

غلظت بحرانی نیتروژن در فولادهای پرنیتروژن برای تولید شمش متراکم¹

ترجمه: محمدحسین نشاطی
شرکت توسعه فولاد آلیاژی ایرانیان

غلظت بحرانی نیتروژن در فولاد در طی تبلور [انجماد] تعادلی به بهترین صورت به عنوان غلظتی تعریف می شود که در آن میزان نیتروژن فولاد مذاب باقیمانده از حلالیت نیتروژن در مذاب در فشار و دمای معین بیشتر نشود. غلظت بحرانی نیتروژن به مقتضی ترین شیوه با استفاده از نرم افزار Thermo-Calc تعیین می شود. سپس مقادیر محاسبه شده غلظت بحرانی حاصل از نرم افزار باید در عمل برای شرایط تبلور خاص اصلاح شود.

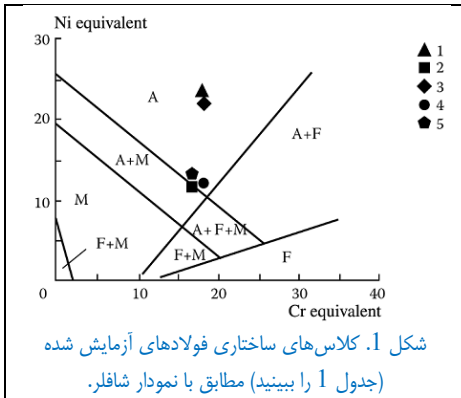
نیتروژن یک عنصر آلیاژی گازی است. حلالیت نیتروژن در فلز مایع و فازهای α و γ به میزان قابل ملاحظه ای متفاوت است. بنابراین، از جمله مشکلات تکنولوژیکی که در آلیاژسازی فولاد مایع با نیتروژن وجود دارد، تشکیل نیتروژن گازی در حین انجماد مذاب، تشکیل حباب های نیتروژن و تشکیل حفره در شمش (اینگات) ریخته گری شده است. نیاز به افزایش میزان نیتروژن فولاد برای بدست آوردن شمش با ساختار و خواص لازم وجود دارد، اما از طرف دیگر برای ایجاد شمش متراکم (بدون حفره) نیز باید کاهش یابد. این وضعیت مانع از تحقق کامل قابلیت نیتروژن به عنوان یک عنصر آلیاژی در فولاد شده است. با وجود استفاده گسترده از فولادهای آلیاژی شده با نیتروژن، هنوز هیچ راه حلی برای مشکل پیش بینی غلظت بحرانی نیتروژن (غلظتی که بالاتر از آن حباب و حفره در فولادها تشکیل می شوند) در فولادهای Cr-Ni-Mn یافت نشده است. در طی انجماد، ترکیبات فاز مایع و فازهای جامد هنوز در حال تشکیل، به طور مداوم نسبت به دما و مقدار فاز مایع باقیمانده تغییر می کنند. علاوه بر این، حلالیت موضعی نیتروژن در فاز مایع در رابطه با نوع تبلور (آستنیتی، فریتی یا مخلوط) و نسبت فازها تغییر می کند. بنابراین، غلظت بحرانی نیتروژن خاص ترکیب فولادی است که تولید می شود.

مطالعات [1-3] تشکیل حبابها در طی انجماد آهن خالص و فولادهای Cr18Ni10 و C0.13Cr13 با میزان مختلف عناصر فعال سطحی (سورفکتانتها)، اکسیژن و گوگرد را بررسی کردند. مشخص شد که تشکیل حبابهای نیتروژن در طی انجماد بستگی به میزان اشباع فولاد با نیتروژن، میزان مواد فعال سطحی در فولاد، فشار کل گاز در سیستم در طی انجماد و سرعت خنک سازی مذاب دارد. اما، همراه با میزان فوق اشباع، عاملی که بیشترین تأثیر را در تشکیل حباب نیتروژن دارد، مقدار مواد فعال سطحی در فولاد است. بنابراین، مقدار حبابها در شمش نه با سرعت تشکیل هسته های (جوانه های) فاز گاز بلکه با سرعتی که در آن نیتروژن گازی به هسته های موجود می پیوندد، یعنی با سرعت رشد حبابها تعیین می شود. سرعت رشد حباب به نوبه خود بستگی زیادی به مقدار مواد فعال سطحی و دما دارد. وقتی سرعت تشکیل نیتروژن گازی کم است، هسته های موجود یا از بین می روند یا وارد فلز جامد گردیده و در طی فرآوری حرارتی-تغییر شکل بعدی فولاد زدوده می شوند. اثر قوی مواد فعال سطحی نشان می دهد که در این حالت رشد حباب نیتروژن به جای انتقال جرم توسط سرعت واکنش دفع شیمیایی در سطح محدود می شود. همچنین مشخص شد که در طی آلیاژی سازی از فاز گاز یا افزودن آلیاژهای اصلی نیتروژن دار، مقدار نیتروژن فولاد مایع توسط

