

Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta

**Vliv vzácných zemin na vlastnosti
slitin železa**

bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Ing. Rostislav Chotěborský, Ph. D.

Autor práce: David Fabiánek

PRAHA 2015

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra materiálu a strojírenské technologie

Technická fakulta

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

David Fabiánek

Obchod a podnikání s technikou

Název práce

Vliv vzácných zemin na vlastnosti slitin železa

Název anglicky

Influence of the rare earth elements on properties of iron alloys

Cíle práce

Shromáždit literární podklady o vlastnostech slitin železa obsahující prvky vzácných zemin. Z literárního přehledu popsat základní zákonitosti o vlivu prvků vzácných zemin na mikrostrukturu slitin železa s různým obsahem uhlíku.

Metodika

Shromáždění literárních pramenů týkající se dané problematiky. Popsat prvky vzácných zemin, popsat jejich vliv na krystalizaci slitin železa. Vysvětlit vliv mikrostrukturních charakteristik slitin železa na mechanické vlastnosti těchto slitin.

Doporučený rozsah práce

30 až 40 stran

Klíčová slova

slitiny železa, vzácné zeminy, mikrostruktura, mechanické vlastnosti, povrchové napětí

Doporučené zdroje informací

Adachi, G., Imanaka, N., Kang, Z. C.: Binary rare earth oxides, Springer Netherlands, 2005, 257 s.

Ai, Y. L., Long, Q., Chen, W. H., Liang, B. L.: Effect of Rare earths and vanadium on microstructure and mechanical properties of high chromium cast iron, Advanced Materials Research, 2013, vol. 744, s. 357-361.

Cihlářová, L. Jánošíková, D. Juříčka, M. Brtnický, J. Kynický.: Hlavní výsledky průzkumů území centrální Asie 2000 2011: shrnutí, hodnocení a interpretace, Mendelova univerzita v Brně, 2012, CD.

Další literatura podle vlastního výběru

Vetejška, K., Mazáček, J., Zahradník, L.: Vzácné a stopové prvky. SNTL, 1967.

Předběžný termín obhajoby

2015/05 (květen)

Vedoucí práce

doc. Ing. Rostislav Chotěborský, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 13. 1. 2014

doc. Ing. Miroslav Müller, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 3. 2. 2014

prof. Ing. Vladimír Jurča, CSc.

Děkan

V Praze dne 31. 03. 2015

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci „Vliv vzácných zemin na vlastnosti slitin železa“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 5.4. 2015

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Rostislavu Chotěborskému, Ph.D. za odborné vedení a pomoci při zpracování bakalářské práce.

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zabývá vlivem vzácných zemin na změny vlastností slitin železa s různým obsahem uhlíku, které je obsahují. V první řadě si představíme prvky vzácných zemin a způsob jejich výroby. Poté přejdeme k termodynamickým dějům při jejich krystalizaci. V další kapitole se zaměříme na zkoumání mikrostruktury těchto slitin. A v poslední kapitole se zaměříme na změny jejich mechanických vlastností získávaných právě díky modifikaci vzácnými zeminami.

Klíčová slova: slitiny železa, vzácné zeminy, mikrostruktura, mechanické vlastnosti, povrchové napětí

Influence of the rare earth elements on properties of iron alloys

Summary: This thesis examines the influence of rare earth on the properties of iron alloys with different carbon containing them. First we introduce the rare earth elements and their method of manufacture. After that, move on to the thermodynamic processes during their crystallization. In the next chapter we will focus on examining the microstructure of these alloys. And in the last chapter we will focus on changes in their mechanical properties obtained thanks to the modification of rare earths.

Key words: iron alloys, rare earth, microstructure, mechanical properties, surface tension

Obsah:

1	Úvod	2
2	Prvky vzácných zemin a jejich způsoby výroby	3
2.1	Výskyt v přírodě	4
2.2	Výroba vzácných zemin	6
3	Vliv prvků vzácných zemin na vlastnosti slitin železa	9
3.1	Kinetické a termodynamické podmínky krystalizace	9
3.2	Termodynamika vzácných zemin při výrobě oceli	14
3.3	Vliv vzácných zemin na krystalizaci a mikrostrukturu slitin železa	19
3.4	Vliv na mechanické vlastnosti slitin železa	24
4	Závěr	35
5	Použitá literatura.....	36

1 Úvod

Po druhé světové válce se začaly dostávat do popředí zájmu dříve ne moc sledované kovové prvky, které původně měly jen nepatrné využití, a proto se vyráběly spíše v laboratorním měřítku. Zájem vzbudily především u chemiků a metalurgů, kteří v nich díky rozvoji moderní techniky objevili potenciál pro výrobu nových materiálů. Jedná se především o vzácné a méně běžné kovy. My se budeme zabývat prvky vzácných zemin, nebo chcete-li lanthanoidy.

Zajímá nás u nich výroba, všeobecné uplatnění a především vliv na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti slitiny uhlíku a železa.

Z hlediska mikrostruktury sledujeme povrchové napětí taveniny, nukleaci a modifikaci zrna vlivem vzácných zemin. Popsáno je také něco o rafinaci taveniny prováděné pomocí těchto prvků.

A na konec vliv na mechanické vlastnosti slitiny železa a uhlíku. Které vlastně vycházejí z modifikace jejich mikrostruktury. Prvky vzácných zemin dokáží i ve spojení s jinými legujícími prvky měnit velkou škálu mechanických vlastností materiálu. Tato práce se však zaměřuje především na nejzákladnější z nich, což je pevnost, houževnatost a tvrdost.

2 Prvky vzácných zemin a jejich způsoby výroby

Prvky vzácných zemin je skupina 16 prvků, které si jsou velice podobné. Typickým znakem těchto prvků je vysoké atomové číslo, díky čemuž vykazují specifické fyzikálně – chemické vlastnosti. Nejčastěji se vyskytují jako trojmocné sloučeniny a svými vlastnostmi se nejvíce podobají hliníku. Podle atomového čísla bývají rozděleny do dvou hlavních skupin: lehké prvky vzácných zemin (LREE – light REE) La – Gd a těžké prvky vzácných zemin (HREE – heavy REE) Tb – Lu [1].

Tabulka 1 Prvky vzácných zemin [2]

Název Prvku	Značka prvku	Atomové číslo	Atomová váha	Mocenství	Ionový poloměr*)
Skandium	Sc	21	45,10	3 ⁺	0,81
Yttrium	Y	39	88,92	3 ⁺	0,92
Lanthan	La	57	138,92	3 ⁺	1,14
Cer	Ce	58	140,13	3 ⁺	1,07
				4 ⁺	0,94
Praseodym	Pr	59	140,92	3 ⁺	1,06
				4 ⁺	0,92
Neodym	Nd	60	144,27	3 ⁺	1,04
Promethium	Pm	61	-	3 ⁺	1,06
Samarium	Sm	62	154,43	3 ⁺	1,00
Europium	Eu	63	152,00	3 ⁺	0,98
				2 ⁺	-
Gadolinium	Gd	64	156,90	3 ⁺	0,97
Terbium	Tb	65	159,20	3 ⁺	0,93
				4 ⁺	0,81
Dysprosium	Dy	66	162,46	3 ⁺	0,92
Holmium	Ho	67	164,94	3 ⁺	0,91
Erbium	Er	68	167,20	3 ⁺	0,89
Thulium	Tm	69	169,40	3 ⁺	0,87
Ytterbium	Zb	70	173,04	3 ⁺	0,88
				2 ⁺	-
Lutecium	Lu	71	174,99	3 ⁺	0,85

Největší využití našel pro prvky vzácných zemin metalurgický průmysl, kde se využívají pro zlepšení mechanických vlastností oceli a Mg – Al slitin. Také zlepšují vlastnosti skla a glazur. A také výroba moderní elektroniky by se bez prvků vzácných zemin dnes již neobešla. Dále výroba perzistentních magnetů, jaderných reakcí, moderátorů. Také jako katalyzátory chemických reakcí. Nezastupitelnou úlohu mají při výzkumu supravodivých materiálů [1].

Označení VZÁCNÉ se pro prvky začalo používat díky velmi dlouhému procesu jejich separace a samotnému objevování. Ve skutečnosti není výskyt REE (z angl.. Reare earth element, jak jsou také vzácné zeminy označovány) v zemské kůře nižší než například zlato či stříbro. Přesto jsou prvky vzácných zemin na světovém trhu nedostatkovou surovinou. Je to zapříčiněno především tím, že prvenství v produkci vzácných zemin na světě si neotřesitelně drží Čína, která zabírá 98 % produkce. A to z toho důvodu, že na jejím území se momentálně nachází největší ložisko vzácných zemin [1].

2.1 Výskyt v přírodě

V přírodě se prvky vzácných zemin vyskytují v různých minerálech. Hlavně to jsou křemičitany, titaničitany, zirkoničitany a fosforečnany [2].

Tyto minerály a v nich obsažené prvky vzácných zemin v zemské kůře jsou poměrně hojné. Odhadovaná průměrná koncentrace prvků vzácných zemin v zemské kůře se pohybuje v rozmezí asi od 150 do 220 ppm, z čehož vyplývá, že je vyšší, než u mnoha jiných kovů, které se těží v průmyslovém měřítku. Bohužel narozdíl od těchto běžně těžených kovů se prvky vzácných zemin vyskytují zpravidla v těžce dosažitelných rudných ložiscích. Největší koncentrace prvků vzácných zemin

jsou obsaženy v neobvyklých druzích vyvřelých hornin zejména alkalických a karbonitických [3].

Potencionálně použitelné zdroje vzácných zemin jsou také v rozsypech vzniklých lateritickým zvětráváním hornin nabožených REE, především granitů. REE jsou obvykle během zvětrávání absorbovány v podobě iontů na povrch minerálů jílového charakteru. Nejvíce nabožena je horní vrstva koluvia 5 – 10 m šíře (silně zvětralá vrstva). Tato ložiska jsou ekonomicky významným zdrojem těžkých vzácných zemin (HREE). Výhodou je především jejich snadná těžba a zpracování REE [1, 3].

Další ložiska vzácných zemin vznikají také díky zvětrávání. A to v podobě sedimentů, které se usazují například v potocích, řekách, deltách a jejich březích [3].

Z těchto ložisek těžíme minerály, které obsahují vzácné zeminy. Těchto minerálů se v přírodě vyskytuje značný počet. My si zde některé představíme.

Cerit $(Ca, Fe)(CaO)Ce_2(OH)_3Si_3O_9$ patří mezi hlavní minerály ceritové skupiny. Země jeho výskytu je Švédsko. Zprvu to byl nejdůležitější zdroj vzácných zemin. V Austrálii, Švédsku, Norsku, Kanadě a na Urale se nalézá Orthit (allanit) $Ca_2(Al, Ce, Fe)_2(AlOH)Si_3O_{12}$ a obsahuje asi 20 hm. % vzácných zemin. V dnešní době je hlavním zdrojem REE Monazit $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$. Minerály ceritových zemin jsou také, ytrotantalit $Y_4(Ta_2O_7)_3$, tysonit CeF_3 , fluocrit $(La, Ce)F_3$, lanthanit $(La, Di, Ce)_2(CO)_3 \cdot 8H_2O$ a další [2].

