تولید فولاد ضد زنگ آستنیتی پرنیتروژن توسط آلیاژیسازی با گاز نیتروژن و افزودن فروآلیاژهای نیتروژندار ^۱

ترجمه: محمدحسين نشاطی شر کت توسعه فولاد آلياژی ايرانيان

چکیده: یک روش ساده و عملی برای تولید فولادهای ضد زنگ آستنیتی پرنیتروژن آلیاژیسازی با گاز نیتروژن و افزودن فروآلیاژهای نیتروژندار در شرایط اتمسفر عادی است. آلیاژیسازی توسط دمش گاز نیتروژن در آلیاژهای سریهای Fe-Cr-Mn-Mo درکوره مقاومت الکتریکی MoSi₂ و کوره القائی ذوب در هوا در شرایط اتمسفر عادی انجام شد. نتایج نشان داد که آلیاژیسازی با نیتروژن میتواند با افزایش سرعت جریان گاز نیتروژن، طولانی شدن مدت زمان ماندگاری حبابها، افزایش سطح تماس گاز/فولاد مذاب، و کاهش میزان گوگرد و اکسیژن در فولاد مذاب تسریع شود. علاوه بر این، فولادهای ضد زنگ آستنیتی پر-نیتروژن بدون نیکل با ماکروساختار سالم و فشرده در آزمایشگاه با استفاده از کوره القائی ذوب در خلاء و کوره ذوب مجدد الکتریکی تحت سرباره (ESR) در شرایط اتمسفر نیتروژن با افزودن آلیاژ نیتروژندار با حداکثر مقدار نیتروژن 0.81 درصد تولید شده است. تخلخل در شمش (اینگات)های حاصل از ذوب و ریخته گری در کوره القائی ذوب در خلاء با افزودن فروآلیاژهای نیتروژندار و تحت اتمسفر نیتروژن مشاهده شد. پس از فرآیند ESR، شمشهای ریخته گری شده همه کاملاً سالم و بدون تخلخل بودند. بهرهدهی نیتروژن با کاهش سرعت ذوب کردن در فرآیند ESR افزایش یافت. به دلیل ذوب مجدد ESR در اتمسفر نيتروژن و افزودن ضمني ألومينيوم به عنوان اكسيژنزدا به سرباره، تلفات منگنز به وضوح كاهش يافت. آخالهای عمدتا نامنظم Al₂O₃ و آخالهای MnS در شمشهای ESR وجود داشتند و اندازه اکثر آخالها کمتر از μm 5 بود. پس از همگن سازی صفحه نورد گرم شده در °C و پس از کوانچ کردن آن در آب، ريزساختار از آستنيت همگن تشكيل شده بود.

فولادهای ضد زنگ پرنیتروژن خواص مکانیکی و همچنین مقاومت در برابر خوردگی عالی از خود نشان میدهند، از این رو تلاش-های قابل توجهی برای توسعه فولادهای ضد زنگ پر نیتروژن طی دهههای گذشته انجام شده است [3–1]. فولادهای ضد زنگ پرنیتروژن را میتوان در حالت مذاب [4] توسط کوره القائی، کوره قوس الکتریکی، دمش گاز در فولادهای مذاب، فرآیند کربن-زدائی با اکسیژن و آرگون (AOD)، فرآیند ESR تحت فشار (PESR)، ذوب قوس پلاسما، ذوب قوسی سرباره (arc-slag) مورد melting) و غیره تولید کرد. فرآیند RESR رایجترین فرآیند تولید تجاری فولادهای ضد زنگ پرنیتروژن است. اما، تجهیزات مورد استفاده برای RESR پیچیده و گران هستند. ذوب دوباره یا سهباره برای ایجاد همگنی شمش انجام میشود. هنگامی که سیلیسیم نیتروژندار برای بهبود توزیع نیتروژن در شمش استفاده میشود، ممکن است جذب سیلیسیم برای برخی از گریدهای فولاد

¹- High Nitrogen Austenitic Stainless Steels Manufactured by Nitrogen Gas Alloying and Adding Nitrided Ferroalloys, JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH INTERNATIONAL, 2007, 14(3): 63-68

غیرقابل قبول باشد. تولید فولاد ضد زنگ پر نیتروژن توسط آلیاژیسازی با گاز نیتروژن و افزودن فروآلیاژهای نیتروژندار در اتمسفر عادی روش ساده و امکانپذیری است.

