

# تشکیل حباب‌های نیتروژن در طی انجماد فولادهای ضد زنگ آستنیتی پرنیتروژن 16-18 درصد کروم<sup>1</sup>

ترجمه: محمدحسین نشاطی  
شرکت توسعه فولاد آلیاژی ایرانیان

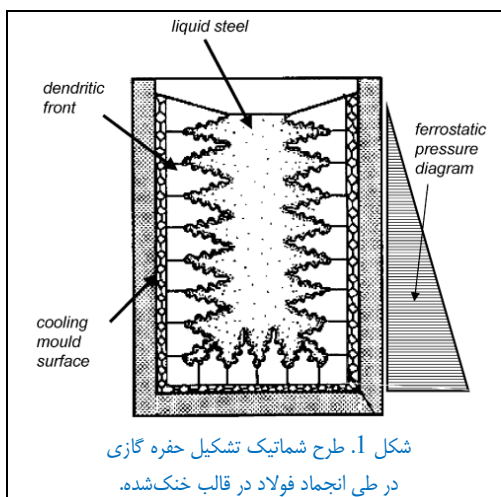
## چکیده

فولادهای ضد زنگ آستنیتی آلیاژ شده با نیتروژن (NAASS) از خواص جذابی همانند استحکام و نرمی بالا، مقاومت در برابر خوردگی خوب و کاهش تمایل به حساسیت مرز دانه‌ای برخوردارند. اما، اسلب‌های تولید شده از این فولادها با میزان نیتروژن بالاتر از حدود 0.2 درصد جرمی، وجود حفره‌های کوچک زیر سطح اسلب را که به افت درجه کیفیت محصول منجر می‌گردند نشان می‌دهند. حفره‌ها به تشکیل حباب‌های گاز به دلیل پدیده‌های جدایش/فوق‌اشباع حادث در طی انجماد مواد حل شده ایجادکننده گاز نسبت داده می‌شوند. روش‌های ترمودینامیکی و تجزیه و تحلیل ریاضی انجماد مورد استفاده برای پیش‌بینی تنظیم ترکیبات، هنوز باقی‌مانده در گرید NAASS، امکان جلوگیری از تشکیل حباب را می‌دهند. پیش‌بینی‌ها در برابر نتایج آزمایش‌های انجماد مقیاس آزمایشگاهی مورد سنجش قرار گرفته و رضایت‌بخش تشخیص داده شدند.

## 1. مقدمه

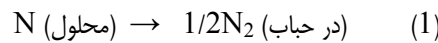
فولادهای ضد زنگ آستنیتی آلیاژ شده با نیتروژن (NAASS)، فولادهای پرنیتروژن (غلظت N بالاتر از حدود 0.2 درصد جرمی) با میزان Cr بین 16-18 درصد در سال‌های اخیر به دلیل خواص مکانیکی و مقاومت عالی در برابر خوردگی آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [1-4]. اما، اسلب‌های تولید شده از این فولادها با نیتروژن بالاتر از حدود 0.2 درصد جرمی، وجود حفره‌های کوچک، تقریباً کروی، درست در زیر سطح اسلب را نشان می‌دهند و به صورت نقص (ناپیوستگی) در سطح ورق حاصل از نورد

اسلب ظاهر گردیده و در نتیجه به افت درجه کیفیت محصول منجر می‌شوند. شکل حفره‌ها نشان می‌دهد که آنها می‌بایستی حباب‌های گازی باشند، که احتمالاً با مکانیزم زیر تشکیل شده‌اند: در طی انجماد در قالب خنک‌شونده، فولاد ضد زنگ ساختاری دندریتی با جدایش مواد حل شده در فاصله بازوی دندریت ایجاد می‌کند (شکل 1)؛ غنی‌سازی از مواد حل شده با نفوذ (دیفوزیون) و جابجائی متعادل می‌شود، اما اگر انتقال مواد حل شده به اندازه کافی سریع نباشد، فازهای جدید با واکنش در بین مواد حل شده جدایش کرده، می‌توانند در مایع هسته‌زنی (جوانه‌زنی) کنند. بر این اساس، حباب‌های گازی باید از جدایش مواد حل شده قابل واکنش برای تولید گاز حاصل شوند. در مورد NAASS، میزان کم کربن و اکسیژن امکان صرف‌نظر از حباب-



<sup>1</sup> - Formation of nitrogen bubbles during the solidification of 16-18% Cr high nitrogen austenitic stainless steels, Intermetallics 11 (2003).