Hlavními minerály yttriové skupiny jsou xenotim YPO_4 , fergusonit $Y(Nb, Ta)O_4$, galdonit (ytrebit) $Fe(YO)_2Be_2(SiO_4)_2$ a samarskit $(Y, Er)_4[(Nb, Ta)_2O_7]_3$ [2].

Ytrium tedy hojně doprovází lanthan a lanthanoidy v jejich minerálech. V malém počtu nerostů vzácných zemin je obsaženo také skandium. Je to například thorvetit $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ z 53 hm. % Sc_2O_3 dále bazit, wiikit a sterrettit $\text{Sc}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Některé Wolfranity a kasiterity také obsahují malé množství skandia [2].

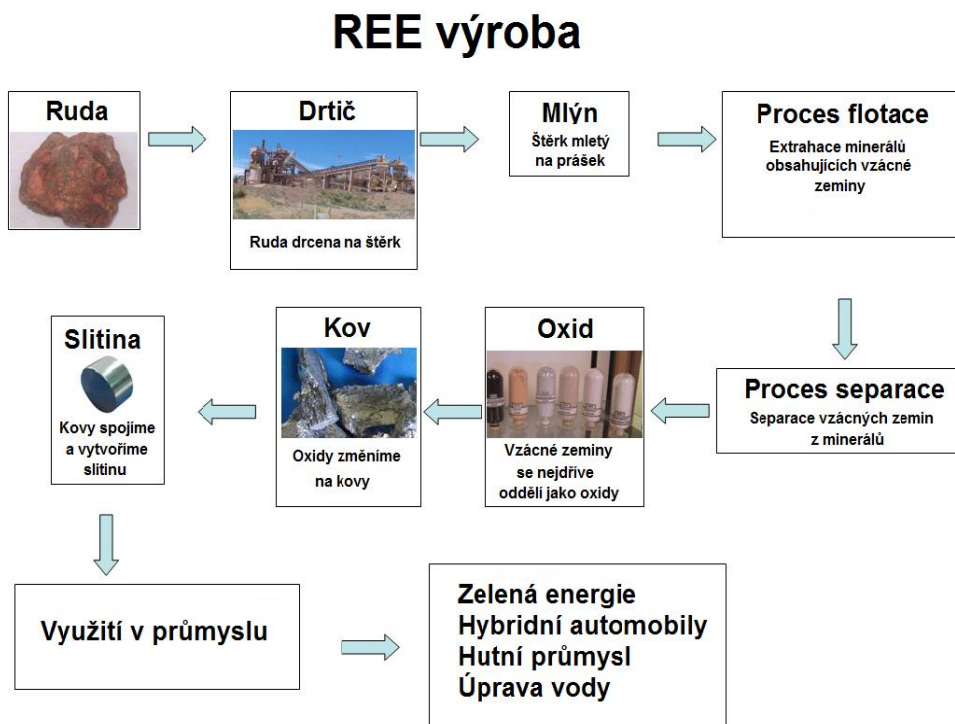
2.2 Výroba vzácných zemin

Samotná těžba vzácných zemin je již v některých případech velice náročná. A přináší sebou environmentální rizika. Jeden z problémů je jejich výskyt společně s radioaktivními prvky uranem a thoriem. Dalším problémem je, že základ získávání vzácných zemin je prováděn loužením jejich minerálů ve velice silných kyselinách [1].

Například při těžbě vzácných zemin z jílových ložisek reziduálního typu se používají tyto silné kyseliny přímo v terénu. Jedná se o tzv. loužení in-situ, které je zatím jediným způsobem jak vytěžit vzácné zeminy z těchto ložisek. Bohužel však při takovém to způsobu těžby dochází k rozsáhlé kontaminaci půdy a vody [1].

K životnímu prostředí šetrnějším způsobem těžby REE je jejich získávání z rud, kde se loužení provádí v kádích a před ním dochází k drcení a mletí na velikost rudných zrn do 2 mm a jejich flotaci [4].

Obrázek 1 Postup výroby vzácných zemin [4]



Další výrobní fáze po loužení REE rud je samotná separace jednotlivých prvků vzácných zemin, k čemuž se používají různé metody.

Původně využívané metody byly založeny na zásaditosti, nebo rozpustnosti prvků. Při separaci pomocí metod založených na rozpustnosti jednotlivých prvků se využívá princip tzv. frakční krystalizace a řada solí jako např. chromany, sírany, mravenčany atd.. Díky velké izomorfii prvků REE je tento způsob velice zdlouhavý a neúčinný. Pro některá dělení je třeba provést i tisíce krystalizací [2].

Metody využívající rozdílné zásaditosti jednotlivých prvků REE dělí tím, že používají různě silné hydroxidy v takovém množství, aby stačilo vysrážet jen část REE v roztoku přítomnou. V prvních sraženinách se objevují prvky méně zásadité a, až mnohem později se srážejí prvky více

zásadité. Pro dosažení lepších výsledků dělení se využívají velmi slabé hydroxidy, aby se využilo rozdílné polariry iontů vzácných zemin, jako je např. anilín. Přesto je však nutné provést velké množství operací k dosažení alespoň určitého rozdělení [2].

Tyto způsoby separace byly podmíněny použitím velkého množství materiálu, prováděly se obtížně a trvaly příliš dlouho. Při těchto způsobech dělení, kde se uplatňuje vliv minimálních rozdílů v poloměrech iontů, se dosahovalo velmi čistého stavu soli lanthanidů zanedbatelného množství. Tento fakt měl velice špatný vliv na možnost studia jejich vlastností a tím pádem i možností uplatnění [2].

Až díky rozvoji chromatografické analýzy a díky použití tzv. ionto-měničů, které umožňovaly dělit stopová množství i velkého množství materiálu, se dělení velmi urychlilo a zjednodušilo. Také bylo možné připravit soli REE velké čistoty. Velký pokrok byl také zaznamenán použitím kapalinové extrakce a metod fungujících na principu tvorby komplexů za pomoci různých činidel [2].

3 Vliv prvků vzácných zemin na vlastnosti slitin železa

Prvků vzácných zemin se v průmyslu začalo hojně využívat převážně v druhé polovině minulého století, kdy prvky REE našly využití převážně v metalurgii. Dále se také používají v elektrotechnice a elektronice. My se však budeme zabývat jejich vlivem na mechanické vlastnosti slitin železa.

3.1 Kinetické a termodynamické podmínky krystalizace

Přechod kovů ze stavu taveniny (likvidu L) do stavu krystalu (solidu S) je proces, který se nazývá krystalizace. Existují dvě současné teorie struktury tavenin. Jde o monoatomární koncepci a polyatomární koncepci. Jednotkou monoatomární koncepce je atom, u polyatomární je to shluk atomů. Díky koncepci polyatomární můžeme vypočítat např. koeficient samodifuze prvků v tavenině, hodnoty viskozity taveniny a změny objemu vzniklé následkem fázové transformace L – S atd. Podle polyatomové koncepce můžeme chápat krystalizaci jako přechod ze shluku atomů do krystalické mřížky [5].

Krystalizační procesy popisuje obecná termodynamika. Díky Gibbsově – Helmholtzově rovnici můžeme termodynamicky určit molární volnou entalpii ΔG [5]:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (2.1)$$

kde G je Gibbsova volná entalpie, H – entalpie, T – termodynamická teplota, S – entropie soustavy [5]:

Během fázových přeměn dochází u termodynamických veličin, jako je molární entalpie transformace ΔH a molární entropie ΔS za stálé teploty transformace T k jejich skokovým změnám. Výše uvedené veličiny jsou jakýmsi materiálovými parametry pro samostatné látky. Pokud budeme potřebovat určit např. entropii tání změny skupenství $S - L$ látky A použijeme vztahu [5]:

$$\Delta S_m^A = \frac{\Delta H_m^A}{T_m^A} \text{ [J } \times \text{ mol}^{-1} \times \text{ K}^{-1} \text{]} \quad (2.2)$$

kde ΔH_m^A je molární entalpie tání látky A [$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$] a T_m^A je teplota tání látky A [K] [5]:

Entropické hodnoty tání mají význam pro stabilitu fázového rozhraní železo – krystal. Díky nízké energetické bariéře entropie tání u kovů se vytváří přednostně zvrásněné rozhraní. S tímto souvisí vysoká koncentrace krystalických poruch u kovů a slitin [5].

Pro teplotu změny skupenství při krystalizačních procesech jsou dány podmínky rovnováhy pro tuhou fázi G_S a taveninu G_L rovností Gibbsovo izobaricko – izotermických potenciálů. Tedy hnací silou, která určuje směr změny skupenství při přeměně taveniny na tuhou fázi je změna volné entalpie [5]:

$$\Delta G_V = G_L - G_S \quad (2.3)$$

Výše uvedené termodynamické podmínky pro změny skupenství nejsou postačující. Protože to, co rozhoduje o počátku fázových přeměn, jsou faktory kinetické [5].

Kinetika krystalizačního procesu se skládá ze tří dějů, které na sobě nezávisí. Je to nukleace, která se dělí na homogenní nebo heterogenní nukleaci, což je vznik krystalizačních zárodků. Dále proudění v tavenině, jehož druhy jsou např. nucené proudění, gravitační, turbulentní, laminární, termokapilární. Posledním dějem je růst krystalů, což je rychlost, za jaké se přemísťují různé fázové typy rozhraní krystal – tavenina, jako jsou dendritické, kašovitě, buněčné, rovinné, které závisí na teplotních a koncentračních gradientech [5].

Každý tento děj se skládá z různých dalších dějů a ten nejpomalejší omezuje rychlost toho hlavního děje. Do nukleace zahrnujeme jak shlukování atomů, které jsou přítomny, a to difuzními pohyby, nebo jinými (v likvidu), tak jejich nové vnitřní postavení vůči sobě shodné s novou fází (solidu) v krystalizační řadě [5].

Do růstu krystalů zahrnujeme přemísťování atomů původní fází (tavenina), jejich přeskočení na různé typy fázových rozhraní, pro něž platí kinetika pevnosti rozhraní i pohybu atomů vzniklou fází (solidus). Při tom je přemísťována entalpie tání, která se uvolňuje během krystalizace na hranice a musí být odvedena. Dále se transportuje hmota krystalizující látky se změnami difuzními, změnami v koncentraci a hmotnosti. Podstatná majorita těchto jevů jsou tepelně aktivované procesy z čehož vyplývá, že energetické překážky jsou překonávány pohybem skupin atomů, nebo jen atomy, které jsou tepelně aktivovány [5].

Proto, aby krystaly plynule rostly, je třeba stále odvádět skupenské teplo. To je možné jen při určitém teplotním gradientu v přiléhající oblasti hranici likvidus – solidus. Při tomto gradientu paralelně probíhají posuny tohoto rozhraní. Pomocí tohoto náhledu můžeme určit

dva typy odvádění tepla. Tyto tepelné odvody zásadně ovlivňují krystalizační proces [5].