¹- CRITICAL NITROGEN CONCENTRATION IN HIGH-NITROGEN STEELS FOR THE PRODUCTION OF A DENSE INGOT, Metallurgist, Vol. 58, Nos. 11-12, March, 2015.

فشار جزئی نیتروژن تعیین می‌گردد. در طی انجماد فولاد، رشد حباب با فشار کل گاز در سیستم بجای فشار جزئی نیتروژن تعیین می‌شود.

پیش‌بینی غلظت بحرانی نیتروژن. غلظت بحرانی نیتروژن هم ترکیب فولاد و هم تکنولوژی مورد استفاده برای ساخت آن را تعیین می‌کند. بنابراین، این پارامتر باید با دقت رضایت‌بخشی تعیین شود.

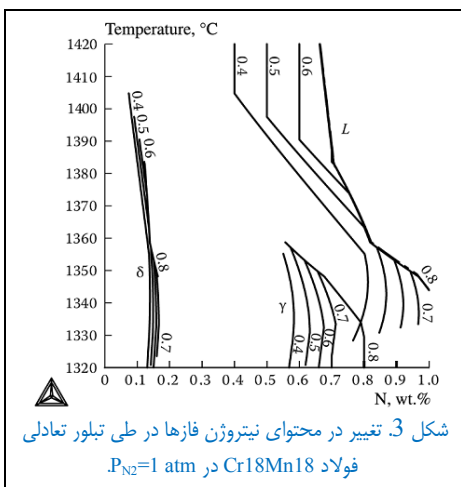
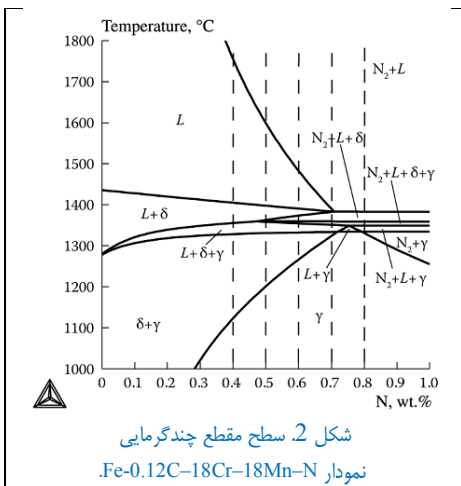


تبادل ترمودینامیکی حباب گاز با مایع اطراف با معادله زیر بیان می‌شود:

$$p = p_g + \rho gh + 2\sigma/r \quad (1)$$

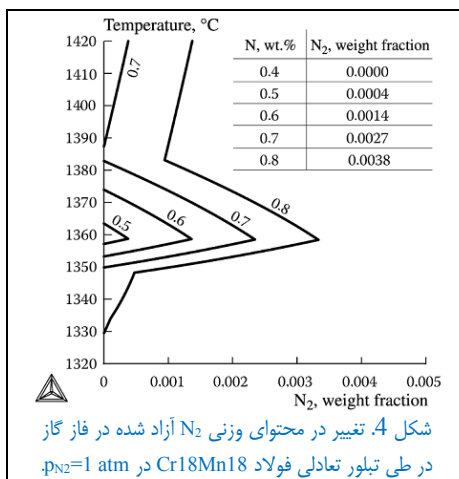
که در آن p , p_g , ρgh و $2\sigma/r$ به ترتیب فشار گاز در یک حباب، فشار فاز گاز بالای سطح مایع، فشار هیدرواستاتیک و فشار موئینگی هستند.

