

DER EINFLUSS SELTENER ERDEN AUF DIE ENTSTEHUNG NICHTMETALLISCHER EINSCHLÜSSE UND DIE MIKROSTRUKTUR VON HOCHLEGIERTEM CHROMSTAHLGUSS

Received - Priljeno: 2004-05-26

Accepted - Prihvačeno: 2004-12-20

Original Scientific Paper - Izvorni znanstveni rad

Die Forschungsarbeit untersucht den Einfluss seltener Erden (Zer, Lanthan und Neodym) auf nichtmetallische Einschlüsse und die Mikrostruktur von Hochlegiertem Chromstahlguss, der ca. 15 Mass. % Chrom beinhaltet. Seltene Erden beeinflussen die Zusammensetzung nichtmetallischer Einschlüsse und die mikrostrukturellen Merkmale des Gusses. Der Gehalt von Zer, Lanthan und Neodym in den untersuchten Güssen lag zwischen 0,22 - 0,34 % der Masse.

Schlüsselwörter: hochlegierter Chromstahlguss, seltene erden, nichtmetallische einschlüsse, mikrostruktur

The Influence of Rare-Earth Elements on Nonmetallic Inclusions and Microstructure of High-Chromium White Cast Iron. 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 micro structural characteristics of white iron containing about 15 % mass % Cr. The content of cerium, lanthanum and neodymium in high-chromium white iron is 0,22 - 0,34 % mass %.

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

Utjecaj elemenata rijetkih zemalja na nastajanje nemetalnih uključaka i mikrostrukture visokokromnog lijevanog željeza. Istraživan je utjecaj elemenata rijetkih zemalja (cer, lantan i neodij) na nemetalne uključke i mikrostrukturu visokolegiranog kromovog čeličnog lijeva, koji sadrži oko 15 mas. % kroma. Elementi rijetkih zemalja utječu na sastav nemetalnih uključaka i mikrostrukturne karakteristike lijevova. Sadržaj cera, lantana i neodija u ispitivanim lijevovima iznosi 0,22 - 0,34 mas. %.

Ključne riječi: visokolegirani kromov čelični lijev, elementi rijetkih zemalja, nemetalni uključci, mikrostruktura

EINLEITUNG

Die Mikrostruktur von hochlegiertem Chromstahlguss besteht aus dem Eutektikum ($\gamma + M_3C_2$) und dem primär ausgeschiedenen Austenitmuttergestein bzw. ihrer Transformationsprodukte: Perlit, Bainit, Martensit und sekundäre Carbide. Für die mikrostrukturellen Merkmale entscheidend ist das Verhältnis Cr/C und der Gehalt legierter Elemente, wie Mo, Mn, Ni.

Charakteristisch für hochlegierten Chromstahlguss ist ein hoher Anteil des lamellformigen Typs des Eutektikums,

wobei die Carbide durch die Erstarrungsart gerichtet ausgeschieden sind, was eine Mikrostruktur mit hochgradiger Anisotropie bewirkt. Die Mikrostruktur dieser Güsse kann durch chemische Zusammensetzung und Wärmebehandlung verändert werden. Mit kleinen Zugaben seltener Erden, wie Zer, Lanthan und Neodym, werden die Kristallisationsprozesse und damit der Volumenanteil, die Menge und Morphologie der einzelnen Bestandteile der Mikrostruktur beeinflusst.

MERKMALE SELTENER ERDEN

Wegen ihrer hohen chemischen Affinität zu Sauerstoff und Schwefel sind seltene Erden für die Desoxydation und Entschwefelung fließenden Stahls geeignet [1]. Die Gruppe

F. Tehovnik, M. Doberšek, B. Arh, B. Koroušič, D. Kmetič, Institut für Materiale und Technologien, Ljubljana, Slowenien, V. Dunat, Litostroji ulitki, Ljubljana, Slowenien

seltener Erden umfasst Lanthanide von Lanthan bis Lutetium und weiters Scandium und Yttrium. Die technisch am häufigsten verwendete Legierung in der Industrie ist die Legierung mit der kommerziellen Bezeichnung Zermischmetall (45 - 55 Masse % Ce, 20 - 35 Masse % La, 15 - 20 Masse % Nd, 5 - 8 Masse % Pr). Die Dichte dieser Elemente liegt meistens bei 6,5 g/cm³ und ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 850 und 950 °C, was für einige Elemente und deren Oxyde in Tabelle 1. [2, 3] dargestellt ist.