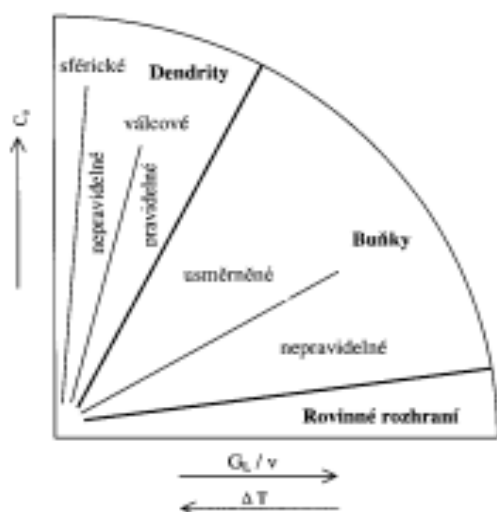
Prvním typem je odvod tepla pouze tuhou fází, kdy gradient $G_L[\text{K} \times \text{cm}^{-1}] \geq 0$. Je-li rychlost růstu pomalá, tuhne tavenina na planoparalelním – rovinném – rozhraní, na kterém probíhá usměrněná krystalizace. Gradient G_R (reálný koncentrační gradient) je strmý [5].

Druhým typem je odvod tepla do taveniny, kde teplotní gradient je $G_L < 0$, je tedy malý. G_R je až negativní. Tomuto jevu říkáme koncentrační přechlazení [5].

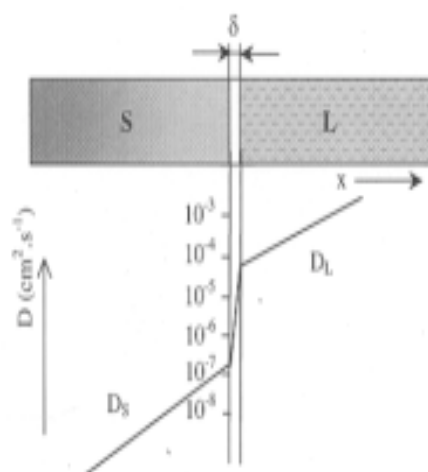
Zásadní význam pro rozdělování příměsí při tuhnutí musíme vzít v úvahu transportní poměry v likvidu. Hmota se při tom transportuje děním konvekce nebo difuze, ovšem obecně působí současně oba faktory. Nezáleží na tom, zda je proudění v tavenině turbulentní nebo laminární, vždy je určitá oblast na hranici krystal – tavenina, kde je velmi malá rychlost proudění. Tuto oblast nazýváme difuzní vrstva. Tloušťka této vrstvy je při rovinném rozhraní od 10 μm do 1 až 10 mm při rozhraní dendritickém. Na tom, jak rychle se pohybuje tavenina uvnitř difuzní vrstvy, difuzním koeficientu příměsí v tavenině D_L , viskozitě taveniny a málo na rychlosti krystalického růstu, závisí k_{ef} v souladu s Burton – Prim – Slichterovou rovnicí mezi efektivním rozdělovacím koeficientem a k_0 . Musíme si uvědomit, že k velkým výkyvům v hodnotách D_L a D_S dochází na každém rozhraní, a to i v sublaminární difuzní vrstvičce δ . Zpravidla první hodnota koeficientu difuze bývá neznámá. U kovových tavenin se nachází mezi hodnotami $D_L \approx 10^{-3}$ až $10^{-5} [\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}]$. Naproti tomu značně nižší hodnoty se objevují u difuze D_S v tuhé fázi $D_S \approx 10^{-6}$ až $10^{-8} [\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}]$, tj. o tři, až čtyři řady níže u teplot pod likvidem. Podle Arrheniova vztahu je změna koeficientu difuze v pevném stavu úsečně teplotně závislá.

Difuzi v solidu zanedbáváme při zjednodušeném odvození Pfannovy rovnice pro zonální tavení směrovou krystalizací. Pomocí dlouhodobého difuzního žhání pod teplotou solidu můžeme koncentrační dendritické mikronehomogenity existující v tuhém stavu nezanedbatelně snížit a dokonce i odžít [5].

Obrázek 2 Schéma vztahů mezi koncentrací příměsí, teplotními gradienty a rychlostí tuhnutí a tvary růstových struktur [5]



Obrázek 3 Skoková změna difuzních koeficientů D_S a D_L v sublaminární difuzní vrstvičce δ na rozhraní krystal tavenina [5]

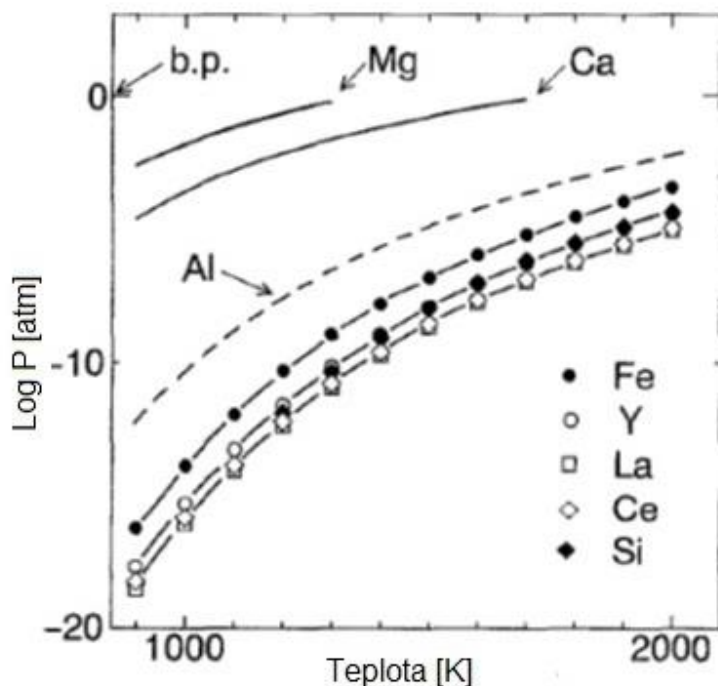


3.2 Termodynamika vzácných zemin při výrobě oceli

Kovy vzácných zemin jsou velmi výhodné pro rafinační pochody při výrobě oceli pro jejich vysokou afinitu vůči kyslíku, síře a dusíku a vyšší, než má k těmto prvkům železo. S těmito prvky vytvářejí nekovové vměstky v podobě oxidů, sulfidů, oxysulfidů a nitridů. O něco nesnadněji tvoří karbidické vměstky. Používají se také pro modifikace vměstků již vzniklých. Jejich používání při rafinaci oceli také přispívají jejich fyzikální vlastnosti, jako jsou nižší parciální tlaky par vzniklých při přidání vzácných zemin a vyšší bod tání při porovnání s Ca a Mg [6–9].

Na obrázku 4 jsou vidět závislosti teploty a tlaku páry některých vzácných zemin v porovnání s Fe a Si. Teploty tání a tlaky par vzácných zemin se liší do takové míry, že je nepravděpodobný jakýkoli problém s rozpuštěním nebo vypařováním REE v roztavené oceli. Nízký tlak par produkovaných při odpařování REE je ve skutečnosti hlavní výhodou [10, 11].

Obrázek 4 Teplotní závislost tlaků par běžnějších vzácných zemin a některých reaktivních kovů se železem [27]



Problém vzniká při přidání většího množství, než je požadováno pro reakci s nežádoucími prvky. Zbytkové množství má poté tendenci segregovat na hranicích zrn, kde tvoří eutektikum. Díky nízké teplotě tání eutektika vznikají problémy například během válcování za tepla. Válcovací teplota je totiž vyšší, než teplota tání eutektika [12].

Z předchozích tří odstavců tedy vyplývá, že oxidy a sulfidy vzniklé reakcí s kovy vzácných zemin mají vysokou teplotu tání narozdíl od čistých vzácných zemin, které jsou nízké ve srovnání s železem. To znamená, že oxidy a sulfidy budou vznikat bezprostředně po dodání REE do taveniny. Bohužel jejich hustoty jsou blízké hustotě železa, a proto budou hůře odstranitelné z oceli v porovnání s oxidy a sulfidy jiných prvků [13].

Tabulka 2 Některé fyzikální vlastnosti základních REE, dalších dezoxidačních prvků a vzácných zemin [13]

Prvek	Protonové číslo	atomová hmotnost	hustota [kg·m]	teplota tání [K]	teplota varu [K]
Cer	58	140,13	6 760	1 350	3 473
Lanthan	57	138,92	6 180	1 466	3 913
Neodym	60	144,27	6 980	1 570	3 633
Praseodym	59	140,92	6 800	1 481	3 563
Železo	26	55,85	7 876	1 812	3 153
Hliník	13	26,98	2 700	923	2 333
Vápník	20	40,08	1 540	1 124	1 713
Mangan	25	54,94	7 400	1 523	2 427
Křemík	14	28,09	2 400	1 688	2 633

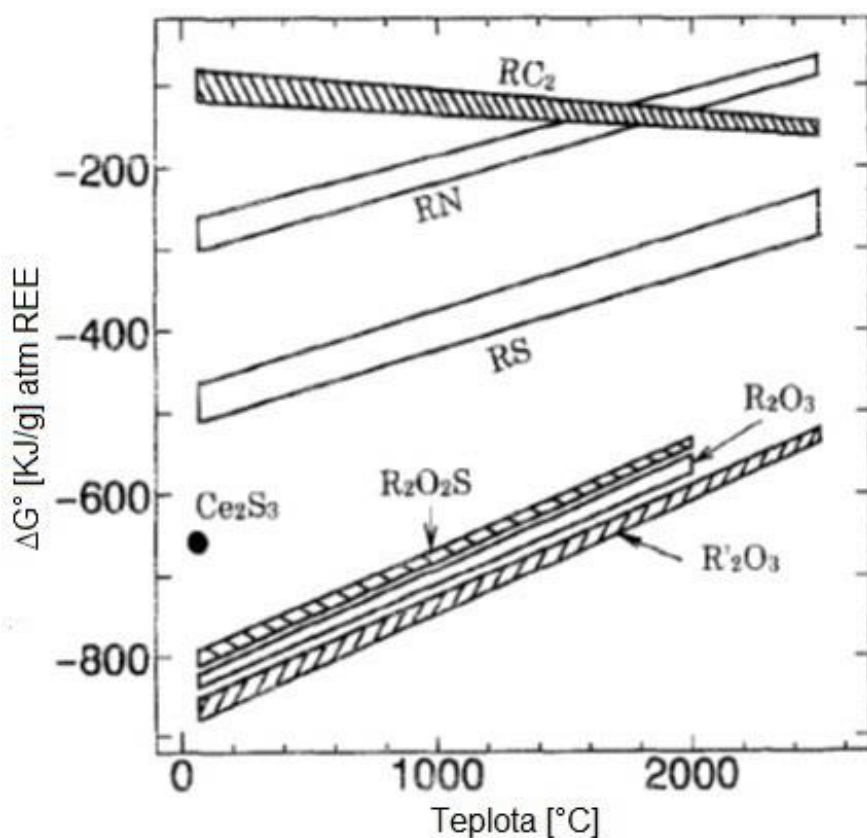
Tabulka 3 Hustoty a teploty tání sloučenin REE, dezoxidačních prvků a železa [13]

