

# تولید و کاربرد فولاد پرنیتروژن پیشرفته<sup>1</sup>

ترجمه: محمدحسین نشاطی  
شرکت توسعه فولاد آلیاژی ایرانیا

## 1. مقدمه

مدت مدیدی نیتروژن در دسته عناصر باقیمانده نامطلوب خاصی در فولاد قرار داشت که به طور کلی برای خواص آن مضر است. این باور وجود داشت که فولاد پرنیتروژن با کاهش پلاستیسیته آن با گذشت زمان در معرض پیرسازی قرار می‌گیرد. اخیراً مشاهده شده است که نیتروژن تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی، پایداری فاز، رفتار خوردگی و مقاومت در برابر اکسیداسیون دارد. بنابراین، تکنولوژی‌های تولید فولادهای حاوی نیتروژن و نیتروژن بالا توسعه یافته‌اند. تکنولوژی‌های تولید فولادهای نیتروژنی عبارتند از کوره قوس الکتریکی، کوره القایی، ذوب مجدد الکتروود در سرباره (ESR)، کوره القایی تحت فشار، ذوب مجدد تحت فشار الکتروود در سرباره (P-ESR)، متالورژی پودر و آلیاژی سازی مکانیکی - به علاوه تکنولوژی‌های سطح همانند نیتریده کردن محلول گازی، کوره‌های پلاسما، تکنولوژی لیزر. نیتروژن به عنصر آلیاژی نویدبخشی در فولاد تبدیل شده است، به صورتی که نیتروژن آلیاژ شده در گریدهای مختلف فولاد کاربردهای مختلفی در زمینه‌هایی همچون حمل‌ونقل، تکنولوژی‌های زیست محیطی، مهندسی عمران و تجهیزات واحدهای صنعتی و غیره دارد.

## 2. توسعه تولید فولادهای نیتروژنی

فولاد نیتروژنی را می‌توان در هوای آزاد (کوره قوس الکتریکی و کوره القایی، ESR) تحت فشار نیتروژن (کوره القایی تحت فشار، PESR)، و با روش‌های متالورژی پودر و آلیاژی سازی سطحی تولید کرد

### 2.1 ذوب کردن در هوای آزاد

فولادهای نیتروژنی را می‌توان با استفاده از روش‌های معمول ذوب کردن تولید کرد. Shumacher و دیگران [1] فولادهای نیتروژنی را در کوره‌های هوای آزاد تولید کردند. از گریدهای تجاری فروآلیاژهای پرنیتروژن و بدون نیتروژن و عناصر خالص استفاده شد. ذوب‌ها از دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  در قالب‌های چدنی شمش (اینگات) ریخته‌گری شدند. پس از انجماد، شمش‌ها از نظر تخلخل و عیوب ریخته‌گری مورد بررسی قرار گرفتند. منگنز نقش مهمی در تثبیت ساختار آستنیتی فولاد و نگهداری نیتروژن در محلول جامد دارد. در کوره قوس الکتریکی، Nb برای تثبیت نیتروژن در فولاد اضافه شد تا مقاومت در برابر زنگ‌زدگی و همچنین مقاومت در برابر خوردگی اسیدها را بهبود بخشد بدون اینکه سطح ظاهری فولاد خراب شود.

در ESR فولاد، نیتروژن کاهش یافت. رفتار نیتروژن در ESR به مقدار نیتروژن اولیه در الکتروود مصرفی، ترکیب فولاد برای ذوب مجدد، ترکیب سرباره و در نتیجه خواص فیزیکی سرباره و سرعت ذوب کردن مجدد بستگی دارد. مشخص شد که در ذوب مجدد فولادهایی که فاقد عناصر نیتريدساز هستند، ممکن است مقدار نیتروژن به شدت کاهش یابد، در حالی که در مورد فولادهای حاوی عناصر نیتريدساز، مقدار نیتروژن ثابت مانده یا اندکی کاهش می‌یابد [2].

<sup>1</sup> - Production and Application of Advanced High Nitrogen Steel, ResearchGate, Conference Paper, November 2013.

## 2.2 متالورژی فشار بالا

### 2.2.1 تولید فولاد پر نیتروژن

افزایش  $P_{N_2}$  بالاتر از فشار محیط نیاز به محفظه فشار در اطراف واحد ذوب‌کننده دارد. در نتیجه، این مسیر افزایش حلالیت N به تجهیزات ویژه با هزینه بالاتر مقید می‌شود. بنابراین، به طور کلی در ترکیب با آلیاژی کردن برای رسیدن به سطح نیتروژن بالاتر از میزان امکان‌پذیر صرفاً از طریق آلیاژی کردن استفاده می‌شود. محتوای نیتروژن در مذاب متناسب با  $\sqrt{P_{N_2}}$  است. فرض افزایش هزینه تجهیزات با فشار نیتروژن، حاکی از وجود محدوده فشار از نظر اقتصادی بودن است [3].

آلیاژی‌سازی بسیار پر نیتروژن فولادها در کوره‌های القایی تحت فشار از طریق فاز گاز عملی می‌شود. جذب نیتروژن، که در سطح تماس بین فلز مذاب و گاز از طریق واکنش  $N_2 \rightarrow 2N$  انجام می‌شود، به مدت تماس، مساحت سطح تماس بین مذاب/گاز، دمای مذاب و فشار نیتروژن در سیستم بستگی دارد. آلیاژی‌سازی بسیار پر نیتروژن عمدتاً فولادهای آستنیتی در کوره‌های القایی تحت فشار در مقیاس آزمایشگاهی، ابتدا در سال‌های 1962 و 1963 گزارش شده است. با این وجود، این نوع کوره برای ذوب‌های کوچک آزمایشی تا 100 kg بسیار مناسب است.

