

高锰钢中铈的溶质平衡分配系数 K_0 的测定 及铈对锰、硅 K_0 值的影响*

铸工教研室 钟雷友 胡汉起 刘昌明

摘 要

本实验采用定向凝固,固-液界面成分瞬时平衡的方法测定了铈在高锰钢中的平衡分配系数 K_0 及铈对锰、硅元素 K_0 的影响。铈及锰、硅元素在固-液界面附近固相和液相中的分布是用电子探针微区分析仪测定的。

试验结果表明:定向凝固,固-液界面成分瞬时平衡方法是测定稀土元素 K_0 值的有效方法,由此法测得铈在高锰钢中的 K_0 值说明了铈在奥氏体中有微量固溶。同时测得锰的 K_0 值随含铈量的增加而增加,硅的 K_0 值随铈量的增加而减少。

前 言

稀土元素对高锰钢的有利作用主要体现在它能明显地细化高锰钢的铸态组织、缩短柱状晶区、抑制碳化物的析出和改变其形貌^[1, 2, 3]。此外,稀土元素还能明显地改变合金元素的偏析;在定向凝固条件下,控制界面推进速度,获得胞晶、柱状晶和等轴晶,在这些组织中测定了Mn和Si的偏析比,发现Ce使Mn在奥氏体中的偏析显著减少,使Si的偏析比略有增加^[4]。在工业纯铁中加入Ce,不仅明显地细化了树枝晶的一次臂,而且还细化了二次臂^[5]。上述情况说明,稀土元素在钢中以原子状态(而非夹杂物)的方式来影响凝固过程作为一个重要问题已提到人们面前。近年来稀土元素在钢中合金化的研究表明,有些研究工作者已用直接或间接的方法确定了稀土元素在钢中的微合金化的作用^[6, 7, 8, 9]。

由于溶质平衡分配系数 K_0 是反映合金平衡凝固时固-液成分分配规律的特征参数,因此,测定这一参数将为稀土元素在固-液界面上的行为和稀土元素的合金化提供证据,并且可以进一步阐明稀土元素改变高锰钢铸态组织及合金元素偏析状况的原因。

本研究的主要工作是:测定Ce在高锰钢中 K_0 值及其对Mn、Si元素 K_0 值的影响。至今为止还未见到稀土元素在钢中的 K_0 值和其对其它元素 K_0 值影响的有关数据。无疑,这些数据的测定对研究稀土元素对钢的凝固组织和其它元素的偏析的影响是有益的。

测定Ce在高锰钢中的 K_0 值,其实验条件必需满足以下要求:

- (1) 固-液界面为平面生长。
- (2) 淬火时固-液界面能完整地保存下来,便于直接观察界面形貌及测定界面两侧的Ce

* 中国科学院科学基金资助的课题

及其它元素的分布。

(3) Ce 在钢中热力学稳定性很差，有实验证明稀土在钢中停留的时间仅为 15~30 分钟^[10]，因此，Ce 的加入方法应该是既便于操作又能保证 Ce 的一定残留量。

现有的一些 K_0 值的测定方法，其最大弱点是不宜于 Ce 在钢中行为的研究。为此，本研究采用定向凝固、固-液界面成分瞬时平衡法。该方法的特点是：在定向凝固条件下，保证固-液界面平面生长，加入 Ce 后在 20 分钟内淬火，测定界面两侧的溶质成分分布，用数学回归找出界面上固相溶质成分 C_s^* 及液相溶质成分 C_L^* ，从而确定 K_0 ($\frac{C_s^*}{C_L^*}$) 值的大小。

实 验

1. 实验装置

本实验所用的定向凝固装置是由高纯氢保护的立式钼丝加热炉。用机械传动使炉体上升，凝固坩埚通过其下端的水冷结晶器固定在支架上，由于炉体加热区相对于坩埚产生的向上运动，使钢液定向凝固。坩埚材料采用对 Ce 有较好热化学稳定性的 Al_2O_3 刚玉管。使用 KTDJN200/210 型可控硅温控电源控制炉温。钢料加热熔化及定向凝固期间通入 Ar 气保护。炉体下方为一盛有冰盐水的淬火槽，以供淬火使用。