Tabelle 1. Dichte und Temperatur des Schmelzpunktes seltener Erden und deren Oxyde [2, 3]

Tablica 1. Gustoća i točke taljenja elemenata rijetkih zemalja i njihovih oksida [2, 3]

Metall	Temperatur des Schmelzpunktes /°C	Dichte / g·cm ⁻³
57 Lanthan	920	6,17
58 Zr	798	6,77
59 Praseodym	931	6,78
60 Neodym	1016	7,00
Metalloxyd	Temperatur des Schmelzpunktes /°C	Dichte / g·cm ⁻³
La ₂ O ₃	2315	6,51
Ce ₂ O ₃	1687	6,86
Pr ₂ O ₃	2200	6,88
Nd ₂ O ₃	2272	7,24

Die Elemente der Lanthanide bilden hochstabile Oxyde, vor allem des Typs Me₂O₃. Die normale freie Energie ausgewählter Oxyde der Lanthanide und deren Temperaturabhängigkeit zeigt Tabelle 2. [4]. Die thermodynamische Stabilität der Oxyde wächst mit dem Ansteigen der

Tabelle 2. Temperaturbereich und normale freie Energie der Oxyde seltener Erden [4]
 Tablica 2. Temperaturno područje i standardne slobodne energije oksida elemenata rijetkih zemalja [4]

Reaktion	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$ / kJ·mol ⁻¹	Temperaturbereich / °C	ΔG° 1600 °C / kJ·mol ⁻¹ O ₂
2 La _(l) + 3/2 O _{2(g)} = La ₂ O _{3(s)}	- 1792,369 + 0,28265·T	920 bis 2040	841,977
2 Ce _(l) + 3/2 O _{2(g)} = Ce ₂ O _{3(s)}	- 1776,627 + 0,27139·T	798 bis 1687	844,868
2 Nd _(l) + 3/2 O _{2(g)} = Nd ₂ O _{3(s)}	- 1814,559 + 0,28952·T	1016 bis 2100	848,192
2 Gd _(l) + 3/2 O _{2(g)} = Gd ₂ O _{3(s)}	- 1836,623 + 0,28973·T	1312 bis 2150	862,639
2 Dy _(l) + 3/2 O _{2(g)} = Dy ₂ O _{3(s)}	- 1878,868 + 0,29014·T	1409 bis 2200	890,291
2 Er _(l) + 3/2 O _{2(g)} = Er ₂ O _{3(s)}	- 1913,074 + 0,29362·T	1522 bis 2280	908,749

Kernladungszahl der Lanthanide. Die absolute Gibbs'sche freie Energie der Bildung La₂O₃ (841,977 kJ/mol O₂) ist noch immer höher als bei der Entstehung von Al₂O₃ bei einer Temperatur von 1600 °C (723,629 kJ/mol O₂), was eine größere Affinität der Lanthanide zum Sauerstoff als das bei der Stahlproduktion normalerweise verwendete Desoxydationsmittel-Aluminium [5] beweist (Bild 1.).

Aus Bild 1. ist ersichtlich, dass bei einer Temperatur von ca. 1600 °C nur CaO und ThO₂ im Beisein von Zr bzw. Lanthan im Eisen stabil sind, während die Oxyde MgO, Al₂O₃ und CrO₂ reduziert werden können.