برای کار تحت فشار نیتروژن، کوره القایی با ظرفیت 500 kg ساخته شد. در فشار نیتروژن 1.2 MPa پس از 3.5 ساعت کار مداوم مولد، مقدار نیتروژن در فولاد CrMnN18 12 به 0.35 تا 0.42 درصد افزایش یافته است [4].

### 2.2.2 ذوب مجدد تحت فشار الکترو در سرباره (P-ESR)

روش PESR در تولید فولاد پر نیتروژن از مزایایی برخوردار است مانند [5]:

- دمش با گاز N یک روش ارزان آلیاژی‌سازی و به طور خودکار با اثر همزنی بدست آمده از آن به توزیع یکنواخت دما و آلیاژ منتج می‌شود
- از آنجا که هیچ عارضه جانبی ناشی از آلیاژی‌سازی نیتروژن وجود ندارد، فلز پایه را می‌توان توسط یک فرآیند معمولی با مشخصات شیمیایی پایه آن تولید کرد
- کنترل آسان نیتروژن با کنترل فشار در محفظه عملیات
- هر فرآیند ریخته‌گری متداول مانند ریخته‌گری شمش (اینگات)، ریخته‌گری گریز از مرکز و غیره می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، به طوری که می‌توان قطعات ریخته‌گری با شکل نزدیک به نهائی را تولید کرد
- می‌توان از تشکیل حفره‌های گازی در طی انجماد در اثر کاهش حلالیت گاز به صورت اطمینان بخشی جلوگیری کرد زیرا آلیاژی‌سازی همزمان با انجماد اتفاق نمی‌افتد و می‌توان فشار را در حین انجماد کنترل کرد
- به دلایل الزام کیفی، ESR باید فرآیند فشار ساده‌ای باشد که بتواند با بهره‌دهی خوب استاندارد شناخته شده ESR معمولی قابل استفاده باشد
- توزیع کاملاً یکنواخت N در شمش‌های ESR زیرا الکترو دارای نیتروژن مورد نیاز می‌باشد. بیشترین معایب PESR عبارتند از:
  - بهره‌دهی مواد خوب قابل استفاده نسبتاً کم است
  - هزینه‌های زیاد برای نیتروژن مورد نیاز زیرا آلیاژهای پر نیتروژن گران هستند
  - هنگامی که از نیتريد سيليكون به منظور بهبود توزیع نیتروژن در شمش استفاده می‌شود، جذب Si ممکن است برای برخی از گریدها غیرقابل قبول باشد.
  - این فرآیند فقط امکان تولید شمش با دامنه اندازه مشخصی را می‌دهد.

### 2.3 متالورژی پودر

پودرهای فولادی دارای ترکیب شیمیایی مناسبی می‌توانند با مقادیر زیادی نیتروژن توسط نیتریده کردن آن در کوره تحت اتمسفر نیتروژن یا نیتروژن-هیدروژن غنی شوند؛ در طی چند ساعت می‌توان به محتوای بالای N دست یافت. میزان N پودر فولادی حاوی 18 درصد Cr، 18 درصد Mn که در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  نیتریده شود، در طی 1 ساعت از 0.56 به 1 درصد وزنی منتقل می‌شود. پس از نیتریده کردن، پودر در محفظه‌ای قرار داده شده و تحت فشار ایزوستاتیک گرم (HIP) فشرده می‌شود. به صورت جایگزین نیتریده کردن پودر در طی فرآیند HIP نیز امکان‌پذیر است [3].

### 2.4 آلیاژی‌سازی سطح فولاد توسط نیتروژن

روش‌های مختلفی برای آلیاژی‌سازی سطح فولادها و فولادهای ضد زنگ توسط نیتروژن وجود دارد مانند روش‌های نیتریده کردن (گازی و پلاسما)، کاشت یون (ion implantation) و لیزر. افزودن نیتروژن باعث افزایش سختی سطح می‌شود، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی را بهبود می‌بخشد [6-7]. در انتخاب یک روش مناسب برای آلیاژی‌سازی سطح فولادها و فولادهای ضد زنگ با نیتروژن باید معیارهای زیر را در نظر گرفت:

- عملیات بر روی سطح نباید خواص حجمی (کلی) را خراب کند
- روش باید قابلیت انطباق با پیچیدگی در اندازه و شکل اجزا را داشته باشد
- ضخامت کافی که خواص بهتری فراهم می‌کند باید حاصل شود
- باید نیتروژن را به صورت عنصر در مقادیر بالا حفظ کند
- برای کاربردهای صنعتی مقرون به صرفه و به راحتی قابل اتخاذ باشد

### 3. محصولات و کاربرد فولاد نیتروژنی

نیتروژن عنصر آلیاژی نویدبخشی در فولاد است و گرچه کاربرد فولادهای حاوی نیتروژن به طور دائمی امکان‌پذیری‌های این عنصر را گسترش می‌دهد اما هنوز هم به اندازه کافی استفاده نمی‌شود. کاربرد گسترده‌تر آن توسط فرآیندهای پیچیده‌تر ورود آن در مقایسه با سایر عناصر و افزایش ریسک حصول شمش یا قطعات ریخته‌گری متخلخل در نتیجه آزادسازی گاز در طی انجماد فولاد محدود می‌شود [8].