از این معادله معمولاً برای تعیین کمی غلظت بحرانی نیتروژن N_k یا فشار بحرانی نیتروژن p_k برای تشکیل حفره استفاده می‌شود [5,4]. اما، به چند دلیل، معادله (1) برای ارزیابی کمی احتمال تشکیل حفره یا شرایط تشکیل حفره نامناسب است. اولاً، تشکیل هسته‌های فاز گاز با سطح تماس گاز/فلز مایع یک مشکل سینتیکی است که حل آن می‌تواند برآوردی از ابعاد هسته را ارائه دهد. اما در حال حاضر نمی‌توان آن را برای فلزات مایع حل کرد زیرا نظریه (تئوری) هنوز به اندازه کافی توسعه نیافته و داده‌های لازم وجود ندارد. ثانیاً، کشش سطحی چنین جسم کوچکی ممکن است با مقادیر واضح بدست آمده برای اجسام ماکروسکوپی با انحنای سطح بزرگ، تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای داشته باشد. در نتیجه، ممکن است عبارت فشار موئینگی نیز متفاوت باشد. کمیت $2\sigma/r$ را می‌توان به عنوان یک پارامتر تجربی خاص در نظر گرفت و می‌توان با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده N_k , p_k , ρgh طبق معادله (1) تعیین کرد. با تجزیه و تحلیل و تعمیم مقادیر $2\sigma/r$ برای فولادهای گوناگون و شرایط مختلف انجماد، به دست آوردن اطلاعات حدود مقدار σ و r امکان‌پذیر است و می‌تواند به عنوان نقطه شروعی برای توسعه روش‌های عددی جهت پیش‌بینی N_k و p_k مورد استفاده قرار گیرد.



چند مطالعه [4-7] به تعیین غلظت بحرانی نیتروژن N_k یا فشار بحرانی نیتروژن p_k برای تشکیل حباب اختصاص یافته‌اند. برای مثال، از نرم‌افزار Thermo-Calc در مرجع [4] برای محاسبه میانگین ترکیب فاز مایع در طی انجماد فولاد ضد زنگ و فشار نیتروژن تعادل مربوطه استفاده شد. در اینجا، p_k از معادله (1) مشخص شد، اما نویسندگان نحوه تعیین پارامترهای هسته فاز گاز σ و r در معادله (1) را نشان ندادند. از نظریه فیلتر کردن در یک واسط (صافی) متخلخل در مرجع [6] برای مدل‌سازی عددی ترکیب موضعی مایع باقیمانده در طی انجماد استفاده شد؛ p_k دوباره با استفاده از معادله (1) ارزیابی شد. از نظریه فیلتر کردن در یک واسط (صافی) در مرجع [7] نیز همراه با معادله (1) برای

مدل‌سازی عددی ترکیب فاز مایع بین دندریت‌ها و فشار نیتروژن در یک حباب هسته‌زنی شده یا جوانه‌زنی شده (مطابق با نظریه



شکل 4. تغییر در محتوای وزنی N₂ آزاد شده در فاز گاز در طی تبلور تعادلی فولاد Cr18Mn18 در p_{N2}=1 atm

جوانه زنی همگن) استفاده شد. در اینجا، τ برابر با مقدار پارامتر دندریتی d_2 فرض شده است. یک کاستی در این مطالعات این است که از چند فرض برای محاسبه ترکیب فاز مایع در طی انجماد فولاد استفاده شده است. بنابراین، دقت نتایج به دست آمده زیاد نیست. علاوه بر این، ما قبلاً ذکر کردیم که معادله (1) برای انجام برآوردهای کمی نظری نامناسب است. برای تعیین N_k پایه نظری محکم‌تری لازم است. دقیق‌ترین نتایج را می‌توان بر اساس ترمودینامیک بدست آورد، زیرا تاکنون یک پایگاه داده به اندازه مکفی کامل از داده‌های تجربی برای تعداد زیادی از آلیاژها به دست آمده است و روش‌های محاسباتی برای حل سیستم معادلات ترمودینامیکی ابداع شده است. اما، چنین محاسباتی افزایش مقدار نفوذ (دیفوزیون) در لایه مرزی نیتروژن و سایر عناصر جلوی جبهه تبلور را لحاظ نمی‌کنند.

