



Berg Huettenmaenn Monatsh (2024) Vol. 169 (3): 119–123
<https://doi.org/10.1007/s00501-024-01435-x>
© The Author(s) 2024

BHM Berg- und
Hüttenmännische
Monatshefte

Evaluierung der Unterschiede zwischen sequenzieller chemischer und elektrolytischer Extraktion anhand von Seltene Erden (SE)-haltigen Einschlüssen

M. Schickbichler, K. Thiele und S. K. Michelic

Christian Doppler Labor für Einschlussmetallurgie in der modernen Stahlerzeugung, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich

Eingegangen 20. Dezember 2023; angenommen 11. Januar 2024; online publiziert 6. Februar 2024

Zusammenfassung: In metallurgischen Anwendungen nimmt der Einsatz von Seltenen Erden (SE) eine zunehmend größere Rolle ein. Diese werden in modernen Herstellungsprozessen nicht nur als Kornfeinungsmittel eingesetzt, sondern auch zur Markierung von Desoxidationsprodukten. Durch das Tracen der Einschlüsse (NME) ist es möglich, die Modifikation von beispielsweise Aluminiumoxiden über den Prozess zu verfolgen und zu erforschen. Aufgrund der teilweisen Reduktion der bestehenden NME kommt es zur Veränderung dieser hinsichtlich der chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie ihrer Morphologie.

Die Modifikation der Einschlüsse mittels SE kann ebenfalls ihre Löslichkeit in verschiedenen Chemikalien beeinflussen. Daher liegt ein Fokus der durchgeführten Studie darauf, die Stabilität der gebildeten komplexen mehrphasigen SE-Al-Oxide mithilfe häufig angewandter Extraktionsmethoden zu untersuchen.

Dabei kommt es zur Evaluierung der Anwendbarkeit von elektrolytischer und sequenzieller chemischer Extraktionstechnik für SE-haltige Einschlüsse. Bei den Proben für diese Studie handelt es sich um Ultra-Low Carbon (ULC)-Stähle, die durch Ce modifizierte Aluminiumoxide beinhalten. Ziel ist es, zusätzlich zur Überprüfung der Stabilität dieser mehrphasigen Einschlüsse bei verschiedenen Extraktionsmethoden auch die Anzahl an Einschlüssen pro Volumen zu prognostizieren. Dazu findet eine Berechnung der NME-Konzentration mittels des Modells nach Woodhead statt und anschließend werden die Ergebnisse dieser Modell-

rechnung mit der gemessenen Anzahl an NME pro Volumen verglichen.

Schlüsselwörter: Seltene Erden, Einschlussmodifikation, Extraktionsmethoden, Statistische Methoden

Evaluation of Differences between Sequential Chemical and Electrolytic Extraction of Rare Earth (RE)-Containing Inclusions

Abstract: In metallurgical applications, rare earth elements (REEs) play an increasingly significant role. They are not only used as grain refinement agents but also for marking deoxidation products in modern steelmaking processes. Marking (tracing) the inclusions allows monitoring and investigating the modification of substances such as aluminum oxides throughout the process. Due to partial reduction of existing deoxidation products, changes occur in the existing non-metallic inclusions (NMIs) concerning their chemical and physical properties and morphology. Modifying inclusions using REEs also may influence their solubility in various chemicals. Therefore, one focus of the study conducted is the examination of the stability of complex multiphase REE-Al-oxides with commonly used extraction methods.

This involves assessing the applicability of electrolytic and sequential chemical extraction techniques for REE-containing inclusions. The samples used in this study are Ultra-Low Carbon (ULC) steels containing aluminum oxides modified with cerium (Ce). The objective is to verify the stability of these multiphase inclusions in different extraction methods and to predict the number of inclusions per unit volume. This is achieved by calculating the NMI concentration using the Woodhead model, then by comparing the results of this model calculation with a measured number of NMIs per unit volume.

