

VPLIV REDKIH ZEMELJ NA NASTANEK NEKOVINSKIH VKLJUČKOV IN MIKROSTRUKTURO VISOKOLEGIRANIH KROMOVH JEKLENH LITIN

THE EFFECT OF RARE-EARTH ELEMENTS ON THE NONMETALLIC INCLUSIONS AND MICROSTRUCTURE FORMATION OF HIGH CHROMIUM WHITE IRON

Franc Tehovnik¹, Mirko Doberšek¹, Blaženko Koroušič¹, Boris Ule¹,
Dimitrij Kmetič¹, Boštjan Arh¹, Vinko Dunat²

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1001 Ljubljana, Slovenija

²Litostroj ulitki, d.o.o., Litostrojska c. 40, 1000 Ljubljana, Slovenija
franc.tehovnik@imt.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-11-30

Raziskava obsega vpliv redkih zemelj (cer, lantan in neodim) na nekovinske vključke in mikrostrukturo visokolegirane bele kromove jeklene litine, ki vsebuje okoli 15 masnih % Cr. Redke zemlje vplivajo na sestavo nekovinskih vključkov in mikrostrukturne karakteristike litine. Vsebnosti cera, lantana in neodima v preiskovanih litinah so bile med 0,22 in 0,34 masnih %.

Ključne besede: bela visokolegirana kromova jeklena litina, redke zemlje, nekovinski vključki, mikrostruktura

The influence of rare-earth elements, such as cerium, lanthanum, and neodymium, on the nonmetallic inclusions and microstructure of high-chromium white cast iron has been investigated. It has been demonstrated that rare-earth elements can change the nonmetallic inclusions and microstructural characteristics of white iron containing about 15 mas % Cr. The content of cerium, lanthanum, and neodymium in high-chromium white iron is 0.22-0.34 mas %.

Key words: high-chromium white iron, rare-earth elements, nonmetallic inclusions, microstructure

1 UVOD

Mikrostruktura visokolegiranih belih kromovih jeklenih litin je sestavljena iz evtektika ($\gamma + M_7C_3$) in primarno izločene avstenitne matice oz. njenih transformacijskih produktov: perlit, bainit, martenzit ter sekundarni karbidi. Za mikrostrukturne značilnosti je zelo pomembno razmerje Cr/C in vsebnost legirnih elementov, kot so Mo, Mn, Ni.

Značilnost belih visokolegiranih kromovih jeklenih litin je, da vsebujejo velik delež lamelnega tipa evtektika, v katerem so po naravi strjevanja karbidi izločeni usmerjeno, kar privede do mikrostrukture z visoko stopnjo anizotropije. Mikrostrukturo teh litin lahko spremenimo s kemično sestavo in s toplotno obdelavo. Z majhnimi dodatki redkih zemelj, kot so cer, lantan, neodim, vplivamo na kristalizacijske procese in s tem na volumski delež, količino in morfologijo posameznih konstituentov mikrostrukture.

2 ZNAČILNOSTI REDKIH ZEMELJ

Zaradi njihove visoke kemične afinitete do kisika in žvepla so redke zemlje primerni dezoksidanti in razžveplevalci v tekočem jeklu¹. Skupina redkih zemelj obsega lantanide od lantana do lutenija in nadalje skandija in itrija. Kot tehnično najbolj uporabljena zlitina v industriji je zlitina s komercialnim imenom Cer-misch-

metall (45-55 mas. % Ce, 20-35 mas. % La, 15-20 mas. % Nd, 5-8 mas. % Pr). Gostota teh elementov je večini primerov okoli 6,5 g cm⁻³ in njihovo tališče je med 850 in 950 °C kar je za nekatere elemente ter njihove okside prikazano v **tabeli 1**^{2,3}.

Elementi lantanidov tvorijo visoko stabilne okside, predvsem tipa Me₂O₃. Standardna prosta energija izbranih oksidov lantanidov in njihova temperaturna odvisnost je prikazana v **tabeli 2**⁴.

