

# ذوب فولادهای پر نیتروژن<sup>1</sup>

ترجمه: محمدحسین نشاطی  
شرکت توسعه فولاد آلیاژی ایرانیان

## مقدمه

ذوب کردن فولادهای پرنیتروژن (HNS) دو مشکل را مطرح می‌کند: چگونگی ورود مقادیر زیاد نیتروژن به مذاب و چگونگی نگهداری آنها در محلول در طی فرآیند انجماد. انبوهی منبع نیتروژن وجود دارد. ممکن است از اتمسفرهای مولکولی یا گاز یونیزه در فشارهای نرمال یا بالا، یا می‌تواند توسط فروآلیاژهای نیتروژنی یا نیتروژن‌های سرامیکی بسیار غلیظ تامین شود. ممکن است ورود آن مستقیماً به مذاب یا غیرمستقیم از طریق سرباره انجام شود. طبق معادله سیورت (معادله 3) نیتروژن محتوی زیاد ممکن است با انتخاب مناسب عناصر آلیاژی، کاهش اکتیویته نیتروژن، با افزایش فشار نیتروژن یا توسط یونیزه کردن اتمسفر حاوی نیتروژن، حاصل شود.

## حلالیت نیتروژن در مذاب

با توجه به این واقعیت که کیفیت در دوران گذشته معمولاً به معنی نیتروژن هرچه ممکن کمتر بود، حلالیت آن بیش از شصت سال مورد بحث نویسندگان متعددی، از جمله Chipman و Murphy [1]، Pehlke و Elliot [2] یا Kunze و دیگران [3] بوده است. بنابراین بیشتر این مطالعات به فشارهای پایین اختصاص داده شده است و در نتیجه حلالیت نیتروژن مطابق با معادله 1 تبعیت نزدیکی از قانون سیورت (معادله 3) دارد.

$$0.5 \{N_2\} \rightarrow [N]_{\%Fe-X} \quad (1) \quad K_1 = \frac{[\%N]_{Fe} \cdot f_N^X}{P_{N_2}^{0.5}} \quad (2)$$

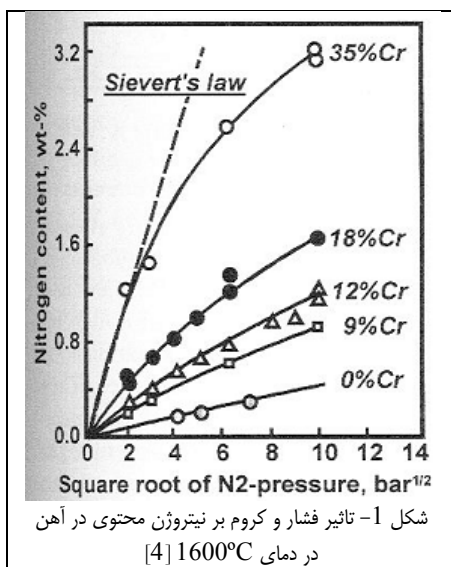
$$[\%N] = \frac{K_1}{f_N^X} \cdot \sqrt{P_{N_2}} = K_S \cdot \sqrt{P_{N_2}} \quad (3)$$

$$\log f_N^X = e_N^X \cdot [\%X] + \frac{1}{2} r_N^X \cdot [\%X]^2 + \frac{1}{6} q_N^X \cdot [\%X]^3 \quad (4)$$

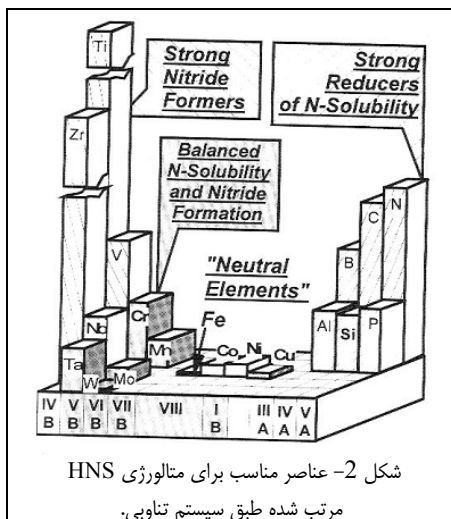
در حالی که در غلظت‌های پایین عناصر  $X_i$ ، مفهوم واگنر از محلول بی‌نهایت رقیق امکان می‌دهد تا از عبارتهای بالاتر گسترش سری تیلور برای ضریب اکتیویته معادله 4 صرف‌نظر شود، آنها باید در غلظت‌های بالاتر HNS لحاظ شوند. در محتوای نیتروژن بازمم بالاتر، ضریب اکتیویته باید شامل یک پارامتر تاثیر متقابل  $e_N^N$ ، ناشی از بسته متراکم اتم‌های نیتروژن در ساختار مذاب باشد. در نتیجه، در این ذوب‌ها از قانون سیورت تبعیت نخواهد شد. **شکل 1** تأثیر میزان کروم و فشار نیتروژن بر مقدار نیتروژن ذوب‌های FrCr را طبق مطالعه Kolorz و دیگران [4] نشان می‌دهد، که از کوره القایی فشار بالا برای اندازه‌گیری حلالیت نیتروژن در فشارهای تا 200 bar در مذاب‌های آلیاژ دوتائی و چندتائی آهن با کروم، منگنز، نیکل و مولیبدن استفاده می‌کند. همانطور که در شکل 1 نشان داده شده و مطابق با بیان سایر مولفین، تأثیر  $e_N^N$ ، یعنی انحراف از قانون سیورت در محتوی نیتروژن بالای 0.8 درصد وزنی واقعاً قابل توجه می‌شود. مطالعه گسترده‌ای در مورد حلالیت نیتروژن در فشارهای تا 10 bar و دماهای در محدوده بین 1800 تا 2000°C توسط Pormarin و Grigorenko انجام شده است [5]. در نتیجه، آنها یک معادله حلالیت قابل کاربرد برای همه عناصر آلیاژی مربوطه برای طیف وسیعی از غلظت‌ها، فشارها و دماها ارائه می‌دهند.