در این تحقیق، آلیاژیسازی با گاز نیتروژن در آلیاژهای سریهای Fe-Cr-Mn-Mo در شرایط اتمسفر عادی در کوره مقاومت الکتریکی MoSi2، و کوره القائی ذوب در هوا انجام شد. فولادهای ضد زنگ آستنیتی پرنیتروژن بدون نیکل با استفاده از کوره القائی ذوب در خلاء با افزودن فروآلیاژ نیتروژندار تحت اتمسفر نیتروژن و با استفاده از کوره ESR برای ذوب مجدد در اتمسفر نیتروژن تولید شدند. ریزساختار و آخالهای شمشهای حاصل از ESR و صفحه نورد گرم شده مورد آزمایش قرار گرفتند. 1- آلیاژیسازی با گاز نیتروژن

1.1 آزمایش

یک بوته از جنس منیزیا حاوی تقریباً 1 کیلوگرم آلیاژ در منطقهای نگهداری شده در دمای ثابت در کوره مقاومت الکتریکی قرار داده شد وتحت اتمسفر آرگون با استفاده از برقراری جریان آرگون از کف کوره، حرارت داده شد. هنگامی که دما به C° 1550رسید، اولین نمونه از فولاد گرفته شد. سپس 2 گرم تراشه آلومینیوم به عنوان اکسیژنزدا به فولاد مذاب اضافه شد. پس از 5 دقیقه، سرباره تشکیل شده بر روی فولاد مذاب گرفته شد (خارج گردید). جریان آرگون از کف کوره به جریان نیتروژن تبدیل شد. پس از اینکه فشار جزئی نیتروژن به MPaرسید، لوله آلومینا برای دمش گاز به عمق فولاد مذاب فرو برده شد، و خروجی لوله در ارتفاع 10mm از کف بوته قرار گرفت.در طی کل آزمایش، سرعت جریان در 15.5 لیتر بر دقیقه کنترل شد، و فواصل زمانی 3، 6، 9، 12، 15، 20، 30، 40، 50،60، 75 و 90 دقیقه برای نمونهبرداری از کوره برای تعیین میزان نیتروژن با استفاده از دستگاه 126 TC-436 انتخاب شدند.

یک آزمایش اضافی توسط دمش نیتروژن از پوروس پلاگ (توپی متخلخل) واقع در کف یک کوره القائی ذوب در هوا انجام شد. سرعت جریان گاز 5 لیتر در دقیقه کنترل شد. قبل از دمش نیتروژن، آرگون از پوروس پلاگ دمیده شد. سربارهای متشکل از 60 درصد CaF و 5 درصد CaF به فولاد مذاب اضافه شد. در طی آزمایش، آلومینیوم به عنوان اکسیژنزدا به طور مداوم به سرباره اضافه می شد.

جدول 1- ترکیب شیمیایی آلیاژها در طی آزمایش										
	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo			
18Cr8Mn (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.15	0.42	18.58	0.016	0.012	20.45	-			
18Cr18Mn2Mo (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.16	0.38	19.69	0.020	0.018	18.88	2.82			
22Cr15Mn(در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.18	0.40	14.94	0.015	0.008	22.84	-			
18Cr8Mn (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.12	0.35	8.75	0.019	0.017	19.63	-			
18Cr8Mn (در كوره القائي)	0.12	0.35	19.50	0.015	0.004	18.96	-			

1.2 نتايج و بحث

ترکیب شیمیایی آلیاژها در جدول 1 و تغییرات محتوای نیتروژن در شکل 1 نشان داده شدهاند. محتوای نیتروژن 18Cr18Mn2Mo، 18Cr18Mn2Mo، 22Cr15Mn و 18Cr8Mn در کوره مقاومت الکتریکی پس از 60 دقیقه به تعادل رسید. محتوای نیتروژن 18Cr18Mn در کوره القائی پس از 50 دقیقه به تعادل رسید.