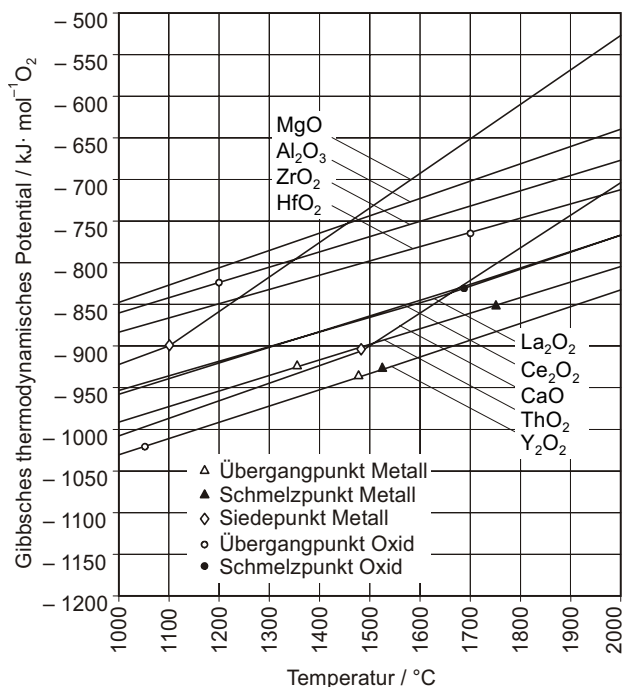


Bild 1. Thermodynamische Stabilität der Oxyde seltener Erden in Abhängigkeit von der Temperatur [5]

Slika 1. Termodinamička stabilnost oksida elemenata rijetkih zemalja u ovisnosti o temperaturi [5]

Wegen der hohen Schmelztemperatur der Oxyde und Oxydsulfidlanthanide als Desoxydationsprodukte seltener Erden und wegen ihrer Dichte bleiben diese Einschlüsse im Stahl, weil sich die Dichte der Oxyde seltener Erden, deren Struktur hexagonal, monoklinisch oder kubisch sein kann, mit höherer Kernladungszahl vergrößert und sie z. B. für die Oxyde La₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃ und Nd₂O₃ nur geringfügig niedriger als die Dichte fließenden Stahls mit einem Wert von ca. 6,96 g cm⁻³ bei 1600 °C ist. Bild 2. zeigt die Schmelzpunkte von Sulfiden und Oxydsulfiden seltener Erden [6].

Die Zugabe seltener Erden in die Eisenschmelze beeinflusst die Entschwefelung und Desoxydation und, was am wichtigsten ist, modifiziert die Mikrostruktur. Die Ausnutzung dieser Effekte beeinflusst das Verhältnis REE/S, der gesamte Sauerstoffgehalt bei der Zugabe und das Vorhandensein anderer Desoxydationsmittel wie Aluminium, Silizium und Kalzium.

Die Elemente seltener Erden reagieren in der Schmelze mit Schwefel und Sauerstoff, sie bilden heterogene Oxydsulfide

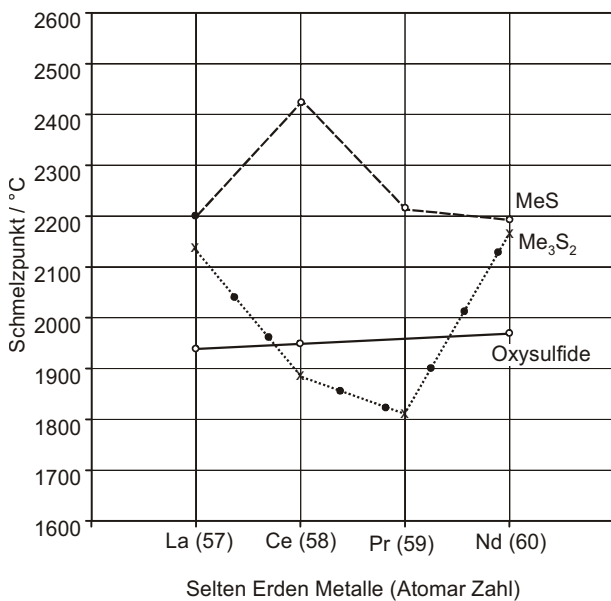


Bild 2. Schmelzpunkte der Sulfide und Oxysulfide seltener Erden [6]

Slika 2. Točke taljenja sulfida i oksisulfida elemenata rijetkih zemalja [6]

fide, die wegen ihres hohen Schmelzpunktes wie Kristallisationskeime wirken.

