

稀土氧化物对中高碳钢堆焊金属中夹杂物变质作用的热力学分析

杨庆祥¹, 姚 枚¹, 魏雅娟²

(1. 燕山大学材料科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004; 2. 河北建筑材料职工大学, 河北 秦皇岛 066000)

摘要: 采用热力学方法, 研究了稀土氧化物对中高碳钢堆焊金属中夹杂物的变质作用。夹杂物生成的热力学分析表明, 在堆焊熔池中, 稀土氧化物可以被碳还原成稀土元素, 稀土元素可以与氧、硫生成稀土氧化物、稀土硫化物和稀土硫酸物, 从而达到脱氧、脱硫、净化堆焊熔池的作用; 稀土氧化物还可以直接与硫作用, 生成稀土硫酸物, 起到脱硫的效果。

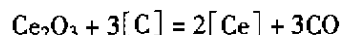
关键词: 稀土; 稀土氧化物; 夹杂物; 堆焊金属; 热力学

中图分类号: TG455; TG457.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2001)05-0439-04

热轧辊、热模具等中高碳钢零部件是工业生产中的关键部件。不仅其消耗量大, 费用昂贵, 而且其材质好坏直接影响产品的质量和生产效率。热轧辊、热锻模具等中高碳钢零部件的主要破坏形式是热疲劳破坏和过度磨损报废。为此, 采用钢中添加稀土元素可以变质钢中夹杂物^[1], 细化奥氏体晶粒^[2], 从而提高钢的塑性及韧性^[3,4], 热疲劳性能^[5]和低周疲劳性能^[6,7]。但不论采取什么方式提高其寿命, 这些零部件还是要报废的。因此, 近年来许多冶金企业试图通过堆焊的方式来修复废旧的热轧辊、热模具等中高碳钢零部件或制造其双金属复合零部件^[8]。采用传统的堆焊焊条, 焊后不仅容易开裂, 而且其使用寿命也较低。研究结果表明: 堆焊后开裂裂纹主要与堆焊金属夹杂物有关^[9]。由于稀土元素的化学性质极其活泼, 在焊接过程中烧损严重或耗量过大^[10], 使稀土元素直接应用与中高碳钢堆焊受到了限制。而焊条药皮中加入稀土氧化物可以起到稀土元素在堆焊熔池中脱氧、脱硫、变质夹杂物的作用^[11], 改善堆焊金属的热塑性, 从而达到修复或再制造热轧辊、热模具等中高碳钢零部件的目的。但是, 稀土氧化物在中高碳钢堆焊熔池中的作用仅用金相、电镜等手段来分析, 难以对其作用机理进行圆满的解释。因此, 本文利用热力学方法对其进行物理化学分析。

1 稀土氧化物被[C]还原可能性论证

在堆焊熔池中, 稀土氧化物(以 Ce_2O_3 为例)和碳之间可以有下面的反应^[12]:



$$\Delta G^\ominus = 342410 - 144.17T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

式中 ΔG^\ominus 为 [Ce] 被还原的标准自由能。

在实际条件下, [Ce] 被 [C] 所还原的自由能表达式为:

$$\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus + RT \ln J = \Delta G^\ominus + \ln(a_{\text{Ce}}^2 p_{\text{CO}}^3 / a_{\text{C}} \cdot a_{\text{Ce}_2\text{O}_3}) \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

式中 J 为生成物活度积与反应物活度积之比, p_{CO} 为 CO 分压。活度 a_i 和活度系数 f_i 的计算式为:

$$a_i = f_i [\%i] \quad (2)$$

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_j [\%j] \quad (3)$$

式中 e_j 为熔池中 j 元素对 i 元素的相互作用系数。

各种元素之间的相互作用系数见表 1。堆焊金属的化学成分为 C 0.49%, Cr 1.73%, Mn 1.09%, Mo 0.47%, P 0.014%, S 0.017%, O 0.0029%, RE 0.083%。由表 1 和堆焊金属的化学成分, 可计算出堆焊金属中各元素的活度系数和活度, 见表 2。

收稿日期: 2001-02-22; 修订日期: 2001-04-10

基金项目: 现代焊接生产技术国家重点实验室资助项目

作者简介: 杨庆祥 (1962-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士, 教授

表1 熔池中各元素的活度相互作用系数^[10,13]

元素	O	C	Si	Mn	P	S	Ce	元素	O	C	Si	Mn	P	S	Ce
O	-0.20	-0.45	-0.131	-0.021	0.07	-0.133	-0.57	C	-0.34	0.22	0.088	-0.012	0.042	0.086	-0.0067
S	-0.27	0.113	0.063	-0.026	0.029	-0.03	-9.1	Ce	-5.03	-0.077	0.013	-	1.76	-3.94	0.0032