مدل ترمودینامیکی جدیدی برای محاسبه حلالیت نیتروژن در فولادهای ضد زنگ مذاب در دامنه گستردهای از غلظت آلیاژها، دما و فشار



به صورت نشان داده شده در معادلههای (1) و (2) در تحقیق قبلی [5] توسعه یافته است. پارامتر جدید δ_N^P بدست آمد که نشان دهنده تأثیر فشار نیتروژن بر ضریب اکتیویته نیتروژن است.

 $\delta^P_N = 0.06 \; {}_{N_2}/P^\circ > 1.0$ هنگامی که $\delta^P_N = 0.P_{N_2}/P^\circ \le 1.0$ هنگامی که دفتگامی که $\delta^P_N = 0.06 \; {}_{N_2}/P^\circ > 1.0$

جدول2 مقایسه غلظت نیتروژن محاسبه شده با استفاده از مدل و مقادیر اندازه گیری شده درکوره MoSi₂ و کوره القائی در 1550°C را نشان میدهد، که نشانگر وجود انحراف منفی بزرگتر میباشد. تحقیقات زیاد در مورد آلیاژیسازی با گاز نیتروژن ن نشان دادهاند که آلیاژیسازی با نیتروژن میتواند تسریع شود با: افزایش سرعت جریان گاز نیتروژن، طولانی شدن مدت زمان ماندگاری حبابها، افزایش سطح تماس گاز/فولاد مذاب و کاهش میزان گوگرد و اکسیژن در فولاد مذاب. نیتروژن کمتر بدست

جدول 2- مقايسه غلظت نيتروژن محاسبه شده با مقادير اندازهگيري شده.										
	فشار جزئى	مقدار	مقدار							
	نيتروژن	محاسباتي	اندازهگیری							
	[MPa]	[%]	[%]							
18Cr8Mn (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.1	0.81	0.62							
18Cr18Mn2Mo (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.1	0.83	0.64							
22Cr15Mn (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.1	0.80	0.65							
18Cr8Mn (در كوره مقاومت الكتريكي MoSi ₂)	0.1	0.49	0.41							
18Cr8Mn (در کورہ القائی)	0.078	0.71	0.69							

آمده در فولاد مذاب در کوره MoSi₂ عمدتا ناشی بود از: سرعت جریان کمتر گاز، عمق کمتر فولاد مذاب منجر به مدت زمان کوتاه ماندگاری حباب، محتوای بیشتر گوگرد سطح-فعال بالاتر در فولاد مذاب که از انتقال جرم نیتروژن جلوگیری میکند، و همزنی ناکارآمد. در طی آزمایش در کوره القائی 100 کیلوگرمی

ذوب در هوا، مقادیر اندازه گیری شده 18Cr18Mn اندکی کمتر از مقادیر محاسبه شده به صورت نشان داده شده در جدول 2 است. سطح تماس گاز/فولاد مذاب در اثر ایجاد تعداد زیادی حباب نیتروژن بسیار ریز تولید شده از پوروس پلاگهای اصلاح شده در کف کوره در فولاد مذاب افزایش داده شد. افزایش سرعت جریان نیتروژن، فولاد مذاب عمیقتر با افزایش زمان ماندگاری حباب، همزنی کارآمد، و محتوای گوگرد و اکسیژن کمتر برای جذب نیتروژن بودند.

2 آلیاژیسازی با نیتروژن توسط فروآلیاژهای نیتروژندار

2.1 آزمایش ها

lg

lg

سریهای Fe-Cr-Mn-Mo فولادهای ضد زنگ آستنیتی پرنیتروژن بدون نیکل با استفاده از کوره القائی ذوب در خلاء (VIF) 25 کیلوگرمی و 100 کیلوگرمی تحت اتمسفر نیتروژن با افزودن فروکروم نیتروژندار (نیتروژن 5 درصد) بدست آمدند. دمای ذوب در Co-1550-1530 کنترل شد، و فروکروم نیتروژندار به طور یکنواخت و پیوسته اضافه شد. سپس مذاب برای مدت زمان کوتاهی نگه داشته شد و هنگامی که دما در دامنه Co-1480-1460 بود، ریخته گری شد. شمشهای ریخته گری شده توسط رادیوگرافی برای سالم بودن آنها مورد بررسی قرار گرفتند و از نظر ترکیب شیمیایی آنالیز شدند.