2. 试样的制备

定向凝固所使用的原始高锰钢料成分为：

C (wt%)	Mn (wt%)	Si (wt%)	P (wt%)	S (wt%)
1.36	13.73	1.02	0.055	0.007

钢料的凝固温度为 $1370^\circ C$ ，钢料熔化注入凝固坩埚后，继续升温至 $1580^\circ C$ ，使钢液在此温度下保温 0.5h，开始以 $2.78 \times 10^{-5} cm/sec$ 的速度提升炉体，测得此时固-液界面前沿的温度梯度 $G_L = 135^\circ C/cm$ ，试样定向凝固 2.5h 后，根据要求加入块状 Fe-Ce 合金 (40 (wt%) Ce)，继续凝固 0.25h 将试样进行淬火，在上述工艺条件下可以获得固-液界面的平面生长。

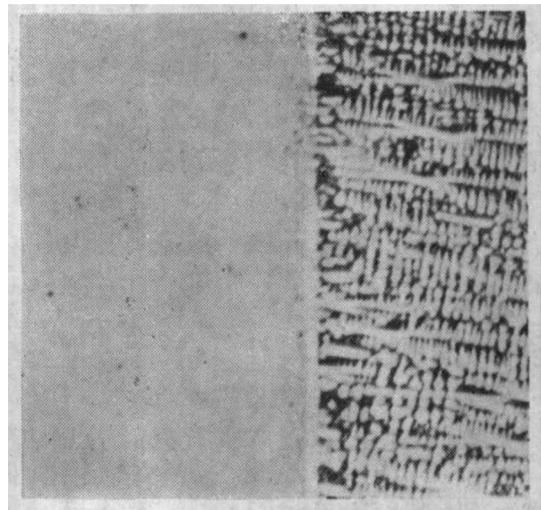
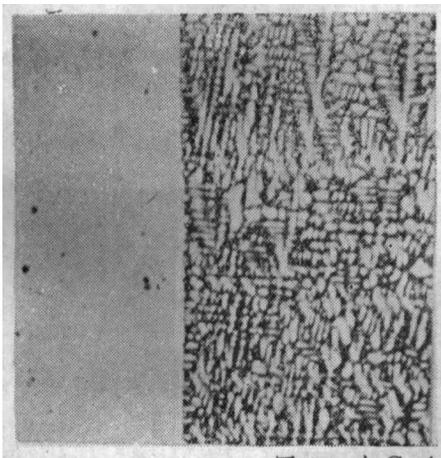


图 1 加 Ce 和未加 Ce 试样平面晶形貌

(a) No1 试样 0% Ce $\times 80$

(b) No7 试样 0.79% Ce $\times 80$

图1为加Ce与不加Ce的试样淬火后得到的平界面组织。为了考察Ce的 K_0 值及其对Si、Mn两元素 K_0 值的影响制备了几种不同含Ce量的试样，它们的Ce量分别为：

试样编号	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
含Ce量(wt%)	0	0.25	0.28	0.35	0.40	0.42	0.79

3. 检测方法

试样淬火后将其沿轴向方向磨平，在固-液界面两边分别留取4mm和5mm作为分析试样。在金相显微镜下观察界面的形貌，确定固-液界面是否平面晶长大。在确认系平面晶长大后，用J×A-3A电子微区分析仪分析界面两边的Ce、Mn、Si的成分分布，算出界面上相互平衡的固相成分 C_s^* 和液相成分 C_L^* ，然后计算 K_0 值。

在金相显微镜下观察发现，固相一侧为单一的奥氏体，液相淬火组织为细小的奥氏体枝晶（见图1），由于高锰钢中的高C、高Mn以及Ce的加入，在这些细小枝晶的交界面上势必会出现一些新相，这样必然引起Mn、Si、Ce的成分不均匀性。为了保证微区分析的准确性，并能反映试样水淬前液相中各元素分布的规律，拟定了下述的电子探针微区分析方法：如图2所示，微区分析的位置在试样纵向磨样的中心部位，首先垂直于固-液界面做纵向扫描，得固相和液相定性的成分分布曲线，然后分别做固相和液相的定量分析。

以固-液界面为界，在固相内距界面 $4.7\mu\text{m}$ 处以直径 $5\mu\text{m}$ 的电子束平行打三个点，每个点相距 $50\mu\text{m}$ （或 $30\mu\text{m}$ ），计算这三个点的平均成分，此即固相中距界面 $4.7\mu\text{m}$ 处的成分。以后每隔 $5\mu\text{m}$ （或 $10\mu\text{m}$ ）打一排，共打五排（或九排），用每排算出的平均成分做数学统计回归，得固相内的溶质分布曲线，把曲线外延到界面上即可得到固-液界面上的平衡成分 C_s^* 。