های CO را می دهند؛ از طرف دیگر، افزایش شدت مشکل، هنگامی که از حد آستانه غلظت N فراتر رود، نشان می دهد که حباب-ها می توانند N<sub>2</sub> تشکیل شده از طریق واکنش (1) باشند:



جالب است ملاحظه کرد که در اکثر حباب های بررسی شده هیچ فاز سومی (اکسیدها یا سایر موارد) همراه با حباب یافت نشد، که همراه با شکل تقریباً کروی حباب نشان می دهد که مکانیزم جوانه زنی همگن می تواند برای توضیح تشکیل حباب مورد استفاده قرار گیرد.

هدف این تحقیق بررسی احتمال وقوع آن در ترکیب NAASS، اما هنوز باقی مانده در محدوده معمول این گرید از فولادها بوده است، ضریب اکتیویته ماده حل شده N می تواند به سطحی کاهش یابد که حتی در شرایط جدایش کننده، از واکنش های سازنده حباب ها جلوگیری شود.

## 2. مبنای ترمودینامیکی

جدول 1- ترکیب فولادها (درصد) برای مواردی که محاسبات برایشان انجام شده است.

No.	C	Cr	Cu	Ni	Mn	N	Si	Mo	Cr <sub>eq</sub>
1	0.045	18.19	0.95	0.99	9.9	0.41	0.31	0.23	21.37
2	0.05	15	2	1.7	11	0.3	0.15		19.09
3	0.025	16	0.1	2.5	8	0.25	0.3	0.2	18.49
4	0.04	18	3	1.5	7.5	0.21	0.2	0.05	20.23
5	0.037	17.30		0.2	10.5	0.5		2	21.61
6	0.026	18.6	0.7	0.42	10.5	0.4	0.04		22.49
7	0.1	19.5		3.5	9	0.3	1		21.27
8	0.03	16.50	2	1.7	11	0.3	0.15	1	20.64

از نظر ترمودینامیکی، حل مسئله شامل یافتن ترکیب فولاد، هنوز باقی مانده در گرید NAASS، که از وقوع واکنش (1) جلوگیری می کند می باشد؛ به نوبه خود، این مسئله شامل محاسبه تغییر انرژی آزاد واکنش (1) به صورت تابعی از اکتیویته نیتروژن حل شده در مایع بین-دندریتی و فشار N<sub>2</sub> در حباب در حال جوانه زنی است.

اکتیویته هنری نیتروژن محلول در فولاد مایع را می توان با عبارت زیر نشان داد [5]:

$$\alpha_{N, \text{محلول}} = f_N [\%N] \quad (2)$$

که در آن  $f_N$ ، ضریب اکتیویته نیتروژن در محلول، تابعی از غلظت همه موارد حل شده است و می تواند از طریق فرمالیسم ضریب واکنش متقابل ارائه شود [51].

در مورد فعلی، وابستگی اکتیویته  $f_N$  به ترکیب بیان شده و طبق بیان Tarboton [6]، به صورت تابعی از پارامتر %Cr<sub>eq</sub> به شکل زیر تعریف شده است:

$$[\%Cr_{eq}] = \sum_{i=1}^n c_N^{x_i} [\%x_i] \quad (3)$$

با ضرایب  $c_N^{x_i}$  ذکر شده در جدول 1.

رابطه بین  $\log f_N$  و %Cr<sub>eq</sub> در 1600°C توسط معادله 3

ارائه شده و با شکل 2 نشان داده شده است:

$$\log f_N = -0.048 [\%Cr_{eq}] + 3.6 \cdot 10^{-4} [\%Cr_{eq}]^2 \quad (4)$$

وابستگی  $\log f_N$ ، طبق گفته همان نویسنده، با معادله 5 نشان داده می شود:

$$\log f_N = \left( \frac{2600}{T} - 0.39 \right) \log f_{N(1600^\circ C)} - \left( \frac{700}{T} - 0.37 \right) \quad (5)$$

برای انجام واقعی محاسبات عددی، غلظت موضعی همه مواد حل شده باید معلوم باشد.

تغییر تدریجی غلظت مواد حل شده در مایع در فاصله بازوی دندریتی در طی انجماد، برای سرعت های انجماد معین، با استفاده

از کد تجاری IDS، مختص تجزیه و تحلیل انجماد [7،8]، یکپارچه شده با کدهای فرا-پردازش شده داخلی محاسبه شده است.