Sloučeniny prvků	druh	hustota [kg·m]	teplota tání [K]	
Oxidy	La	La ₂ O ₃	6 580	2 532
	Ce	Ce ₂ O ₃	6 867	1 963
	Pr	Pr ₂ O ₃	7 067	2 473
	Nd	Nd ₂ O ₃	7 308	2 545
	Al	Al ₂ O ₃	2 820	2 323
	Mg	MgO	3 200	2 773
	Ca	CaO	3 400	2 873
	Fe	FeO	3 700	1 693
Sulfidy	La	LaS	5 660	2 473
	La	La ₂ S ₃	5 440	2 373
	Ce	CeS	5 880	2 743
	Ce	Ce ₂ S ₃	5 180	2 723
	Nd	NdS	6 200	2 411
	Nd	Nd ₂ S ₃	5 500	2 473
	Pr	Pr ₂ S ₃	5 270	2 068
	Fe	FeS	4 600	1 466
	Mn	MnS	4 000	1 803

Jednou z podstatných předností prvků vzácných zemin z hlediska termodynamiky je, že jejich reakce s nežádoucími prvky při teplotě 1500 až 1600 °C, to znamená teplotě roztavené oceli, mají velkou zápornou změnu volné entalpie, což je hlavním kritériem samovolného děje, v tomto případě tedy slučování s nežádoucími prvky a vytváření tak lépe odstranitelných nebo modifikovatelných produktů této reakce v podobě nekovových vměstků. Například u sulfidických vměstků je výhoda REE více než evidentní, a to proto, že jen s prvky REE a vápníkem vznikají vměstky v ještě roztavené oceli. Z toho vyplývá, že všeobecný vliv REE na kinetiku krystalizace je její urychlení, tedy urychluje tvorbu nové fáze [9, 14–16].

Na obrázku 5 je velice dobře vidět změna volné entalpie směrem ke kladným hodnotám v závislosti na zvyšování teploty při tavbě. Je však zřejmé, že i při vysokých teplotách je volná entalpie ΔG stále ještě natolik záporná, že může bez problému reagovat s nežádoucími prvky [17].

Obrázek 5 Volné energie tvorby běžnějších sloučenin vzácných zemin. Symbol R představuje lehké kovy lanthanoidů. R' představuje yttrium a těžké kovy lanthanoidů [17]



3.3 Vliv vzácných zemin na krystalizaci a mikrostrukturu slitin železa

Kovy vzácných zemin mají významný vliv na povrchové napětí taveniny a to, že jej výrazně snižují. Díky tomuto jevu je potřeba daleko menší energie pro vznik zárodků při primární krystalizaci. Tím pádem se také zvyšuje počet krystalizačních center. Díky těmto vlivům se dosahuje jemné struktury ingotu oceli [18].

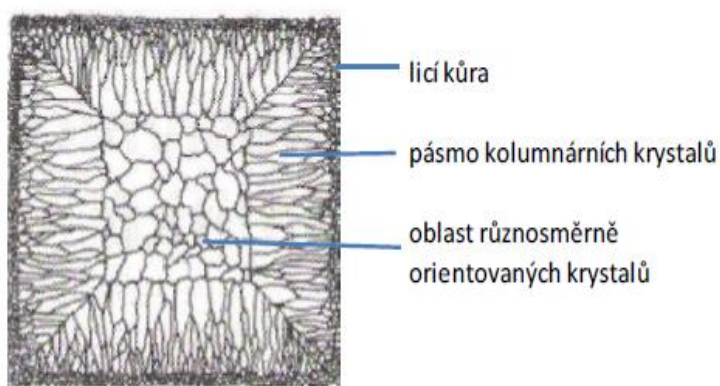
Jak je již výše uvedeno, vměstky sulfidické i oxidické se vylučují ještě v roztavené oceli z důvodu jejich velmi vysoké teploty tání. Tedy jsou umístěny v nitru krystalů oceli. Je-li ochlazování dostatečně pomalé, nedifunduje síra k hranicím primárních zrn a k její koncentraci v prostorech mezi dendrity. REE tedy zamezují vzniku sulfidických segregantů. Přísadami REE můžeme řídit rozložení síry v ingotech [6, 18].

S přidáváním Ce do oceli nám prudce klesá velikost sulfidických vměstků, a to do obsahu minimálně cca 0,06 hm. % Ce. Poté je téměř konstantní. Obdobný vliv na jejich velikost má také zirkonium s tím rozdílem, že hmotnostní obsahy musí být vyšší pro stejný efekt jako u ceru [18].

Díky REE se v ingotu ztenčí vrstva sloupkovitých krystalů. Výraznost dendritické struktury se sníží. A to tím způsobem, že dojde ke zkracování dendritických jehlic a změně jejich tvaru v elipsovité. Slabě rozvětvené dendrity pak lze pozorovat v celém objemu kovu. Díky tomuto zmenšování dendritické oblasti se sníží také segregace kyslíku, fosforu, uhlíku. Ocel se stává homogennější. K dosažení takovýchto účinků nám stačí již 0,01 hm. % Ce. V rozmezí od 140 do 750 ppm. obsahu ceru nám klesá velikost dendritů. Podobně jako u litin musíme kontrolovat množství REE v tavenině, nemělo by být přesaženo

celkově vzácných zemin 0,2 hm. %. Pokud přidáme větší množství REE, tak nám krystalická struktura opět hrubne. Toto procentuální vyjádření je spíše obecným ukazatelem pro optimální použití množství REE pro legování. Procenta se mohou lišit v závislosti na požadovaných mechanických vlastnostech vyráběné oceli a na chemickém složení. Dále jejich velikost závisí také na počtu CeS a Ce_2O_3 částic a na jejich velikosti [18, 19].

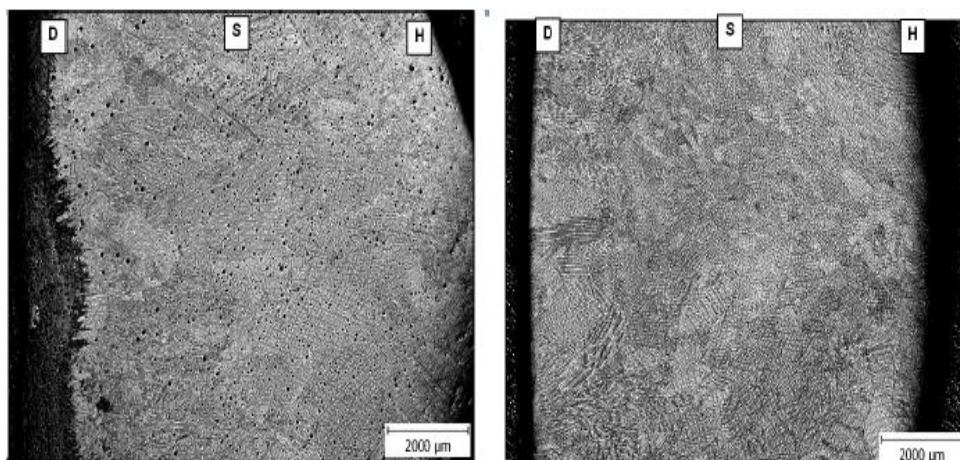
Obrázek 6 Schématické znázornění různých strukturálních oblastí ingotu [21]



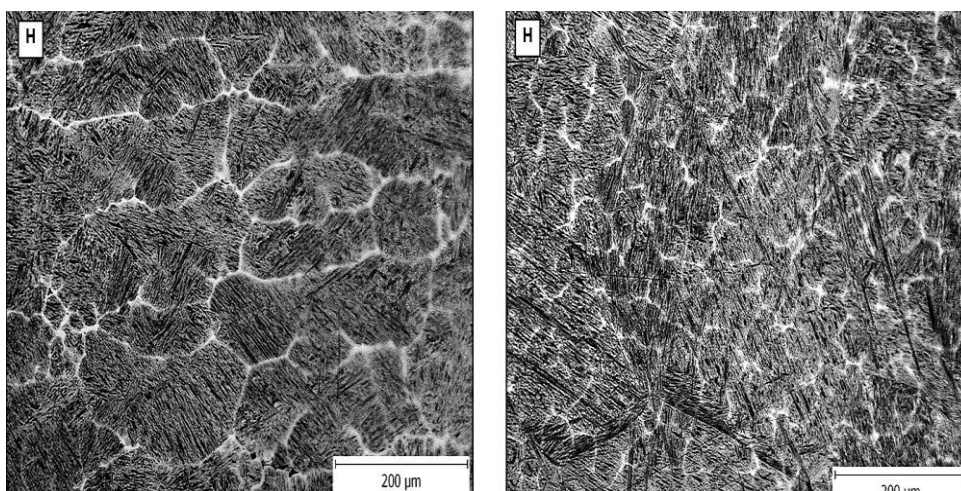
Při výrobě oceli se REE používají také ve formě mischmetalů. V podstatě se jedná o granule, které se skládají z několika prvků REE. Jsou to převážně Ce, La, Nd a Pr. Mischmetalů se využívá převážně při výrobě antikoročních ocelí. Bohužel při jejich použití dochází ke spojování malých částic Ce_2O_3 s oxidy Al_2O_3 , čímž vznikají shluky větší než $20\ \mu m$, které zapříčiňují zarůstání výlevky během odlévání [20].

Na obrázku 7 a je vidět vliv přísady ceru na mikrostrukturu oceli. Na vzorku s Ce nejsou viditelné vady v podobě dutin a ředin. Obrázek 8 nám zobrazuje mikrostrukturu oceli s přísadou 0,05 hm. % Ce, kde je jasně viditelné zjemnění struktury oceli [21].

Obrázek 7 Porovnání struktury laboratorních vzorků oceli 42CrMo4 s přísadou 0 hm. % Ce (vlevo) a s přísadou 0,0061 hm. % Ce (vpravo) [21]



Obrázek 8 Porovnání struktury laboratorních vzorků oceli 42CrMo4 s přísadou 0 hm. % Ce (vlevo) a s přísadou 0,0061 hm. % Ce (vpravo) [21]



U litiny se změna mikrostruktury vlivem REE projevuje především ve velikosti grafitových zrn a změně jejich tvaru, kdy je zakulacuje, to znamená, že podporují vznik takzvané litiny s kuličkovým grafitem tím, že

redukuje nebo neutralizuje prvky (olovo, antimon, arsen, titan, atd.), které ovlivňují nebo znemožňují vznik kuličkového grafitu. Vzácné zeminy se obdobným způsobem používají pro výrobu litiny s grafitem červíkovitým [22, 23].