EXPERIMENTELLER TEIL

Im Laborvakuumindektionsofen am Institut für Metalle und Technologie haben wir Schmelzen von Hochlegiertem Chromstahlguss hergestellt, die wir mit CaSi und mit Elementen seltener Erden (Zer, Lanthan und Neodym) [7], beigefügt in Form von „Ce-Mischmetallen“, legiert haben.

Die vorgeschriebenen chemischen Zusammensetzungen von hochlegiertem Chromstahlguss variieren in ihrem Gehalt einzelner Elemente je nach Anwendungszweck und verlangter Eigenschaften. Gegenstand der Untersuchung des Einflusses seltener Erden auf eine Reihe nichtmetallischer Einschlüsse und die Mikrostruktur war hochlegierter Chromstahlguss mit der in Tabelle 3. angegebenen Zusammensetzung.

Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung von hochlegiertem Chromstahlguss

Tablica 3. Kemijski sastav visokolegiranog kromovog čeličnog lijeva

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

Der Schwefel-, Phosphor- und auch Kupfergehalt kann mit niedrigerem maximal erlaubten Gehalt vorgeschrieben sein.

Die Zusammensetzung der beigefügten seltenen Erden (im folgenden REE) ist folgend:

Zer 45 - 55 %;
 Lanthan 20 - 25 %;
 Neodym 15 - 20 %;
 Praseodym 5 - 8 %;
 Rest andere seltene Erden
 Anteil anderer Elemente (Ca+Cu+Al+Mg) = max. 0,20 %.

Die erste geschmolzene Legierung wurde ohne Gebrauch von REE (1) hergestellt, die zweite wurde mit REE (2) legiert und die dritte wurde zuerst mit CaSi behandelt und danach mit REE (3) legiert.

Die Umschmelzung, die Bearbeitung bzw. Legieren erfolgte im Induktionsofen mit basischer Ummauerung. Nach der Schmelzung und der Entnahme des Modells für die chemische Analyse wurde die Schmelze in die in Bild 3. ersichtliche Form gegossen. Der Kohlenstoff- und Schwefelgehalt wurde an Hand des Analysators Leybold

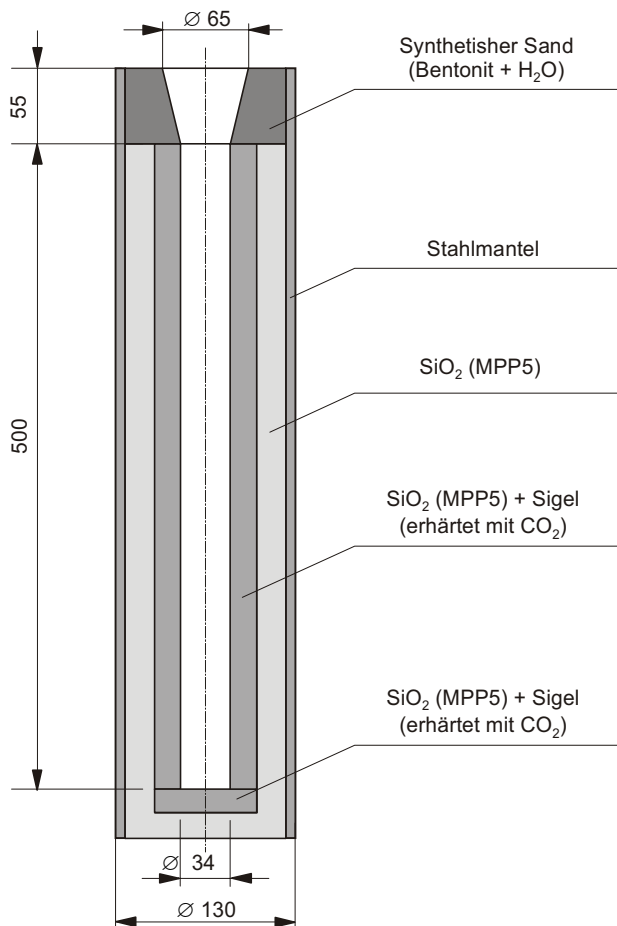


Bild 3. Dimensionen und Form der Gießform für das Gießen von hochlegiertem Chromstahlguss