Termodinamična stabilnost oksidov raste z povečanjem atomskega števila lantanidov. Absolutna Gibbs-ova prosta energija tvorbe La₂O₃ (841,977 kJ/mol O₂) je še vedno višja kot pri nastanku Al₂O₃ pri temperaturi 1600 °C (723,629 kJ/mol O₂), kar govori o večji afiniteti lantanidov do kisika, kot jo ima navadno uporabljeni dezoksidant v proizvodnji jekla - aluminij⁵ (**slika 1**).

S **slika 1** je razvidno, da sta pri temperaturi okrog 1600 °C stabilna le CaO in ThO₂ v prisotnosti cera oz. lantana v železu, medtem ko se oksidi MgO, Al₂O₃ in ZrO₂ lahko reducirajo.

Zaradi visoke temperature tališča oksidov in oksisulfidov lantanidov kot dezoksidacijskih produktov redkih zemelj in njihove gostote nastali vključki ostanejo v jeklu, ker se gostota oksidov redkih zemelj, katerih struktura je lahko heksagonalna, monoklinska ali kubična, povečuje z višjim atomskim številom in je npr. za okside La₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃ in Nd₂O₃ le malenkost nižja,

Tabela 1: Gostota in temperature tališča redkih zemelj in njihovih oksidov^{2,3}
Table 1: Density and melting points of rare-earth metals and oxides^{2,3}

Kovina	Temperatura tališča °C	Gostota g cm ⁻³	Kovinski oksid	Temperatura tališča °C	Gostota g cm ⁻³
57 Lantan	920	6,17	La ₂ O ₃	2315	6,51
58 Cer	798	6,77	Ce ₂ O ₃	1687	6,86
59 Prazeodim	931	6,78	Pr ₂ O ₃	2200	6,88
60 Neodim	1016	7,00	Nd ₂ O ₃	2272	7,24

Tabela 2: Temperaturno območje in standardna prosta energija oksidov redkih zemelj⁴
Table 2: Standard free energies of formation of rare-earth oxides⁴

Reakcija	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$ kJ.mol ⁻¹	Temperaturno območje °C	ΔG° 1600°C kJ na mol O ₂
La _(l) +3/2O _{2(g)} =La ₂ O _{3(s)}	-1792,369+0,28265.T	920 do 2040	841,977
Ce _(l) +3/2O _{2(g)} =Ce ₂ O _{3(s)}	-1776,627+0,27193.T	798 do 1687	844,868
Nd _(l) +3/2O _{2(g)} =Nd ₂ O _{3(s)}	-1814,559+0,28952.T	1016 do 2100	848,192
Gd _(l) +3/2O _{2(g)} =Gd ₂ O _{3(s)}	-1836,623+0,28973.T	1312 do 2150	862,639
Dy _(l) +3/2O _{2(g)} =Dy ₂ O _{3(s)}	-1878,868+0,29014.T	1409 do 2200	890,291
Er _(l) +3/2O _{2(g)} =Er ₂ O _{3(s)}	-1913,074+0,29362.T	1522 do 2280	908,749

Tabela 3: Sestava visokolegirane kromove jeklene litine
Table 3: Chemical composition of high-chromium white iron

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Cu (%)	Al (%)
2,4-2,6	0,5	0,7-0,9	<0,035	<0,025	16-18	0,9-1,0	0,9-1,0	<0,3	<0,03

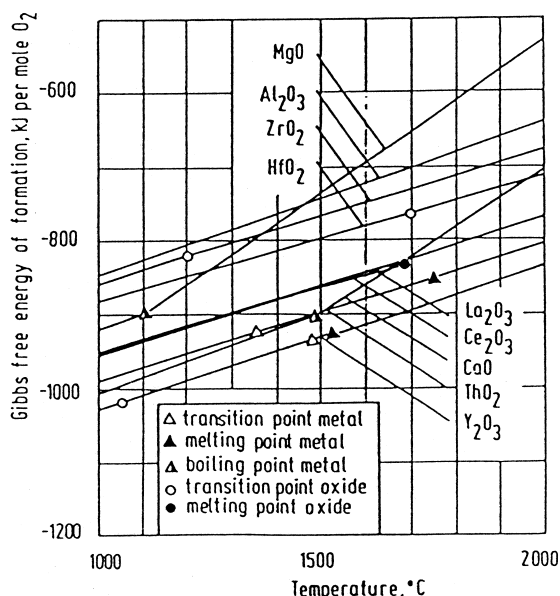
kot je gostota tekočega železa, katerega vrednost je okoli 6,96 g cm⁻³ pri 1600 °C. **Slika 2** prikazuje točke tališča sulfidov in oksisulfidov redkih zemelj⁶.