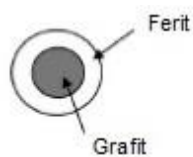
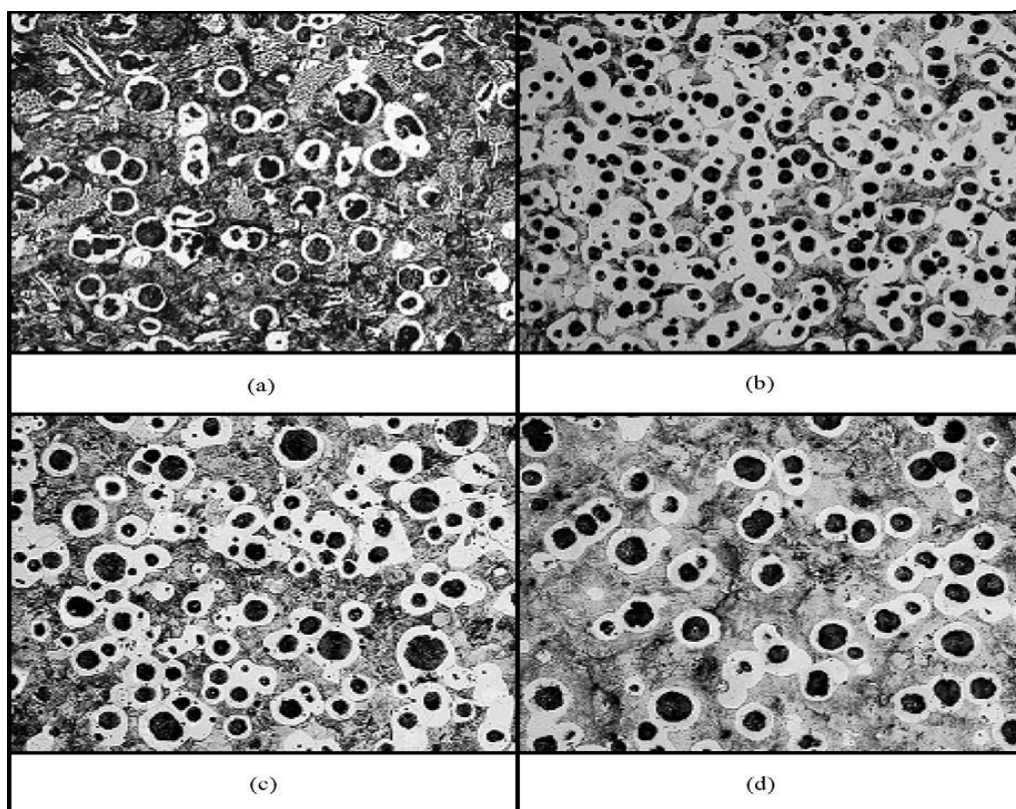
Očkování pomocí REE zvyšuje počet krystalizačních center eutektických buněk, na nichž závisí zvýšení počtu jemných zárodků grafitu a snížení hrubých grafitových lupínků. Výsledkem je pak jemný tvar a pravidelnější rozmístění grafitu ve struktuře litiny. Tento jemný tvar má také za následek fakt, že přidáním správného procentuálního množství REE (do 0,02 hm. %) se snižuje podchlazení taveniny. To znamená, že rovnoměrněji odchází teplo vzniklé během nukleace [23].

Vliv na velikost grafitových hrudek a jejich počet má současně doba tuhnutí a procentuální poměr použitých REE. Dle studie, během níž byly použity vzorky o různé tloušťce, bylo prokázáno, že nejjemnější struktury bylo dosaženo u nejtenčího vzorku, z čehož také vyplývá, že doba tuhnutí byla nejkratší. Nicméně v porovnání se vzorky bez REE byly grafitové hrudky menší a početnější ve všech tloušťkách etalonu [23].

Ovšem pozoruhodné je, že ve vzorcích s REE se průměr hrudek snižuje do obsahu 0,02 hm. % a od 0,2 – 0,03 hm. % bez ohledu na tloušťku vzorku se opět zvyšuje. Obdobný jev byl pozorován u přídatku La do litiny, kdy se nám v obdobném procentuálním rozmezí snižoval a opět zvyšoval počet grafitových hrudek na jednotku plochy. Z této studie vyplynul fakt, že nejlépe je udržovat hladinu REE okolo 0,02 hm. % v tavenině, abychom dosáhli nejlepšího poměru velikosti a počtu grafitických hrudek v hotovém materiálu [23].

Dalším významným vlivem REE při výrobě litiny je tvorba feritu. Množství feritu silně ovlivňuje tažnost tvárné litiny. REE podporují jeho tvorbu. Ovšem opět je důležité udržovat hladinu REE na 0,02 hm. %. Při přesáhnutí této hranice množství feritu opět klesá. Díky legování REE není tvorba feritu silně ovlivněna dobou tuhnutí [23].

Obrázek 9 Porovnání vzorků s (a) 0 hm. %, (b) 0,02 hm. %, (c) 0,03 hm % a (d) 0,04 hm. % REE (x 100) [23]



Z dostupné literatury vyplývá, že vliv REE na mikrostrukturu ocelí a litin spočívá především v její homogenizaci, která spočívá v celkovém zjemnění zrna, řízení tvaru a velikosti nekovových vměstků a zabraňování segregace nežádoucích fází na hranicích primárních zrn.

Technologie a možnosti zpracování REE se rozšířila se začátky využívání sekundární metalurgie, která spočívá ve zpracování železných slitin po počáteční tavbě ve vysokých pecích. Díky používání této technologie se mohl plně využít potenciál prvků REE při získávání výjimečných mechanických vlastností slitin železa.

3.4 Vliv na mechanické vlastnosti slitin železa

Z laboratorních zkoušek a literatury je zřejmé, že prvky vzácných zemin zlepšují:

- rázovou houževnatost
- izotropii materiálu
- tvařitelnost za tepla
- tvařitelnost za studena
- únavovou pevnost
- pevnost v tahu.

U litin je to pak především

- pevnost
- tažnost
- houževnatost.

Jak již bylo řečeno, prvky vzácných zemin mají silnou dezoxidační a odsiřovací funkci, kterým mají tendenci zvyšovat čistotu a snížit ob-

sah nečistot na hranicích zrn. Zjemňují krystalickou strukturu. Výsledkem těchto vlivů je výrazně homogenizovaná struktura výsledného materiálu. Takto upravenému materiálu se významně mění mechanické vlastnosti [24].

Vliv REE na pevnost v tahu R_m , poměrné prodloužení ε (tažnost) a tvrdost bylo zkoumáno na oceli ZG30Cr, která je v Číně používána pro výrobu krumpáčů používaných při stavbě železnic. Krumpáče vykazovaly malou životnost. Hledal se tedy levný způsob modifikace tohoto materiálu pro výslednou úsporu na spotřebě krumpáčů [25].

Ocel zkoumaná v této studii byla tavena v indukční peci. Následně nalita do formy tvaru Y. Každý odlitek měl hmotnost 10 Kg. Při teplotě 1600 °C proběhlo legování Cr a Mo při druhém legování Mn. Po deoxidování pomocí čistého Al se ocel při teplotě 1550 °C modifikuje slitinou REE (mischmetalem) [25].

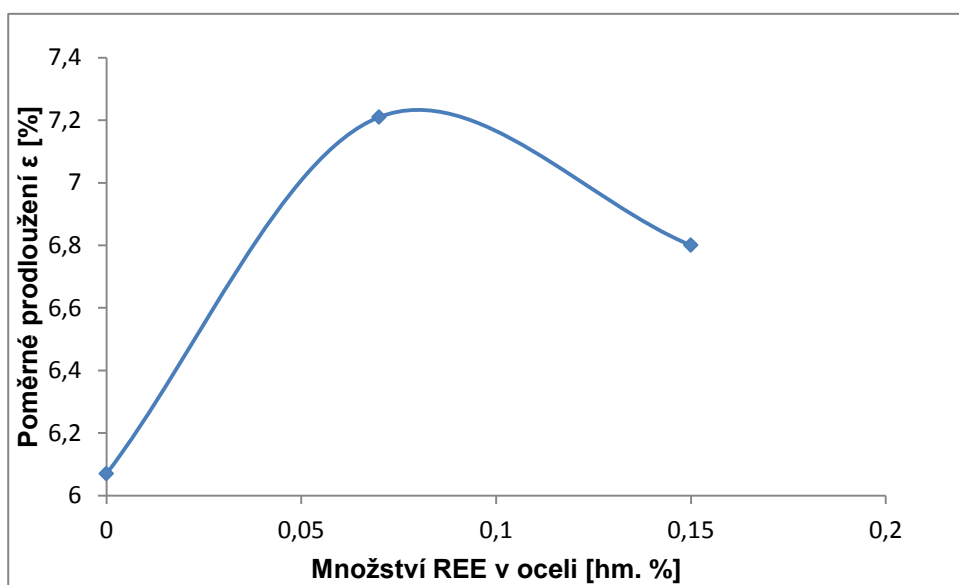
Testovány byly tři vzorky a to s 0, 0,07 a 0,15 hm. % REE. Vzorky modifikované 0,07 hm. % REE jsou oproti vzorkům bez přidání REE lepší o 15,8 % v prodloužení do přerušení, 14,7 % pevnosti v tahu a o 12,6 % v tvrdosti. U všech testovaných mechanických vlastností byl zaznamenán jejich nárůst [25].

U vzorku s 0,15 hm. % REE se oproti vzorku s 0,07 hm. % výrazně mění pouze tvrdost, která vzroste o 7,2 %. Veškeré hodnoty v příslušných jednotkách jsou uvedeny v tabulce 4. Grafické znázornění vlivu REE na testované vlastnosti pak na obrázcích 10, 11 a 12.