گریدهای مختلف فولادهای آلیاژی شده با نیتروژن می‌توانند در زمینه‌های مختلفی مورد استفاده قرار گیرند مانند:

- حمل‌ونقل (کابل‌ها، تیغه‌های [همزنی] راکتورها، قطعات ارابه فرود هواپیما، چرخ قطار، بدنه خودرو، پوسته دوگانه برای تانکرهای سوخت و غیره)
- تکنولوژی‌های زیست محیطی، (به طور ایمن در خط لوله انتقال نفت، اکتشاف نفت و غیره)
- کارخانه‌ها و تجهیزات صنعتی (صنعت مکانیک، صنعت خودرو، راکتورهای هسته‌ای، دستگاه‌های کنترل، دستگاه برش، صنعت کاغذ و غیره)
- مهندسی عمران
- صنعت اوقات فراغت و ورزش (تقاضای زیاد برای مقاومت مکانیکی و سبک بودن شدید)
- صنایع دفاعی و فضایی

### 3.1 نیتروژن در فولاد C-Mn

از فولادهای C-Mn عمدتاً در حالت نورد شده یا نرماله شده استفاده می‌شود و انواع شناخته شده‌تر با کربن کمتر دارای ساختار فریت-پرلیت هستند. در فولادهای نرم شکل‌پذیر، که در محصولات تخت نورد سرد شده و آنیل شده حاوی کاربیدهای کروی

است، نیتروژن به دلیل توانایی آن برای جدایش در نابجائی‌ها و منابع نابجائی‌ها و از این رو ایجاد تسلیم ناپیوسته و به طور خاص تر پیرکرنشی، به عنوان یک موجب ناراحتی دیده می‌شود. پیرکرنشی برای شکل‌پذیری بعدی مضر است زیرا منجر به نوارهای لودر می‌شود. به دلیل حلالیت بیشتر، نیتروژن عمدتاً مسئول پیرکرنشی در مقایسه با کربن است. همچنین دیده می‌شود که منگنز در واکنش متقابل با اتم‌های نیتروژن برای تشکیل خوشه‌های Mn-N که نفوذ بلند برد نیتروژن را محدود می‌کنند پیرکرنشی را کاهش می‌دهد. منگنز همچنین حلالیت نیتروژن را کم می‌کند. عناصر دیگر از این طریق با نیتروژن واکنش می‌کنند، در حالی که سایرین چنان نیتريدسازهای نیرومندی هستند که منتج به رسوب نیتريدی‌هایی مانند AlN و TiN می‌شوند، که با کاهش نیتروژن محلول به طور قابل توجهی پیرکرنشی را به حداقل می‌رسانند. اما، مقداری پیرکرنشی یک جز شکل داده شده می‌تواند سودمند باشد، افزایش استحکام تسلیم موجب مقاومت در برابر دندان‌های شدن آن می‌شود. اما، فولادهای نرم شکل‌پذیر فرآوری شده با Al، که در برابر پیرکرنشی تثبیت شده‌اند، مزیت محتوای نیتروژن را به این صورت نشان می‌دهند که رسوب AlN به بهبود قابلیت کشش عمیق منتج می‌شود [9-10].

در فولادهای ساختمانی C-، نیتروژن همراه با فرآوری با Al به منظور دستیابی به اندازه دانه فریت ریز مورد استفاده قرار می‌گیرد که همراه با افزایش مقدار 1.5 درصد Mn، منتج به افزایش استحکام تسلیم و همچنین بهبود چقرمگی از لحاظ دمای گذار نرم-ترد می‌شود.

### 3.2 نیتروژن در فولاد HSLA میکروآلیاژی

برای فولادهای HSLA سه الزام اصلی خاصی وجود دارد، یعنی استحکام تسلیم بالا، دمای پائین گذار ضربه و قابلیت جوشکاری خوب. استحکام تسلیم بالا و دمای پائین گذار ضربه اساساً از طریق ریز کردن دانه فریت حاصل می‌شود و نیتروژن در این مورد تأثیر دارد. اما نیتروژن محلول در فریت نیز بر استحکام و چقرمگی آن تأثیر می‌گذارد، 0.01 درصد N باعث افزایش تنش تسلیم تا 40 MPa می‌شود اما دمای گذار ضربه را 70 تا 100 °C افزایش می‌دهد [11]. این استحکامدهی محلول جامد نسبتاً کم است، به خصوص که حلالیت جامد نیتروژن در فریت بسیار محدود است، اما تردی می‌تواند بیشترین اهمیت را داشته باشد. بنابراین نیتروژن محلول در فریت باید به حداقل رسانده شود که در فولادهای میکروآلیاژی شده با افزودن V، Nb یا Ti انجام می‌شود، همه آنها نیتريدی‌های پایدار تشکیل می‌دهند. این نیتريدی‌ها توانایی ریز کردن دانه آستنیت و در نتیجه فریت را دارند، تبلور مجدد آستنیت را توسط کرنش ناشی از رسوب کردن به تعویق می‌اندازند که امکان اجرای فرآیندهای نورد کنترل شده را فراهم می‌کنند که باعث شرایط تبدیل آستنیت به فریت ریز دانه و استحکامدهی رسوبی فریت در شرایط فرآوری مناسب می‌شوند که استحکامدهی بسیار بیشتری از محلول جامد ساده حاصل می‌شود [12]. نیتريدی‌های میکروآلیاژی به ترتیب افزایش در پایداری و کاهش حلالیت در آستنیت عبارتند از: TiN، NbN، VN [13].

افزودن نیتروژن به فولادهای میکروآلیاژی توسط Lagneborg [14] و بسیاری از نویسندگان [13] مورد مطالعه قرار گرفته است. دامنه نیتروژن مورد مطالعه کمتر از سطح استوکیومتریکی از لحاظ V است. برای فولادهای نورد گرم شده مشخص شد که سخت کردن رسوبی به طور خطی با  $W_N$  افزایش می‌یابد؛ اما، برای مواد نرماله شده، ساختارهای سخت کردن رسوبی در سطوح N بالا به دلیل افزایش مقدار V(C,N) حل نشده در دمای نرماله کردن باقی می‌ماند.