表2 溶解于熔池中各元素的活度系数 (f) 和活度 (a) (1873 K)

f_i	f_o	f_s	f_{Ce}	f_c
	0.432	1.051	1.193	1.227
a_i	a_o	a_s	a_{Ce}	a_c
	2.112×10^{-3}	3.573×10^{-3}	0.939×10^{-2}	0.219

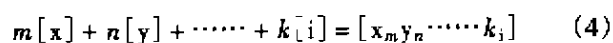
由于稀土氧化物中以 Ce_2O_3 为主, 若视为纯 Ce_2O_3 , 则 $a_{Ce_2O_3} = 1$ 。设反应时气体主要为 CO, 取 $p_{CO} = 1.013 \text{ Pa}$ 。将相应数据代入公式(2), 计算整理得:

$$\Delta G = 342410 - 254.02T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

在 1873 K (1600 °C) 时, $\Delta G = -133369.46 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \ll 0$ 。这就在热力学上证明了在实际堆焊条件下, 稀土可以从其氧化物中被还原出来, 从而保证稀土氧化物在堆焊熔池中脱硫反应的进行, 文献[11]的试验也证明了稀土氧化物有脱硫的作用。

2 稀土氧化物在堆焊熔池中脱氧行为的热力学分析

由前面计算可知, 加入到焊条药皮中的稀土氧化物在堆焊熔池中可以被碳还原为稀土元素。在堆焊熔池中, 稀土元素还可能与氧、硫生成稀土氧化物、硫化物。其主要条件决定于其生成自由能(ΔG), 假定两组元或两组元以上化合物反应式为:



则其等温方程为下式:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus - RT \ln(a_x^m \cdot a_y^n \cdot \dots \cdot a_i^k) \quad (5)$$

式中 x, y, \dots, i 为参加反应的组元; m, n, \dots, k 为系数; ΔG^\ominus 为标准生成自由能。 R 为气体常数 ($R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$); T 为绝对温度(K); $a_x^m \cdot a_y^n \cdot \dots \cdot a_i^k$ 为组元 x, y, \dots, i 的活度。活度和活度系数可按公式(2)和(3)计算。

根据各种稀土氧化物的标准生成自由能^[13]和堆焊金属的化学成分, 可以计算在 1873 K 时稀土氧化物的生成自由能 ΔG , 见表 3。

由上述计算结果可知, 在 1873 K (1600 °C) 时稀土氧化物生成的自由能均小于零, 且负值依次为: $Ce_2O_3 > Ce_2O_2S > CeO_2$ 。熔池中的 Ce_2O_3 的变化过程为: $Ce_2O_3 \Rightarrow Ce \Rightarrow Ce_2O_3$, 不是简单的重复过程。在这一过程中, 稀土氧化物在熔池中具有脱氧、脱硫作用, 从而净化了熔池。另外, 文献[14]曾采用点阵错配度理论计算得出稀土氧化物 (Ce_2O_3) 可以成为初生奥氏体(相)非均质形核核心, 本文热力学计算表明: 虽然 Ce_2O_3 可以被碳还原为 Ce, 但是, 在熔池中的化合反应又可以生成 Ce_2O_3 , 即 Ce_2O_3 成为初生 γ 相的有效性没有因 Ce_2O_3 被碳还原而减弱。

3 稀土氧化物在堆焊熔池中脱硫行为的热力学

稀土元素不仅可以通过生成稀土硫化物来脱硫, 而且还可以通过直接与硫作用生成硫化物来达到脱硫的目的。根据各种稀土硫化物的生成自由能和堆焊金属的化学成分, 可以计算出在 1873 K (1600 °C) 时稀土硫化物生成的自由能 ΔG , 见表 4。由计算结果可知, 在 1873 K 时, 稀土硫化物的生成自由能小于零, 表明稀土硫化物在堆焊熔池中可以生成。其生成自由能负值依次为: $Ce_3S_4 > Ce_2S > CeS$ 。从而由热力学计算也说明了堆焊金属中加入稀土氧化物后稀土硫化物减少的事实, 即稀土氧化物在熔池中具有脱硫, 净化熔池的作用。

4 稀土夹杂物之间的相互转换

稀土夹杂物之间相互转换的分析方法是由稀土夹杂物之间的标准自由能数据求出指定温度下的不同稀土夹杂物的活度积, 见表 5。

表 3 熔池中稀土氧化物生成自由能 ΔG 的计算值(1873 K)