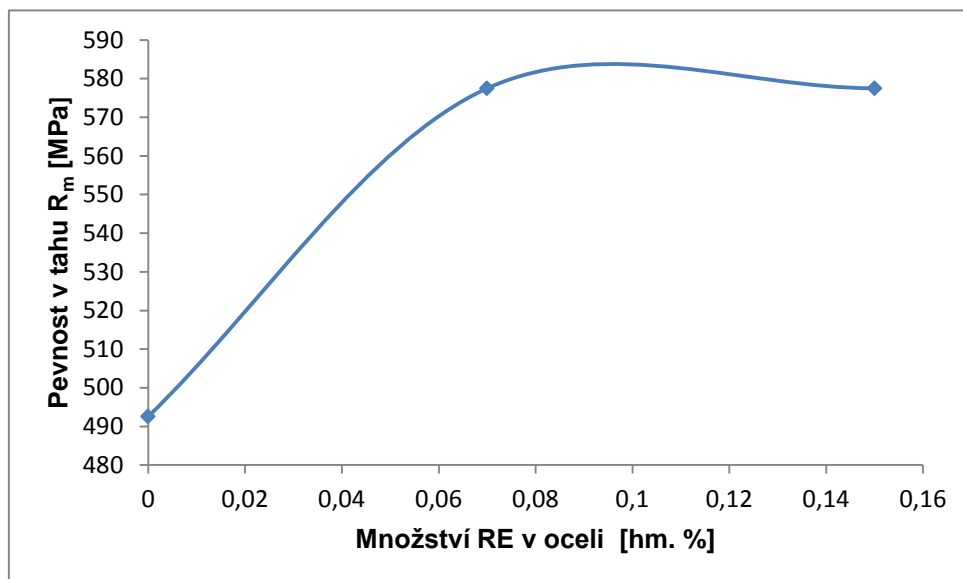
Tabulka 4 Vliv množství REE [hm. %] v oceli na prodloužení [%] pevnost v tahu [MPa] a tvrdost HRC [25]

Množství REE [hm. %]	0	0,07	0,15	
Prodloužení	6,07	7,21	6,8	ϵ [%]
Pevnost v tahu	492,57	577,49	577,5	R_m [MPa]
Tvrdost	21,5	24,6	26,8	HRC

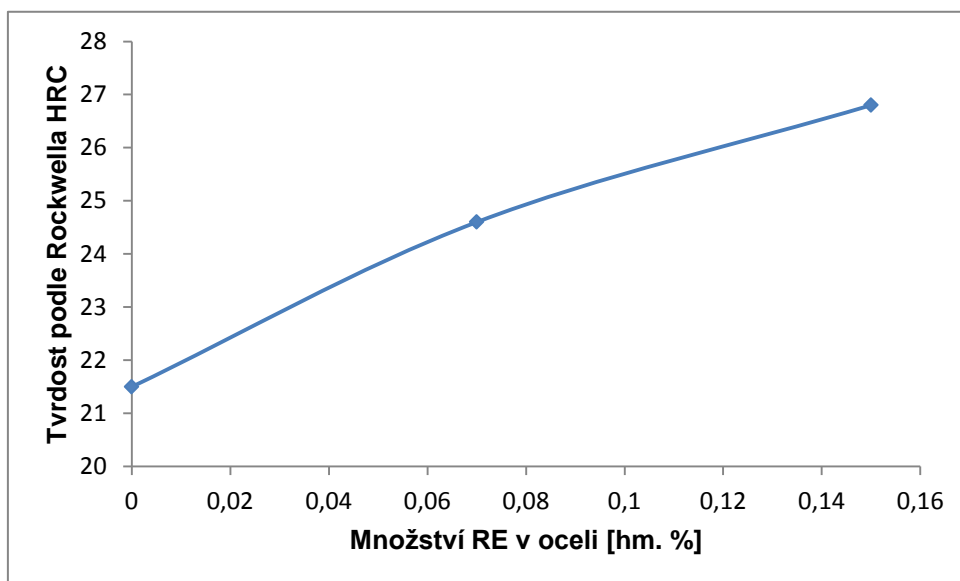
Obrázek 10 Vliv REE na prodloužení oceli [25]



Obrázek 11 Vliv REE na pevnost v tahu oceli [25]



Obrázek 12 Vliv REE na tvrdost oceli [25]



Díky již výše uvedené schopnosti REE modifikovat sulfidické vměšky do kulovitého tvaru, můžeme výrazně zvýšit houževnatost materiálu. Vměšky tohoto tvaru nedeformují materiál během válcování. Z toho také vyplývá lepší tvárnost materiálu [26].

Vliv REE na rázovou houževnatost byl ve zdrojové studii zkoumán na B450NbRE oceli, jejíž chemické složení jsou uvedeny v tabulce 5 [26].

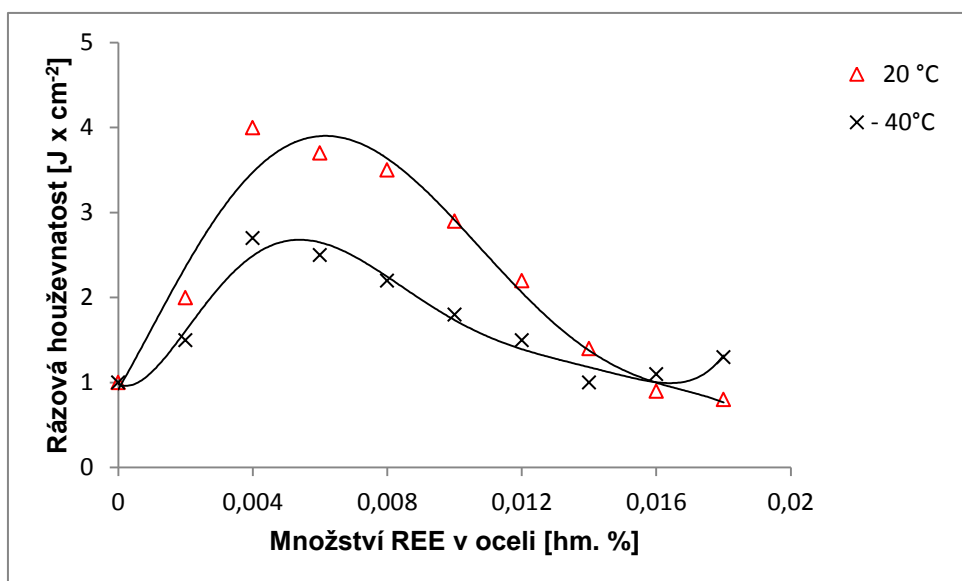
Tabulka 5 Chemické složení ocelí B450NbRE [hm. %] [26]

č.	C	Si	Mn	Ni	Cu	V	Nb	REE
1	0,088	0,578	1,59	0,33	0,32	0,089	0,044	0,0012
2	0,092	0,530	1,588	0,33	0,34	0,093	0,045	0,0031
3	0,094	0,522	1,629	0,32	0,32	0,085	0,040	0,0047
4	3078	0,498	1,516	0,30	0,35	0,087	0,037	0,0087
5	0,088	0,562	1,591	0,33	0,34	0,091	0,041	0,0140
6	0,082	0,562	1,544	0,31	0,32	0,093	0,046	0,0180

Mischmetal se zde skládá z 50 hm. % La a z 50 hm. % Ce. Ingoty byly po odlití znovu zahřáty na 1200 °C a při této teplotě udržovány po dobu 30 min. Poté byly za tepla válcované při teplotě 950 °C. Vzorky pro zkoušku Charpyho kladivem byly mechanicky leštěny. Zkouška byla provedena při teplotě 20 °C a -40 °C [26].

Rázová houževnatost vzorků při teplotě 20 °C a -40 °C s vlivem obsahu REE jsou uvedeny na obrázku 13. Houževnatost se zvyšuje s přírůstkem REE do 0,0047 hm. %. Následně klesá s dalším přírůstkem REE. Je tedy zřejmé, že dodáním vhodného obsahu REE se může výrazně zlepšit rázová houževnatost [26].

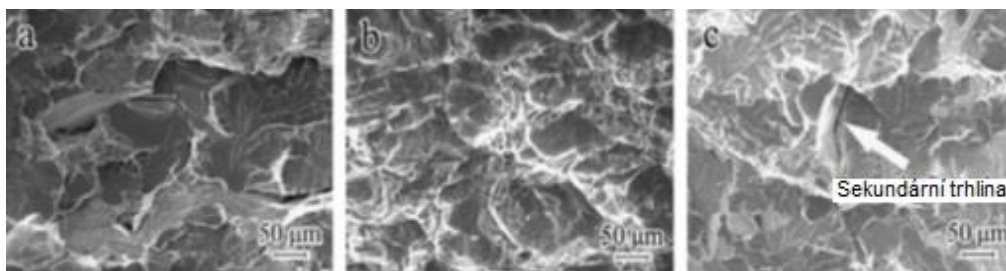
Obrázek 13 Vliv obsahu REE na rázovou houževnatost B450NbRE ocelí při 20 °C a -40 °C za použití metody bezrozměrné veličiny [26]



Na obrázku 14 je vidět vliv REE na povrch lomu s obsahem REE 0,0012, 0,0047 a 0,018 hm. %. Na vzorku číslo 3 s 0,0047 hm. % REE je vidět typická charakteristika tvárného lomu skládající se z důlků. Lomové plochy vzorků 1 a 6 obsahují štěpné lomy a sekundární trhliny. Iniciační trhliny u vzorků 1 a 6 je tedy poměrně snadná.[26]

Je zřejmé, že legování REE má významný vliv na inhibici transformace perlitu, díky čemuž se zvýšil podíl feritu. Obecně lze říci, že houževnatost se redukcí perlitu zvyšuje. Nicméně poslední výzkumy prokázaly, že by zde souvislost být nemusela. Zvýšení houževnatosti také dobře koreluje s velikostí zrn. [26]

Obrázek 14 (a) č.1 vzorek ($REE = 0,0012 \text{ hm.}\%$) lomové plochy, (b) č.3 vzorky ($REE = 0,0047 \text{ hm.}\%$) těžké lomy, a (c) č. 6 vzorek s očividnou sekundární trhlinou [26]



Jak bylo již uvedeno, REE se do litiny přidávají pro úpravu jejich mikrostruktury a pro zlepšení jejich tažnosti a houževnatosti vlivem změny tvaru a velikosti zrn grafitu. Díky takto řízené krystalizaci litiny pomocí REE však získáváme další podstatné mechanické vlastnosti.

Odolnost proti opotřebení se výrazně zvýší, dokonce 2 až 3 x. Pevnost je zvýšena o 50 – 70 % než u běžné litiny s lupínkovým grafitem. Křehkost je značně snížena a pevnost v ohybu se téměř zdvojnásobí. Odolnost proti rázu téměř ztrojnásobena. Zlepšuje se obrobitelnost. Zlepšila se odolnost proti korozi v alkalických a kyselých roztocích [27].

K sledování vlivu REE na litiny byla vybrána studie tenkostěnné tvárné litiny, která byla zkoumaná pro využití v automobilovém průmyslu. Materiál díky REE získal takové mechanické vlastnosti při malé tloušťce výrobku, které umožnily splnit i nejrůznější konstrukční požadavky [23].