محاسبات فقط امکان تعیین تغییر در ترکیب متوسط فازهای مایع و جامد در طی تبلور تعادلی را فراهم می‌کنند. این کاستی را می‌توان با استفاده از ضریب تجربی در نظر گرفت. در هر صورت، چنین روش نسبتاً ساده‌ای امکان دستیابی به برآورد مقدماتی به اندازه کافی دقیق N_k را فراهم می‌سازد که سپس می‌تواند تحت شرایط انجماد مناسب به صورت تجربی اصلاح شود.

مقدار N_k باید برای کل مدت زمان انجماد بر اساس شرایط زیر تعیین شود:

$$[N]_{L,T} < [N]_{L,eq,P_{tot}} \dots \dots \dots (2)$$

که در آن $[N]_{L,T}$ مقدار نیتروژن مایع باقیمانده در دمای T ؛ $[N]_{L,eq,P_{tot}}$ مقدار نیتروژن فلز مایع است که در تعادل با فشار کل در سیستم در دمای T است.

از نرم‌افزار Thermo-Calc برای بررسی تبلور تعادلی و غیرتعادلی چند فولاد آلیاژی نیتروژن‌دار استفاده شده است (جدول 1). جدول 1 با استفاده از اعداد پررنگ مقدار نیتروژنی را نشان می‌دهد که در آن حباب‌های نیتروژن در فولادها به طور تجربی با آزمایش مشاهده شدند.

Serial No.	Steel	Fe	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	N
1	Cr18Mn18 [9]*	Base	0.12	18.0	18.0	-	-	-	0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8
2	Mn9Cr16Ni3 [4]	Base	0.02	16.0	9.00	3.00	-	0.5	0.15; 0.19; 0.20; 0.21
3	Mn18Cr16Mo2 [8]**	Base	0.02	16.0	18.0	0.02	2.00	0.2	0.68; 0.74; 0.9
4	Mn0.4Cr16Mo1 [8]	Base	0.30	16.0	0.40	0.25	1.00	0.80	0.12; 0.14; 0.15
5	Mn11Cr16Ni2.8 [4]	Base	0.02	16.0	11.00	2.80	-	0.5	0.19; 0.24; 0.25; 0.26

* فولاد Kh18G18 ** مقادیر بدست آمده با فشار 2 atm

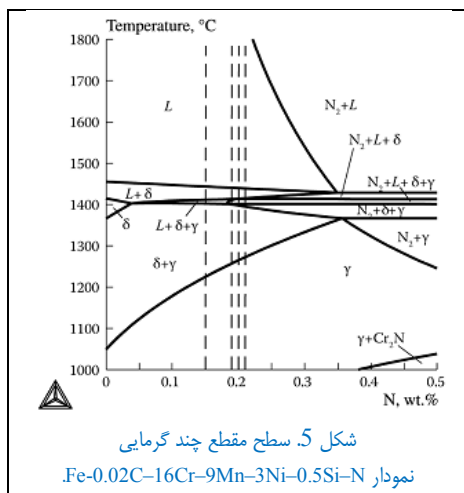
مطابق نمودار شافلر (شکل 1)، این فولادها به عنوان آستنیت دسته‌بندی می‌شوند. اما، تبلور با تشکیل فاز δ صورت می‌گیرد. کروم معادل (Cr_{eq}) و نیکل معادل (Ni_{eq}) از معادلات زیر محاسبه شدند:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5\%Si + 0.5\%W + 0.9\%Nb + 4\%Al + 4\%Ti + 1.5\%V + 0.9\%Ta \quad (3)$$

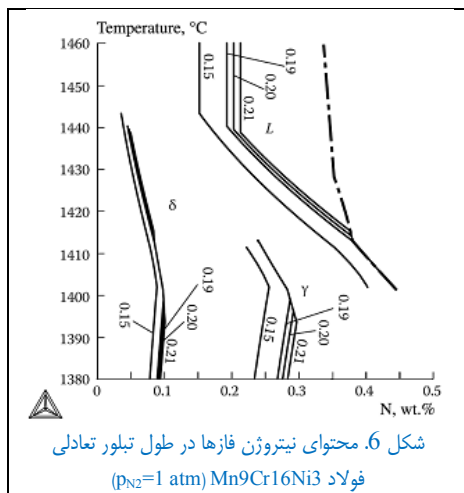
$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 18\%N + 0.5\%Mn + 0.3\%Co + 0.2\%Cu - 0.2\%Al \quad (4)$$