Dodatek redkih zemelj v talino jekla vpliva na razžveplanje in dezoksidacijo, in kar je najpomembnejše modificira mikrostrukturo. Na izkoristek teh učinkov vpliva razmerje REE/S, celotna vsebnost kisika ob času dodajanja ter prisotnost drugih dezoksidantov, kot so

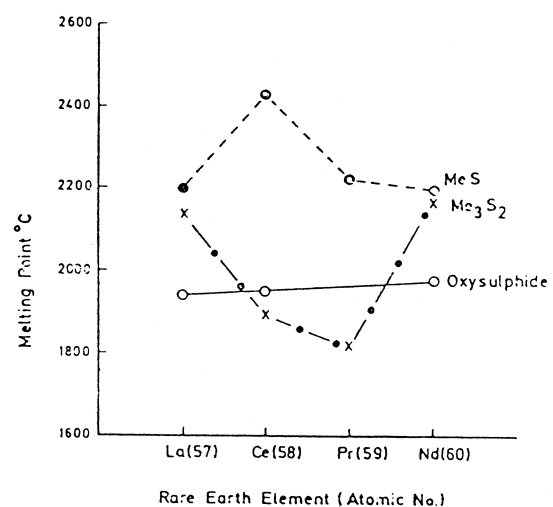
aluminij, silicij in kalcij. Redkozemeljski elementi reagirajo v talini z žveplom in kisikom, tvorijo heterogene oksisulfide, ki zaradi svojega visokega tališča delujejo kot kristalizacijske kali.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V laboratorijski vakuumski indukcijski peči na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije smo izdelali taline bele visokolegirane kromove jeklene litine, ki smo jih legirali s CaSi in z elementi redkih



Slika 1: Termodinamična stabilnost oksidov redkih zemelj v odvisnosti od temperature⁵
Figure 1: Thermodynamical stability of high-temperature oxides⁵



Slika 2: Točke tališča sulfidov in oksisulfidov redkih zemelj⁶
Figure 2: Melting points of rare-earth sulphides and oxy-sulphides⁶

zemelj (cer, lantan in neodim)⁷, ki smo jih dodajali v obliki "Ce-mischmetalla".

Predpisane kemične sestave belih visokolegiranih kromovih jeklenih litin se z ozirom na namen uporabe in zahtevanih lastnosti zelo razlikujejo po vsebnostih posameznih elementov. Predmet raziskave vpliva redkih zemelj na vrsto nekovinskih vključkov in mikrostrukturo je bila bela kromova jeklena litina s sestavo, podano v **tabeli 3**.

Vsebnosti žvepla, fosforja in tudi bakra je lahko predpisana z nižjo maksimalno dovoljeno vsebnostjo.

Sestava dodanih redkih zemelj (v nadaljevanju **REE**) je naslednja:

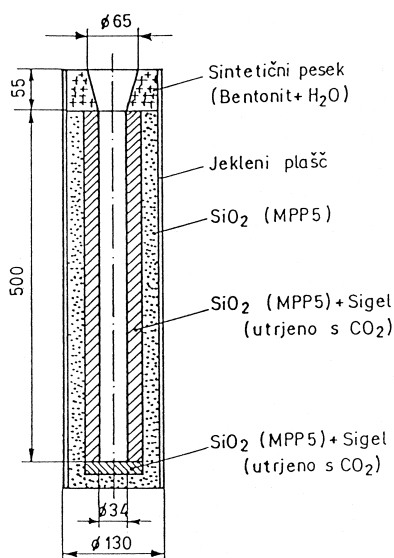
Cer	45 - 55 %
Lantan	20 - 25 %
Neodim	15 - 20 %
Prazeodim	5 - 8 %

Ostaneke druge redke zemlje

Delež drugih elementov (Ca+Cu+Al+Mg) = maks. 0,20 %

Prva pretaljena zlitina je bila izdelana brez uporabe **REE (1)**, druga je bila legirana s **REE(2)** in tretja je bila najprej obdelana s CaSi in nato legirana s **REE (3)**.

