

稀土元素对铁的内耗的影响^{* 1)}

由 淼 杨继先 陈德源
(宁 夏 大 学)

提 要

本文对稀土元素含量(铈和镧含量的总和为: 0, 0.011, 0.026, 0.037, 0.075, 0.124%)不同的工业纯铁样品,在充分去碳、氮后进行了内耗测量。结果指出:铁的晶界激活能随稀土元素含量的变化出现极大值。这个极大值出现在稀土元素含量约 0.03% 左右,其值为 11.3×10^4 卡/克分子,比不含稀土元素的铁样品 (6.4×10^4 卡/克分子)约高一倍。对渗碳样品进行内耗测量得出:晶界内耗峰较充分去碳、氮样品的晶界内耗峰有近 30℃ 的较大移动,各样品的晶界激活能趋近相等为 7.6×10^4 卡/克分子(实验误差在 ± 2000 卡/克分子以内)。

对碳在铁中的斯诺克峰的测量得出:随铁中稀土元素含量的增加,峰的高度被降低,而峰的位置和铁的比较,并没有变化。

对各样品的冷加工内耗测量得出:未去碳和氮的原始样品(断面缩减率为 88%)的冷加工内耗峰出现在 230℃ 附近,峰值随稀土元素含量的增加而显著降低。对样品充分去碳、氮以后再重新渗氮,并进行冷加工(断面缩减率为 88%),则冷加工内耗峰出现在 190℃,这个峰也随着稀土元素含量的增加而显著降低。

本文对于铁的这三个内耗峰(晶粒间界峰,斯诺克峰,冷加工峰)随着稀土元素含量而发生变化的可能原因,进行了初步的讨论。

一、前 言

稀土元素具有许多重要的性质和作用。微量稀土元素可以显著地改善金属与合金的许多重要性质,如改善铸锭组织和工艺性质,提高范性与冲击韧性,提高高温蠕变性能,改善合金的物理化学性能等。因此,在冶金工业生产中应用稀土元素是具有重大的实际意义的。但是,对稀土元素在钢铁中作用的实质还有待进一步深入研究。

我们的工作主要是用内耗方法,从研究稀土元素对工业纯铁的内耗的影响着手,来探讨稀土元素在铁中分布的形式,以及当存在第三组元(碳、氮)时,稀土元素在铁中的作用的变化情况,并进而探讨稀土元素在钢铁中作用的实质。

二、实验方法和实验结果

实验所使用的样品是在工业纯铁中加入少量混合稀土金属,在高频感应炉中用坩埚

* 1973 年 6 月 21 日收到。

1) 本文工作 1962 年 8 月完成于吉林大学。

熔炼,并用镁砂和石灰石造渣,用铝脱氧、浇铸前把混合稀土金属用铝盒包裹加入。浇铸温度为 1600—1580℃。然后在 800—1100℃锻成直径 10 毫米的圆棒,经 680℃、1.5 小时退火之后冷拔成直径为 2 毫米的丝。实验样品的成分如表 1 所示。

表1 实验样品的成分

样品编号	稀土元素加入量, %	稀土元素分析含量, %
0	—	—
1	0.05	0.011
2	0.1	0.026
3	0.2	0.037
4	0.5	0.075
5	1.0	0.124

上述分析含量是铈和镧含量的总和。

1. 稀土元素对铁的晶界内耗峰的影响

把直径 2 毫米的样品在 900℃ 真空退火炉中充分退火后,用拔丝模冷拔成直径 0.7 毫米的样品(截面缩减率为 88%)。然后在 710℃ 的退火炉中用湿氢充分去碳、氮 24 小时。用处理完毕的样品进行下述实验:

(1) 将已充分去碳、氮的样品安装在用氢气防护的内耗炉中^[1],从室温快速升温到 650℃,保温半小时后降温测量内耗到室温。测内耗的频率是 1.75 赫。所得结果如图 1 所示。

各个实验样品在 550℃ 左右均出现内耗峰。为证明此峰的性质,曾在 960℃ 退火炉中用湿氢处理 8 小时,获得晶粒大于样品直径的大晶粒样品,在相同条件下进行内耗测量,没有发现此峰。因而,这个内耗峰是铁的晶界内耗峰^[2]。

按上述实验条件和实验方法,对全部样品采用两种不同的频率 f_1 和 f_2 (比率约为 4 倍左右)进行晶界内耗峰的测量,由内耗峰颠值温度的移动(从 T_1 到 T_2),根据公式

$$H = \frac{R \ln \frac{f_2}{f_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (R \text{ 为气体常数})$$