کد IDS اصلی اثرات سرعت خنک‌سازی و شعاع بازوی دندریت را در نظر می‌گیرد در حالی که از انتقال مواد حل شده در جهت محور دندریت به دلیل جابجائی در مایع پیش رو کاملاً صرف‌نظر می‌کند؛ برای در نظر گرفتن تأثیر حذف فولاد مایع جدایش کرده بین‌دندریتی که توسط جابجائی در حوضچه مایع عمل می‌کند، داده‌های تولید شده IDS با روش زیر فرا-پردازش شده‌اند: (الف) مقدار غلظت بین‌دندریتی محاسبه شده توسط IDS به عنوان ورودی یک مدل ساده توصیف‌کننده رقت ایجاد شده توسط همرفت مایع ارائه می‌شود؛ (ب) میدان سرعت در منطقه دندریتی توسط میدان سرعت از طریق یک محیط متخلخل نشان داده شده است، که توسط ضریب نفوذپذیری  $K$  [9] مشخص شده که همراه با  $\mu$ ، ویسکوزیته دینامیکی مایع، میدان سرعت در مایع،  $u_l$  و میدان فشار در سراسر محیط متخلخل را بهم متصل می‌کند.

$$u_l = -\frac{K}{\mu} \text{grad}p \quad (6)$$

برای جبهه دندریتی رابطه تجربی مورد استفاده برای  $K$  برابر است با [10]:

$$K = \frac{SDAS^2 f_l^3}{18 (1-f_l)^2} \quad (7)$$

که در آن  $SDAS$  مقدار فاصله بازوی دندریت ثانویه موضعی است، که به صورت فاصله بین دو شاخه ثانویه مجاور ایجاد یافته در طی رشد دندریت تعریف شده است، و  $f_l$  مقدار موضعی کسر مایع در یک نقطه مشخص در جبهه دندریتی است. پارامترهای توصیف‌کننده این رابطه به عنوان پارامترهای برازش برای بدست آوردن انطباق خوب با داده‌های تجربی استفاده شده است.

برای فشار  $N_2$  در حباب جوانه‌زنی‌کننده از نظریه جوانه‌زنی همگن ساده استفاده شده است. به دلیل پیچیدگی فیزیکی و شیمیایی شدید سیستم در فاصله بازو، از تقریب‌هایی استفاده شده است، یعنی: (الف) قطر هسته برابر با فاصله بازوی دندریت که به طور تجربی اندازه‌گیری شده است فرض می‌شود، (ب) کشش بین سطحی بین فاز گاز و مایع در مقدار ثابت تنظیم شده است، مستقل از ترکیب مایع ثابت است (به دلیل کمبود اطلاعات در مورد اثر غلظت ماده حل شده)؛ مقدار مورد استفاده با تنظیم مدل بر اساس نتایج تجربی تعیین شده است؛ مقدار تنظیم شده  $0.5N/m$  می‌باشد.

فشار فروستاتیکی مربوط به ارتفاع فولاد مایع به میزان  $0.1$  متر مورد استفاده قرار گرفت.

برای ثابت تعادل واکنش (1) از عبارت زیر برای تغییر انرژی آزاد استاندارد استفاده شده است [52]:

$$\Delta G^\circ = -3600 - 23.90T J/g. atom \quad (8)$$

### 3. مقایسه بین نتایج محاسباتی و تجربی

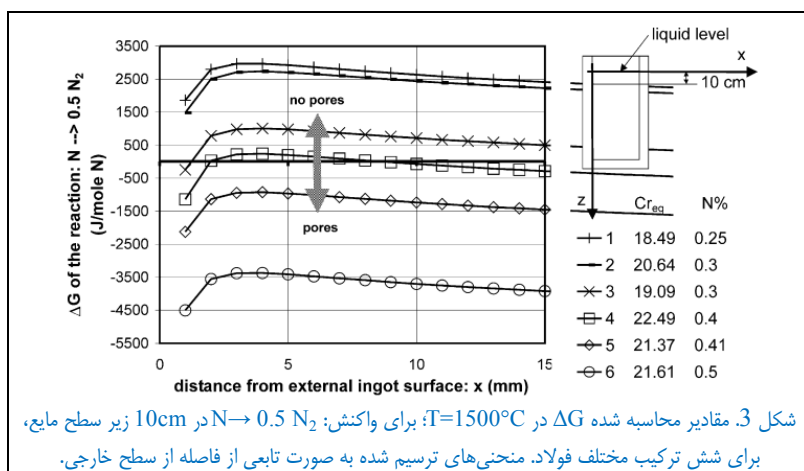
تعدادی آزمایش انجماد شمش‌های کوچک فولادی (قطر  $40mm$ ، ارتفاع  $300mm$ ) در آزمایشگاه تحت سرعت انجماد کنترل شده توسط ترموکوپل انجام شدند. ترکیبات مختلف فولاد مورد بررسی قرار گرفتند. **جدول 2** ترکیبات و مقادیر  $\%Cr_{eq}$  مربوط به آنها را ارائه می‌کند.

