

Ce 在纯铁中存在状态和 对 Fe-Sb 合金的作用

龙 骧 朱定华

(吉林大学物理系)

刘 志 毅

(中国科学院物理研究所)

1982年10月29日收到

提 要

采用低 O, S 含量的纯铁和高真空无坩埚悬浮熔炼技术制备合金, 研究了微量 Ce (0.1wt%) 在 Fe 中存在形态及对 Fe-Sb 合金的作用. 结果表明: (1) Ce 加入 Fe 中, 发现明显提高 α -铁素体晶界抗腐蚀性. 其晶界上没有发现 Ce 的存在. 但在高温 δ 相晶界上有网状析出物, 并证实该析出物由 O, Ce 的化合物组成, 从萃取粒子的电子衍射分析发现, 许多粒子是由 CeAlO₃ 相构成. (2) Ce 加入 Fe-Sb 合金中能起净化晶界的作用, 使原先沿晶界分布的 Fe₃Sb₂ 相不再存在, 而在晶内发现有 CeSb 相存在.

Ce 作为微量合金元素加入钢中所起的作用是十分显著的. 但由于钢中所含元素众多、成分交错, 钢中常见的几种元素如 C, N 以及低熔点有害杂质元素如 As, Sn, Sb, Pb, Bi 等的存在, 使得稀土在钢中的表现行为和作用机理等问题, 迄今为止, 并不是很清楚. 我们^[1]曾试图加入稀土元素来改变这些低熔点金属在钢中的存在状态以改善钢的机械性能, 虽然这方面的工作前人^[2,3]已有一些研究, 但由于所用原材料都含有较高的 O, S 杂质, 制备试样亦都是采用一般的方法, 这样加入稀土后一般都局限于考虑稀土与 O, S 的作用, 而与其他元素的作用, 往往被稀土与 O, S 的强烈作用所掩盖或被忽略. 以致使稀土在钢中的作用的实质难以透彻地被揭露.

本文采用低 O, S 杂质的纯铁原料和高真空悬浮熔炼技术, 研究了 Ce 在 Fe 中存在状态及 Ce 对 Fe-Sb 合金的作用.

试 样 制 备

由于稀土金属极其活泼, 在熔融状态会与坩埚发生强烈作用, 所以, 我们采用了高真空无坩埚悬浮熔炼技术^[4]. 用 99.9% 纯度的铁粉压制成型, 先在常压下高频炉中熔炼, 用 Al, 石灰脱除 S, P, 然后在真空中频感应炉中熔炼, 用 C 脱氧两次, 得到如表 1 成分的低 O, S 含量的纯铁. 所用 Sb 纯度为 99.999%, Ce 的纯度在 97% 以上 (其余为稀土杂质), 片状, 配制时从煤油中取出, 经去油处理后, 将 Ce 片表面氧化层用砂纸磨去直至出

现金属光亮色为止。用感量为 0.0001g 的天平称样,并将称好的 Ce 片嵌入锯有 0.8—0.9mm 宽锯缝的纯铁块中,随即进行悬浮熔炼。所有试样熔后均称重。经做耗损试验,Ce 的耗损率为 0.02%,Sb 的耗损率为 0.05%。试样大小为 $\phi 10\text{mm}$ 左右的钮扣状。配制成分为 Fe, Fe-Ce(0.1%), Fe-Sb(2.7%), Fe-Sb(2.7%)-Ce(0.1%), Fe-Sb(6.7%), Fe-Sb(6.7%)-Ce(0.1%)。

表 1 纯铁中杂质元素

C	Si	Mn	P	Al	S	O ₂
0.01	0.05	0.007	0.005	0.03	0.0035	0.0025

实验方法与结果

通过金相组织观察,透射电镜的电子衍射物相分析和电子探针微区成分分析,获得如下结果:

1. 关于 Fe, Fe-Ce(0.1%) 合金试样

1) 对上述样品金相磨制抛光后,用苦味酸酒精溶液腐蚀,以能清楚显示铁素体晶界为准来计算时间,观察到不加稀土的 Fe 试样在 20—30 秒钟内晶界即全部显示出来。而加 Ce 的 Fe 试样,需经反复多次腐蚀,大约 7—8 分钟,晶界仍难显示出来(见图版 I 的图 1)。

2) 含 Ce 试样从金相显微镜视场中看到: 在晶粒内出现一些黑色点状物。局部区域这些点状物围成网状,有些地段这些点甚至连成一片,显示一个完整的晶界(见图版 I 的图 1)。我们判断这是 δ -相晶界。

