

稀土镧在 Fe-La 合金系中的晶界扩散行为

陈树明¹ 王海燕^{1,2} 张红伟² 高雪云^{2,3} 刘宗昌²

(1 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010;

2 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010; 3 广东省现代焊接技术重点实验室, 广州 510650)

摘要 通过高频悬浮炉熔炼成实验用 30Fe-70La 合金, 将该合金切成 8 mm × 8 mm × 6 mm 试样与同样尺寸纯铁试样扩散面对接, 并借助 Gleeble-1500D 热模拟试验机在 760 °C 和 770 °C 30 min, 10⁻³ Pa 真空和 1 MPa 压力下进行扩散试验; 采用 Axiovert 25 型金相显微镜与 QUANTA 400 环境扫描电子显微镜, 观察了稀土镧在 Fe 基体的扩散; 利用相关扩散系数公式计算了镧在纯铁中的扩散系数。结果表明, 稀土元素镧在纯铁中沿着 α-Fe 晶界进行扩散, 镧在纯铁铁素体晶界中 770 °C 时的扩散系数为 $D_b = 1.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

关键词 稀土元素镧 Fe-La 合金 纯铁 扩散焊 晶界 扩散系数

Diffusion Behavior of Rare Earth Element Lanthanum in Grain Boundaries of Fe-La Alloy Series

Chen Shuming¹, Wang Haiyan^{1,2}, Zhang Hongwei², Gao Xueyun^{2,3}, Liu Zongchang²

(1 Key Laboratory of Integrated Exploitation of Inner Mongolia Baiyun Obo Multi-Metal Resource, Baotou 014010;

2 School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;

3 Guangdong Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Guangzhou 510650)

Abstract Tested 30Fe-70La alloy is melted by a high frequency suspending melting furnace and cut to 8 mm × 8 mm × 6 mm specimen and butted on same size pure iron specimen, then the diffusion test is carried out at 10⁻³ Pa vacuum and 1 MPa pressure at 760 °C and 770 °C 30 min by Gleeble-1500D hot simulation experiment machine; the diffusion of rare earth element lanthanum in Fe matrix is observed by Axiovert 25 optical microscope and QUANTA 400 environmental scanning electron microscope, and the diffusion coefficient of lanthanum in pure iron is calculated by relative diffusion coefficient formulas. Results show that the diffusion of rare earth element lanthanum in pure iron is carried out along α-Fe grain boundaries, and the diffusion coefficient D_b of lanthanum in grain boundaries of pure iron ferrite is $1.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$.

Material Index Rare Earth Element Lanthanum, Fe-La Alloy, Pure Iron, Diffusion Welding, Grain Boundaries, Diffusion Coefficient

钢中固溶度极低的稀土, 含量有微小变化, 就可以导致钢的组织性能有明显变化^[1-2]。然而, 由于稀土理化性质的特殊性, 极易受到钢中氧与其它杂质元素的干扰, 导致在实际研究中, 稀土在钢中存在状态的精确表征、分布稳定性的控制、以及稀土对材料的组织结构影响规律等相关研究较为困难。

稀土对金属材料析出与相变动力学影响的根本原因, 是由于稀土加入影响了合金原子的扩散, 从而影响了过冷奥氏体的稳定性。该现象可归因于稀土原子加入改变了奥氏体的自由焓, 阻碍了 Fe 及其他合金元素的热激活跃迁, 从而影响了扩散, 推迟了再结晶与相变过程^[3-4]。在材料的研究与制备中, 很多重要的物理化学过程都与扩散有关, 如固溶体的形成、相变等过程^[5-8]。扩散连接是在特定温度 (T) 和压力 (P) 下将要焊的面彼此接近, 利用狭义塑性形

变或利用焊接面形成的少量液相来增大物理接近, 经较长时间 (t) 的原子互相扩散最终完成接合的一种焊接手段。本研究将通过扩散焊实验, 借助显微组织观察, 结合能谱分析对稀土的扩散行为进行研究, 并根据相关的扩散系数计算公式, 计算稀土在纯铁晶界处的扩散系数。

