和相平衡。

作者在 1963 年 7 月号的《科学通报》中,曾较系统地提出了稀土在冶金溶液及金属材料中,在纯化、夹杂物变性、改善铸态组织与性能、合金化等方面的十四种作用及其机理。

八十年代以来,我们研究组在 28 个溶液体系中,在钢、铁和镍基合金冶炼温度范围内,获得了各稀土元素分别与硫、氧、碳、氮、硫加氧等元素相互作用的规律和热力学性质。它们包括反应平衡产物鉴定,反应平衡常数和标准自由能变化,平衡产物的标准生成自由能,溶质元素的活度系数和自作用系数,溶质元素之间的活度相互作用系数,1% 稀土元素溶液的标准溶解自由能变化,以及上述热力学性质的温度函数式。我们总共提出了 150 多个热力学性质与温度的关系式,相应的一些相平衡图和夹杂物形态控制公式,提出了铁液中其它元素与碳的相互作用系数与元素的有效自由电子数之间的关系式。

这项科研成果还包括所提出的一些有理论与实际价值的观点:

(1) 稀土元素在铁基、镍基溶液中与氧和与氧加硫的亲合力比其它元素都强。当同时存在氧和硫时,一般生成  $RE_2O_2S$  型稀土硫化物,

这是稀土元素在冶金溶液中有普遍意义的特点。

(2) 在低氧低硫铁基、镍基溶液中加入微量稀土元素,还会产生深度脱氧、硫作用和夹杂球化变性作用,这对改善溶液的性能有好的作用。在低氧、硫钢中用稀土代铝作终脱氧用,只要应用适当是可行的,有利的;

(3) 镧、铈、钆、钇、钆在铁液中的脱硫能力都相当强,但也有差别,以镧最强。

(4) 稀土元素在铁基、镍基溶液中脱硫时,存在硫溶解量的最低点,超过此最低点,硫溶解量反而随稀土溶解量的增加而增大,因而适宜于加微量稀土。合适的稀土溶解量或残余量应在 0.005~0.05% 范围内。

(5) 得到了含碳铁液中五个稀土元素生成稀土碳化物 ( $RE_2C_2$  型)的条件,解决了钢铁中能否生成稀土碳化物的争论;稀土元素与碳相互作用能增加溶解度,因而含碳高时,能增加稀土收得率。

(6) 得到铁液中铈、钇脱氮的条件,为国际冶金界争论稀土有无脱氮作用提供了解决的依据。

(7) 得到了钇在铁液中与氧、硫、碳、氮作用生成钇化合物的性质和相平衡,能预测钇在铁液中的热力学行为和钇化合物的类型、生成次序 ( $Y_2O_3 > Y_2O_2S > Y_2S_3 > YS > YN > YC_2$ ) 和稳定存在范围。

(8) 稀土在冶金溶液中有不少好作用,但也要防止应用稀土不当而引起的不良作用。较

1) 本文介绍的研究成果获 1987 年国家自然科学奖四等奖。

常见的是在熔体中的氧、硫含量较高的情况下加入过多的稀土，会生成大量较重的稀土氧硫化物和硫化物，在凝固过程中来不及上浮而聚集在锭中。

(9) 铈、钇在铁基溶液中的脱氧能力比镍液中强，而脱硫能力则相反。二种溶液的热力学性质相近。

(10) 稀土在铁基和镍基溶液中，同时具有净化、非金属夹杂物变性、改善液态金属流动性、改变表面张力、改善铸造性能及铸态组织等作用，而固溶稀土和球形细小弥散分布的夹杂物对固态金属起微合金化作用，能改善金属材料性能。夹杂物在晶内偏聚，特别是在晶界的偏聚会降低金属材料的一些性能。

(11) 初步发现热力学性质与溶液的微观结构及元素的周期性质有一定的联系，如稀土元素与碳元素的活度相互作用系数与稀土元素的有效自由电子数有关，可用关系式表示，并能预测其它元素与碳的活度相互作用系数。

本科研成果已在国内外刊物发表 30 多篇论著，通过四个部、省级评议鉴定，认为该项成果是先进的，系统的，有较多创造性；绝大多数成果内容未见文献报道，填补了有关热力学数据空白，可作为基础数据使用，丰富了含稀土的冶金热力学分支和铁基、镍基合金材料的内容；成果被认为已达到国际先进水平，有些已处于领先水平。本科研成果对提高金属材料的质量和冶金工业中推广应用稀土都有重要应用价值和普遍的指导意义。

## 二、研究中的关键问题和解决办法

(1) 如何选好题与研究内容：选题出发点是从国家建设需要，综合利用国内丰富的资源；研究内容既要有实用价值，也要有理论意义；选题要新颖，不轻易重复前人已做的工作，因为科学在于创新；选做镧系的 17 个元素中有代表性的轻、重稀土元素在国家建设最需要的基础材料——钢铁和镍基合金中的热力学性质、相平衡和作用机理。

(2) 理论与实际如何结合：在系统调研评

述的基础上进行充分论证或作模型计算，然后进行试验研究；找出对实际有指导意义的观点和理论，并用以指导实际。

(3) 试验研究方法的先进性与可靠性问题：要采用国内外先进的试验方法，要扬长避短，要有自己特色；要在国家级测试中心进行分析检验，当微量分析已超出现有仪器灵敏度时，要把组元成分的含量范围控制在仪器分析灵敏度范围以内等等。

(4) 平衡体系研究方法的设计问题：研究 28 个溶液体系时，因不同体系的各组元的特性不一样，需要采用不同的合适的研究平衡的方法，如饱和溶解度法、化学平衡法、固体电解质电池法、气-液平衡法、渣-液平衡法等。

(5) 平衡产物的正确鉴定问题：这个问题的难度大。由于溶液中组元的含量低，而稀土的溶解量又往往是微量，因而生成的稀土化合物量很少，而稀土硫化物、稀土碳化物、稀土硫酸氧化物在水溶液中电解时容易分解，需要先采取低温无水电解方法，以分离出稀土化合物，再用 X 射线衍射法进行结构分析。对稀土夹杂物的分布情况、性质进行定性、定量地测定，需要采用金相、岩相、扫描电镜、电子探针(或离子探针)、俄歇谱仪、X 射线衍射仪等多种测试手段来综合判断。

(6) 溶液中稀土元素等组元溶解度和固溶度的测定问题：这是分析工作中的高技术。测定平衡常数、焓等反映热力学性质的量，需要测定溶液中组元的溶解度或活度，而一般化学分析只提供总量。如用总量代溶解度或活度，就会引起很大的偏高误差。测定稀土溶解度或溶解量时，需要专门的物理与化学相结合的分析技术。测组元的活度需要研制合适的固体电解质电池。测定铁液、镍液中的氧活度探头已在国内外研制成功。我们采用本单位自制的经过校正的固体电解质定氧探头进行测量。关于测定金属液中的硫活度，在国内外均处于研究阶段。我们用了两年时间研制成功测定硫活度的固体电解质电池，可用于含碳高的铁液中直接测定硫活度。