شکل 2 یک سطح مقطع چندگرمایی از نمودار Fe-0.12C-18Cr-18Mn-N را نشان می‌دهد. این فولاد در منطقه آستنیتی نمودار شافلر قرار دارد. با مقدار نیتروژن اولیه 0.4 درصد، تبلور تعادلی فولاد در توالی $L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma$ صورت می‌گیرد. فولادهایی که حاوی 0.5-0.6 درصد نیتروژن هستند در مناطقی قرار دارند که در آن تبلور با آزادسازی نیتروژن همراه است ($L+\delta+\gamma$ و $N_2+L+\delta$). در فولادهای حاوی 0.7-0.8 درصد نیتروژن، گاز حتی قبل از شروع تبلور آزاد می‌شود - منطقه

(N₂+L)، یعنی در 1600°C بیش از 0.5 درصد نیتروژن نمی‌تواند در این فولاد حل شود و غیرممکن است طی فرآیند تعادلی به مقدار نیتروژن $N \geq 0.7\%$ دست یافت. **شکل 3** تغییر مقدار نیتروژن در فازها در طی تبلور تعادلی فولاد Cr18Mn18 در pN₂ برابر با 1 atm را نشان می‌دهد. بلورهای فاز δ با میزان نیتروژن تقریباً بدون تغییر که کمتر از مقدار نیتروژن در مایع تشکیل می‌شوند. مقدار نیتروژن مایع باقیمانده به سرعت افزایش می‌یابد.

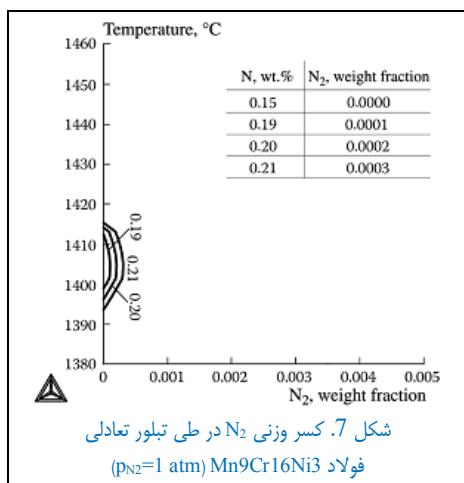


شرط (2) فقط زمانی برآورده می‌شود که مقدار نیتروژن اولیه 0.4 درصد باشد. هنگامی که مقدار نیتروژن 0.5 درصد و 0.6 درصد باشد، در محدوده دمای تبلور برای تبلور حادث مطابق با طرح $L \rightarrow L+\delta$ ، مقدار واقعی نیتروژن فاز مایع از حلالیت تعادلی آن فراتر می‌رود (خط چین پررنگ در شکل 3) در فشار کل 1 atm؛ نیتروژن گازی تشکیل می‌شود (**شکل 4**). در پایان انجماد، به دلیل ظهور فاز γ (که با حلالیت زیاد نیتروژن مشخص می‌شود) مقدار نیتروژن فاز مایع کمتر از حلالیت نیتروژن در آن فاز می‌گردد (**شکل 3**). در نتیجه، مقدار کسر فاز گاز کاهش می‌یابد (**شکل 4**). بنابراین، در مورد مفروض $N_k \leq 0.50\%$ می‌باشد، که با نتایج به دست آمده در عمل مطابقت ندارد. میزان نیتروژن 0.60 درصد حتی در شمش‌های کارخانه‌ای فولاد Cr18Mn18 مجاز است [9، 10]. بنابراین برای مقدار محاسبه شده باید از ضریب تصحیح 1.2 استفاده کرد.