Slika 3. Dimenzije i oblik kalupa za lijevanje visokolegiranog kromovog čeličnog lijeva

bestimmt, während die anderen Elemente mit dem Quantometer analysiert wurden. Die seltenen Erden wurden mit induktiv geschaltetem Plasma (ICP) analysiert, während der Kalziumgehalt mit Flammenatomabsorptionsspektroskopie (FAAS) bestimmt wurde. Die Mikrostruktur wurde auf gewöhnlichen metallografischen Mustern mit dem Lichtmikroskop analysiert. Die qualitative Mikroanalyse der nichtmetallischen Einschlüsse erfolgte mit dem elektronischen Zeilenmikroskop.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die elementare chemische Zusammensetzung des Stahlgusses verändert sich durch die Zugabe seltener Erden geringfügig. Abweichungen stellten wir nur beim Schwefel- und Aluminiumgehalt und bei der Bearbeitung des Gusses mit CaSi beim Siliziumgehalt fest. Die Auswirkung der Zugabe seltener Erden auf die chemische Analyse des Stahlgusses bei der Schmelze 2 und die zusätzliche Bearbeitung der Schmelze mit CaSi vor der Zugabe seltener Erden beim Muster 3, zeigt folgende Ergebnisse:

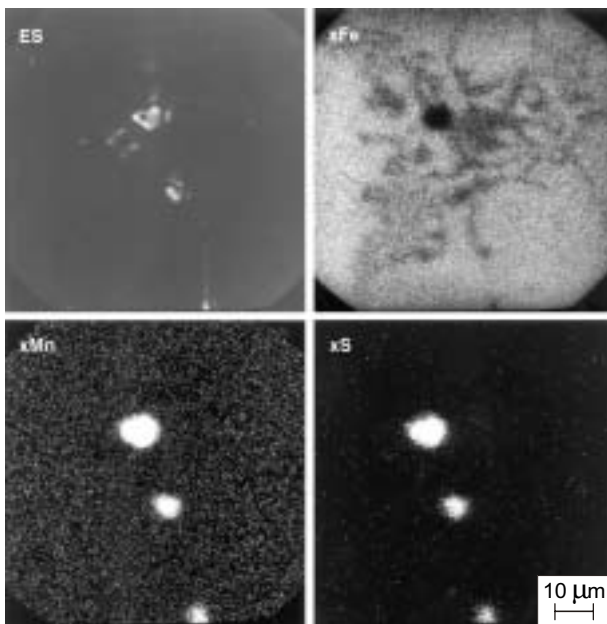


Bild 4. Verteilung von Fe, Mn und S im umgeschmolzenen Guss (Muster 1)
Slika 4. Raspodjela Fe, Mn i S u pretaljenom odljevku (uzorak 1)

Wegen der Bearbeitung mit CaSi erhöht sich beim Muster 3 der Siliziumgehalt um ca. 18 %.

Der Schwefelgehalt im Muster 2 und 3 ist merklich niedriger als beim Muster 1, das nicht mit seltenen Erden, bzw. mit CaSi bearbeitet wurde. CaSi und seltene Erden beeinflussen die Entschwefelung des Stahlgusses. Der Grad der Entschwefelung ist bei der Schmelze 2 wegen der Legieren mit REE 58 %, während er wegen der zusätzlichen Bearbeitung mit CaSi im Muster 3 sogar 75 % beträgt.

Die leichte Reduktion von Al_2O_3 aus der Ummauerung des Ofens und der Aluminiumgehalt bei der Zugabe von REE sind die Ursache für die Erhöhung von Al in der Legierung.

Der Manganerhalt erhöht sich durch die Beigabe seltener Erden, weil diese das Mangan in den Sulfideinschlüssen ersetzen.

Wir stellten eine 45 %-ige Ausbeute der beigefügten Lanthanide in Form des „Zer-Mischmetalls“ fest, was wichtig für die richtige Zugabe seltener Erden in die Schmelze ist, um den optimalen Gehalt zwischen 0,022 - 0,034 Masse % zu erreichen.