Pretaljevanje, obdelava oz. legiranje je bilo izvedeno v indukcijski peči z bazično obzidavo. Po raztalitvi in jemanju vzorca za kemično analizo je bila talina ulita v formo, ki je predstavljena na **sliki 3**. Vsebnosti ogljika in žvepla sta bili določeni na analizatorju **Leybold**, medtem ko so bili drugi elementi analizirani s **kvantometrom**. Redke zemlje so bile analizirane z induktivno sklopljeno plazmo (**ICP**), medtem ko je bila vsebnost kalcija določena z plamensko atomsko absorpcijsko spektroskopijo (**FAAS**). Mikrostruktura je bila analizirana na navadno pripravljenih metalografskih vzorcih s svetlobnim mikroskopom. Kvalitativna mikroanaliza nekovinskih



Slika 3: Dimenzije in oblika kalupa za litje vzorcev bele visokolegirane kromove litine

Figure 3: Dimensions and geometry of the sand form for casting of high-chromium white iron samples

vključkov je bila izvedena z elektronskim vrstičnim mikroskopom.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Osnovna kemična sestava jeklene litine se zaradi dodatka redkih zemelj malenkostno spremeni. Odmike smo ugotovili le pri vsebnostih žvepla in aluminija ter v primeru obdelave litine s CaSi pri vsebnosti silicija. Vpliv dodatka redkih zemelj na kemično analizo jeklene litine v talini 2 in dodatna obdelava taline s CaSi pred dodatkom redkih zemelj v vzorcu 3, daje naslednje rezultate:

Zaradi obdelave s CaSi se v vzorcu 3 poveča vsebnost silicija za pribl. 18 %.

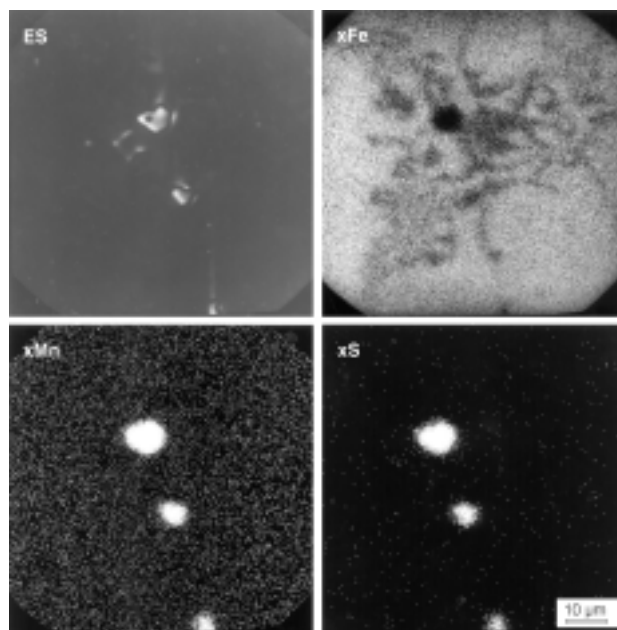
Vsebnost žvepla v vzorcu 2 in 3 je občutno nižja kot v vzorcu 1, ki ni bilo obdelano z redkimi zemljami oziroma CaSi. CaSi in redke zemlje vplivajo na razžveplanje jeklene litine. Stopnja razžveplanja je v talini 2 zaradi legiranja z REE 58 %, medtem ko je zaradi dodatne obdelave s CaSi v vzorcu 3 celo 75 %.

Rahla redukcija Al_2O_3 iz obzidave peči ter vsebnost aluminija v dodatku REE so vzrok povišanja Al v zlitini.

Vsebnost mangana se zaradi dodatka redkih zemelj poveča, ker le-te nadomestijo mangan v sulfidnih vključkih.