M. Schickbichler (✉)

Christian Doppler Labor für Einschlussmetallurgie in der modernen Stahlerzeugung, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie,
Montanuniversität Leoben,
8700 Leoben, Österreich
manuel.schickbichler@unileoben.ac.at

Keywords: Rare earths, Inclusion modification, Extraction methods, Statistical methods

1. Einleitung

Die Modifikation von Einschlüssen über den Verlauf von Prozessen hinweg ist ein Aspekt der Metallurgie, welcher zunehmend in den Fokus der Forschung rückt. In Werkstoffen für spezielle Anwendungen stellt die Stahlreinheit in ihrer Gesamtheit sowohl ein entscheidendes Qualitätsmerkmal, das einen direkten Einfluss auf die Materialeigenschaften hat, als auch ein wesentliches Kriterium, das die Stabilität der Herstellungsprozesse maßgeblich beeinflusst, dar [1–3].

Verschiedene Tracing-Verfahren etwa bieten die Möglichkeit, die Entwicklung von Einschlüssen in metallurgischen Verfahren zu untersuchen. Bei diesen Techniken kommen verschiedene Stoffe zum Einsatz, welche dem Prozess zu bestimmten Zeitpunkten zugegeben werden, um die Modifikation von NME zu beobachten [4, 5]. Dabei stellt das Tracing mittels Seltener Erden (SE) die aktuell am häufigsten verwendete Variante dar.

Auch wenn die Zugabe von Seltenen Erden zum Tracing von Einschlüssen zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist der Einfluss von SE auf die Eigenschaften der Einschlüsse sowie deren Charakterisierung trotz einiger Publikationen noch nicht gänzlich erforscht [6, 7].

Um daher die Modifikation von Einschlüssen durch das Tracing besser zu verstehen, wird im Zuge der vorliegenden Arbeit der Einfluss von SE auf die Ergebnisse der Analyse untersucht. Dabei werden besonders Methoden zur Analyse der 3D-Morphologie verwendet [8].

Des Weiteren wird im Rahmen des Beitrags eine statistische Methode untersucht, welche die Berechnung der Einschlussdichte pro Volumen aus einem 2D-Bild der Oberfläche ermöglicht. Die statistische Berechnung soll durch das innovative Verfahren der Single Particle Optical Sensing (SPOS) validiert werden [9, 10].

Da beim Tracing mit SE primär Desoxidationsprodukte und daher Oxide untersucht werden, befasst sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit dieser Einschlussklasse.

2. Material und Methoden

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Untersuchung des Verhaltens von NME in Ti-stabilisierten ULC-Stählen mit erhöhten Gehalten an SE während der auf Extraktion basierenden Präparation von Einschlüssen. Als Ausgangsmaterial wurde zu diesem Zweck eine Legierung mit der in Tab. 1 gezeigten, mittels Funkenspektrometrie gemessenen Zusammensetzung im Labormaßstab hergestellt.

TABELLE 1
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierung

C [%wt.]	Si [%wt.]	Mn [%wt.]	P [%wt.]	S [%wt.]	Al [%wt.]	Ti [%wt.]	Ce [%wt.]
0,0178	0,0306	0,0994	0,0076	0,0033	0,0372	0,0340	0,0222

Als nächstes erfolgte aus dem erzeugten Material, die Herstellung von Probenwürfeln mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm für die sequenzielle chemische Extraktion sowie von Platten mit den Abmaßen 0,5 cm × 2 cm × 1 cm für die elektrolytische Extraktion. Darüber hinaus wurden die Prozessproben zur anschließenden Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) geschnitten, eingebettet, geschliffen und poliert. Die analysierte Probenfläche betrug etwa 100 mm².

Die Untersuchung der Proben erfolgte sowohl durch chemische Extraktion in einer sequenziellen Ausführung mittels einer 5 % Nital-Lösung (5 vol.-% Salpetersäure in Ethanol) als auch durch elektrolytische Extraktion mit dem Elektrolyten 10 % AA (4 vol.-% Salicylsäuremethylester, 1 vol.-% Tetramethylammoniumchlorid in Methanol) [8]. Nach den entsprechenden Filtrationsschritten mithilfe einer vakuumunterstützten Filtrationsvorrichtung (Einsatz von 12 µm und 1 µm Filtern) konnten die Filterkuchen unter Zuhilfenahme von REM/EDX untersucht werden. In dieser Arbeit wurde für die REM/EDX Analyse ein JEOL 7200F (JEOL Germany GmbH, Freising, Deutschland) verwendet.