在液相内距固-液界面 $16.3\mu\text{m}$ 处，正对固相打点位置做第一排横向扫描线（Mn、Ce的扫描线所用电子束直径为 $15\mu\text{m}$ ；Si的为 $5\mu\text{m}$ ），扫描长度为 $200\mu\text{m}$ ，在扫描线的峰与谷上打点，以确定曲线高度与X-射线脉冲数的关系，然后用求积的方法计算出曲线的平均高度，得出该段扫描线的平均成分。照此办法每相距 $20\mu\text{m}$ 扫一条这样的曲线，共扫五条至七条，求出各条扫描线的平均成分。然后回归出液相内的溶质浓度分布曲线，并外延至固-液界面上即可得 C_L^* ，这样，某元素的溶质平衡分配系数 K_0 。

$(\frac{C_s^*}{C_L^*})$ 即可求得。

4. 实验结果

Ce在高锰钢中的 K_0 值

对№4、№5、№6、№7试样固相打点分析Ce在固-液界面附近的分布，其数据如表1所示。

从表1可以看出各点的平均脉冲数均大于Ce的本底脉冲数，Ce的脉冲数在固-液界面处最高，向固相深处脉冲数逐渐降低，同时，钢中Ce的残留量越高固-液界面处的脉冲数越高，

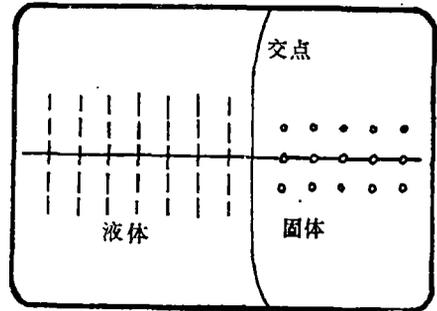


图2 电子探针成分分析位置
——纵向扫描线；-----横向扫描线；
○○○固相分析点。

表 1

Ce的固相打点脉冲数 (平均)

脉冲单位 脉冲/秒 试样编号	距固-液界面距离 (μm)							本底
	4.7	9.7	14.7	19.7	24.7	29.7	34.7	
No 4	141	128	134	130	125	119		116
No 5	151	149	133	138	132	130	129	128
No 6	232	225	228	217	207	217		182
No 7	237	223	217	213	217	218	211	185

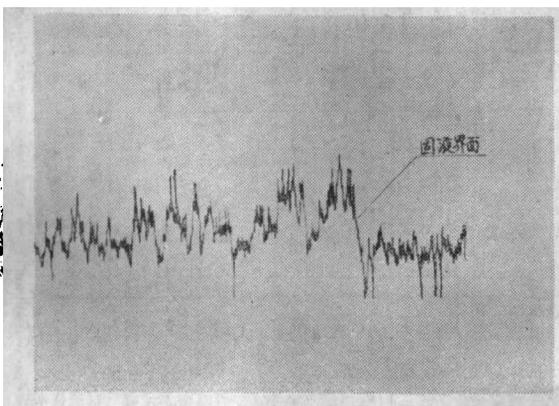
这两方面的规律性变化充分说明固相奥氏体中确实存在Ce元素。用数学回归可得存Ce在固相中的分布曲线, 其回归方程分别为:

No 4	$C_{\text{Ce}}^{\text{固}} = 0.0565e^{-0.005426x}$	相关系数: $r = 0.87$
No 5	$C_{\text{Ce}}^{\text{固}} = 0.0619e^{-0.005877x}$	相关系数: $r = 0.90$
No 6	$C_{\text{Ce}}^{\text{固}} = 0.0622e^{-0.002642x}$	相关系数: $r = 0.92$
No 7	$C_{\text{Ce}}^{\text{固}} = 0.0650e^{-0.00605x}$	相关系数: $r = 0.96$

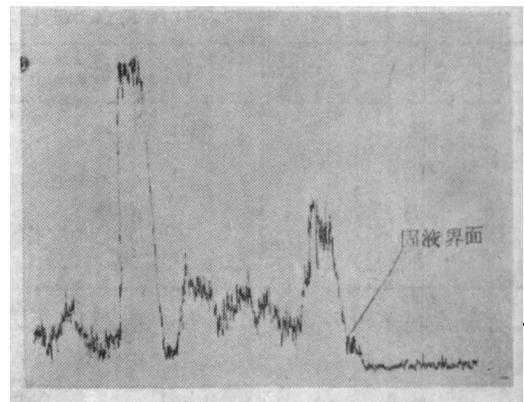
式中 $C_{\text{Ce}}^{\text{固}}$ —— 固相中的 Ce 含量 (Wt%)

x —— 距固-液界面的距离 (μm)

