

钢中稀土铈与低熔点金属铅的相互作用

张金柱, 魏可媛, 牛喜斌

(贵州大学 材料科学与冶金工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 通过铈与铅在低碳钢中的熔渗实验, 利用金相显微镜、电子探针和量子力学成键理论, 探讨了钢中稀土铈与低熔点金属铅的相互作用。结果表明, 铈与铅聚集的区域, 均有显著的氧含量, 由此推出, 在高温处理过程中相互作用所形成的高熔点化合物CePb在氧化介质中极不稳定。

关键词: 低碳钢; 熔渗; 铈; 铅; 相互作用; 氧化

中图分类号: TG142.1+3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620(2007)03-0004-02

Interaction Between Rare Earth Cerium and Low Melting Point Metal Lead in Steel

ZHANG Jin-zhu, WEI Ke-yuan, NIU Xi-bin

(College of Material Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: The interaction between Rare Earth cerium and metallic lead with low melting point in low-carbon steel was studied by means of closed-melting and permeating treatment, metallographic microscope, electron probe and the bond formation theory. The result shown that there was a remarkable amount of oxygen in the region assembled by both Cerium and Lead atoms, therefore, the high melting point compound CePb developed in the heat treatment by diffusion and chemical reaction can be oxidized easily in atmosphere.

Key words: low-carbon steel; closed-melting and permeating treatment; cerium; lead; interaction; oxidation

1 前言

随着钢材需求量的增大和环保意识的增强, 以废钢为主要原料的短流程炼钢被普遍看好。在废钢的循环使用过程中, 不可避免地将铅等低熔点金属带入到炼钢炉中, 而这些金属的氧化位比铁低, 常规的炼钢工艺不能有效去除, 且易在晶界富集, 恶化了钢的质量, 使钢材发生表面裂纹、热处理回火脆性, 以及高温持久强度和抗应力腐蚀强度明显下降等问题^[1-2]。稀土几乎是唯一能与钢中铅等低熔点金属化合的元素^[3-4]。一些研究^[5-9]表明, 稀土元素铈与铅有很强的化学亲和力, 在高温能生成高熔点化合物, 其熔点不但高于钢材的使用温度, 且一般高于热加工温度, 可以改善钢材的热塑性及高温强度。但由于铈、铅化合物常以无定形态存在, 且铈极易被氧化而形成Ce₂O₃, 故迄今为止有关铈与钢中残余元素铅生成化合物的报道很少^[10]。本研究通过一定量的铈和铅在低碳钢试样中的高温熔渗实验, 应用金相显微镜、电子探针和量子力学成键理论等探讨了钢中稀土铈与低熔点金属铅的相互作用。

2 实验材料及方法

实验使用的材料为H08钢(化学成分见表1), 稀土金属铈的纯度为99.0%, 金属铅的纯度为99.9%。按一定比例称取粒状的铈和铅分别为6.70 g和4.96 g, 装入加工有管罗纹的厚壁(~5.0 mm)桶状H08钢试样中, 用同样材质并加工有管罗纹的螺柱密封后摇动混合, 置于SRJK-2-9型管式真空电阻炉的中部, 密封整个实验装置并抽真空后, 在氢气的保护下通入氩气(H₂: Ar=1: 10), 升温至1 173 K, 保温360 h后断电, 试样随炉冷却至室温时取出。实验过程中, 使用铂铑热电偶测定电阻炉的温度, 且采用误差小于±2 K的JWK

表1 实验用H08钢试样的化学成分 %

Fe	Mn	C	Si	Cr	Ni	Cu	S	P
99.84	0.45	≤0.10	≤0.03	≤0.20	≤0.03	≤0.20	≤0.02	≤0.02

沿试样中部横向进行切割和加工，制成金相试样。应用Olympus: pmg-3型金相显微镜观察试样的组织和析出相的大小、形状及其分布状态，EPMA—1600型电子探针对不同组织的微区化学成分进行定量分析。