با اقدام به روشی مشابه برای سایر فولادها، از داده‌های جدول 1 برای محاسبه حد میزان نیتروژن در طی تبلور تعادلی (مقداری که بالاتر از آن فاز گاز شروع به تشکیل می‌کند) استفاده کردیم. برای مثال، در فولاد Mn9Cr16Ni3 (**شکل‌های 5 تا 7**)، واقع در مرز منطقه دو فازی A+M در نمودار شافلر، تشکیل فاز گاز با آزمایش مشخص شد که در مقدار نیتروژن 0.2 درصد رخ داد. این کاملاً نزدیک به مقدار محاسبه شده $N_k=0.19\%$ می‌باشد. در این مورد نیازی به استفاده از هیچ ضریب تصحیحی نیست.

شکل 8 نتایج محاسبه شده و آزمایش شده را نشان می‌دهد. آشکار است که توافق بین نتایج برای میزان کم نیتروژن در فولادها خوب است و برای میزان زیاد نیتروژن در فولادها به طور قابل توجهی ضعیف‌تر است. در بیشتر موارد، مقدار آزمایش شده N_k بالاتر از مقدار محاسبه شده است.

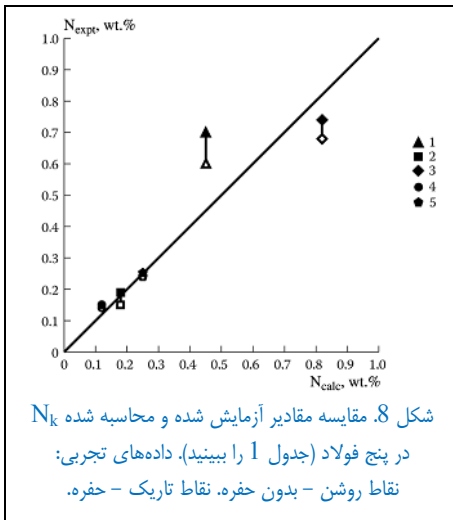


شکل 9 تغییر در میزان نیتروژن فازها در طی تبلور تعادلی و تبلور غیرتعادلی (مطابق با مدل Schael) فولاد Cr18Mn18 با میزان نیتروژن اولیه 0.6 درصد را نشان می‌دهد (به منظور ساده‌سازی، فاز δ در شکل نشان داده نشده است). شکل 3 ترکیب کامل فازها در طی تبلور تعادلی فولاد Cr18Mn18 را نشان می‌دهد. توالی تغییرات فازی مشاهده شده در این فولاد در طی تبلور غیرتعادلی به همان صورت دیده شده در مورد تبلور تعادلی است. واضح است که کسر جرمی N₂ تشکیل شده در فاز گاز در طی تبلور تعادلی بیشتر از تبلور غیرتعادلی است (به

ترتیب 0.0014 و 0.0009). اما، با توجه به خطای محاسبات، این تفاوت قابل اغماض است. محاسبه تعادلی قابل اطمینان تر است زیرا نیازی به استفاده از هیچ فرضی ندارد. در هر صورت، نتایج نهایی باید در عمل بررسی و اصلاح شود.

نتیجه گیری

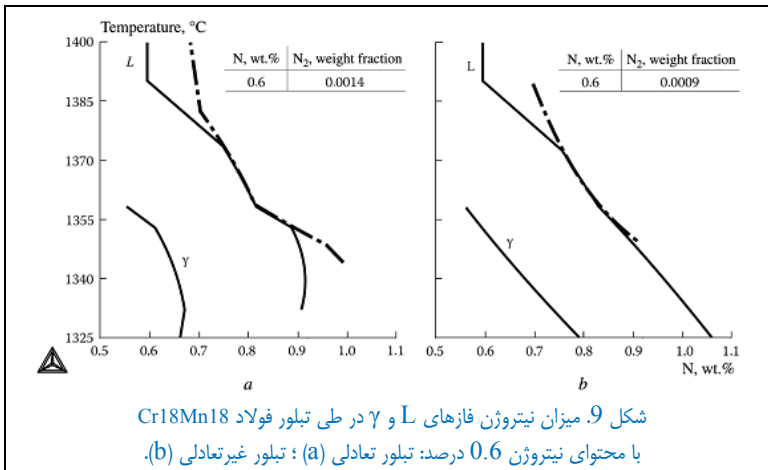
1. درجه فوق اشباع فاز مایع باقیمانده توسط نیتروژن در طی انجماد فولاد توسط فشار کل در سیستم در طی این دوره تعیین می شود و نه توسط فشار جزئی نیتروژن. تنها هنگامی که سرعت خنک سازی بیش از 10^3 K/sec باشد، می توان به درجه فوق اشباع زیاد دست یافت. تنها درجه های کم فوق اشباع با سرعت خنک سازی مورد استفاده در تولید فولادهای با نیتروژن متوسط و زیاد امکان پذیر است. این بدان معنی است که می توان از روش های ترمودینامیکی همانند نرم افزار Thermo-Calc برای ارزیابی غلظت بحرانی نیتروژن استفاده کرد.