反应	$\Delta G^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})^{13}$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{Ce}] + 2[\text{O}] = \text{CeO}_{2(\text{s})}$	$-852720 + 249.967T$	-120.00
$[\text{Ce}] + 3/2[\text{O}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-714380 + 179.747T$	-171.16
$[\text{Ce}] + [\text{O}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}_3(\text{s})$	$-675700 + 165.57T$	-161.15

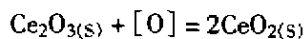
表 4 熔池中稀土硫化物生自由能 ΔG^\ominus 的计算值(1873 K)

反应	$\Delta G^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})^{13}$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}_{(\text{s})}$	$-422100 + 120.387T$	-72.05
$[\text{Ce}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	$-536420 + 163.867T$	-78.99
$[\text{Ce}] + 4/3[\text{S}] = 1/3\text{Ce}_3\text{S}_4(\text{s})$	$-497670 + 146.37T$	-81.78

表 5 不同稀土夹杂物的活度积

反应	1873 K 时的活度积 K_{a}	反应	1873 K 时的活度积 K_{a}
$[\text{Ce}] + 2[\text{O}] = \text{CeO}_{2(\text{s})}$	$K_{\text{a1}} = 0.189 \times 10^{-10}$	$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}_{(\text{s})}$	$K_{\text{a4}} = 0.318 \times 10^{-5}$
$[\text{Ce}] + 3/2[\text{O}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	$K_{\text{a2}} = 0.291 \times 10^{-10}$	$[\text{Ce}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	$K_{\text{a5}} = 0.578 \times 10^{-6}$
$[\text{Ce}] + [\text{O}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}_3(\text{s})$	$K_{\text{a3}} = 0.631 \times 10^{-10}$	$[\text{Ce}] + 4/3[\text{S}] = 1/3\text{Ce}_3\text{S}_4(\text{s})$	$K_{\text{a6}} = 0.189 \times 10^{-6}$

4.1 CeO_{2(s)}与 Ce₂O_{3(s)}转换的热力学条件



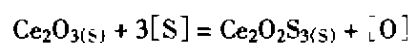
$$\Delta G^\ominus = KT \ln(k_{\text{a1}}^2/k_{\text{a2}}^2)$$

由化学反应等温方程式得到:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + KT \ln(k_{\text{a1}}^2/k_{\text{a2}}^2) \cdot a_{\text{O}}$$

当 $\Delta G < 0$, 即 $(k_{\text{a1}}^2/k_{\text{a2}}^2) \cdot a_{\text{O}} < 1$ 或 $a_{\text{O}} > 0.417$ 时生成 CeO_{2(s)} 夹杂, 而在本实验条件下, $a_{\text{O}} \ll 0.417$, 故不可能生成 CeO_{2(s)} 夹杂, 也就是说, Ce₂O_{3(s)} 在熔池反应过程中能稳定存在。

4.2 Ce₂O_{3(s)}与 Ce₂O₂S_{3(s)}转换的热力学条件



$$\Delta G^\ominus = KT \ln(k_{\text{a3}}^2/k_{\text{a2}}^2)$$

由化学反应等温方程式得到:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + KT \ln(k_{\text{a3}}^2 \cdot a_{\text{O}}/k_{\text{a2}}^2 \cdot a_{\text{S}})$$

当 $\Delta G < 0$, 即 $k_{\text{a3}}^2 \cdot a_{\text{O}}/k_{\text{a2}}^2 \cdot a_{\text{S}} < 1$ 或 $a_{\text{O}}/a_{\text{S}} < 0.213$ 或 $a_{\text{O}} < 0.213 a_{\text{S}}$ 。本实验满足该条件, Ce₂O_{3(s)} 夹杂可以转换为 Ce₂O₂S_{3(s)} 夹杂。

根据夹杂物生成的热力学分析可知, 一方面稀土氧化物可以直接与硫作用, 生成稀土硫化物, 起到脱硫的作用。另一方面, 稀土氧化物可以被碳还原成稀土元素。在中高碳钢堆焊条件下, 可

以满足所要求足够的碳浓度和足够高的温度, 通过焊条药皮添加稀土氧化物向堆焊层金属过渡稀土元素, 从而为在堆焊熔池中成为非均质形核核心和变质夹杂物提供了足够的稀土元素。

5 结 论

在堆焊熔池中, 稀土氧化物可以被碳还原成稀土元素, 稀土元素可以与氧、硫生成稀土氧化物、稀土硫化物和稀土硫氧化物, 从而达到脱氧、脱硫、净化堆焊熔池的作用; 稀土氧化物还可以直接与硫作用, 生成稀土硫化物, 减少了硫的有害作用, 起到脱硫的效果。