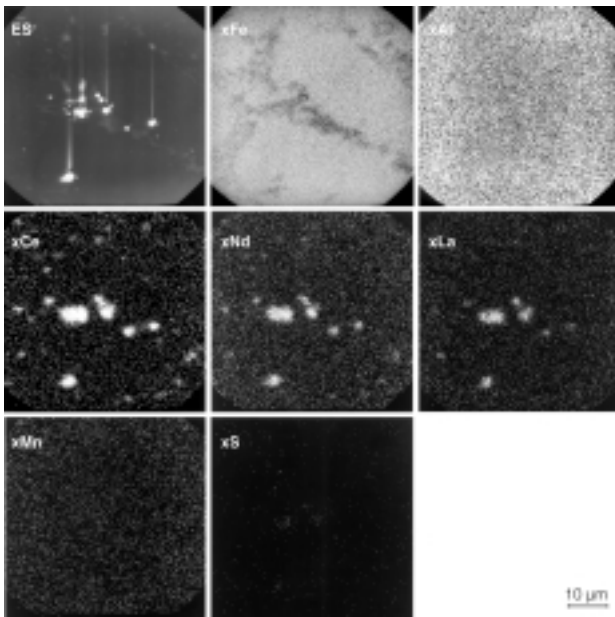
Ugotovili smo 45-odstotni izkoristek dodanih lantanidov v obliki "Cer-mischmetala", kar je pomemben podatek za pravilno dodajanje redkih zemelj v talino, da dosežemo njihovo optimalno vsebnost med 0,022 - 0,034 mas. %.

Na **sliki 4** je prikazan značilni vključek manganovega sulfida. Ti vključki so bili samo v zlitini, ki ni bila obde-



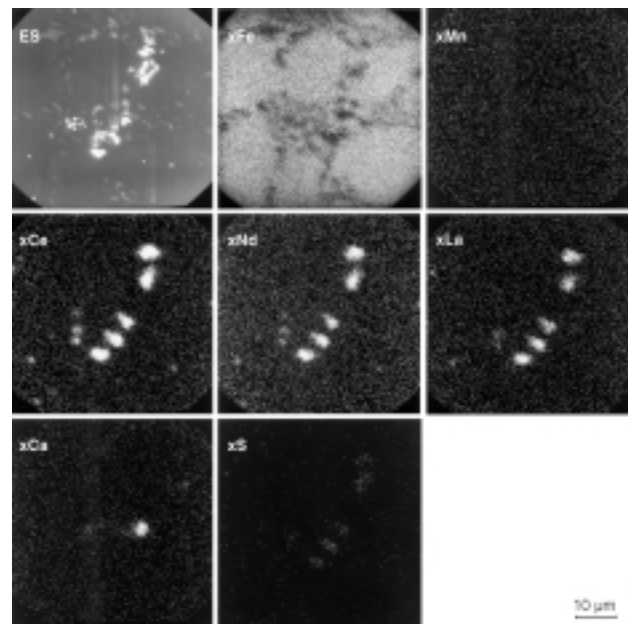
Slika 4: Porazdelitev Fe, Mn in S v pretaljeni litini (vzorec 1)

Figure 4: Distribution of Fe, Mn and S in the remelted high-chromium white iron (sample 1)



Slika 5: Porazdelitev Fe, Al, Ce, Nd, La, Mn in S v modificirani litini z REE (vzorec 2)

Figure 5: Distribution of Fe, Al, Ce, Nd, La, Mn and S in the modified high-chromium white iron with REE (sample 2)



Slika 6: Porazdelitev Fe, Mn, Ce, Nd, La, Ca in S v obdelani litini s CaSi ter REE (vzorec 3)