100) 75mm شمش های ریخته گری شده در دمای C°C به مدت 2 ساعت نگه داشته شدند و به الکترودهایی با قطر 75mm (000 (25 کیلو گرم VIF) و VIF) و VIF) و VIF) آهنگری گردیدند. دمای نهایی آهنگری باید بالاتر از C°T باشد. سپس الکترودها تحت اتمسفر نیتروژن در فرآیند SREذوب مجدد شدند. ترکیب سرباره به شرح زیر بود: (A) ANF-6 ; (B) 0.63 CaF₂- 0.17 CaO - 0.15 Al₂O₃- 0.02 SiO₂- 0.03 MgO

جدول 3- پارامترهای فرآیندی ذوب مجدد الکتریکی سرباره [ESR]										
رديف	گريد فولاد	ولتاژ متوسط [V]	جريان متوسط [A]	قطر قالب [mm]	قطر الكترود [mm]	سرعت ذوبکردن [kg·min ⁻¹]	سرباره	کمی <i>ت</i> سربارہ [kg]	کمیت اکسیژنزدا [g]	محافظت با نيتروژن
1	18Cr8Mn	51	2000	130	75	0.95	А	3	0	خير
2	18Cr8Mn	44	1600	80	50	0.78	В	2	10	بله
3	18Cr8Mn	44	1750	80	50	0.80	В	2	10	بله
4	18Cr18Mn2Mo	44	1750	80	50	0.74	В	2	10	بله
5	18Cr18Mn2Mo	44	1750	80	50	0.79	В	2	10	بله
6	18Cr18Mn2Mo	44	1800	80	50	0.84	В	2	10	بله
7	18Cr18Mn2Mo	47	2200	130	75	1.22	В	3.5	70	بله

در طی ESR، آلومینیوم به عنوان اکسیژنزدا به طور مداوم به سرباره اضافه می شد. پارامترهای فرآیند ESR در **جدول 3** نشان داده شده است. سپس شمشهای ESR از نظر ترکیب شیمیایی آنها مورد آنالیز قرار گرفتند و توسط رادیوگرافی بررسی شدند. اچ کردن با اسید گرم برای تعیین ساختار ماکرو انجام شد. ترکیب معمول آخال با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت.

شمش ESR شماره 2 به صفحه 6mm نورد گرم شد و سپس آخالهای معمول با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفتند. ریزساختار صفحه نورد گرم شده پس از همگنسازی در دمای 2°1150 به مدت یک ساعت و سپس کوانچ کردن در آب با استفاده از میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت.

2.2 نتايج و بحث

تجزیهوتحلیل رادیوگرافی شمش ریخته گری تولید شده با VIF تحت اتمسفر نیتروژن، تخلخل گستردهای را نشان داد، همانطور که در **شکل2** نشان داده شده است. در طی انجماد، تشکیل منطقه فریت دلتا با حلالیت کم نیتروژن در فولاد Fe-Cr-Mn-M وجود داشت، که نیتروژن ممکن است در این سطح تماس ناهمگن بین دندریت و فلز مذاب رخ دهد. تمام شمشهای ESR مسالم و بدون تخلخل بودند، همانطور که در **شکل3** نشان داده شده است. احتمال وقوع جوانهزنی حباب گاز، به دلیل سرعت خنککنندگی سریع و زمان کوتاه انجماد محلی در طی فرآیند ESR کم بود.