Zur Ermittlung der Einschlussdichte pro Volumen durchlief das Filtrat des Filterkuchens der elektrolytischen Extraktion (Filterkuchen E) eine Untersuchung mittels der SPOS Methode [9]. Aus den Daten der automatisierten REM/EDX Analyse der präparierten Schliffprobe konnte basierend auf der statistischen Methode der Woodhead-Analyse ebenfalls eine Einschlussdichte pro Volumen errechnet werden, welche zur Validierung der Ergebnisse der SPOS Methode diente.

3. Ergebnisse und Diskussion

Bei einer REM/EDX-Untersuchung wurde eine Messfläche von ca. 100 mm² abgerastert was eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der in diesem Bereich detektierten NME ermöglichte. Dies erfolgte, wie in Abb. 1 zu sehen, durch das Auftragen der Anzahl der NME pro Fläche über die verschiedenen Arten von Einschlüssen. Es ist zu erkennen, dass es sich bei der am häufigsten auftretenden Gruppe von Einschlüssen im untersuchten Stahl um Oxide handelt.

Auch bei der dreidimensionalen Untersuchungsmethode der NME in der Probe durch chemische und elektrolytische Extraktion mit anschließenden manuellen REM/EDX Analysen konnten Oxide als die häufigste Art von Einschlüssen bestimmt werden.

In Abb. 2 ist beispielhaft einer der in der REM/EDX Analyse des Filterkuchens der chemischen Extraktion (Filterkuchen C) gefundenen Einschlüsse zu sehen. Es ist zu erkennen, dass es sich dabei um ein Agglomerat verschiedener Einschlusstypen handelt, wobei neben Oxiden auch Nitri-

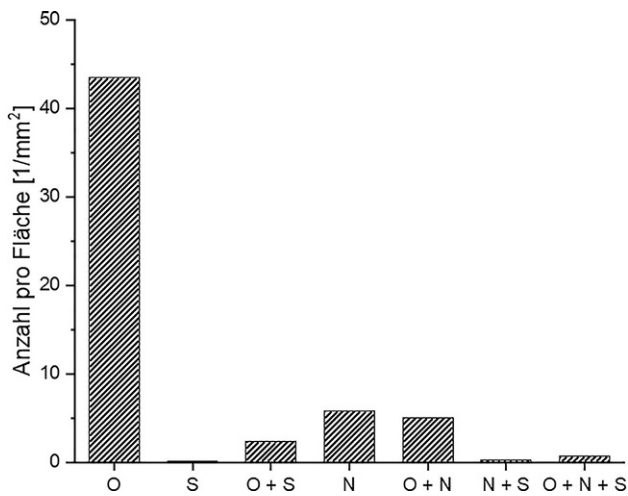


Abb. 1: Anzahl von NME pro Fläche über die verschiedenen Arten von Einschlüssen

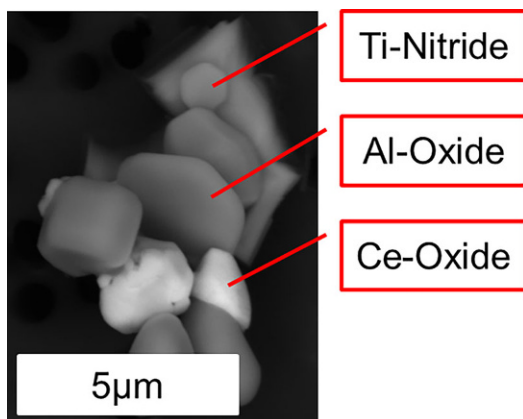


Abb. 2: REM-Aufnahme eines im Filterkuchen C gefundenen Einschlusses

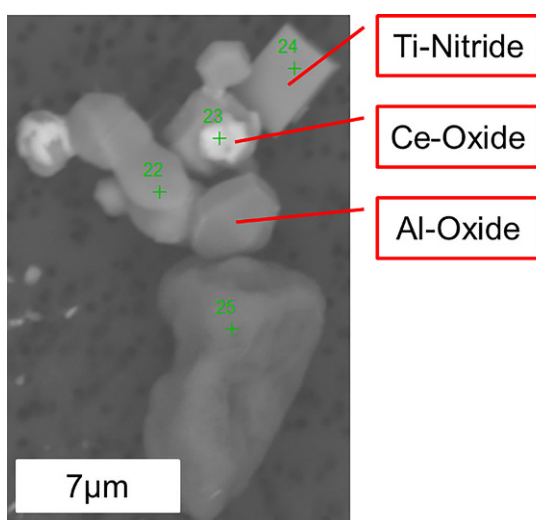


Abb. 3: REM-Aufnahme eines im Filterkuchen E gefundenen Einschlusses

de Teil des Agglomerates sind. Bei einigen Teilbereichen des mehrphasigen Einschlusses ist des Weiteren deutlich erkennbar, dass es sich um Oxide mit Anteilen an Ce handelt, was auf einen Erfolg der SE-Zugabe in der Herstellung des Stahls hinweist.