1 实验材料与方法

本实验采用 70 g 高频悬浮炉熔炼 Fe-La 系中间合金, 质量比 Fe: La 为 3: 7。高频悬浮炉由高频熔炼冷坩埚和水冷螺旋式感应线圈组成, 将熔炼得到的试样锭通过电火花钼丝切割机制成 8 mm × 8 mm × 6 mm 的试样, 经机械打磨使其表面光洁度达到要求水平, 用于扩散偶组装连接。实验前用丙酮清洗试样表面, 将制备好的 Fe-La 试样与纯铁试样

的扩散面对接,在 Gleeble-1500D 型热模拟机上完成扩散实验。在真空状态下(真空度高于 10^{-3} Pa),对试样施加 1 MPa 的压力,组成扩散偶进行扩散。

根据 Fe-La 二元相图,研究了扩散焊接温度为 760 °C 与 770 °C,扩散时间为 30 min,La 在铁素体区的扩散行为。扩散焊完成后,采用 Axiovert 25 型蔡司金相显微镜对扩散偶纵剖面进行金相组织观察,并在 QUANTA 400 环境扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy) 及能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer) 上进行精细结构观察与成分分析。

2 实验结果与分析

图 1(a,b) 中左半部分为 Fe-La 合金,右半部分为纯铁。在经过硝酸酒精腐蚀后,La 富集区以较为明显的黑色区域显示,纯 Fe 侧的晶界也以灰色线条显示。图 1 可以看出,La 优先通过晶界进行扩散。相同时间内,在较高温度 770 °C 保温的扩散偶中,界面处纯 Fe 侧较黑晶界更长,这表明 La 沿纯 Fe 侧晶界的扩散至较深范围。

根据平衡晶界偏聚理论,稀土存在于晶内造成的畸变能远大于在晶界区的畸变能。因而,钢中的稀土原子往往趋向于通过扩散机制偏聚在晶界及附近地区,从而减少了杂质元素在晶界的偏聚,使系统能量降低^[9-10]。第一性原理计算结果表明^[11],由于稀土镧原子与 Fe 原子之间的相互键价作用,La 原子易于偏聚在铁素体的晶界处。

采用 QUANTA 400 环境扫描电子显微镜对 770 °C 扩散后试样的纵剖面进行形貌观察及元素分析,如图 2 所示。

在扩散层 Fe 侧黑色晶界,沿晶界纵深方向,每隔 2 μm 选取 1 个点,共 6 点。利用 EDS 测量 6 个点的 La 含量,统计结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,在经过扩散焊接处理后,试样间发生了明显的 La 扩散行为。在距离界面最近的 1 和 2 区域,La 的含量较高,为 0.52% 左右。此后,随着深度的增加,稀土 La 的含量逐渐减少,当到达第 6 点时(即扩散距为 12 μm),La 的浓度降低至 0.24%。当溶质在某一温度下的扩散系数为常数时,特定扩散距离与其相应的浓度之间的变化关系可以用二次方程表示。根据表 1 所示的浓度分布

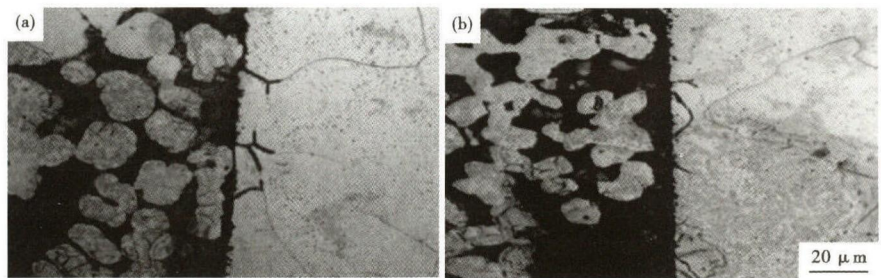


图 1 770 °C (a) 和 760 °C (b) 30 min Fe-La 合金(左)和纯铁(右)扩散偶剖面组织形貌
Fig. 1 Morphology of structure at section of Fe-La alloy (left)-pure iron (right) diffusion couple at 770 °C (a) and 760 °C for 30 min