مقایسه غلظت نیتروژن اندازه گیری شده در VIF با مقادیر محاسبه شده در **جدول4** نشان داده شده است. شمشهای ریخته گری شده با غلظت بالای نیتروژن که نزدیک به مقادیر محاسبه شده بودند با استفاده از VIF توسط افزودن فروکروم نیتروژندار تحت اتمسفر نیتروژن بدست آمدند. حداکثر محتوای نیتروژن 0.83





جدول 4- مقايسه غلظت نيتروژن اندازه گيري شده										
در كوره القائي ذوب در خلاء (VIF) با مقادير محاسبه شده.										
	فشار جزئى	دمای	غلظت نيتروژن	غلظت نيتروژن						
رديف	نيتروژن	ذوب تصفيهاي	اندازهگیری شده	محاسباتي						
	[MPa]	$[^{\circ}C]$	[%]	[%]						
1	0.1	1535	0.69	0.69						
2	0.1	1550	0.73	0.82						
3	0.1	1530	0.83	0.85						
4	0.1	1543	0.77	0.82						
5	0.1	1550	0.71	0.81						
6	0.1	1570	0.59	0.69						
7	0.1	1550	0.70	0.84						

درصد بود. ترکیب شیمیایی شمش قبل و بعد از ESR در **جدول 5** نشان داده شده است. بهرهدهی نیتروژن در طی ESR به دلیل اتمسفر نیتروژن و سرعت پائین ذوب کردن زیاد بود. حداکثر مقدار نیتروژن 0.81 درصد بود. توزیع همگن نیتروژن در شمشهای ESR شماره 2 در **شکل 4** نشان داده شده است. چنانکه در شکل4 و جدول5 نشان داده شده است، کروم و منگنز نیز به صورت همگن توزیع شدهاند.

بهرهدهی نیتروژن با کاهش سرعت ذوب افزایش یافت همانطور که در **شکل 5** ارائه شده است. این احتمالاً میتواند به دلیل این واقعیت باشد که وقتی سرعت ذوب کردن کم و حوضچه مذاب کم عمق باشد، انجماد در حال پیشروی میتواند به سرعت نیتروژن را در طی انجماد شمش گیر بیاندازد. علاوه بر این، حلالیت نیتروژن در فولادهای آستنیتی سریهای Fe-Cr-Mn-Mo در حالت جامد بیشتر از فولاد مذاب بود، به طوری که در طی انجماد سریع، نیتروژن بیشتری در شمشهای منجمد شده تقسیم میشد.

جدول 5- ترکیب شیمیائی شمش های ریخته گری شده و شمش های حاصل از ESR.													
رديف	ESR	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ν	0	Mo	Al	بهرەدھى نيتروژن [٪]	
1	قبل	0.055	0.26	17.7	0.015	0.015	17.6	0.69	0.0025	-	< 0.03	01.2	
	بعد	0.047	0.24	15.6	0.015	0.009	17.5	0.56	0.0046	-	< 0.03	01.2	
	قبل	0.057	0.36	19.20	0.022	0.014	19.78	0.73	0.0036	-	< 0.03		
2	بعد – A	0.053	0.24	19.10	0.020	0.007	19.78	0.71	0.0038	-	< 0.03	97.3	
	بعد – B	0.052	0.22	19.95	0.020	0.008	19.82	0.70	0.0025	-	< 0.03		
3	قبل	0.058	0.20	18.53	0.021	0.015	19.93	0.83	0.0036	-	< 0.03	07.5	
	بعد	0.052	0.17	18.30	0.020	0.006	20.01	0.81	0.0025	-	< 0.03	97.5	
4	قبل	0.055	0.42	18.84	0.019	0.015	19.07	0.77	0.0075	2.20	< 0.03	100	
4	بعد	0.057	0.38	18.83	0.019	0.007	19.15	0.77	0.0052	2.25	< 0.03	100	
5	قبل	0.048	0.45	18.19	0.020	0.015	19.10	0.71	0.0071	2.23	< 0.03	07.2	
3	بعد	0.045	0.40	17.54	0.020	0.007	18.59	0.69	0.0036	2.03	< 0.03	91.2	
6	قبل	0.052	0.49	15.12	0.023	0.012	19.55	0.59	0.0082	2.28	< 0.03	04.0	
	بعد	0.045	0.47	14.83	0.022	0.006	19.47	0.56	0.0050	2.26	< 0.03	94.9	
7	قبل	0.048	0.23	18.95	0.018	0.015	19.55	0.70	0.0090	2.06	< 0.03	02.0	
	بعد	0.042	0.18	18.24	0.017	0.006	19.20	0.65	0.0040	2.25	< 0.03	92.9	

به دلیل انجام ذوب مجدد ESR تحت شرایط اتمسفر نیتروژن و افزودن مداوم آلومینیوم به عنوان اکسیژنزدا به سرباره، پتانسیل اکسیژن در سرباره کاهش یافت و تلفات منگنز به وضوح کاهش یافت، همانطور که در **شکل6** نشان داده شده است.