In Bild 4. ist ein charakteristischer Mangansulfid-Einschluss dargestellt. Diese Einschlüsse waren nur in der nicht mit seltenen Erden bearbeiteten Legierung (Muster 1) und waren im Hinblick auf die Zusammensetzung der Legierung und ihrer Stabilität zu erwarten. Einzelne globulare Einschlüsse von MnS scheiden im Bereich zwischen den Dendriten aus.

Bild 5. zeigt das Oxysulfid seltener Erden, die Zer, Lanthan und Neodym beinhalten. Es gibt keine Einschlüsse von Mangansulfid, weil die Elemente seltener Erden wegen ihrer hohen Affinität das Mangan in den Sulfideinschlüssen ersetzen. Das Mangan ist gleichmäßig über die Matrix

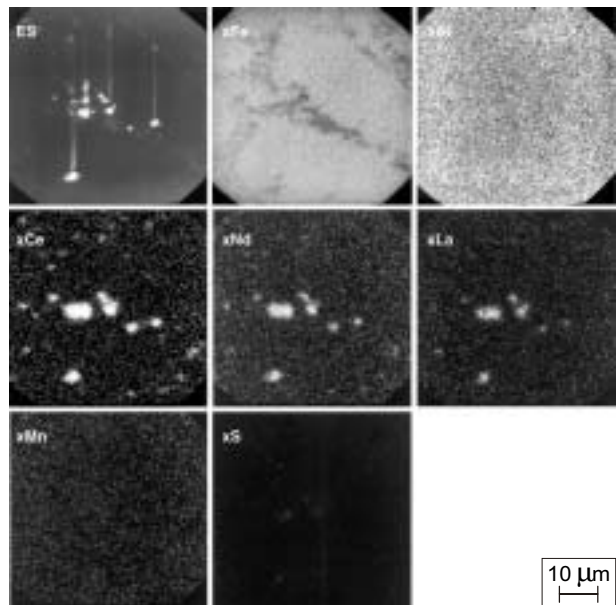


Bild 5. Verteilung Fe, Al, Ce, Nd, La, Mn in S im modifizierten Guss mit REE (Muster 2)
Slika 5. Raspodjela Fe, Al, Ce, Nd, La, Mn i S u modificiranom odljevku s REE (uzorak 2)

verteilt. Die Oxysulfide seltener Erden sind teilweise in der Matrix in Form von Nestern verteilt. Grund dafür ist die kurze Zeit zwischen der Modifizierung und gießen dem Guß in die Form. Nach der Zugabe seltener Erden in die Pfanne vor dem Guss erfolgt die Reaktion der Desoxydation und Entschwefelung. Das Vorhandensein oxysulfidi-

scher Einschlüsse ist im Einklang mit den thermodynamischen Verhältnissen. Die reinen Sulfide bzw. Oxide der Lanthanide sind thermodynamisch weniger stabil im Vergleich mit den heterogenen oxysulfidischen Einschlüssen.

In Bild 6. ist das Oxysulfid seltener Erden und das Kalziumoxyd vorgestellt. Der Einschluss von Kalziumoxyd in der Legierung, die mit CaSi und REE bearbeitet wurde, ist die Folge des Einfrierens des Einschlusses in der Form. Sein Vorhandensein bei den Oxysulfiden seltener Erden weist auf die Konglomeration unterschiedlicher Einschlüsse in der Schmelze hin.

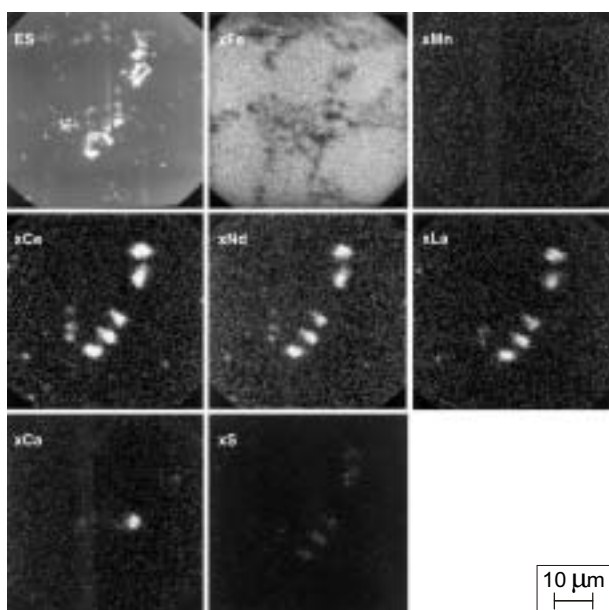


Bild 6. Verteilung Fe, Mn, Ce, Nd, La, Ca und S im mit CaSi und REE bearbeiteten Guss (Muster 3)