Durch die im Zuge der Analyse der auf Filterkuchen C detektierten Typen von Einschlüssen konnte die Stabilität der untersuchten Oxide während der chemischen Extraktion im sequenziellen Ablauf bestätigt werden. Dies ermöglicht die Beurteilung dieses Präparationsschrittes als ein geeignetes Untersuchungsverfahren von SE-modifizierten Einschlüssen im analysierten Stahl.

Auch bei der REM/EDX Analyse des Filterkuchens E konnten vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich Einschlusstyp beobachtet werden. Dieser Umstand bestätigt erneut die Eignung der chemischen Extraktion, da kein Einschlusstyp in der weniger aggressiven elektrolytischen Extraktion gefunden werden konnte, welcher nicht auch bei der chemischen Extraktion auftritt. Beispielhaft ist einer der gefundenen Einschlussagglomerate in Abb. 3 zu sehen.

Der Filterkuchen E wurde auch für die Analyse des Stahls mittels SPOS herangezogen. Zu diesem Zweck erfolgte das Abwaschen eines Viertels des Filters in Methanol, sodass eine Suspension der Einschlüsse mit Alkohol entstand.

Die SPOS Messung ermöglichte die Anzahl der Einschlüsse in der vorbereiteten Suspension der NME aus dem Filterkuchen E nach Größenordnung zu erheben. Die SPOS Messung basiert dabei auf der Detektion von Unterbrechungen eines Lichtstrahls, welche durch die Einschlüsse in der durchgeleiteten Suspension ausgelöst werden. Dabei wird neben der Anzahl auch die Größe der Unterbrechungen erhoben. Diese Werte lassen in weiterer Folge auf Anzahl und Ausdehnung der Einschlüsse schließen. Der Vergleich mit dem aufgelösten Volumen (Erhebung mittels Wägung der Probe vor und nach dem Extraktionsschritt) ermöglichte die Berechnung der Einschlussdichte pro Volumen, einschließlich der Klassifizierung nach Größe. Die ermittelten Einschlüsse pro Volumen, erhoben durch die SPOS Methode, sind in Abb. 4 aufgeteilt nach Größen der Einschlüsse als schwarze Punkte eingetragen.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Einschlussdichte pro Volumen wurde anhand der Ergebnisse der automatisierten REM/EDX-Messung der Schliiffprobe eine statistische Auswertung durchgeführt.

Die Woodhead-Analyse ist eine Methode, die die Schnittwahrscheinlichkeiten von Kugeln $w_{i,j}$ in einem Volumen nutzt, um die tatsächliche räumliche Ausdehnung n_{i-true} sowie die Einschlussdichte pro Volumen zu berechnen. Durch die Präparation werden Einschlüsse an verschiedenen Stellen geschnitten. Durch das Schleifen wird in einem Bild eine kreisförmige Fläche bei sphärischen Partikeln sichtbar. Aus der Größe dieser Kreisflächen n_i und den berechneten Schnittwahrscheinlichkeiten lässt sich auf die tatsächliche Größe des Einschlusses schließen. Aus der tatsächlichen räumlichen Ausdehnung der Einschlüsse kann dann das Volumen berechnet werden, womit schließlich die Anzahl der Einschlüsse pro Volumen ermittelt wird. Dabei erfolgt die Berechnung der Schnittwahrscheinlichkeiten von Ku-

Abb. 4: Vergleich der Ergebnisse der SPOS Messungen (schwarze Punkte) mit den berechneten Werten der Woodhead-Analyse (orange Balken)