همچنین، Lagneborg [14] اثر افزودن نیتروژن در فولاد میکروآلیاژی شده با Ti را بررسی کرد. مشخص شد که Ti و N محتوی باید از نظر تعداد مطلق به اندازه کافی کم باشد و نسبت آنها از لحاظ Ti باید نزدیک به میزان استوکیومتری یا قدری زیر میزان استوکیومتری باشد تا از رسوب کردن در دمای کم برای TiN در حالت جامد در طی ریخته‌گری و بنابراین رسوبات ریز اطمینان حاصل شود.

### 3.3 فولاد ضد زنگ دوبلکس حاوی نیتروژن

فولادهای ضد زنگ دوبلکس (DSS) [15] که از مقادیر تقریباً مشابه آستنیت و فریت تشکیل شده‌اند، برای ترکیب بهترین ویژگی‌های فولادهای ضد زنگ آستنیتی و فریتی طراحی شده‌اند. آنها در طیف گسترده‌ای از محصولات مانند ماشین‌آلات کاغذ و سایر ماشین‌آلات صنایع خمیر کاغذ و کاغذ، مخازن تحت فشار، لوله‌ها و مبدل‌های حرارتی و همچنین کاربرد سکوها در بای و تانکرهای شیمیایی استفاده می‌شوند.

نیمی از ریزساختار دوبلکس از  $\delta$ -فریت تشکیل شده است [16] که به دشواری نیتروژن را حل می‌کند، به طوری که فاز دیگر یعنی آستنیت تقریباً به دو برابر محتوی در فولاد غنی می‌شود. برای جلوگیری از تردی آستنیت [17] محتوای N فولاد باید زیر 0.5 درصد جرمی نگهداشته شود تا امکان تقسیم‌بندی N فراهم شود. با وجود نسبت بالای Cr/N این محتوا بدون فشار قابل-دستیابی است.

### 3.4 فولاد ضد زنگ آستنیتی حاوی نیتروژن

فولاد ضد زنگ آستنیتی پر نیتروژن با خواص مکانیکی و خوردگی قابل توجه در شرایط آنیل انحلالی شده حتی با فولادسازی معمولی تا 0.4 درصد وزنی N نیز قابل تولید است.

فولادهای ضد زنگ آستنیتی پر نیتروژن دارای: (i) YS و UTS و نرمی و همچنین قدرت (حد) خستگی و چقرمگی شکست بالا (ii) سختی‌پذیری کرنشی بالا، (iii) مقاومت زیاد در برابر تشکیل مارتنزیت ناشی از کرنش، (iv) نفوذپذیری مغناطیسی کم، و (v) خواص خوردگی موضعی مطلوب، هستند [18].

### 3.5 فولادهای ضد زنگ فریتی حاوی نیتروژن

فولادهای فریتی بسیار پر نیتروژن به طور مشخصی دارای کربن کاهش یافته در ترکیب با میزان نیتروژن بسیار بالاتر هستند. Berns و همکاران [19] دریافتند که جایگزینی کربن توسط نیتروژن در یک فولاد 12 درصد Cr بر ریزساختار و خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد. فولاد نیتروژن دار با 0.01 درصد و 0.25 درصد N، استحکام گرم بالاتر و مقاومت بالاتر در برابر خزش کوتاه مدت در چقرمگی و نرمی بهبود یافته را نشان می‌دهد.

### 3.6 نیتروژن در فولادهای ضد زنگ مارتنزیتی (MSS)

نیتروژن در فولاد مارتنزیتی تأثیر مفیدی بر خواص آن، هم در محلول جامد، یعنی مارتنزیت کم تمپر شده و هم در حالت رسوب کرده، یعنی در ریزساختار لدبوریتیک منجمد شده و همچنین در مارتنزیت تمپر شده در دماهای فراتر از اوج سختی ثانویه دارد.

مزیت نیتروژن در حالت جامد دستیابی به استحکام یا سختی نیست بلکه بهبود مقاومت در برابر خوردگی است.

Berns [16] اثر جایگزینی کربن توسط نیتروژن در فولاد ضد زنگ مارتنزیتی Cr17Ni2C0.2 را بررسی کرد. مشخص شد که جایگزینی نیتروژن توسط کربن چقرمگی در حالت کوانچ و تمپر شده را به دلیل رسوب کردن کمتر مرز دانه‌ای تا 40 درصد افزایش می‌دهد. این نه تنها باعث بهبود رفتار در هنگام استفاده شد بلکه ریسک ترک‌ها در مقاطع بزرگ سخت کردن عمقی را در طی کوانچ کردن کاهش داد. در کاربرد قالب‌های پلیمری مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای به طور قابل توجهی افزایش یافته است. Pickering [20] دریافت که افزودن نیتروژن به فولاد 12 درصد Cr، 1.8 درصد Mo، 0.3 درصد V مقاومت به تمپر را افزایش می‌دهد. این به دلیل آن است که افزودن نیتروژن  $Cr_7C_3$  را به  $M_2X$  بر اساس (FeCr)(CN) تغییر می‌دهد، و پس از آن رسوب کردن  $M_2X$  تشدید می‌شود. و همچنین مشخص شد که افزودن نیتروژن به فولادهای ضد زنگ 18 تا 25 درصد Cr، عناصر بین‌نشین کربن و نیتروژن هر دو استحکام را افزایش می‌دهند. اما نرمی و به ویژه چقرمگی را کاهش می‌دهند. هر چند نیتروژن در حضور افزودن Ti یا Nb می‌تواند مفید باشد زیرا ذرات Ti (CN) و Nb (CN) را تشکیل می‌دهد که از رشد دانه جلوگیری می‌کنند. هرچه اندازه دانه فریت ریزتر، دمای گذار ضربه کمتر و چقرمگی بهتر.