对上述四种试样同时做了纵向定性扫描, 其扫描距离以固-液界面为参考点, 固相一侧为 $60\mu\text{m}$, 液相一侧为 $100\sim 140\mu\text{m}$, 发现Ce在固-液界面上有富集现象, 随着试样中Ce量增加富集程度增加, 在所扫描的距离范围内 No5、No7、试样中未扫描到Ce的一次夹杂(未出现异常峰值); 而No4、No6试样中在距固-液界面 $80\mu\text{m}$ 之后有Ce的一次夹杂的异常峰值出现。图3是No5、No6试样的纵向扫描线。



(a) No5试样



(b) No6试样

图3 Ce的纵向扫描线

对上述四种试样的液相一侧距固-液界面不同位置做横向扫描, 定量分析Ce的含量, 用数学方法回归得出它们的方程如下:

№4	$C_{Ce}^L = 0.893e^{-0.003742x}$	相关系数 $r = 0.85$
№5	$C_{Ce}^L = 0.823e^{-0.004332x}$	相关系数 $r = 0.87$
№6	$C_{Ce}^L = 1.025e^{-0.00600x}$	相关系数 $r = 0.93$
№7	$C_{Ce}^L = 1.465e^{-0.002187x}$	相关系数 $r = 0.89$

式中 C_{Ce}^L —— 液相中的Ce含量 (wt%)

令 C_{Ce}^S 与 C_{Ce}^L 的表达式中 $x = 0$, 即可得到固-液界面上的 C_s^* 与 C_L^* , 从而可求出不同Ce含量时Ce在高锰钢中的 K_0 值, 其结果如表2所示。

表2 Ce在高锰中的 K_0 值

编号	$C_L^*(wt\%)$	$C_s^*(wt\%)$	K_0
№4	0.893	0.0565	0.0633
№5	0.823	0.0619	0.0753
№6	1.025	0.0622	0.0607
№7	1.465	0.0650	0.0444

2. Mn、Si在高锰钢中的 K_0 值

采用与上述同样的办法计算出不同Ce含量时Mn、Si的 K_0 值分别如表3、表4所示。

表3 Mn在高锰钢中的 K_0 值随Ce量的变化

编号	$C_L^*(wt\%)$	$C_s^*(wt\%)$	K_0
№1	17.50	12.71	0.726
№2	15.09	11.05	0.732
№3	13.07	9.71	0.743
№4	12.65	10.63	0.840
№7	11.23	10.29	0.916

表4 Si在高锰钢中的 K_0 值随Ce量的变化

编号	$C_L^*(wt\%)$	$C_s^*(wt\%)$	K_0
№1	0.495	0.472	0.954
№2	0.482	0.448	0.929
№4	0.402	0.356	0.886
№7	0.320	0.248	0.775

从表3、表4可以看出Mn的 K_0 值随Ce量的增加而增大; Si的 K_0 值随Ce量的增加而稍有减小。

讨 论

1. 固-液界面位置的确定

溶质平衡分配系数 K_0 在平衡凝固时是固、液成分的比值; 在非平衡凝固时是在平面晶

的固-液界面上固、液相成分的比值。因此在测定 K_0 值时, 应在显微镜下观察固-液界面的形貌。作者将图 1 的照片放大到 250 倍发现平面晶界面并不是平直的界面, 在未加 Ce 的试样中, 界面上有 $15\sim 20\mu\text{m}$ 长的小胞晶从平面界面上长出, 在加 Ce 的试样中界面为波浪式, 起伏达 $20\mu\text{m}$ 左右。界面上的这一现象与 Sharp 和 Hellawall 的试验^[11] 相一致。Sharp 指出: 当定向凝固的试样淬时, 平面生长界面较快地向前推进, 界面上液相中的溶质来不及向液相远处撤离, 造成成分过冷, 在平面界面上长出了小的胞晶, 形成不规则的突起。本实验进一步证实了 Sharp 等人的观察, 同时发现加 Ce 之后界面上的不规则突起更加紊乱, 说明 Ce 使成分过冷有加剧的作用。