شکل 8. مقایسه مقادیر آزمایش شده و محاسبه شده N_K در پنج فولاد (جدول 1 را ببینید). داده های تجربی: نقاط روشن - بدون حفره. نقاط تاریک - حفره.

2. غلظت موضعی نیتروژن در مایع باقیمانده و درجه فوق اشباع آن توسط نیتروژن در طی انجماد فولاد را در حال حاضر نمی توان

به دلیل کمبود داده و نقص مدل های موجود به صورت قابل اعتمادی ارزیابی کرد. بنابراین، بهترین کار این است که غلظت بحرانی نیتروژن در فولاد را غلظتی تعیین کنیم که در آن میزان نیتروژن مایع باقیمانده در طی تبلور تعادلی، بدون توجه به دما، از حلالیت نیتروژن در مایع در فشار مورد نظر بیشتر نباشد. مقداری که برای غلظت بحرانی نیتروژن بدست می آید سپس لازم است که در عمل برای انجماد فولاد تحت شرایط خاص اصلاح شود.



شکل 9. میزان نیتروژن فازهای L و γ در طی تبلور فولاد Cr18Mn18 با محتوای نیتروژن 0.6 درصد: تبلور تعادلی (a)؛ تبلور غیرتعادلی (b).

مراجع:

1. A. G. Svyazhin, J. Siwka, and Z. Skuza, "Bubble formation during the crystallization of high-nitrogen steels," *Metalloved. Term. Obrab. Met.*, No. 12, 10–12 (2000).
2. A. G. Svyazhin, J. Siwka, Z. Skuza, et al., "Crystallization, the cast structure, and the formation of gas blowholes in high nitrogen steels and alloys," *Inzyn. Material.*, No. 5, 884–887 (2001).
3. A. G. Svyazhin, J. Siwka, Z. Skuza, et al., "Crystallization, the cast structure, and the formation of gas blowholes in high nitrogen steels and alloys," *Trans. Indian Inst. Metals*, No. 4, 183–191 (2002).
4. S.-H. Yang and Z.-H. Lee, "A method for predicting nitrogen gas pores in nitrogen alloying stainless steels," *J. Mat. Sci. Eng. A*, 417, 307–314 (2006).
5. H. K. Feichtinger and G. Stein, "Melting of high nitrogen steels," *Proc. 5th Int. Conf. High Nitrogen Steels, Espoo Finland – Stockholm Sweden* (1998), pp. 261–279.
6. R. Arola, J. Wendt, and V. Kivineva, "Gas porosity defects in duplex stainless steel castings," *ibid.*, pp. 297–302.
7. M. R. Rudolphi and O. Tassa, "Formation of nitrogen bubbles during the solidification of 16–18% Cr high nitrogen austenitic stainless steels," *J. Intermetal.*, No. 11, 1335–1338 (2003).
8. T. Sugiyama, T. Suzuki, T. Shibata, and H. Mori, "Process technology for high nitrogen steel production by pressurized induction furnace," *Proc. 2nd Int. Cong. Science and Technology of Steelmaking, IOM Communications, London* (2001), pp. 437–442.
9. E. Y. Kolpishon, Y. I. Utochkin, and M. V. Ivanova, "HNS product quality and technology of their manufacturing," *Proc. 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels 2004, GRIPS Media, Bad Harzburg* (2004), pp. 591–596.
10. R. Fluch, G. Saller, S. Eglsaeer, and H. Aigner, "A new cold worked superaustenitic stainless steel for application in the oil-field industry," *Proc. 9th Int. Conf. on High Nitrogen Steels, Metallurg. Soc. Press, Beijing, China* (2006), pp. 290–294.