3) 用电子探针针对 α -铁素体晶界的逐段检查结果表明: 在电子探针微区成分分析灵敏度范围内,没有发现 Ce 在 α -铁素体晶界上存在的任何踪迹。但在处于晶内的点状物和沿原来 δ -相晶界析出的黑色网状物上探测到含有元素 Ce, O。而且在这些点和网状物上,Fe 的含量比周围的基体含量大大降低(见图版 I 的图 2)。

4) 金相试样深腐蚀后,作萃取粒子碳复型进行电子衍射分析。发现许多点状物是 CeAlO_3 相,它们都以单晶体形式存在。图 3(见图版 I)为其中电子衍射图谱之一(电子探针试验只分析了 Ce, O, 未分析 Al)。

对上述结果作如下讨论:

1) Ce 加入 Fe 中后,一般会产生两种作用: 一是与 Fe 中某些杂质元素的相互作用,尤其是 O, S 等,因为稀土元素与这些杂质元素的亲和力特别大,远胜于 Fe,这就是通常所说的稀土净化作用。二是与 Fe 的作用。根据前人工作报道,Ce 能少量溶解在 Fe 中,这就是所谓合金化作用。

与杂质 O 等结合的稀土金属,能形成一些高熔点氧化物如 CeO_2 , Ce_2O_3 等(本实验经电子衍射分析主要为 CeAlO_3 相,这可能与原料 Fe 中杂质元素 Al 含量有关)。由于合金在结晶过程中,它们作为晶核,这可能就是我们在晶内观察到的那些点状物形成的原因。

固溶于 Fe 中的 Ce, 在冷却过程中由于固溶度的变小会沿着 δ 相晶界析出, 这可能就是实验中观察到的那些网状物形成的原因. 这种现象一般在含杂质 O, S 浓度较高的 Fe 中难以出现, 其原因即因为 Ce 与其强烈作用, 使得固溶在 δ 相中的 Ce 量减少, 达不到饱和态. 从而降温时看不到析出现象. 至于 Ce 含量只有 0.1% 时为什么仍能看到 Ce 沿 δ -相晶界析出, 我们认为这可能是由于铸锭结晶时偏析导致局域 Ce 浓度过高所致.

2) Ce 既然不存在 α -铁素体晶界, 但加 Ce 后 α -铁素体晶界抗腐蚀性却又大大提高. 对这个问题可以这样来解释: 在晶界上原来可能就含有大量以微粒状态(或分子状态)存在的杂质(如 O, Ni, H, S, P 和低熔点金属杂质)由于它们的存在, 晶界能量升高, 对电化腐蚀更为敏感. 因此晶界很容易被腐蚀. 加入 Ce 以后, 由于 Ce 能与这些杂质产生强烈的化学反应而形成稀土化合物, 它们的熔点一般都较高, 在铁形成 δ -相前就已从液态先期析出, 部分以它们为核心生成 δ -相晶粒, 所以这些稀土化合物部分被保留在晶内, 这就是我们实验中观察到晶内黑色点状物. 正因如此, 也就使 α -铁素体晶界相对变得更为纯净, 使电化腐蚀速率大为降低.

2. 关于 Fe-Sb 合金试样

1) 金相分析结果表明: Fe-Sb(2.7%) 合金金相组织基本上是单相固溶体. Fe-Sb(6.7%) 合金的金相组织则能看到沿晶界析出大量第二相粒子, 但很不均匀, 局部地区粒子已布满晶界, 围成一网状组织(见图版 II 的图 4). 从显微硬度看, 这些析出粒子比基

表 2 Fe-Sb(6.7%)-Ce(0.1%) 合金中 Fe_3Sb_2 电子衍射分析数据

$d_{\text{实验值}}$	A.S.T.M. 卡片 d 值 FeK α_1 立方结构 $a = 4.1306 \text{ \AA}$, $c = 5.173 \text{ \AA}$	由 a, c 和面指数推 算的 d
2.92	2.94	
2.49		
2.10	2.09	
1.74	1.69	
1.51	1.55	
1.29	1.31	
1.24	1.20	
1.18		
1.08		1.07
0.99		0.99
0.98		
0.87		0.86
0.82		0.82
0.76		
0.73		0.73