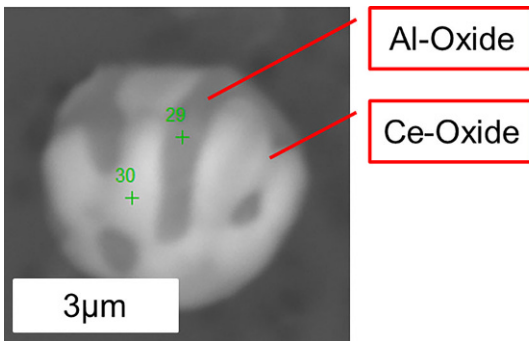
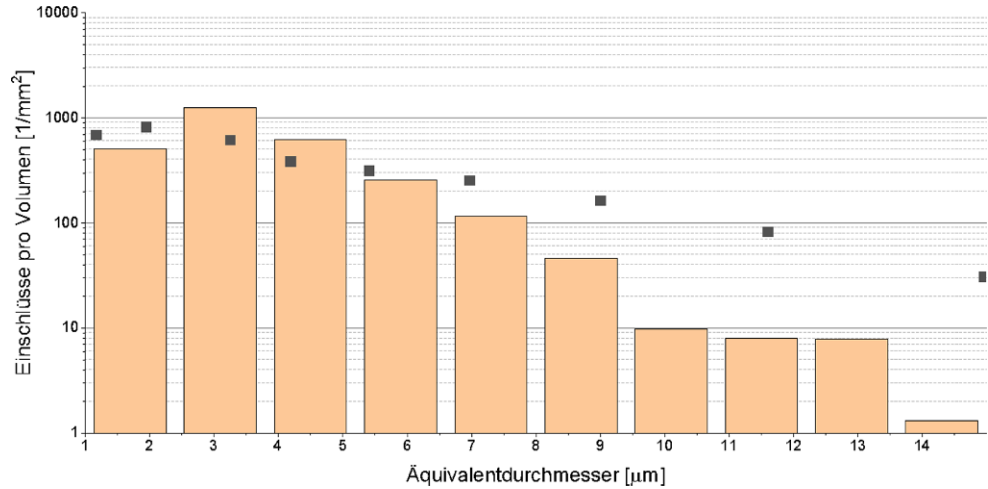


Abb. 5: REM-Aufnahme eines im Filterkuchen E gefundenen Einschlusses

geln und der tatsächlichen räumlichen Ausdehnung eines Einschlusses über folgende Zusammenhänge:

$$n_{i-true} = \frac{n_i - \sum_{j<i} n_j * w_{i,j}}{w_{i,i}}$$

$$w_{i,j} = \frac{1}{2 * j - 1} * (\sqrt{(2 * j)^2 - 4 * (j - 1)^2} - \sqrt{(2 * j)^2 - 4 * (j)^2})$$

Die berechneten Einschlussdichten pro Volumen, sind neben den Ergebnissen der SPOS Messung in Abb. 4, als Balken aufgetragen.

Durch den Vergleich der mittels SPOS Messung sowie Woodhead-Analyse erhobenen Einschlussdichten pro Volumen (siehe Abb. 4) kann eine Bewertung der Eignung der statistischen Methode durchgeführt werden. Dabei zeigt sich, dass die Ergebnisse der beiden Methoden vor allem bei geringen Einschlussgrößen ähnliche Verläufe aufweisen. Jedoch ist mit ansteigender Größe der Einschlüsse eine zunehmende Abweichung der beiden Verläufe zu erkennen. Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass die Woodhead-Analyse, wie zuvor beschrieben, auf der Schnittwahrscheinlichkeit von Kugeln basiert und größere Einschlüsse, wie in Abb. 2 und 3, im untersuchten Stahl als nicht-sphärische Agglomerate vorzufinden sind. In Abb. 5 ist hingegen ein deutlich kleinerer Einschluss zu sehen, welcher eine sphärische Form aufweist.

Aus dem durchgeführten Vergleich kann somit geschlossen werden, dass die Woodhead-Analyse für den untersuchten Stahl, speziell für den Bereich mikroskopischer Einschlüsse, eine geeignete Methode zur Ermittlung der Einschlussdichten pro Volumen ist.