### 3.7 فولاد نیتروژن دار برای کاربردهای سازگار با بدن

فولادهای ضد زنگ عمدتاً به عنوان ایمپلنت استخوان با هزینه نسبتاً کم آن، با وجود ترکیب خواص مکانیکی عالی، مقاومت خوب در برابر خوردگی و سازگاری زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند [21]. اما، این فولادهای ضد زنگ آستنیتی سنتی (مانند 316L و 317L) ممکن است به دلیل محتوای زیاد نیکل (معمولاً 10-14 درصد) واکنش منفی ایجاد کنند - به علت اینکه حدود 10 درصد از جمعیت انسانی از آلرژی به نیکل رنج می‌برند [22].

در سال‌های اخیر، فولادهای ضد زنگ آستنیتی بدون نیکل پر نیتروژن به عنوان یک ماده جایگزین برای کاربردهای پزشکی توسعه داده شده‌اند که خواص مکانیکی و تکنولوژی جذابی از خود نشان می‌دهند [23]. گریدهای فولادی مختلفی حاوی نیتروژن مانند آلیاژ حافظه‌دار شکل، فولادهای ابزار، ... و غیره وجود دارند.

### 4. سهم بخش تکنولوژی فولاد، CMRDI

در مطالعه‌ای برای بررسی اثر کوانچ مستقیم فولادهای کم منگنز میکروآلیاژ شده با V و Ti ذوب شده در هوای آزاد، مشخص شد که نیتريد-V در ایجاد سختی ثانویه بالا موثرتر از کاربید-V است [24].

میکروسکوپ الکترونی TEM [25] برای بررسی رفتار رسوب کردن نیتريد‌های V و Ti در دو گرید از فولادهای میکروآلیاژی مورد استفاده قرار گرفت. فولاد وانادیوم‌دار با محتوای کربن در محدوده از 0.166 تا 0.287 درصد، Mn از 1.161 تا 1.185 درصد، Si از 0.405 تا 0.579 درصد، Al از 0.026 تا 0.056 درصد، Cu از 0.097 تا 0.175 درصد، V از 0.120 تا 0.152 درصد و نیتروژن از 0.0114 تا 0.0124 درصد و فولاد تیتانیوم‌دار با 0.204 درصد C، 1.395 درصد Mn، 0.332 درصد Si، 0.035 درصد Al، 0.118 درصد Ti و 0.0137 درصد N. نتایج نشان داد که در فولاد میکروآلیاژی شده با وانادیوم سه اندازه ذرات غنی از V کاربید وانادیوم و/یا کربونیتريد‌های وانادیوم در آن زمان وجود دارد، آنها ذرات درشتی با قطر حدود 0.1 میکرومتر ( $\mu\text{m}$ )، ذرات کروی حدود 20 نانومتر (nm) و ذرات بسیار ریز حدود 5 nm هستند. لازم به ذکر است که تمایز بین VC و VN توسط TEM دشوار است.

برای فولاد تیتانیوم دار، TEM نشان داد که مقداری ذرات مکعبی شکل درشت نیتريد-Ti وجود دارد.

اثر وانادیوم و نیتروژن در فولاد منگنزی کم کربن (0.1 درصد) [26] نشان داد که میکروآلیاژ کردن با وانادیوم باعث افزایش استحکام فولاد فقط از طریق استحکامدهی رسوبی یا استحکامدهی رسوبی و اثر ریز کردن دانه هر دو می‌شود. به نظر می‌رسد اثر استحکامدهی وانادیوم هیچ تاثیر منفی بر ازدیاد طول نسبی ندارد. اثربخشی وانادیوم با افزایش نیتروژن به میزان زیادی افزایش می‌یابد. افزایش 194 و  $110 \text{ N/mm}^2$  به ترتیب در استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی، با افزایش میزان نیتروژن از 0.015 به 0.025 درصد در یک فولاد با ترکیب پایه 1.8 درصد Mn و 0.15 درصد V حاصل می‌شود. به نظر می‌رسد ریز کردن دانه توسط میکروآلیاژی کردن با وانادیم/نیتروژن به دلیل مهار رشد دانه آستنیت در نتیجه رسوب کردن نیتريد وانادیوم در آستنیت در طی فرآیند آهنگری (فورج) باشد. استحکامدهی رسوبی این فولادها با رسوب دادن کاربید و نیتريد وانادیوم در فریت یا بینیت حاصل می‌شود. حداکثر 70 درصد محتوای کل نیتروژن فولاد به صورت نیتريد وانادیوم رسوب می‌کند که می‌توان با نسبت V/N در حدود 6-7 بدست آورد.

با میکروآلیاژی کردن فولادهای کم کربن منگنزی با وانادیوم و نیتروژن، می‌توان به استحکام تسلیم بالا تا  $835 \text{ N/mm}^2$  در شرایط آهنگری دست یافت [26].

جایگزینی نیکل توسط نیتروژن در فولاد ضد زنگ X45CrNiW18-9 با استفاده از کوره القایی 10 کیلوگرمی در فشارهای مختلف نیتروژن انجام شد.

محتوای نیتروژن تعیین شد و با مقادیر محاسبه شده با استفاده از معادله (1) تدوین انستیتو علوم فلزات (IMS) مقایسه شد:

$$\log \frac{[N\%]}{(5.1-[N\%])} = \frac{-188}{T} - 1.95757 - \left[ \frac{3280}{T} - 0.75 \right] * \log F_N \Sigma + \log P_{N_2}^{0.5} \quad (1)$$

نتایج [27-28] انحراف زیاد بین محتوای واقعی نیتروژن و مقادیر پیش‌بینی شده از طریق معادله (1) را نشان داد.