体 (Fe-Sb 固溶体)具有较高的硬度,从压痕形状看,它们具有一定的脆性(见图版 II 的图 5)。经电子衍射分析,这些析出粒子主要为 Fe_3Sb_2 相。图 6(见图版 II)是其电子衍射图谱,表 2 为其分析数据,这符合 Fe-Sb 二元相图的结果。 Fe_3Sb_2 相的熔点大约在 1020°C 。比铁的熔点低得多,所以凝固时一般分布于 Fe 的晶粒边界上是很自然的。

2) 加入 0.1%Ce 后,上面观察到的现象立即有所变化。首先晶界上的 Fe_3Sb_2 相基本消失,代替它的是在晶粒内部出现了一些较小的粒子(见图版 II 的图 7)。通过电子探针线扫描的探测知道这些粒子大多数含有 Ce, Sb (见图版 III 的 8, 9)。少数粒子还同时含有 O。从探针扫描能谱计算表明,加入 Ce 以后,晶内粒子上平均含 Sb 量为 19.24%,远远超过基底的含 Sb 量(为 4.42%),同时,粒子上含 Ce 量为 6.4%。这表明 Ce 对 Sb 具有相当大的亲和力,能把固溶体中过量的 Sb 都吸引到自己身上。从电子衍射分析结果证实这些富 Sb 的粒子是 CeSb 相(见图版 III 的图 10 和表 3)。

表 3 Fe-Sb(6.7%)-Ce(0.1%) 合金中 CeSb 相电子衍射分析数据

$d_{\text{实验值}}$	A. S. T. M. 卡片 d 值 Cu K_{α} , 立方结构, $a = 6.412 \text{ \AA}$
3.20	3.21
2.32	2.27
2.06	1.933
1.82	1.851
	1.603
1.50	1.471
1.42	1.434
	1.309
1.22	1.234
1.14	1.133
	1.084
1.063	1.069
	1.014
	0.967
0.931	0.925
	0.898
	0.889
0.851	0.857

从 Ce-Sb 相图查得 CeSb 熔点较高,大约 T_m 为 1800°C ,这远高于 Fe 的熔点,所以凝固时作为结晶核心,以分散小粒子形状存在于晶内。值得注意的是:不但在含 Sb6.7% 的试样中加 Ce 后出现 CeSb 相,而且在含 Sb2.7% 的试样中加 Ce 后也在晶粒内部产生 CeSb 相。本来含 Sb2.7% 的合金是一单相固溶体,晶界上并不存在剩余的 Sb。这表明

Ce 也能从 Fe-Sb 固溶体中把 Sb 夺取出来形成 CeSb 相.

从显微硬度看, CeSb 相与基体差别不大 (见图版 III 的图 11). 它在基体中呈弥散、均匀分布, 尺寸小, 多呈圆形. 这一点估计对材料力学性能的改善能起到良好的作用.

本工作承蒙余瑞璜教授、王煜明副教授的关心和指点, 在此谨表感谢.

参 考 文 献

- [1] 朱定华, 单凤兰, 吉林大学自然科学学报, **2**(1982), 64.
- [2] М. В. Придаимев, "Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов," Металлургия, (1962).
- [3] N. B. Norman, *Electric Furnace Proceedings*, **31** (1973), 183.
- [4] 刘志毅等, 低温物理, **2**(1981), 144.

THE EXISTENT STATE OF Ce IN LOW OXYGEN-AND LOW SULFUR-CONTENT IRON AND THE EFFECT OF Ce ON Fe-Sb ALLOY

LONG XIANG ZHU DING-HUE

(Department of Physics, Jilin University)

LIU ZHI-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Our samples are prepared with low oxygen-and low sulfur-content pure iron or antimony and minute cerium as additive as the case may be by livatation melting method. The existent state of Ce in the pure iron and the effect of Ce on Fe-Sb alloy are examined. The results of our investigation are as follows:

(1) We find that the anticorrosive ability of crystal boundary of ferrite can be significantly improved due to the adding of cerium. At the crystal boundaries of ferrite the existence of Ce can not be detected; but meshes have been found at the boundaries of the δ -phase formed at high temperature. It is proved that the meshes has the constituent of $CeAlO_3$ through electron diffraction anlysis.

(2) The crystal boundaries of Fe-Sb alloys may be cleaned by adding Ce. After adding Ce, Fe_3Sb_2 is no longer found at the crystal boundaries of the alloys but there is CeSb in bulk crystals as compared with those alloys without Ce.