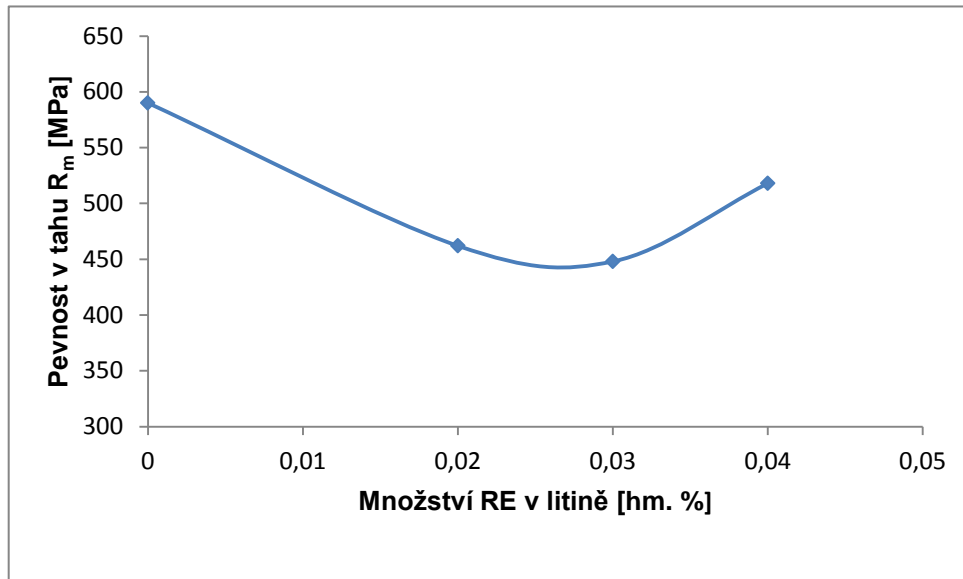
Litina byla vyráběna v indukční peci. Litina byla sferoidizována přidáním Fe-Si-MG slitiny do taveniny při teplotě 1500 °C. Jednotlivé vzorky byly legovány REE v množství 0, 0,02, 0,03, a 0,04 hm. %. Zkouška pevnosti v tahu a tažnost byla prováděna na odlitku ve tvaru Y rychlostí 1,5 [mm × min⁻¹]. Tvrdost byla měřena dle Brinella. Průměrné hodnoty tvrdosti byly získány na základě 10 měření [23].

Testy v tahu a mez kluzu 25 mm tlusté stěny odlitku tvárné litiny jsou znázorněny na obrázku 15. Přidání REE vede k nižší pevnosti v tahu a meze kluzu, než u vzorků bez REE. Od 0 přes 0,02 hm. % až do 0,03 hm. % REE mírně klesá a od 0,04 hm. % se pevnost tahu opět zvyšuje [23].

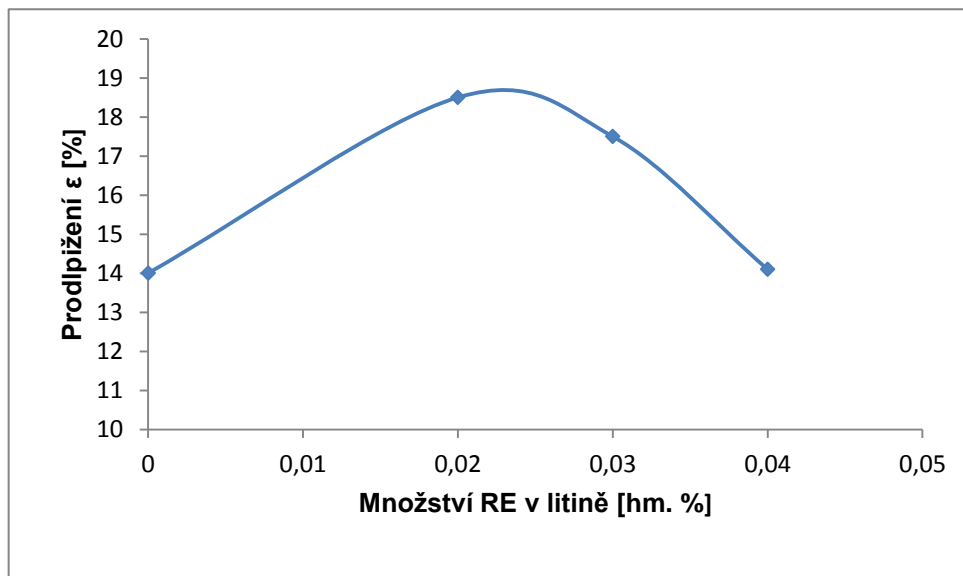
Prodloužení se zvyšuje se zvyšujícím se obsahem REE z 0 hm. % do 0,02 hm. % a klesá s rostoucím obsahem od 0,02 do 0,04 hm. % jak je vidět na obrázku 16. Tato vyšší tažnost je pravděpodobně způsobena zvýšeným obsahem feritu zjemněním struktury grafitu, jak bylo již uvedeno výše [23].

Na obrázku 17 jsou uvedeny výsledky zkoušky tvrdosti. S přidáním REE tvrdost mírně klesá až do 0,03 hm. %. Poté opět roste. Vzorek s 0,04 hm. % REE má tvrdost mírně vyšší než vzorek bez REE [23].

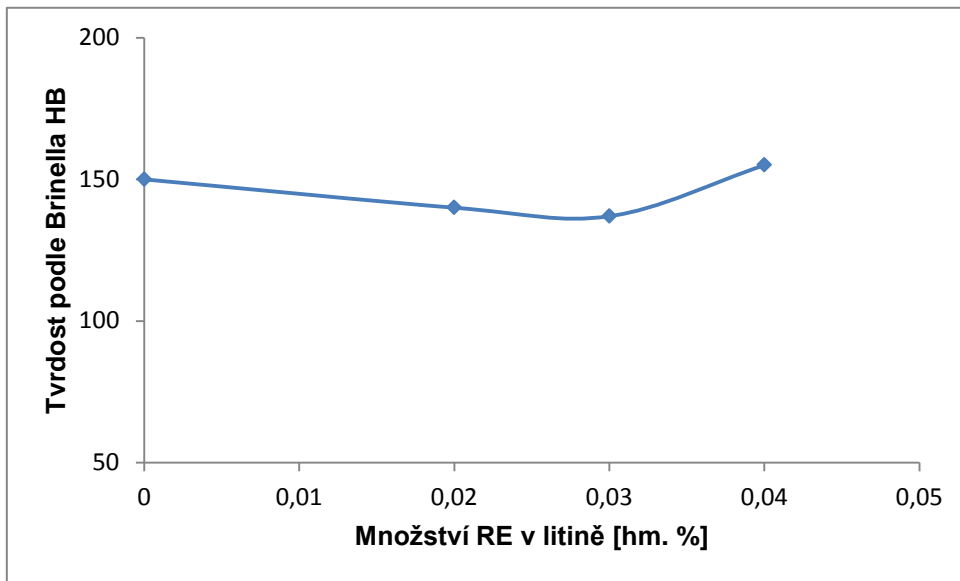
Obrázek 16 Vliv REE na pevnost v tahu litiny [23]



Obrázek 15 Vliv REE na prodloužení litiny [23]



Obrázek 17 Vliv REE na tvrdost litiny [23]



K popisu vlivu REE na houževnatost litin jsem záměrně vybral studii [28], která popisuje vliv na houževnatost litiny s vysokým obsahem chromu. Tato litina totiž vykazuje vynikající odolnost proti opotřebení při otěru a je velmi tvrdá oproti klasické bílé litině. Svoje využití si našla v mnoha odvětvích průmyslu. Jejím nedostatkem je však její křehkost, díky čemuž bylo její použití omezeno. Bylo zjištěno, že REE má na její houževnatost příznivý vliv při zachování jejích původních vlastností [28].

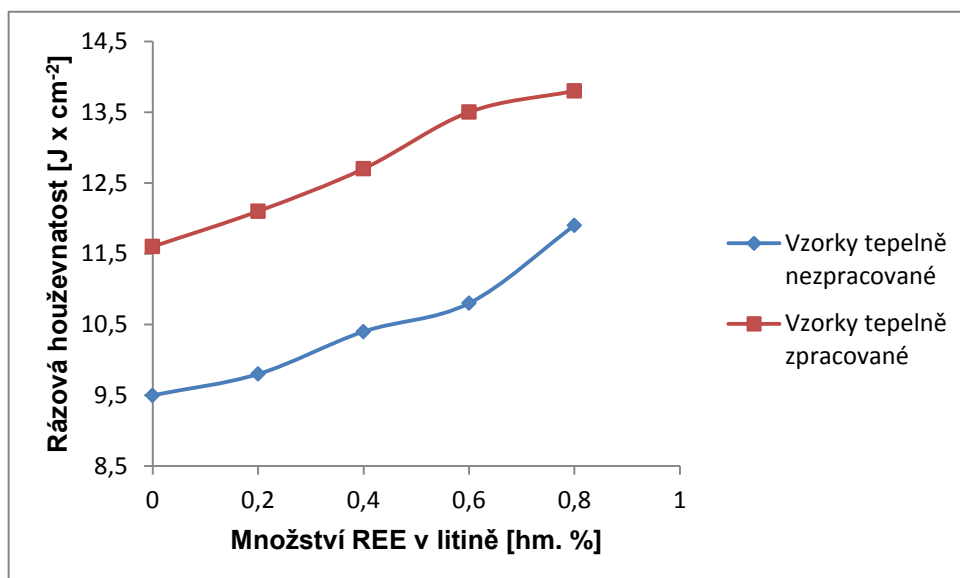
Současně se v této studii také zajímali o vliv legování V, Ti, a B. Pro naše účely však stačí, budeme-li se věnovat pouze jedné slitině s určitým množstvím těchto prvků a to 0,4 hm. % V, 0,3 hm. % Ti a 0,1 hm. % B. Obsah REE byl 0, 0,2, 0,4, 0,6, a 0,8 hm. %. Materiál byl připraven ve vysokofrekvenční indukční peci [28].

Velikost vzorku pro zkoušku rázové houževnatosti měl rozměry 10 mm × 10 mm × 55 mm. Dále byly některé vzorky tepelně zpracová-

vány kalením po zahřátí na 980 °C a poté popouštěním po zahřátí na 300 °C po dobu 2 hodin [28].

Vliv REE na chromovou litinu je vidět na obrázku 18. Jak je vidět, REE nám zde opět výrazně zvyšují houževnatost materiálu. Tepelné zpracování mělo v podstatě jen malý vliv na houževnatost. Při zkoumání mikrostruktury bylo opět zřejmé významné zjemnění dendritické struktury primárního austenitu a změna tvaru a velikosti bloků karbidických útvarů. Nejhomogennější struktury bylo dosaženo při obsahu REE 0,8 hm. % [28].

Obrázek 18 Vliv REE na houževnatost litiny [28]



4 Závěr

Kovy vzácných zemin se ukázaly jako velmi užitečné při výrobě moderních ocelí a litin. Existují tři hlavní role, které vzácné zeminy při této výrobě zastávají. Což je modifikace vměstků, rafinace taveniny a legování. Při rafinaci taveniny působí dezoxidací, odsířením a odstraněním nebo snížením dalších nežádoucích prvků jako jsou P, As, Sb, Bi, Pb a Sn.

Jako legura se používá především pro zjemnění krystalické struktury materiálu a tím pádem pro zlepšení konečných mechanických vlastností vyráběného materiálu. Vměstky dokáží modifikovat do kulovitých a elipsovitých tvarů, čímž opět příznivě působí na mechanické vlastnosti výsledného materiálu.

V dnešní době, kdy se klade velký důraz na ochranu životního prostředí a úsporu energií, což spolu přímo koreluje, nacházejí vzácné zeminy stále větší uplatnění. Výrobek při stejných rozměrech vykazuje delší životnost a odolnost proti různým zatížením než výrobek vyrobený ze standardní oceli nebo litiny. Z toho také plyne to, že na spoustu výrobků není potřeba tolik materiálu, aby si výrobek zachoval potřebné vlastnosti. Následkem toho je také nižší hmotnost daného výrobku a spotřeba energie na jeho instalaci nebo spotřeba energie stroje, ve kterém je výrobek nainstalován při jeho chodu.