计算出各样品的晶界激活能如表 2 所示。

表2 各样品的晶界激活能

样 品 编 号	0	1	2	3	4	5
1.75 赫的峰位 (°C)	548	560	556	554	545	560
晶界激活能 H (卡/克分子)	6.36×10^4	9.71×10^4	11.3×10^4	8.95×10^4	7.87×10^4	7.23×10^4

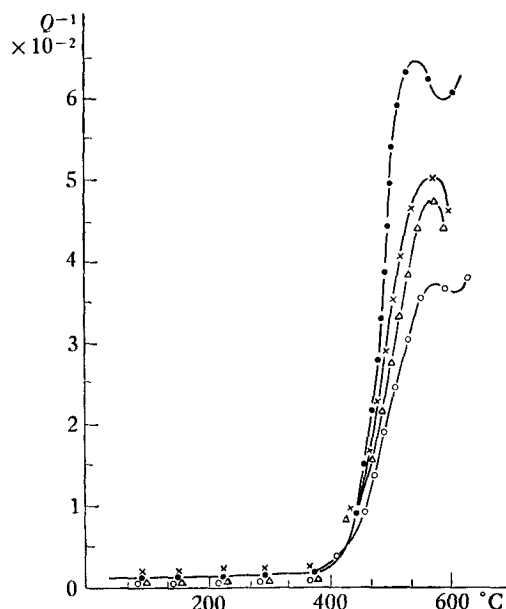


图1 充分去碳、氮的样品的内耗曲线

“●”代表 0 号样品; “×”代表 1 号样品;
“△”代表 3 号样品; “○”代表 5 号样品
频率为 1.75 赫

从表 2 可见,铁的晶界激活能随稀土元素含量的变化出现极大值,这个结果如图 2 所示.

(2) 把测完晶界激活能的样品不卸下来,在 700°C 的内耗炉内用氢气加苯渗碳半小时[根据对于碳在铁中的斯诺克(Snoek)峰的测量,碳的含量在 $0.010-0.017\%$ 之间],在氢气中均匀化 3 小时,然后降温测量晶界内耗峰和计算晶界激活能,结果如图 3 和表 3 所示.

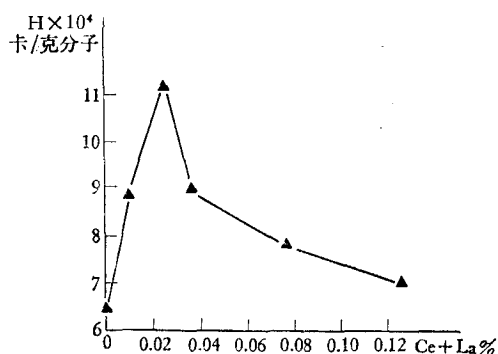


图 2 铁的晶界激活能随稀土元素含量而变化的曲线

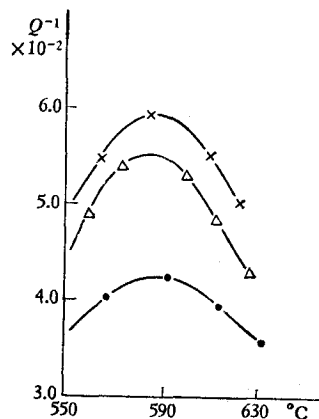


图 3 渗碳样品的晶界内耗峰曲线
“x”代表 1 号样品; “Δ”代表 3 号样品;
“●”代表 5 号样品

表 3 渗碳对样品的晶界峰的影响

样 品 编 号	1	3	5
1.75 赫的峰位($^{\circ}\text{C}$)	590	585	588
渗碳样品的晶界峰较未渗碳样品的晶界峰向高温移动($^{\circ}\text{C}$)	30	30	30
晶界激活能(H 卡/克分子)	7.65×10^4	7.53×10^4	7.65×10^4

从表 3 明显地可见,样品渗碳后的晶界内耗峰较充分去碳、氮的样品的晶界内耗峰向高温移动近 30°C ,而且各样品的晶界激活能近于相等(在实验误差范围内).这些现象充分反映第三组元素碳原子对稀土元素在铁中的作用有较强烈的影响.

在上述实验过程中,样品表面始终是光洁的.实验温度没有超过 710°C ,样品实验前后的金相检查没有发现晶粒长大现象(晶粒大小为标准粒度 7 号).