4. Zusammenfassung

Nichtmetallische Einschlüsse im Stahl sind sowohl für die Produktqualität als auch die Prozessstabilität wesentlich. Dies hat zur Folge, dass immer mehr innovative Methoden, wie das Tracing von Einschlüssen, eingesetzt werden, um den Ursprung von NME besser verstehen und deren Modifikation genauer untersuchen zu können. Dabei kommt mit einer Steigerung der Komplexität der Einschlüsse durch deren Modifikation aufgrund des Tracings auch der Analyse von NME eine immer wichtigere Rolle zu. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung des Einschlussverhaltens anhand einer Testschmelze durch verschiedener Methoden der Einschlussanalyse.

Die Eignung sowohl chemischer als auch elektrolytischer Verfahren der Einschlussextraktion für Ce-getracte, Ti-stabilisierte ULC-Stähle wurde untersucht. Dabei konnte die Stabilität der auftretenden Typen von Einschlüssen in beiden Methoden bestätigt werden. Speziell für die elektrolytische Extraktion konnte die Stabilität der Einschlüsse im Stahl auch durch die Ergebnisse der SPOS Messung verifiziert werden.

Auch konnte die statistische Methode der Woodhead-Analyse mit Messwerten der SPOS Messungen verglichen und speziell für Einschlüsse im mikroskopischen Größenbereich validiert werden. Dabei stellte sich heraus, dass das Woodhead-Modell vor allem für kleine sphärische Partikel eine gute Prognose zur Ermittlung der Einschlussdichte pro Volumen liefert.

Die gewonnenen Erkenntnisse dienen als Grundlage für weitere Forschungen im Bereich der Einschlussmodifikation bei der Herstellung von Spezialstählen sowie im Bereich des Tracings mittels Seltenen Erden.

Danksagung. Für die finanzielle Unterstützung danken wir dem österreichischen Bundesministerium für Arbeit und Wirtschaft, der Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung und der Christian Doppler Forschungsgesellschaft.

Die Autoren danken den Kollegen an der KTH Stockholm für die Unterstützung bei den SPOS Versuchen.

Funding. Open access funding provided by Montanuniversität Leoben.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden.

Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen.

Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.

Literatur

1. Michelic, S.K., Bernhard, C.: Significance of Nonmetallic Inclusions for the Clogging Phenomenon in Continuous Casting of Steel—A Review. *Steel Res. Int.* , 2200086 (2022)
2. Schickbichler, M., Babu, R.S., Hafok, M., Turk, C., Schneeberger, G., Fölzer, A., Michelic, S.K.: Comparison of methods for characterising the steel cleanliness in powder metallurgical high-speed steels. *Powder Metall.* , 1–17 (2023)
3. Cejka, J.; Michelic, S. K.: In-situ observation of steel/slag/inclusion interaction by means of high-temperature confocal scanning laser microscopy, *Metals* 13 (2023), no. 4, p 686
4. Gao, S.; Wang, M.; Guo, J.; Wang, H.; Zhi, J.; Bao, Y.: Characterization transformation of inclusions using rare earth ce treatment on al-killed titanium alloyed interstitial free steel, *Steel research international* 90 (2019), no. 10, p 1900194
5. Liang, W., Li, J., Lu, B., Zhi, J., Zhang, S., Liu, Y.: Analysis on clogging of submerged entry nozzle in continuous casting of high strength steel with rare earth. *J. Iron Steel Res. Int.* **29**(1), 34–43 (2022)
6. Thiele, K., Musi, R., Babu, R.S., Michelic, S.K.: Optimization of the Two- and Three-Dimensional Characterization of Rare Earth-Traced Deoxidation Products. *Adv Eng Mater* , 2201748 (2023)
7. Cai, G., Li, C.: Effects of Ce on Inclusions, Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of AISI 202. *Stainl. Steel J. Mater. Eng. Perform.* **24**(10), 3989–4009 (2015)
8. Janis, D., Inoue, R., Karasev, A., Jönsson, P.G.: Application of Different Extraction Methods for Investigation of Nonmetallic Inclusions and Clusters in Steels and Alloys. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 1–7 (2014)
9. Karasev, A.V., Suito, H.: Analysis of Size Distribution of Inclusions in Metal by Using Single-particle Optical Sensing Method. *Isij Int.* **41**(11), 1357–1365 (2001)
10. Atkinson, H.V., Shi, G.: Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods. *Prog Mater Sci* **48**(5), 457–520 (2003)

Hinweis des Verlags. Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.