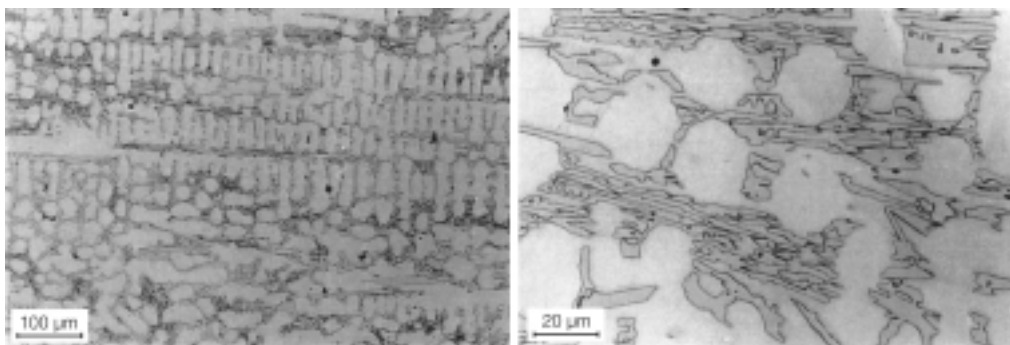
Figure 6: Distribution of Fe, Mn, Ce, Nd, La, Ca and S in as-treated high-chromium white iron with CaSi and REE (sample 3)

lana z redkimi zemljami (vzorec 1), in so pričakovani glede na sestavo zlitine in njihovo stabilnost. Posamezni globularni vključki MnS se izločajo v meddendritnem prostoru.

Slika 5 prikazuje oksid-sulfid redkih zemelj, ki vsebuje cer, lantan in neodim. Vključkov manganovega sulfida ni, ker elementi redkih zemelj zaradi svoje velike afinitete zamenjajo mangan v sulfidnih vključkih. Mangan je enakomerno porazdeljen po matrici. Oksisulfidi redkih zemelj so deloma v matrici porazdeljeni v obliki gnezd. Vzrok je kratek čas med modificiranjem in ulivanjem v formo. Po dodatku redkih zemelj v ponovco pred litjem poteka reakcija dezoksidacije in razveplanja. Prisotnost oksid-sulfidnih vključkov je v skladu z termodinamičnimi razmerami. Čisti sulfidi oz. oksidi lantanidov so termodinamsko manj stabilni v primerjavi z heterogenimi oksid-sulfidnimi vključki.

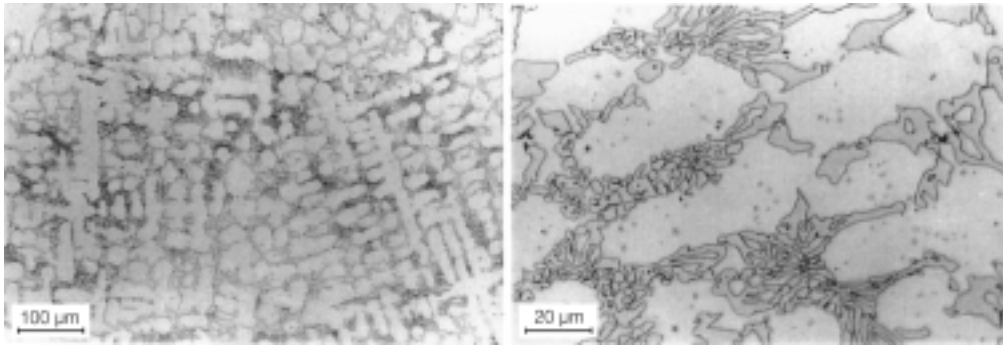
Na **sliki 6** je predstavljen oksisulfid redkih zemelj in kalcijev oksid. Vključek kalcijevega oksida v zlitini, obdelani s CaSi in REE, je posledica zamrznitve vključka v formi. Njegova prisotnost ob oksisulfidnih redkih zemelj pa kaže na konglomeracijo različnih vključkov v talini.