Slika 6. Raspodjela Fe, Mn, Ce, Nd, La, Ca i S u odljevku obradenom s CaSi i REE (uzorak 3)

Der Gehalt und die Morphologie nichtmetallischer Einschlüsse verändern sich durch die Beigabe seltener Erden. Neue heterogene Einschlüsse mit hohem Schmelzpunkt wirken auf die Kristallisationsprozesse während der Erstarrung. Wegen des verhältnismäßig hohen Schwefelgehalts entstanden vor allem Einschlüsse des Sulfidtyps. Diese Einschlüsse sind Kristallisationskeime, auf denen die Kristallisation primär ausgeschiedener Austenitkörner beginnt. Ihr sekundärer Einfluss ist die Folge hoher Flächenaktivitäten der Lanthanide, die sich nach der Reaktion mit Sauerstoff und Schwefel im großen Ausmaß auf die Oberfläche der Dendrite des primären Austenit aufkleben und damit das Wachstum der Kristalle verhindern. Dies stimmt mit der Literaturquelle [8], in der der Einfluss seltener Erden auf den Volumenanteil, die Anzahl und Morphologie der vorhandenen Phasen im hochlegierten Chromstahlguss dargestellt wird, überein.

Chromcarbide in geschmolzener nichtmodifizierter Legierung konnten nicht festgestellt werden (Bild 7.). Seltene

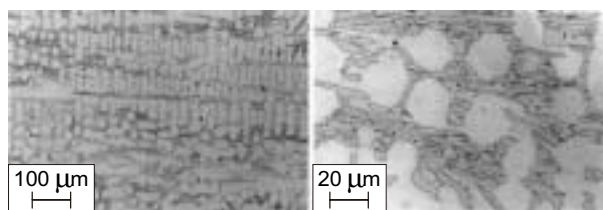


Bild 7. Mikrostrukturelle Eigenschaften umgeschmolzenen hochlegierten Chromstahlgusses (ohne Bearbeitung mit seltenen Erden - Muster 1)

Slika 7. Mikrostrukturne karakteristike pretaljenog visokolegiranog kromovog čeličnog lijeva (bez obrade s elementima rijetkih zemalja - uzorak 1)

Erden haben eine niedrige Lösbarkeit im Austenit und den Eisencarbiden. Die Bildung oxysulfidischer Einschlüsse von Lanthaniden schafft in ihrer Umgebung günstige thermo-

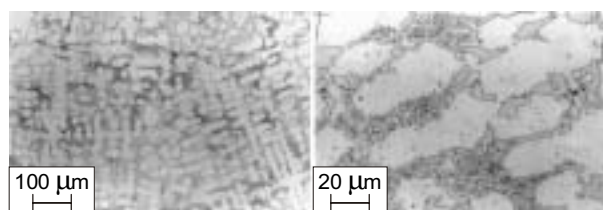


Bild 8. Mikrostrukturelle Eigenschaften umgeschmolzenen hochlegierten Chromstahlgusses, legiert mit CaSi und REE (Form, Größe und Verteilung der Carbide - Muster 3)

Slika 8. Mikrostrukturne karakteristike pretaljenog visokolegiranog kromovog čeličnog lijeva legiranog s CaSi i REE (oblik, veličina i raspodjela karbida - uzorak 3)

dynamische Verhältnisse für die Bildung von Chromcarbiden, auf denen primäre Austenitkörner wachsen. Dies ist in der Mikrostruktur des bearbeiteten hochlegierten Chromstahlgusses mit REE und CaSi (Bild 8.) sichtbar.