3 结果及分析

3.1 试样的显微组织

高温熔渗试样的金相显微组织如图1所示，自下而上呈现的变化规律为：底部存在有块状灰黑色组织，用符号A标识（下同）；次层为灰色组织B；中部第三层主要由浅灰色组织C和灰色组织B及少量灰黑色的块状“第二相”D组成；上部的灰色组织E为H08钢的基体。

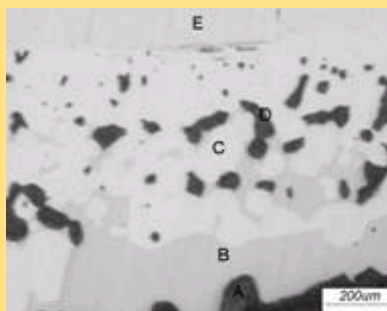


图1 试样的金相显微组织

3.2 电子探针微区成分分析

应用电子探针对不同组织的微区化学成分进行定量分析，试样的具体分析区域标识于图2的背散射电子像，各组织的部分微区成分分析结果见表2。

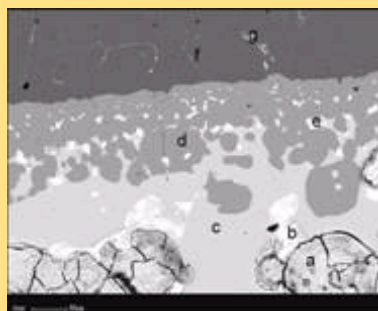


图2 试样的背散射电子像

表2 不同组织的微区成分原子数分数 %

图1	图2	Fe	Ce	Pb	O
A	a	0.48	22.98	8.39	68.15
	b	1.06	61.48	1.17	36.30
B	c	66.59	33.41		
C	d	88.89	10.75	0.37	
D	e	8.95	24.94	17.14	48.97

E	f	99.67			
	g	10.26	25.97	18.39	45.38

图2中呈浅灰色的组织a（图1A区）中主要含有Ce、Pb和O元素，可以判定为试样内表面的颗粒状氧化物相。氧的来源一方面是试样在熔渗之前各种金属表面形成的氧化物和吸附于各种金属表面的氧分子，以及桶状熔渗区内少量气相中的氧气；另一方面是熔渗试样在加工制样过程中与大气中的氧气作用而获得。由于铈的氧化位远高于铅的氧化位，可以认为在高温熔渗条件下不可能有铅的氧化物形成。Ce和Pb含氧量最高的稳定氧化物分别为CeO₂和PbO，按此化学计量可得出表2中组织a的理论含氧量为54.35%At，表2给出的分析值比理论值高出约25%，主要与氧元素质量较轻，电子探针难于准确测定相关，也与活性表面有利于氧气分子的吸附相关，显然，氧含量的分析值只能作为参考。基于PbO在上述实验的高温条件下不可能生成的推断，试样在加工制样之前组织a应为Ce₂O₃和CePb的混合物或Ce-Pb-O复合化合物。

图2中呈灰白色的组织b中含有Ce、O和少量的Fe、Pb元素，基于上述推论，该组织主要为溶有少量Fe、Pb元素的金属铈。较高的含氧量与制样过程中发生氧化和氧气在试样表面的吸附相关，在加工和制作金相试样之前，可以认为该组织中没有铈的氧化物生成。

图2中呈灰色的组织c只含有Ce和Fe元素，其原子比为1/1.99，符合CeFe₂相的理想原子比。呈深灰色的组织d中含有Ce、Fe和少量的Pb元素，Ce与Fe的原子比为1/8.25，基本符合Ce₂Fe₁₇相的理想原子比。按分析结果溶解于Ce₂Fe₁₇相中的Pb原子取代Fe原子而占据其晶格位置。显然，从原子尺寸大小来看（参见表3），Pb原子更易进入Ce原子所在的晶格位置，这与原子之间的交互作用不同有关。