Sestava in morfologija nekovinskih vključkov se zaradi dodatka redkih zemelj spremeni. Novi heterogeni vključki z visokim tališčem vplivajo na kristalizacijske procese med strjevanjem. Zaradi sorazmerno visoke vsebnosti žvepla so nastali vključki predvsem sulfidnega tipa. Ti vključki so kristalizacijske kali, na katerih se prične kristalizacija primarno izločenih avstenitnih zrn. Njihov sekundarni vpliv je posledica visoke površinske aktivnosti lantanidov, ki se po reakciji z kisikom in žveplom v veliki meri prilepijo na površino dendritov primarnega avstenita in s tem preprečujejo rast teh kristalov. To je v skladu s literaturnim virom⁸, v



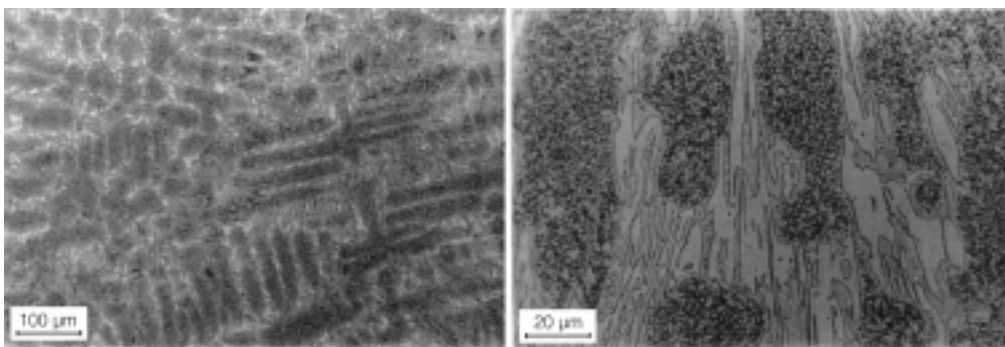
Slika 7: Mikrostrukturne značilnosti pretaljene visokolegirane kromove litine (brez obdelave z redkimi zemljami - vzorec 1)

Figure 7: Microstructure characteristics of remelted high-chromium white iron (without treatment with REE-sample 1)



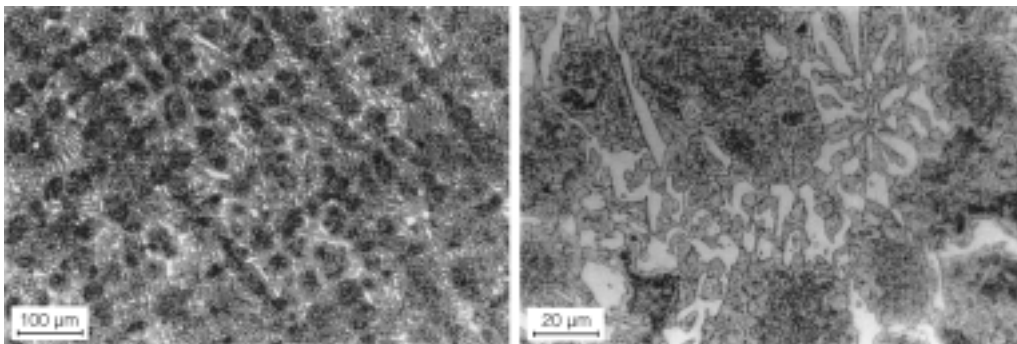
Slika 8: Mikrostrukturne značilnosti pretaljene visokolegirane kromove zlitine, legirane z CaSi in REE (oblika, velikost in porazdelitev karbidov - vzorec 3)

Figure 8: Microstructure characteristics of remelted high-chromium white iron, alloyed with CaSi and REE (geometry, size and carbides distribution-sample 3)



Slika 9: Lamelarni evtektik z usmerjenimi karbidi v nemodificirani litini (brez obdelave z redkimi zemljami - vzorec 1)

Figure 9: Lamellar eutectic with oriented carbides in non-modified high-chromium white iron (without treatment with REE-sample 1)



Slika 10: Rozetni tip evtektika z globularnimi evtektičnimi karbidi v modificirani jekleni litini (legirano z redkimi zemljami - vzorec 2)

Figure 10: Rosette-type eutectic with globular eutectic carbides in modified high-chromium white iron (alloyed with REE - sample 2)

katerem je podan vpliv redkih zemelj na volumski delež, število in morfologijo prisotnih faz v visoko legirani kromovi jekleni litini.