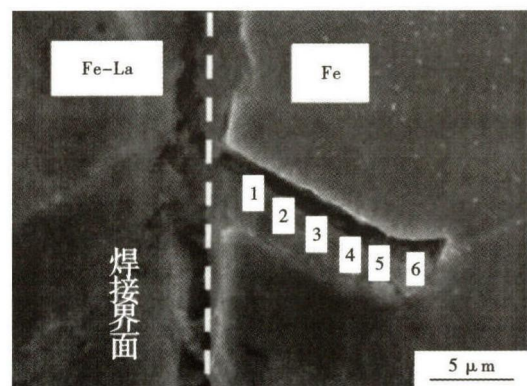


图 2 Fe-La 合金和纯铁扩散偶界面组织形貌,环境扫描电子显微镜

Fig. 2 Morphology of structure of Fe-La alloy-pure iron diffusion interface, environment scanning electron microscope

表 1 纯铁中镧的扩散距离与浓度

Table 1 Diffusion distance and concentration of lanthanum in pure iron

扩散距离/μm	质量浓度/%
2	0.53
4	0.52
6	0.37
8	0.28
10	0.25
12	0.24

值,按二次函数拟合曲线,如图 3 所示。

设 La 原子在扩散之前的母材中原始浓度为 C_0 ,将浓度为 $C_0/2$ 处界定为扩散界面。根据图 3 的拟合方程,可确定界面处浓度为 0.68%。根据扩散理论,对于 D 为常数的扩散系数,可通过误差函数解得到^[12]:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

式中: t - 扩散时间。由式(1)得到:

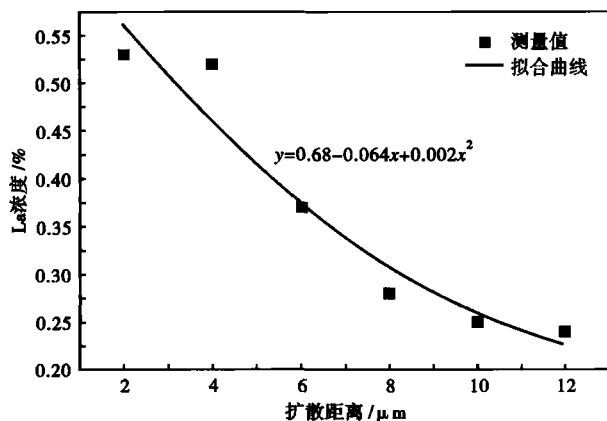


图3 Fe-La合金和纯铁扩散偶中Fe侧晶界La浓度分布和拟合曲线

Fig.3 Distribution of La concentration at Fe side in Fe-La alloy-pure iron diffusion couple and fitted curve

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \frac{2C(x,t)}{C_0} \quad (2)$$

$$\text{令 } \beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

通过成分分析可检测到一定扩散时间下某 x 位置的浓度 $C(x,t)$, 从而可得出式(2)右边的数值, 再通过误差函数表可查出等式左边括号里面的 β 值。进一步, 可通过式(3)求出扩散系数:

$$D = \frac{x^2}{4\beta^2 t} \quad (3)$$

根据表1中La在纯铁中扩散距离和质量浓度,

参考文献

- [1] Koen Binnemans, Peter Tom Jones, Bart Blanpain, et al. Recycling of Rare Earths; a Critical Review[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 51(15):1-22.
- [2] 李春龙. 稀土在钢中应用与研究新进展[J]. 稀土, 2013, 34(3): 78-85.
- [3] 刘宗昌, 任慧平. 过冷奥氏体扩散性相变[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] 林勤, 宋波, 郭兴敏, 等. 钢中稀土微合金化作用与应用前景[J]. 稀土, 2001, 22(4): 31-36.
- [5] 韩靖, 盛光敏, 周小玲, 等. 表面纳米化钛合金与不锈钢扩散连接[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 37-46.
- [6] 朱兴元, 石勤, 林勤. 铈在低硫铌钛钢中的微合金化作用[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 665-668.
- [7] 孔纪元, 周上祺, 张鹏程. Be/HR-1 不锈钢扩散连接界面附近的元素扩散[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 330-336.
- [8] Naoko Oono, Hiroyuki Nitta, Yoshiaki Iijima. Diffusion of Niobium in α -Iron[J]. Materials Transactions, 2003, 44(10): 2078-2083.
- [9] 王龙妹, 杜挺, 卢先利, 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4): 37-40.
- [10] 邱巨峰. 稀土在晶界存在形式及对晶界状态的影响[J]. 稀土, 1983, 4(4): 58-67.
- [11] 王海燕, 高雪云, 任慧平, 等. 稀土La在 α -Fe中占位倾向及对

可以计算出不同距离下 $\operatorname{erf}(\beta)$ 的值, 在高斯误差函数表中, 查出不同扩散距离下 β 的值。从而根据公式(3)可得到不同位置所对应的扩散系数, 取平均值后得到该温度下La在铁素体晶界的扩散系数为 $D_b = 1.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 。根据文献[13]的研究结果, 在770℃时La在面心立方(bcc)Fe体相中的扩散系数为 $2.79 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 。在相同温度下, 本研究所得到的La在面心立方(bcc)Fe晶界的扩散系数比文献所述的体相内扩散系数大两个数量级, 符合一般情况下溶质在晶界和晶内扩散系数之间的趋势。

研究表明^[14-16], 稀土与杂质元素在晶界偏聚, 会影响晶界的化学成分、晶界移动、晶粒长大、元素沿晶界的扩散等, 从而影响到材料的机械性能、化学性质及电学性质。铁中的稀土镧因原子半径远大于铁而产生较大的点阵畸变, 促使其偏聚在晶界上, 且随着扩散距离的增加, 稀土的浓度逐渐降低。

3 结论

在一定条件的扩散工艺下, 焊接偶纯铁侧的晶界中存在明显的La元素, 且La的浓度随着距焊接界面距离增加而逐渐降低。这表明, La元素优先沿晶界向纯铁内部进行扩散。基于扩散偶纯铁侧晶界中La元素的浓度梯度, 结合理论分析结果, 得出在770℃时, 稀土La元素在纯铁晶界的扩散系数为 $D_b = 1.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

国家自然科学基金(51101083), 广东省现代焊接技术重点实验室2015年开放课题资助

- 晶界影响的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(14): 1-5.
- [12] 余永宁. 材料科学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 466-505.
- [13] Gao Xueyun, Ren Huiping, Li Chunlong, et al. First-Principles Calculations of Rare Earth (Y, La and Ce) Diffusivities in bcc Fe[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 316-320.
- [14] Murali D, Panigrahi B K, Valsakumar M C, et al. Diffusion of Y and Ti/Zr in bcc Iron: A First Principles Study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 416(1-3): 208-212.
- [15] 罗迪, 邢国华, 陆东元. 稀土元素在高速钢晶界偏聚的研究[J]. 中国稀土学报, 1985, 3(2): 72-75.
- [16] 郝素娥, 韦永德, 黄金祥, 等. 采用气相稀土扩渗法制备PbTiO₃基导电陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1361-1363.

陈树明(1990-), 男, 硕士生, 2015年内蒙古科技大学(本科)毕业, 优势资源先进材料研究开发。

E-mail: M_Issac@126.com

收稿日期: 2016-05-04