图2中呈灰黑色的组织f为H08钢基体；呈浅灰色的组织e（分布于组织d中）和组织g（分布于组织f中）具有相似的分析结果，其中的Fe含量应与相邻组织有关，氧含量应与试样在加工制作过程中发生氧化相关；按此推断，在制样之前该组织主要为CePb相和少量Fe-Ce化合物。此外，Pb在钢中一般不可能以氧化物的形式存在，Pb与Fe一般不生成金属间化合物，而Ce与Pb具有较强的化学亲和力，该组织在氧化前以CePb化合物的形式存在是唯一合理的解释。

3.3 量子力学成键理论分析

根据金属的化学键理论，当A、B两种金属原子的半径、结构形式和电负性差别大时，易形成金属化合物^[11]。因此，稀土元素Ce可与Fe或Pb反应形成化合物（各元素的原子半径、结构及电负性见表3）。但是，根据量子力学中分子成键的能量近似原则、电子云最大重叠原则和对称性原则，当Ce同时与Fe、Pb存在时，由于Ce与Pb的外层电子结构同属6s²或6s²6p²层，它们的电子结构符合能量近似原则，而Ce与Fe的电子结构不同，且晶体结构型式相同，故稀土元素Ce易与Pb反应。根据分子成键的杂化轨道理论，Ce与Pb以d⁴sp³杂化方式成键，以达到电子云最大重叠，并形成对称结构，从而形成高熔点的稳定化合物CePb（熔点为1 200 °C）^[10-12]。

表3 各元素的原子半径、结构形式及电负性^[11]

元素	原子半径/nm	晶体结构	电子结构	电负性
Ce	0.183	bcc	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1.1
Fe	0.124	bcc	[Ar]3d ⁶ 4s ²	1.8
Pb	0.175	fcc	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	1.8

4 结语

在本实验条件下，稀土Ce与低熔点金属Pb相互作用于H08钢基体和溶有少量Pb原子的Ce₂Fe₁₇相中形成高熔点化合物CePb，该化合物在氧化介质中不稳定，极易发生氧化。

- [1] 洗爱平, 张盾, 王仪康. 钢中残余元素及其对钢性能的影响[J]. 钢铁, 1999, 34 (10): 64.
- [2] 王润生. 有害元素Sn、Pb含量对不锈钢热加工性能的影响[J]. 特殊钢, 2000, 21 (1) : 12.
- [3] 余宗森, 褚幼仪. 钢中稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [4] Garcia C. I, Ratz G. A, Burke M. G. Reducing Temper Embrittlement by Lanthanide Additions [J]. Journal of Metable, 1985, 27(9): 22.
- [5] 薛松柏, 钱乙余, 赵振清, 等. 银基钎料中铈与杂质元素铅、铋作用机制[J]. 中国稀土学报, 2002, 20 (5) : 436.
- [6] 章复中. 从稀土相图看稀土在钢铁中应用的前景[J]. 钢铁, 1986, 26 (8) : 64.
- [7] Ferro R, Borzone G, Cacciamani G, et al. Thermodynamics of rare earth alloys systematics and experimental [J]. Thermochemica Acta, 1998, 314:183.
- [8] 余景生, 陈继志, 陈希颖. 稀土处理钢发展前景的探讨[J]. 稀土, 1983, (2) : 53.
- [9] 王正跃, 杜挺, 王龙妹. Fe-C-Pb, Fe-C-Pb-Ce溶液中Pb与Ce的相互作用[J]. 金属学报, 1988, 24(3) : B170-175.
- [10] Xue Songbai, Ma Xin, Qian Yiyun. Thermodynamic assessment of interaction relation between lanthanum and constituent elements in Sn-Pb alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2001, 19(2):107.
- [11] 冯 端. 金属物理学—结构与缺陷[M]. 北京:科学出版社, 2000.
- [12] 东北工学院金属学教研室. 有色合金及其热处理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1980.

[返回上页](#)