Kromovih karbidov v pretaljeni nemodificirani litini nismo našli (slika 7). Redke zemlje imajo nizko topnost v avstenitu in karbidih železa. Tvorba oksisulfidnih vključkov lantanidov ustvari v njihovi okolici ugodne termodinamične razmere za tvorbo kromovih karbidov, na katerih rastejo primarna zrna avstenita. To je vidno v mikrostrukturi obdelane visokolegirane kromove jeklene litine z REE in CaSi (slika 8).

Mikrostrukturo zlitin sestavljajo primarni dendriti avstenita ter evtektik tipa ($M_7C_3 + \gamma$). Ob dodatku redkih

zemelj raste delež evtektika, spreminja pa se morfologija evtektičnih karbidov. Lamelarni evtektik z usmerjenimi karbidi v nemodificirani litini (slika 9) se po modifikaciji z redkimi zemljami spremeni v rozetni tip z globularnimi evtektičnimi karbidi (slika 10), kar je ugodna oblika trdne faze v matici avstenita za obrabne lastnosti materiala⁹.

5 SKLEPI

Pri naših raziskavah smo potrdili pričakovani vpliv dodajanja redkih zemelj v visokolegirano kromovo jekleno litino na sestavo nekovinskih vključkov in

mikrostrukturo. Zaradi svojih termodinamičnih lastnosti so lantanidi močni dezoksidanti in razžveplevalci jeklene litine. Sorazmerno visoka vsebnost žvepla povzroča nastanek nekovinskih vključkov pretežno oksidno-sulfidnega tipa. Ugotovili smo zamenjavo mangana z lantanidi v nekovinskih vključkih. Zaradi visoke temperature tališča oksisulfidov lantanidov so le-ti kristalizacijske kali v fazi strjevanja. Povečanje števila kali vpliva na kristalizacijske procese in posledično na mikrostrukturo. Ugotovili smo zmanjšanje primarnih avstenitnih zrn ter bistveno spremembo oblike evtektičnih karbidov. Lamelarni tip evtektika se je spremenil v rozetnega z globularno obliko karbidov, kar ugodno vpliva na odpornost teh litin proti obrabi.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za šolstvo, znanost in šport, ki je s sofinanciranjem pripomoglo k uspešni realizaciji raziskovalnega projekta (št. projekta L2-1622-0206-00). Prav tako se zahvaljujemo tudi sodelavcem iz tovarne ulitkov Litostroj ulitki, d.o.o., Ljubljana.

6 LITERATURA

- ¹ D. Janke, W. A. Fischer: Deoxidation equilibria of cerium, lanthanum, and hafnium in liquid iron, Arch. Eisenhüttenwes, 49 (1978) 9, 425-430
- ² Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Vol. 1. Ed.: E Lax, 3rd ed. Berlin/Heidelberg/New York 1967
- ³ The oxide handbook. Ed.: G.V. Samsonov New York/Washington/London 1973 Gschneider, K. A., N. Kippenhan and D. D. McMasters: Thermochemistry of the rare earths. Report No. IS-RIC. Rare Earth Information Center. Ames/Iowa 1973
- ⁴ Gschneider, K. A., N. Kippenhan, O. D. McMasters: Thermochemistry of the rare earths. Report No. IS-RIC-6. Rare earth information center. Ames/Iowa 1973
- ⁵ Barin, I., and O. Knacke: Thermochemical properties of inorganic substances, Berlin/Heidelberg/New York and Dusseldorf 1973
- ⁶ W. G. Wilson: Inclusion and their Effects on Steel Properties, BSC Conference 1974, Leeds, Paper 5
- ⁷ F. Tehovnik, B. Koroušič, M. Doberšek, B. Ule, D. Kmetič: Addition of rare earth elements in the high chromium white iron, Institute of metals and technology, Report, September 2000, Ljubljana
- ⁸ M. Radulović, F. Fiset and K. Peev: Effect of rare earth elements on microstructure and properties of high chromium white iron, Materials Science and Tehnology, 10(1994), 1057-1061
- ⁹ M. Doberšek, B. Ule, D. Dobi, B. Šušteršič, B. Koroušič, F. Tehovnik: Effect of modification and heat treatment on microstructure of high chromium white iron, Institute of metals and technology, Report, September 2000, Ljubljana