I přes složitější a nákladnější získávání kovů vzácných zemin jsou vzácné zeminy lukrativním ekonomickým artiklem, který se bude čím dál více posouvat do středu zájmů světových výrobců kovových materiálů.

5 Použitá literatura

- [1] CIHLÁŘOVÁ, Hana. *Hlavní výsledky průzkumů území centrální Asie 2000 – 2011: shrnutí, hodnocení a interpretace (I) = Main results of research according to projects in Central Asia 2000 – 2011 : summaries, evaluations, and interpretations (Part I)*. Vyd. 1. V Brně: Mendelova univerzita, 2012, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-7375-621-5.
- [2] Vetejška, K. ,Zahradník, L. ,Mazáček, J. *Vzácné a stopové prvky* 1. vyd. Praha: SNTL, 1967. 149 s.
- [3] PRINCIPAL, The, Rare EARTH, Elements DEPOSITS and Domestic DEPOSITS. The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States — A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective Gd Pr Sm Nd La Ce. *US Geological Survey Scientific Investigations* [online]. 2010, vol. 89, p. 96. Retrieved z: doi:10.1007/978-90-481-8679-2_7
- [4] HURST, Cindy. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? [online]. 2010, no. March, p. 43. Retrieved z: <http://www.iags.org/rareearth0310hurst.pdf>
- [5] Kuchař, L. ,Drápala, j. PŘÍSPĚVEK K TEORII SEGREGACE ČINNÝCH JEVŮ PŘI KRYSTALIZACI KOVŮ A SLITIN. *Metal* 2002. Ostrava: VŠB TU, 2002 , s. 1–12.
- [6] ADACHI, G, N IMANAKA and Z.C KANG. *Binary Rare Earth Oxides*. Herausgeber: Springer Netherland, 2004. ISBN 1402025696.
- [7] VAN DER EIJK, Casper, Øystein GRONG, Fredrik HAAKONSEN, Leiv KOLBEINSEN and Gabriella TRANELL. *Progress in the Development and Use of Grain Refiner Based on Cerium Sulfide or Titanium Compound for Carbon Steel* [online]. 2009. ISBN 0915-1559. Retrieved z: doi:10.2355/isijinternational.49.1046
- [8] GRONG, Øystein, Leiv KOLBEINSEN, Casper VAN DER EIJK and Gabriella TRANELL. Microstructure Control of Steels through Dispersoid Metallurgy Using Novel Grain Refining Alloys. *ISIJ International* [online]. 2006, vol. 46, no. 6, pp. 824–831. ISSN 0915-1559. Retrieved z: doi:10.2355/isijinternational.46.824

- [9] VAHED, a. and D. a R KAY. Thermodynamics of rare earths in steelmaking. *Metallurgical Transactions B* [online]. 1976, vol. 7, no. September 1976, pp. 375–383. ISSN 03602141. Retrieved z: doi:10.1007/BF02652708
- [10] DEITERS, Ulrick K. *Thermochemical data of pure substances. Part I and 11. By Ihhsan Barin. VCH, Weinheim 1989. 1829 pp., bound, DM 680.-ISBN 3-527-27812-5* [online]. 1990. ISBN 3527287450. Retrieved z: doi:10.1002/adma.19900020914
- [11] HILTY, Donald C. *Electric Furnace Steelmaking*. vol. 2. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers ,1967. 875 p, p. 43.
- [12] LUYCKX, L. ,JACKMAN, J.R.: *Electric Furnace Conference*. 1973, p. 31.
- [13] KEPKA, Miloslav. *Rafinace oceli: celostát. vysokoškolská příručka.*: Praha SNTL. 1989. 211 s.
- [14] HAMPL, J. ,VONDRÁK, V. ,HANUS, A. *Metalurgie litin-mimopecní zpracování roztavené litiny*. Ostrava: VŠB TU , 2008. 125 s.
- [15] MICHALEK, K. ,GRYC, M. *Čistota a u žitné vlastnosti oceli*. Ostrava: VŠB TU, 2010. 316 s. ISBN 9780849302640.
- [16] FRANCOVÁ, H. ,DOBROVSKÁ, J. ,STRÁNSKÝ, K. VLIV CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A KINETIKY KRYSTALIZACE NA TVORBU SULFIDICKÝCH VMĚSTKŮ V OCELÍCH. *Metal* 2006. Ostrava: VŠB TU, 2006, s. 1–8.
- [17] GSCHNEIDNER, K A, N A KIPPENHAN, Rare Earth Information Center FOR ATOMIC RESEARCH, Rare-Earth Information CENTER and Molybdenum Corp. OF AMERICA. *Thermochemistry of the Rare Earth Carbides, Nitrides, and Sulfides for Steelmaking* [online]. B.m.: Rare Earth Information Center, Institute for Atomic Research, Iowa State University, 1971. Retrieved z: <http://books.google.cz/books?id=0d1bOwAACAAJ>

- [18] GUO, Muxing and Hideaki SUIITO. *Influence of Dissolved Cerium and Primary Inclusion Particles of Ce₂O₃ and CeS on Solidification Behavior of Fe-0.20mass%C-0.02mass%P Alloy*. [online]. 1999. Retrieved z: doi:10.2355/isijinternational.39.722
- [19] YU, Shi Chang, Qiu H. ZHU, Shen Qing WU, You J. GONG, Yuan Sheng GONG, Ming Sheng LIAN, Gang YE and Yi J. CHENG. Microstructure of steel 5Cr21Mn9Ni4N alloyed by rare earth. *Journal of Iron and Steel Research International* [online]. 2006, vol. 13, no. 2, pp. 40–44. ISSN 1006706X. Retrieved z: doi:10.1016/S1006-706X(06)60042-3
- [20] APPELBERG, J., K. NAKAJIMA, H. SHIBATA, A. TILLIANDER and P. JÖNSSON. In situ studies of misch-metal particle behavior on a molten stainless steel surface. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2008, vol. 495, pp. 330–334. ISSN 09215093. Retrieved z: doi:10.1016/j.msea.2007.12.051
- [21] MACHOVČÁK, P. MOŽNOSTI VYUŽITÍ KVZ PRO ZJEMNĚNÍ MIKROSTRUKTURY OCELI. *Oceláři*. Ostrava: VŠB TU, 2014. 7 s.
- [22] SELCUK, E and D H KIRKWOOD. SURFACE ENERGIES OF LIQUID CAST IRONS CONTAINING MAGNESIUM AND CERIUM. *Journal of the Iron and Steel Institute (London)*. 1973, vol. 211, pp. 134–140.
- [23] CHOI, J.O., J.Y. KIM, C.O. CHOI, J.K. KIM and P.K. ROHATGI. Effect of rare earth element on microstructure formation and mechanical properties of thin wall ductile iron castings. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, vol. 383, pp. 323–333. ISSN 09215093. Retrieved z: doi:10.1016/j.msea.2004.04.060
- [24] WANG, Mingjia, Songmei MU, Feifei SUN and Yan WANG. Influence of Rare Earth Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Cast High-Speed Steel Rolls. *Journal of Rare Earths* [online]. 2007, vol. 25, pp. 490–494. ISSN 10020721. Retrieved z: doi:10.1016/S1002-0721(07)60462-1
- [25] XIANGDONG, Liu, Geng QINGLING, Li YONG, Che GUANGDONG and Wang JIANMING. Influences of Molybdenum and Rare Earth on Mechanical Properties of ZG30Cr. *Journal of Rare Earths* [online]. 2006, vol. 24, pp. 358–361. ISSN 10020721. Retrieved z: doi:10.1016/S1002-0721(07)60401-3

- [26] LIU, Hong Liang, Cheng Jun LIU and Mao Fa JIANG. Effect of rare earths on impact toughness of a low-carbon steel. *Materials and Design* [online]. 2012, vol. 33, pp. 306–312. ISSN 02641275. Retrieved z: doi:10.1016/j.matdes.2011.06.042
- [27] NAGAI, H. Chapter 165 Rare earths in steels. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [online]. 1998, vol. 25, pp. 1–49. ISSN 01681273. Retrieved z: doi:10.1016/S0168-1273(98)25004-5
- [28] GUO, Erjun, Lihua WANG, Liping WANG and Yongchang HUANG. Effects of RE, V, Ti and B composite modification on the microstructure and properties of high chromium cast iron containing 3% molybdenum. *Rare Metals* [online]. 2009, vol. 28, no. 6, pp. 606–611. ISSN 10010521. Retrieved z: doi:10.1007/s12598-009-0116-1

Seznam obrázků:

- Obr. 1 Postup výroby vzácných zemin
- Obr. 2 Schéma vztahů mezi koncentrací příměsí, teplotními gradienty a rychlostí tuhnutí a tvary růstových struktur
- Obr. 3 Skoková změna difuzních koeficientů D_s a D_L v sublaminární difuzní vrstvičce δ na rozhraní krystal tavenina
- Obr. 4 Teplotní závislost tlaků par běžnějších vzácných zemin a některých reaktivních kovů se železem
- Obr. 5 Volné energie tvorby běžnějších sloučenin vzácných zemin
- Obr. 6 Schématické znázornění různých strukturálních oblastí ingotu
- Obr. 7 Porovnání struktury laboratorních vzorků oceli 42CrMo4
- Obr. 8 Porovnání struktury laboratorních vzorků oceli 42CrMo4
- Obr. 9 Porovnání vzorků s (a) 0 hm. %, (b) 0,02 hm. %, (c) 0,03 hm. % a (d) 0,04 hm. % REE (x 100)
- Obr. 10 Vliv REE na prodloužení oceli]
- Obr. 11 Vliv REE na pevnost v tahu oceli
- Obr. 12 Vliv REE na tvrdost oceli

Obr. 13 Vliv obsahu REE na rázovou houževnatost B450NbRE ocelí při 20 °C a 40 °C za použití metody bezrozměrné veličiny

Obr. 14 (a) č.1 vzorek (REE = 0,0012 hm.%) lomové plochy, (b) č.3 vzorky (REE = 0,0047 hm.%) těžké lomy, a (c) č. 6 vzorek s očividnou sekundární trhlinou

Obr. 15 Vliv REE na pevnost v tahu litiny

Obr. 16 Vliv REE na prodloužení litiny

Obr. 17 Vliv REE na tvrdost litiny

Obr. 18 Vliv REE na houževnatost litiny]

Seznam tabulek:

Tab. 1 Prvky vzácných zemin

Tab. 2 Některé fyzikální vlastnosti základních REE, dalších dezoxidačních prvků a vzácných zemin

Tab. 3 Hustoty a teploty tání sloučenin REE, dezoxidačních prvků a železa

Tab. 4 Vliv množství REE [hm. %] v oceli na prodloužení [%] pevnost v tahu [MPa] a tvrdost HRC

Tab. 5 Chemické složení ocelí B450NbRE [hm. %]