بنابراین، معادله (2) بر اساس ترکیب شیمیایی، فشار و دما در 1600°C بدست آمده است:

$$[N\%] = 0.0078 + 0.0406 * X \quad (2)$$

که در آن X تابعی از ترکیب شیمیایی و فشار نیتروژن است.

$$X = \frac{200 * [Mn\%] + 110 * [Mo\%] + 480 * [Cr\%] + 15 * [W\%]}{1300 * [C\%] + 490 * [Si\%] + 100 * [Ni\%] + 5 * [Cr]^2} * P_{N_2}^{1/2}$$

نتایج نشان داد [29] که جایگزینی جزئی نیکل توسط نیتروژن باعث بهبود رفتار اکسیداسیون گریدهای فولاد ضد زنگ می‌شود. برای تعیین مکانیزم فرآیند اکسیداسیون فولادهای ضد زنگ در حیطه زمانی 0-10 و 200-1000 ساعت، انرژی فعال‌سازی (اکتیواسیون) فرآیند اکسیداسیون بین 62-103 KJ/mole مشخص شد، که بدان معنی است که مکانیزم توسط فرآیند نفوذ کنترل می‌شود. در حالی که در حیطه زمانی 10-200 می‌تواند منتج از مکانیزم‌های ترکیبی باشد. همچنین مشخص شد، افزایش جرم با افزایش جایگزینی نیکل توسط نیتروژن تا مقدار مشخصی کاهش می‌یابد، با جایگزینی بیشتر، افزایش جرم زیاد می‌شود. این نقش نیکل در مقاومت در برابر اکسیداسیون را نشان می‌دهد. نیکل مانع از نفوذ اکسیژن از خارج به داخل می‌شود و همچنین مانع از نفوذ کروم و آهن از داخل به خارج می‌شود.

فازهای فولادهای ضد زنگ اصلاح شده با استفاده از مشاهدات نمودار شافلر، دیلاتومتر و ریزساختار بررسی شده‌اند. مشخص شد جایگزینی جزئی و کلی نیکل با استفاده از 0.33-0.50 درصد نیتروژن، برای تولید فولادهای ضد زنگ کاملاً آستنیتی اصلاح شده X45CrNiW18-9 موثر است.

استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی فولادهای ضد زنگ پیرسازی شده مشخص شد به ترتیب با نرخ متوسط MPa 706 به ازای 1 درصد جرمی نیتروژن و 723 MPa به ازای 1 درصد جرمی نیتروژن افزایش می‌یابد [30]. از طرف دیگر، افزایش میزان نیتروژن، نرمی فولاد را خراب می‌کند.

اما، فولادهای ضد زنگ که دارای میزان نیکل کمتر از 4 درصد هستند، در مقایسه با فولادهای ضد زنگ حاوی مقدار نیکل بالاتر (بالاتر از 5 درصد Ni) استحکام کمتری از خود نشان می‌دهند [30]. می‌توان نتیجه گرفت که جایگزینی جزئی و کلی نیکل توسط نیتروژن باعث تولید فولادهای ضد زنگ با فاز پایدار می‌شود و همچنین خواص مکانیکی فولادهای ضد زنگ آستنیتی در دمای اتاق را بهبود می‌بخشد.

در مطالعه اخیر از سه فولاد با ترکیب پایه یکسان، دارای مقادیر مختلف نیکل و نیتروژن با نیکل در محدوده 0.089-14.42 درصد و نیتروژن در محدوده 0.012-0.452 درصد استفاده شده است [31]. اثر نیتروژن محلول و نامحلول بر خواص مکانیکی فولادهای ضد زنگ مورد مطالعه قرار گرفت. فولاد مرجع حاوی 0.039 درصد C، 1.64 درصد Si، 1.62 درصد Mn، 0.021 درصد P، 0.0115 درصد S، 20.24 درصد Cr، 2.39 درصد Mo، 14.42 درصد Ni، و 0.012 درصد N، و دو فولاد توسعه یافته با ترکیب شیمیایی پایه یکسان فولاد مرجع بجز Ni و N محتوی استفاده شد. یکی از فولادهای توسعه یافته دارای 6.54 درصد Ni و 0.232 درصد N و دیگری 0.452 درصد N و تقریباً بدون نیکل (0.089 درصد Ni) بودند.

نتایج نشان داد [31] که ریزساختارهای مرجع و فولادهای ضد زنگ توسعه یافته عمدتاً فاز آستنیتی بودند. نتیجه‌گیری شد که مقدار نیتروژن تأثیر قابل توجهی بر ریز کردن دانه دارد؛ نیتروژن نامحلول اثر قابل توجه تری نسبت به نیتروژن محلول در ریز کردن دانه دارد. جایگزینی جزئی یا کلی نیکل استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی را بهبود می‌دهد. ازدیاد طول نسبی با افزایش معکوس ریشه مربع اندازه دانه ( $1/D^{0.5}$ ) کاهش می‌یابد. سختی فولاد ضد زنگ تمپر شده پس از عملیات انحلالی با افزایش

میزان نیتروژن در دماهای 1373، 1423، و 1473 K افزایش می‌یابد. اما، با افزایش دمای عملیات انحلالی به دلیل بزرگ شدن اندازه دانه کاهش می‌یابد زیرا نیتروژن محلول همراه با کاهش نیتروژن نامحلول (نیتریدها) با افزایش دمای عملیات انحلالی افزایش پیدا می‌کند. عوامل واقعی، که خواص مکانیکی فولادهای ضد زنگ آستنیتی نیتروژن دار را کنترل می‌کنند را می‌توان در سخت کردن مرز دانه، استحکامدهی زمینه، استحکامدهی محلول جامد و سخت کردن رسوبی خلاصه کرد. تفاوت بین استحکام پیش‌بینی شده و واقعی با افزایش نیتروژن نامحلول در نتیجه افزایش سخت کردن رسوبی زیاد می‌شود. نیتروژن نامحلول در مورد سخت کردن مرز دانه از نیتروژن محلول از اهمیت بیشتری برخوردار است.