$x_i$	$c_i^N$	$x_i$	$c_i^N$	$x_i$	$c_i^N$
Ti	+19.4	Cu	-0.12	P	-1
Zr	+13.13	Sn	-0.16	B	-1.73
V	+2.05	Co	-0.2	C	-2.46
Nb	+1.05	Ar	-0.2	N	-2.7
Cr	+1	Sb	-0.2		
Ta	+0.69	Ni	-0.22		
Mn	+0.5	Al	-0.85		
Mo	+0.27	Si	-0.9		

از طریق برش شمش، و بازرسی میکروسکوپی و چشمی، وقوع حباب شناسایی شده است؛ این بازرسی به ما امکان تعیین فاصله معمول بازو و در نتیجه قطر هسته را داد.

سرعت انجماد تجربی به کد IDS تغذیه شد، که غلظت تمام عناصر در فاصله بازوی بین‌دندریتی را محاسبه کرد و امکان ارزیابی اکتیویته نیتروژن و در نهایت وقوع واکنش (1) را فراهم ساخت.

نتایج محاسبات در شکل 3 آمده است، که در آن تغییر انرژی آزاد واکنش (1) برای ترکیبات مختلف فولاد، در موقعیت‌های مختلف در نمونه نشان داده شده است.



شکل 3. مقادیر محاسبه شده  $\Delta G$  در  $T=1500^{\circ}\text{C}$ ؛ برای واکنش:  $\text{N} \rightarrow 0.5 \text{N}_2$  در  $\text{N}$  در 10cm زیر سطح مایع، برای شش ترکیب مختلف فولاد. منحنی‌های ترسیم شده به صورت تابعی از فاصله از سطح خارجی.

عدم وجود حفره‌های [گازی] به طور کامل با استفاده از محتوای کم نیتروژن (برای مثال منحنی‌های 1 و 2) بدست می‌آید. مقادیر بالای  $\text{Cr}_{\text{req}}\%$  مانع از تشکیل گاز برای همان غلظت نیتروژن می‌شود چنانکه از مقایسه منحنی‌های 2 و 3 و منحنی‌های 4 و 5 مشخص است.  $\text{Cr}_{\text{req}}\%$  را می‌توان با افزایش غلظت Mn، Ti و خود Cr افزایش داد. این نتایج با شرایط آزمایشی مشاهده شده در نمونه‌ها مطابقت خوبی دارند.

#### 4. نتیجه‌گیری

تأثیر پارامترهای شیمیایی و فرآیندی بر تشکیل حباب نیتروژن در طی انجماد در قالب یک فولاد ضد زنگ آستنیتی بررسی شده است. نقص‌داری ناشی از تشکیل تخلخل در فولادهای پر نیتروژن در فرآیند انجماد می‌تواند با کار بر روی دو عامل اصلی کاهش یابد:

1. ترکیب فولاد: نشان داده شده که حلالیت نیتروژن در فولاد مذاب توسط برخی عناصر مانند Cr، Mn، Ti، Mo افزایش می‌یابد. از دیدگاهی دیگر، جدایش نیتروژن از جامد به مایع توسط انجماد فریتی تقویت می‌شود، و در نتیجه، افزایش عناصر فریت‌ساز، همانند Cr، اثرات منفی بر میزان N بین‌دندریتی دارد.
2. سرعت رشد جامد: یکی از اصلی‌ترین پارامترهای موثر بر امکان تشکیل حفره [گازی] توسط فاصله بازوی دندریت نشان داده می‌شود. هرچه اندازه SDAS کوچکتر باشد، فشار  $\text{N}_2$  لازم برای تشکیل حفره [گازی] بیشتر می‌شود. روشی برای ارزیابی اثرات توأم ترکیب و شرایط انجماد به منظور طراحی ترکیبات فولاد بدون حباب تدوین شده است.

#### مراجع:

- [1] Stein G. Int J Mater Sci Prod Tech 1995;10:290.
- [2] Balachandran G, et al. ISIJ Int. 2000;40:501.
- [3] Uggowidzer PJ, et al. ISIJ 1996;36:901.
- [4] Holzgrubber W. Proc Int Conf on High Nitrogen Steels HNS - 88 Inst. of Met., London & Soc. France: Francaise Metallurgie; 1989.
- [5] Elliott JF, et al. Thermochemistry for steelmaking, vol II. 491; Reading, MA: Addison Wesley Publishing Company; 491; 51, ibidem: 562; 52, ibidem: 618.
- [6] Tarboton JN, et al. Mechanical Technology 1996;6:9.
- [7] Miettinen J. Metall Trans A 1992;23A:1155.
- [8] Miettinen J. Metall Trans B 1997;28 B:281.
- [9] Fleming MC. Solidification processing. New York: Mac Graw Hill; 1974.
- [10] Kubo K, Pehlke RD. Met Trans 1985;16B:359.