Die Mikrostruktur der Legierungen besteht aus primären Dendriten des Austenits und dem Eutektikum des Typs ($M_7C_3 + \gamma$). Bei Zugabe seltener Erden wächst der Anteil des Eutektikums, es verändert sich jedoch die Morphologie der eutektischen Carbide. Das lamellenförmige Eutektikum mit gerichteten Carbiden im nichtmodifizierten Guss (Bild 9.) verändert sich nach der Modifizier-

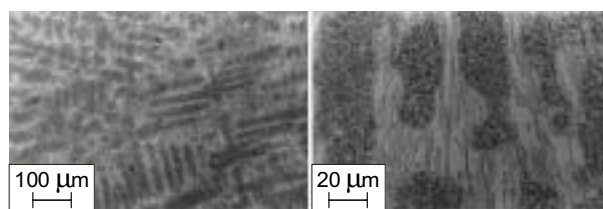


Bild 9. Lamellenförmiges Eutektikum mit gerichteten Carbiden im nichtmodifizierten Guss (ohne Bearbeitung mit seltenen Erden - Muster 1)

Slika 9. Lamelarni eutektik s orijentiranim karbidima u nemodificiranom odljevku (bez obrade s elementima rijetkih zemalja - uzorak 1)

ung mit seltenen Erden in einem Rosettentyp mit globularen eutektischen Carbiden (Bild 10.), was eine günstige Form der festen Phase im Mutteraustenit für die Verschleißeigenschaften des Materials [9] ist.

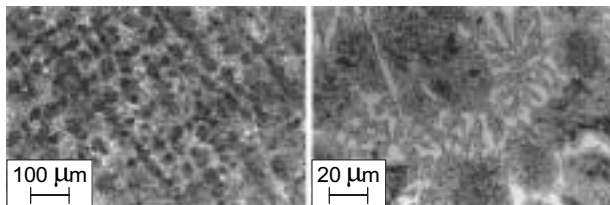


Bild 10. **Rosettenartiger Typ des Eutektikums mit globularen eutektischen Carbiden im modifiziertem Stahlguss (legiert mit seltenen Erden - Muster 2)**
 Slika 10. **Rosete-oblik eutektika s globularnim eutektičkim karbidima u modificiranom čeličnom lijevu (legiran s elementima rijetkih zemalja - uzorak 2)**

SCHLUSSFOLGERUNG

Durch unsere Untersuchungen konnte der erwartete Einfluss der Beigabe seltener Erden zu hochlegiertem Chromstahlguss auf die Zusammensetzung nichtmetallischer Einschlüsse und die Mikrostruktur bestätigt werden. Wegen ihrer thermodynamischen Eigenschaften sind Lanthanide starke Desoxydanten und Entschwefler des Stahlgusses. Der verhältnismäßig hohe Schwefelgehalt bewirkt die Entstehung nichtmetallischer Einschlüsse vorwiegend oxydsulfiden Typs. Es wurde der Austausch von Mangan mit Lanthaniden in den nichtmetallischen Einschlüssen festgestellt. Wegen der hohen Temperatur des Schmelzpunktes von Oxydsulfiden der Lanthanide sind diese Kristallisationskeime in der

Erstarrungsphase. Die Erhöhung der Keimanzahl beeinflusst die Kristallisationsprozesse und folgend die Mikrostruktur. Es wurde eine Verringerung der primären Austenitkörner und eine wesentliche Veränderung der Form der eutektischen Carbide festgestellt. Der lamellenförmige Typ des Eutektikums veränderte sich in einen Rosettentyp mit globularer Form der Carbide, was günstig für die Verschleißfestigkeit dieser Legierungen ist.

LITERATUR

- [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] K. A. Gschneider, N. Kippenhan and D. D. McMasters: Thermochemistry of the rare earths. Report No. IS-RIC. Rare Earth Information Center, Ames/Iowa 1973.
- [5] I. Barin, O. Knacke: Thermochemical properties of inorganic substances, Berlin/Heidelberg/New York and Düsseldorf 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, K. Peev: Effect of rare earth elements on microstructure and properties of high chromium white iron, Materials Science and Technology, 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.