شکل 7 ساختار ماکروی معمول جهت طولی و عرضی شمش ESR را نشان میدهد. شمش عاری از تمام نواقص است. نتایج آنالیز SEM نشان داد که آخال-های متنوع نامنظم Al₂O₃ و تعداد محدودی از آخالهای MnS وجود دارند، که به طور نمونهوار در شکل 8 نشان داده شدهاند. اندازه اکثر آخالها کمتر از 5µm بود.

شکل 9 آخالهای نمونهوار با ضخامت 6μm موجود در صفحه نورد گرم شده را نشان میدهد. از آنجا که آخال MnS مستعد تغییرشکل است، نوار آخال MnS با اندازه تقریبی 10μm در امتداد جهت نورد وجود دارد. پس از همگنسازی صفحه نورد گرم شده در دمای 2°1150 به مدت یک ساعت و به دنبال آن کوانچ کردن در آب، ریزساختار از آستنیت همگن تشکیل شده بود، همانطور که در **شکل 10**



نشان داده شده است.

3 نتيجه گيري

(1) آلياژيسازي با نيتروژن ميتواند با افزايش سرعت جريان گاز نيتروژن، طولاني شدن زمان ماندگاری حبابها، افزایش سطح تماس گاز/فولاد مذاب و کاهش میزان گوگرد و اکسیژن در فولاد مذاب، تسریع شود. محتوای نیتروژن 0.69 درصد در 18Cr18Mn با استفاده از کوره القائی ذوب در هوا توسط دمش گاز نيتروژن از يوروس يلاگ بدست آمد.



40 20 0 (2) شمش سالم فولاد ضد زنگ بدون نیکل و پرنیتروژن میتواند با استفاده از

ذوب می توان بهرهدهی نیتروژن را افزایش داد. (b) 99.599.9 98.1 98.8 96.4 96.3 100 88.1 Vield of manganese/% 80 60

کوره القائی ذوب در خلاء با افزودن فروکروم نیتروژندار و کوره ذوب مجدد ESR در اتمسفر نیتروژن تولید شود. با کاهش سرعت



شكل 7. ساختار ماكروى شمش ESR

(3) به دلیل ذوب مجدد ESR تحت شرایط اتمسفر نیتروژن و افزودن مداوم آلومينيوم به عنوان اكسيژنزدا به سرباره، تلفات منگنز به وضوح كاهش يافت. در MnS اخالهای عمدتا نامنظم Al_2O_3 و آخالهای MnS در (4) شمشهای ESR وجود دارند، و اندازه بیشتر آخالها کمتر از 5µm بود. $^{\circ}\mathrm{C}$ پس از همگنسازی صفحه نورد گرم شده در دمای $^{\circ}\mathrm{C}$ 1150 به مدت یک ساعت و سیس کوانچ کردن در آب ريزساختار از آستنيت همگن تشكيل شده بود.



2

3

5

6





مراجع:

1-Simmons JW. High-Nitrogen Alloying of Stainless Steels [J]. Material Science and Engineering, 1996, 207A; 159-169. 2-Paton B E, Saenko V Y, Pomarin Y M, eta1. Arc Slag Remelting for High Strength Steel and Various Alloys [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(24) : 7269-7274.

3- Stein G, Huchlenbroich I. Manufacturing and Application of High Nitrogen Steels[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2004, 19(1): 7-I7.

4-Mudali U K, Raj B. High Nitrogen Steels and Stainless Steels [M]. Pangbourne: Alpha Science International Ltd, 2004.

5- JIANG Zhou-hua, LI Hua-bing, CHEN Zhao-ping, eta1. The Nitrogen Solubility in Molten Stainless Steel[J]. Steel Research Internationa1, 2005, 76(10) : 730–735.