2. 稀土元素对碳在铁中的斯诺克峰的影响

对测过晶界激活能的渗碳样品进行碳的扩散峰的测量(频率:1.75 赫).结果如图 4 和表 4 所示.

表 4 稀土元素对铁的碳扩散峰的影响

样 品 编 号	0	1	3	5
峰 位 ($^{\circ}\text{C}$)	38	38	38	38
峰 值 Q_{max}^{-1}	16.4×10^{-4}	13.5×10^{-4}	11.6×10^{-4}	10.3×10^{-4}

从表 4 可以看出,虽然实验条件相同,但测得的溶解在铁中的碳量却不同.随铁中稀

土元素含量的增加,在铁中能参加微扩散的碳的量降低,而碳扩散峰的位置与在纯铁中的比较起来,均没有变化,亦即它们的弛豫时间是相同的,稀土元素对铁中溶解的碳原子的微扩散没有显著影响。

3. 稀土元素对铁中碳、氮脱溶的影响

(1)把原始样品(经过锻、拔加工的样品,直径 2 毫米)在 900℃ 真空退火炉中退火 4 小时,然后用拉丝模冷拔到 0.7 毫米(断面缩减率为 88%),为避免室温时效的影响,把样品从冷拔后到测量开始的时间控制为 30 分。测量方法是从室温快速升温测量(频率为 1.75 赫),测量结果如图 5 所示,在 230℃ 附近出现内耗峰。

由于 0, 1, 5 号三种样品从冶炼到测量的工艺过程与处理条件完全相同,可看出随铁中稀土元素的含量增加,内耗峰的峰值随之降低。

(2)将直径 2 毫米的原始样品,在 900℃ 的退火炉中用湿氢充分去碳、氮 24 小时,经 740℃ 真空退火炉均匀化 4 小时后的样品,冷拔到

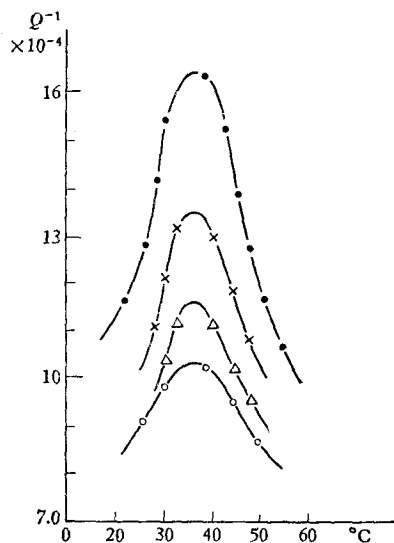


图 4 渗碳样品的碳扩散峰曲线

“●”代表 0 号样品; “×”代表 1 号样品;
“△”代表 3 号样品; “○”代表 5 号样品

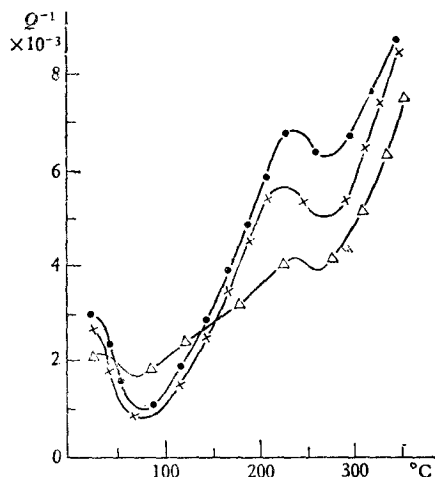


图 5 原始样品的冷加工内耗曲线

“●”代表 0 号样品; “×”代表 1 号样品;
“△”代表 5 号样品

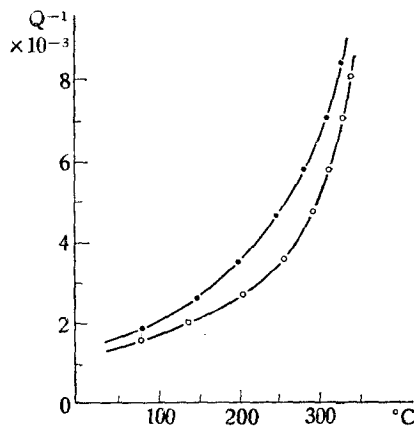


图 6 充分去碳、氮样品的冷加工内耗曲线

“●”代表 0 号样品;
“○”代表 5 号样品

0.7 毫米,测量方法同前(频率: 1.75 赫),结果如图 6 所示。在充分去碳、氮样品的冷加工内耗曲线上不出现内耗峰,这说明图 5 所示内耗峰,是铁中的碳、氮脱溶峰^[3]或冷加工峰^[2]。