考虑到上述现象, 在对电子探针测试数据进行回归处理时, 必须找到平界面的确切位置, 作者通过从淬火试样原液相一侧逐层向固-液界面打磨进行金相观察, 发现在平镜般的磨面上分布着凹坑、痘点时, 确定此处乃平面晶开始破坏时的位置, 也就是 C_0^s 和 C_0^l 表达式中 $x=0$ 的地方。

2. 计算 K_0 时 Ce 的夹杂物的作用

实验表明: 在固相一侧用电子探针打点分析没有发现 Ce 含量异常高的脉冲数; 在液相一侧用电子探针扫描发现在距固-液界面 $80\mu\text{m}$ 的范围内没有 Ce 量异常高的峰值, 有些试样 (№5、№7) 甚至在 $140\mu\text{m}$ 范围内也没有发现这种峰值, 以上事实说明自下而上定向凝固时, 在平面晶界面以 $2.78\times 10^{-5}\text{cm/sec}$ 的极慢速度推进的情况下, 稀土元素加入钢液后形成的一次夹杂, 其上浮速度大于固-液界面的推进速度, 因此在界面附近其数量很少, 在本实验所取的 $200\mu\text{m}$ 的范围内, 这些少数夹杂的峰值在计算 Ce 量的平均含量时都予以排除, 使之不参予 K_0 值的计算。除一次夹杂外, 在试样未进行淬火前溶解于液相中的 Ce 原子将参加固-液界面处的溶质平衡分布, 在淬火时这些溶于液相中的 Ce 原子将形成细小的二次夹杂及金属间化合物, 反映在 Ce 的电子探针扫描线上是均匀的小峰值 (如图 3 (a) 的左侧), 在计算 K_0 值时它们是必需被考虑进去的。

结 论

1. 在定向凝固平面晶界面生长条件下, 采用固-液界面成分瞬时平衡法可以有效测定合金元素溶质平衡系数 K_0 值, 特别是测定稀土元素的 K_0 值和稀土元素对其它合金元素 K_0 的影响具有独特的优点。

2. Ce 在高锰钢中溶质平衡分配系数 K_0 大体上在 $0.044\sim 0.075$ 范围。初步判定 Ce 在奥氏体中有微量合金化作用。

3. Ce 使高锰钢中 Mn 的 K_0 提高, 使 Si 的 K_0 下降。这对进一步研究 Ce 对 Mn、Si 元素的显微偏析的影响提供了依据。

参 考 文 献

- (1) 陈希杰,《稀土应用论文汇编》(第一辑)冶金工业部钢铁司 1965
- (2) 《稀土》编写组,《稀土》(下册)P382—387冶金工业出版社 1978
- (3) 李代钟编译《稀土元素在钢铁中的应用》上海科技编译馆 1965
- (4) 胡汉起、钟雪友、力航,《铈对高锰钢凝固及Mn、Si偏析的影响》北京钢铁学院科技情报室 1982
- (5) Браун, М. П.,《Черная Металлургия》 1969, №12
- (6) 高瑞珍,《稀土元素铈对钢的凝固过程的影响》北京钢铁学院科技情报室 1981
- (7) 韩其勇,《钢铁》 1982 (2)
- (8) 太原钢铁公司《稀土应用论文汇编》(第二辑)冶金工业部钢铁司1965
- (9) М. П. Браун,《钢中稀土》(译文集)包头冶金研究所技术情报室
- (10) 韩其勇,《北京钢铁学院学报》 1980№2

The Measurement of Cerium Equilibrium Partition Coefficient K_0 and Influence of Cerium on Value of Manganese and Silicon K_0 in High Manganese Steel*

Zhong Xueyou Hu Hanqi Liu Changming

Abstract

This experiments is used by directional solidification technique and solid-liquid interfacial solute temporal equilibrium method. It measured cerium equilibrium partition coefficient K_0 and studied influence of cerium on manganese and silicon K_0 in high manganese steel. Electronic prob microanalysis are used to measure the solute distribution of Ce, Mn, Si in solid and liquid at adjacent of solid-liquid interface.

The results have shown that directional solidification and solid-liquid interfacial solute temporal equilibrium method is effectively method with which the K_0 of rare-earth elements are measured. The Value of cerium K_0 measured in high manganese steel show that cerium can slightly be solved in austenite. When cerium content increase the K_0 of manganese increases, whereas K_0 of silicon decreases.

* Projects Supported by the Science Fund of the Chinese Academy of Science