اثر محتوای نیتروژن دو نوع فولاد ضد زنگ با ترکیب پایه یکسان بجز مقادیر نیکل و نیتروژن بر خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت [32]. فولاد ضد زنگ مرجع و پر نیتروژن در هوای آزاد در کوره القایی تولید شدند. فولاد مرجع دارای 14.37 درصد Ni و 0.010 درصد N و فولاد ضد زنگ نیتروژن دار نیز دارای 11.22 درصد Ni و 0.122 درصد N است. سایر عناصر C، 0.042-0.046 درصد، Si، 0.69-0.95 درصد، Mn، 1.37-1.38 درصد، P، 0.007-0.0172-0.0182 درصد، Mo 2.32-2.34 درصد، Cr، 18.65-18.80 درصد، S، 0.010 درصد، Ni، 14.1 درصد و N، 0.010 درصد در فولاد ضد زنگ نیتروژن دار 353 MPa و 683 MPa را افزایش می‌دهد با تغییر ناچیز در ازدیاد طول نسبی (تغییر از 55.4 درصد به 54.5 درصد به ترتیب برای فولاد ضد زنگ آزاد و نیتروژن دار).

یک فولاد ضد زنگ آستنیتی اصلاح شده جدید از طریق جایگزینی جزئی نیکل با نیتروژن توسعه داده شده است [33]. فولاد ضد زنگ نیتروژن دار در کوره القایی 10 کیلوگرمی تحت فشار نیتروژن و فولاد مرجع، گرید AISI316، در کوره القایی باز تولید شدند. فولاد مرجع دارای 14.1 درصد Ni و 0.010 درصد N و فولاد ضد زنگ نیتروژن دار 8.93 درصد Ni و 0.379 درصد N است. سایر عناصر C، 0.077-0.080 درصد، Si، 1.44-1.53 درصد، Mn، 1.24-1.41 درصد، P، 0.013-0.024 درصد، S، 0.013-0.080 درصد، Cr، 17.61-17.98 درصد، Mo 2.19-2.87 درصد، ریزساختار فولادهای ضد زنگ تولید شده مشاهده شد. برای دنبال کردن تغییر فاز در مرجع و فولاد اصلاح شده پس از دماهای عملیات حرارتی، از پراش سنج اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی اثر Mossbauer استفاده شد. تأثیر اندازه دانه، نیتروژن محلول و نامحلول بر استحکام کششی و سختی بررسی شد. فاز عمده در فولاد اصلاح شده دارای ساختاری fcc شبیه به فولاد مرجع، اما با دانه‌های ریزتر و شبکه منبسط‌تر بود. استحکام تسلیم و سختی فولاد ضد زنگ اصلاح شده نیتروژن دار بالاتر از موارد فولاد مرجع بودند. از طرف دیگر، افزایش میزان نیتروژن از نرمی فولاد تا حد مشخصی می‌کاهد.

نتایج مطالعه قبلی [33] نشان داد که جایگزینی جزئی نیکل با نیتروژن استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی را از 274 MPa و 552 MPa به 486 MPa و 824 MPa افزایش می‌دهد اما ازدیاد طول نسبی از 57 درصد به 46 درصد برای فولاد عملیات انحلالی شده در دمای 1100 °C کاهش می‌یابد. در حالی که استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی برای فولادهای عملیات انحلالی شده در دمای 1200°C از 253 MPa و 538 MPa به 418 MPa و 753 MPa زیاد شد اما ازدیاد طول نسبی از 60 درصد به 55.5 درصد کاهش یافت.

## 5. نتیجه‌گیری

- در گذشته، نیتروژن به دلیل اثر تردی آن، به عنوان دشمن فولادسازان محسوب می‌شد
- از سوی دیگر، مطالعات اخیر توجه متالورژیست را به تأثیر افزایشی قابل توجه نیتروژن بر خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی گریدهای مختلف فولاد جلب کرده است.
- تعدادی اختراع برای تولید فولادهای با نیتروژن بالا در فرآیندهای معمول فولادسازی در هوای آزاد ثبت شده‌اند. از طرف دیگر، از تکنولوژی‌های پیشرفته دیگری نیز برای تولید فولادهایی با محتوای نیتروژن بالا مانند کوره القایی تحت فشار،



ذوب تحت فشار الکتروود در سرباره (PESR)، روش‌های متالورژی پودر و آلیاژی‌سازی مکانیکی نیز استفاده شده است. همچنین، تکنیک‌های مختلفی برای افزایش سطحی نیتروژن در فولادها و فولادهای ضد زنگ مانند نیتریده کردن (گازی و پلاسما) و لیزری نیز وجود دارند.

- فولاد نیتروژن بالا کاربردهائی را در بسیاری از گریدهای فولادی مانند فولاد ساختمانی، فولاد HSLA، فولاد ضد زنگ آستنیتی، فولاد ضد زنگ فریتی، فولاد ضد زنگ مارتنزیتی، فولاد حافظه‌دار شکل، فولاد ضد زنگ دوبلکس و غیره پیدا کرده است.