(3)将在 900℃ 充分去碳、氮的样品,继续在 600℃ 的退火炉中氢气加氮渗氮 4 小时,然后在 800℃ 的氢气退火炉中均匀化 4.5 小时,再在 800℃ 真空退火炉中均匀化 3 小

时,冷拔到 0.7 毫米后进行内耗测量,所得结果如图 7 所示.从图 7 可见,在 190℃左右出现一个内耗峰,这是氮的脱溶内耗峰.所以在图 5 中出现的内耗峰是碳脱溶峰和氮脱溶峰二者的迭加.随着铁中稀土元素含量的增加,氮的脱溶内耗峰显著地被降低.

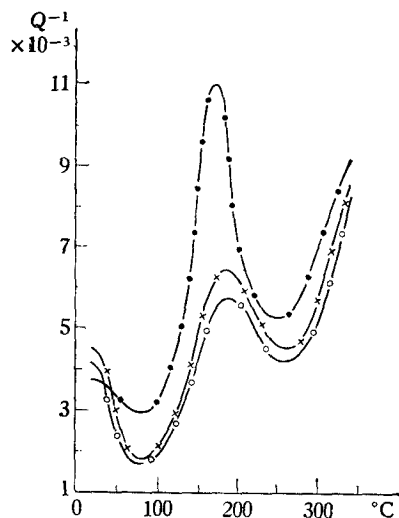


图 7 渗氮样品的冷加工内耗曲线

“●”代表 0 号样品; “×”代表 1 号样品; “○”代表 5 号样品

三、实验结果的讨论

1. 充分去碳、氮样品的晶界激活能,随铁中稀土元素含量的变化有极大值出现,这说明铁中加稀土元素的稀固溶体的物理性能变化有反常现象.这个极大值出现的浓度在稀土元素加入量为 0.1—0.2%,这个浓度恰好是目前冶金工业采用的对改善某些钢种的性能最有利的加入量^[4,5].

从样品的分析含量来看,这个极大值约出现在铁中稀土元素含量为 0.030%左右(约为 1/10,000 原子比左右).这样微量的稀土元素对铁的晶界激活能会有这么大的影响,是不能用短程作用来解释的.

文献[6]指出:“一个强化原子加到金属基体中后,起强化作用的效应有两个,一个是由强化原子与基体原子之间的成键电子数增加而产生的,另一个是由于极化作用而产生的.”“杂质原子在金属基体中的极化作用,确实是具有长程性的.因而,少量杂质对稀固溶体的各种物理特性有着强烈的影响.”“极化作用开始是随杂质浓度的逐渐增大而显著地增大,到一定浓度时,达到一极大值,过后又随杂质浓度的增加而减小,到比较大的浓度后,极化作用就变得很小了.”他们还认为:这种极化作用在金属中不仅只影响到杂质原子的近邻原子,而且要波及到更大范围,形成一个包括几百个甚至上千个原子在内的极化球.但是,本实验结果中反常现象出现在较此更低的浓度,这可能是由于:(1)稀土元素原子的电子结构和铁的电子结构相差较大,稀土元素的化学性质也较活泼,从而稀土元素所形成的极化球半径也较大,使稀土元素在铁的固溶体中出现在远低于 1/1000 原子比

的浓度时,就可以开始重迭,呈现反常现象。(2)稀土元素在铁中的总浓度虽然尚未达到出现反常现象的浓度,但由于在晶粒间界上的浓度远大于晶粒内部,所以晶粒间界上的浓度易于达到出现反常现象的浓度。

2. 从渗碳半小时的样品的结果看出,由于碳的渗入,使铁的晶界峰向高温移动 30°C ,但激活能却不受稀土元素含量的影响。这可能是由于,当碳原子渗入到晶粒间界上后,极易集聚在稀土元素原子的周围,形成一个原子集团,减弱了稀土元素原子和铁原子间的作用,从而使铁的晶界激活能不随稀土元素含量变化而趋近一个定值(约 7.6×10^4 卡/克分子)。这个晶界激活能高于纯铁的晶界激活能(6.4×10^4 卡/克分子)约 20%,这可能是由于碳原子和稀土元素原子之间所形成的原子集团阻碍了晶界的粘滞性滑移,增加了它的弛豫时间,使晶粒间界内耗峰向高温移动 30°C 。