参考文献:

- [1] 杨庆祥, 吴浩泉, 郭景海. 稀土元素对 60CrMnMo 热轧钢夹杂物形态的影响 [J]. 中国稀土学报, 1992, 10(6), 151-154.
- [2] YANG Qing-xiang, CUI Zhan-quan, LIAO Bo, et al. Effect of rare earths elements on austenite growth dynamics of steel 60CrMnMo [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(1): 47-48.
- [3] 郭景海, 杨庆祥, 田永君. 稀土元素对 60CrMnMo 热轧钢钢塑、韧性的影响 [J]. 钢铁, 1991, 26(11): 47-51.
- [4] YANG Qing-xiang, LIAO Bo, YAO Mei. Effect of rare earth elements on tensile behavior of hot roller steel 60CrMnMo and estimation of roll's fatigue life [J]. Journal of Rare Earths, 1997, 15(4): 340-344.
- [5] 杨庆祥, 吴浩泉, 郭景海. 稀土元素对 60CrMnMo 热轧钢

热疲劳的影响 [J]. 钢铁, 1994, 29(3): 50.

[6] YANG Qing-xiang, WU Hao-quan, GUO Jing-hai. Effect of rare earth elements on low frequency fatigue of hot rolled steel 60CrMnMo at high temperature [J]. Journal of Rare Earths, 1994, 12(1): 24-29.

[7] YANG Qing-xiang, REN Xue-jun, WU Hao-quan. Effect of rare earth elements on low frequency fatigue cyclic softening of hot rolled steel 60CrMnMo at high temperature [J]. Journal of Rare Earths, 1995, 13(1): 32-36.

[8] 杨庆祥, 王爱荣, 任学军. 热剪刀堆焊焊条的研制 [J]. 焊接, 1997, 10: 5-7.

[9] YANG Qing-xiang, LIAO Bo, YAO Mei. Effect of oxide on cracking resistance of hardfacing metal [J]. Journal of Rare Earths, 1998, 16(4): 295-299.

[10] 张小斌, 张卫平. 焊缝内夹杂物的热力学分析 [J]. 焊接学报, 1994, 15(3): 172-178.

[11] 杨庆祥. 中高碳钢堆焊开裂机制及焊条成分的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 1998.

[12] 吴炳尧, 尹衍升, 苏华钦. 稀土氧化渣净化铸造铁水的实验研究与热力学分析 [J]. 中国稀土学报, 1992, 10(4): 321-325.

[13] 李文超. 钢中稀土夹杂物生成的热力学规律 [J]. 钢铁, 1986, 21(3): 7-12.

[14] YANG Qing-xiang, REN Xue-jun, YAO Mei. Discussion of RE inclusions as heterogeneous nuclei of primary austenite in hardfacing metals of medium-high carbon steels [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(4): 293-297.

Thermodynamics of Modifying Effect of Rare Earth Oxide on Inclusions in Hardfacing Metal of Medium-High Carbon Steel

YANG Qing-xiang¹, YAO Mei¹, WEI Ya-juan² (1. College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. Hebei Building Materials Labour University, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract: The modifying effect of RE oxide on inclusions in hardfacing metals of medium-high carbon steel was studied by means of thermodynamics. The thermodynamic analysis for formation of inclusion shows that RE oxide can be reduced to RE element by carbon, then the RE element can react with oxygen and sulfur to form the RE oxide, RE sulfide and RE oxide-sul-

fide in hardfacing molten pool. So that the deoxidization and the desulphurization can be carried out and the liquid metal can be purified, RE oxide can also react with sulfur directly to form RE oxide-sulfide. Therefore, the harmful effect of sulfur can be reduced.

Key words: rare earths; inclusion; hardfacing metal; thermodynamics

* * * * *

第十一届国际精细化学和功能高分子讨论会在海拉尔举行

由内蒙古大学主办(中科院化学所协办)的“第十一届国际精细化学和功能高分子讨论会”已于2001年7月28日至31日在内蒙古自治区海拉尔市举行。会议得到中国国家自然科学基金委员会和香港王宽诚教育基金会的资助。本届会议是该讨论会历史上参会人数最多的一届,有日本、德国、意大利、挪威、新加坡、韩国、台湾(地区)等国家和地区的101位代表及国内的79位代表参加了本次会议。本次会议集中了众多的国内外知名学者,所研究课题具有世界先进水平,引起了参会者的极大兴趣。加强了相互的了解,促进了彼此的交流与合作,达到了预期目的。