## مراجع:

- Schumacher, USP 4039356, August, (1977).
- Mattar, T. : Ph.D. Thesis, Helwan University, Cairo, Egypt, (1996).
- Feichtinger H.: "Alternative routes to the production of high-nitrogen steels", HNS'90, (1990) , pp. 298-302.
- Stein , G., Menzel, J., Dorr, H.: HNS 88, London, Institute of Metals, (1989) , pp.32- 38.
- Holzgruber, W: Process technology for high nitrogen steels, HNS 88,18-20May, Lille, France, (1988) , pp.39- 48. 9
- Kamachi Mudali, U., Khatak, H. S., Baldev Raj and Uhlemann, M.: Surface alloying of nitrogen to improve corrosion resistance of steels and stainless steels,HNS2003 Conf., 26-28March, Zurich, German, (2003), pp 301-311.
- Ueda, Y., Kanayama, N., Ichii, K., Oishi, T. and Miyake, H.: Effect of nitrogen on the plasma (ion)-carburized layer of high nitrogen austenitic stainless steel, Surface & Coatings Technology 200, (2005), pp. 521–524.
- Svyazhin, A. G.: Nitrogen steels of wide purposes production, treatment, properties, HNS 2003 Conf., 26-28March, Schaffhausen, Switzerland, (2003), pp. 43-52.
- Duckworth W. E. and Baird, J. D. : JISI, 207, (1969) , p. 861.
- Blickwede, D. J. : Trans ASM, 61, (1968) , p. 653.
- Pickering, F. B.: physical metallurgy and the design of steels, Applied Science Publishers, (1978).
- Pickering F. B.: in HSLA Steels- Technology and Applications, Ed. M. Korchynsky, ASM, 1, (1984).
- Narita, K.: Trans ISIJ, 15, (1975), p. 147.
- Lagneborg, R.: Effect of nitrogen in vanadium microalloyed steels, HNS 88, 18- 20May, Lille, France, (1988) , pp. 136 – 142.
- Hannu Eelis Hanninen, Application and performance of high nitrogen steels, HNS 2004 Conf., 19-22Sept., Ostend, Belgium, Austria, (2004), pp. 371 – 380.
- Hans Berns, Alloy development and processing, HNS 2004 Conf.,19-22Sept., Ostend, Belgium, Austria, (2004), pp. 271 – 281.
- Foet, J., and Akdut, N.: Scripta Metall, 29(1993)2, ,19-22Sept., Ostend, Belgium, Austria, (1999), pp. 153 – 158.
- Stein G. and Hucklenbroich, I.: Manufacturing and applications of high nitrogen steels, HNS2003,(2003), pp. 21-31.
- Berns, H and Krafft, F: Exchange of carbon by nitrogen in a 12%Cr steel, HNS 88, (1988) , pp. 169-173.
- Pickering, F. B.: Some beneficial effects of nitrogen in steel, HNS88, (1988), pp. 10 – 31.
- Katti, K. S. :Colloids Surf., B 39 (3), (2004), pp.133–142.
- Kanerva, L , Forstrom, L.: Contact Dermatitis 44, (2001), pp. 103–104.
- Peng Wan, Yibin Ren, Bingchun Zhang, Ke Yang, Effect of nitrogen on biocorrosion behavior of high nitrogen nickel-free stainless steel in different simulated body fluids, Materials Science and Engineering C, 32, (2012), pp. 510–516 .
- Mekkiawy,M.F and El-Fawakhry, K, Mishreky, M.L and Mamdouh Eissa, "Direct quenching of low manganese steels microalloyed with vanadium or titanium", Transactions of the Iron and Steel Society (ISS), Iron and Steelmaker, October, (1990), pp. 75-83 75-83.
- Mekkiawy, F., K.El-Fawakhry, Mishreky, M.L and Mamdouh Eissa, "Characterization of precipitates in vanadium and titanium microalloyed steels", Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International, Vol. 31, No. 9, (1991), pp. 1020- 1025.
- Mamdouh Eissa, Kamal El-Fawakhry, Mohamed Mekkiawy, Adul Hamid Hussein and Ajmed Tawfik, low carbon manganese steels microalloyed with vanadium and nitrogen, steel research 69,No.8, (1998), pp. 334-342.
- Ghali, S. N. , Eissa, M. M. and El-Fawakhry K. M. : "Nitrogen Solubility in Stainless Steels" Advances in Theory of Ironmaking and Steelmaking Conf. 2009, Department of Materials Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore - 560012, India, 9-11 December (2009) 10
- Saeed N. Ghali, and Mamdouh M. Eissa: "Solubility of nitrogen in steel" International Conference on Materials Imperative in the New Millennium (MINM 2010), 29Nov. – 2Dec., Cairo, Egypt, (2010).
- Saeed Ghali, Fathy Baiomy and Mamdouh Eissa, Investigation the effect of nitrogen on oxidation behavior of stainless steel, 7th European Stainless Steel Conference Science and Market, Como (Italy), 21-23 Sept. (2011)

30. Saeed N. Ghali, Mamdouh M. Eissa, Hoda S. Rabie, Taha M. Mattar and Ayman M. Fathy: "Influence of heat treatment on mechanical properties of stainless steels" 1st Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering, 1-3 Dec., Sharm El-Shikh, Egypt, **(2009)**
31. Saeed N. Ghali: "Low carbon high nitrogen low nickel stainless steel", steel research int. 83(2012) No. 9999, DOI:10.1002/srin. 201200152,**(2012)**.
32. Project entitled: Commercialization of Ferromanganese Nitrogen Alloy, 2009-2010, funded from Research and Development Innovation programme, EU-Egypt Innovation Fund **(2010)**
33. Ahmed, A, Ghali, S.N., Eissa, M. and El Badry, S. A.: Influence of partial replacement of nickel by nitrogen on microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steel, Journal of Metallurgy, Vol. 2011, article ID 639283, 6 pages, doi: 10.1155/2011/639283**(2011)**