根据 Dijkstra 所提出的内耗峰高度与含碳量的关系^[7],本实验测量晶界激活能的渗碳样品含固溶碳的量在 0.010—0.017% 之间,而稀土元素对铁的晶界激活能影响较大的含量约在 0.010—0.040% 之间。这与文献[8]中对多晶纯铁在 500°C 的晶界蠕变发生显著影响的最低含碳量是 0.015% 的结果相一致。所以,在铁和稀土元素的合金中含有微量的碳,对提高铁的高温蠕变性能更为有利。

3. 在稀土元素对铁的碳、氮脱溶峰影响的实验中,随铁中稀土元素的含量增加,碳、氮脱溶峰降低。这可能是由于稀土元素原子和碳、氮原子之间有较强的作用,与稀土元素原子发生相互作用的碳、氮原子不能以原子状态脱溶,而进入内应力区域或晶体缺陷中去,也不能和稀土元素原子脱离而参加微扩散。

文献[3]指出:钢铁的碳、氮的脱溶是引起蓝脆的可能原因。因此,控制钢铁中的碳、氮的脱溶,就可能改善钢铁的蓝脆。在本实验中,证实了微量稀土元素可以显著地降低铁中碳、氮的脱溶量,因而可解释为什么在钢中加入微量稀土元素后,可以改善钢的冲击韧性等。

研究用的样品是柳林茹等同志在沈阳金属研究所帮助下制备和进行成分分析的。在整个工作中得到吉林大学金属物理教研室的领导和同志们帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Kê T'ing-sui, *Phys. Rev.*, **71** (1947), 533.
- [2] Ibid., *Trans. AIME*, **176** (1948), 448.
- [3] 葛庭燧、容保粹、王业宁,物理学报, **11** (1955), 91.
- [4] 宋家树,吉林大学自然科学学报, **1** (1959), 79.
- [5] A. П. Гурьев, Е. А. Улеев, *Металловедение и термическая обработка металлов*, **10** (1961), 50.
- [6] 苟清泉、苏文辉、戴守愚,吉林大学自然科学学报, **2** (1962), 153.
- [7] L. J. Dijkstra, *Philips Research Reports*, **2** (1947), 357.
- [8] 葛庭燧、孔庆平,物理学报, **10** (1954), 365.

EFFECT OF RARE EARTH ELEMENTS ON THE INTERNAL FRICTION OF IRON

YOU MIAO YANG CHI-HSIEN CHEN TÊ-YÜAN

(*Ning Hsia University*)

ABSTRACT

Internal friction measurements were made on commercial iron specimens containing various amounts of cerium and lanthanum (combined content: 0, 0.011, 0.026, 0.037, 0.075, 0.124%). For specimens thoroughly treated with wet-hydrogen to remove carbon and nitrogen impurities, the activation energy associated with the grain boundary internal friction peak was found to vary with the content of cerium and lanthanum. A maximum appears around the content of 0.03%. The maximum activation energy is 11.3×10^4 calories per mole and is about twice the value for iron free from cerium and lanthanum (6.4×10^4 calories per mole). For specimens loaded with carbon, the grain boundary internal friction peak was found to appear at a temperature 30°C higher than that of the specimen free from cerium and lanthanum. The activation energy associated with the grain boundary peak was found to be 7.6×10^4 calories per mole (experimental error is within ± 2000 calories per mole) and is approximately independent of the cerium and lanthanum content.

Measurements on the Snoek peak associated with carbon in iron showed that the height of the peak decreases with an increase of the content of cerium and lanthanum, whereas the position of the peak remains unaltered as compared with that of iron specimen free from cerium and lanthanum.

The cold-work internal friction peak of the original iron specimen containing carbon and nitrogen was found to appear around 230°C (with the specimen cold-worked to 88% reduction in area), and this peak was considerably lowered with an increase of the cerium and lanthanum content. After the specimens were fully treated with wet-hydrogen and then loaded with nitrogen, the cold-work peak (with the specimen cold-worked to 88% reduction in area) was found to appear around 190°C . This peak was also considerably lowered with an increase of the cerium and lanthanum content.

Preliminary discussions were made on the possible origins of the effect of the addition of rare earth elements on the three internal friction peaks (grain-boundary peak, Snoek peak, cold-work peak) of iron.