<sup>1</sup> - Heinrich K. Feichtinger et al., Melting of High Nitrogen Steels, Materials Science Forum, October 1999.

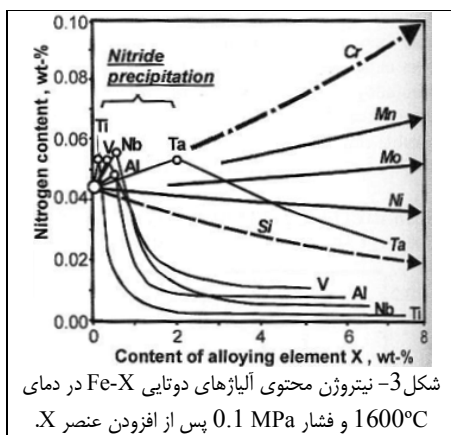
پارامترهای تاثیر متقابل میل ترکیبی یک عنصر را نشان می‌دهند که حاصل آرایش خاص پوسته الکترون بیرونی است. بدین گونه شکل 2 رفتار مشخصه عناصر را در چارچوب سیستم تناوبی نشان می‌دهد، که در آن ارتفاع ستون‌ها متناسب با پارامتر تاثیر متقابل است. عنصر حلال آهن "جداکننده منطقه‌ای" سیستم است: در سمت چپ آن عناصر فزاینده تأثیر مثبت بر حلالیت نیتروژن وجود دارند، در سمت راست آن عناصر کاهشده حلالیت نیتروژن قرار دارند که برای سادگی گرافیکی آنها نیز به سمت بالا ترسیم شده‌اند، بیشتر شبه فلزات (متالوئیدهای) بین نشین در کرانه سمت راست جای گرفته‌اند. اطلاعات شکل 2 برای انتخاب مناسب یک ترکیب آلیاژی، یعنی حداکثر حلالیت نیتروژن در حداقل فشار کافی نیست. با حرکت به سمت چپ نمودار علاوه بر حلالیت، گرایش به تشکیل نیتريد نیز افزایش می‌یابد، هر دو خاصیت تابعی از افزایش میل ترکیبی نیتروژن هستند. نمودارهای نوع الینگهام، که به صورت گرافیکی وابستگی به دمای



انرژی‌های آزاد استاندارد نیتريدی‌های خاص را نشان می‌دهند، فقط می‌توانند تصور تقریبی از پایداری نسبی آنها ارائه دهند. در بعضی موارد این اطلاعات حتی غلط است، یعنی وقتی که فلز نیتريد میل ترکیبی قویتری به آهن حلال نسبت به نیتروژن دارد. شکل 3 محتوای نیتروژن تعادلی یک مذاب آهن در دمای 1600°C و فشار استاندارد نیتروژن را نسبت به افزودن یک عنصر آلیاژی X نشان می‌دهد. عناصر کروم، منگنز و مولیبدن، که بخشی از گروه "سمت چپ" شکل 2 هستند، بهترین انتخاب برای فرمولاسیون ترکیبات آلیاژی با محتوای نیتروژن بالا در محلول برای دستیابی به ترکیبی از مقادیر بالاتر استحکام، چقرمگی و مقاومت در برابر خوردگی می‌باشند. آنها را می‌توان تا غلظت‌های بسیار زیاد بدون هیچ رسوب کردن نیتريدی اضافه کرد. نیکل - گرچه اندکی حلالیت نیتروژن را کاهش می‌دهد - اما هنوز هم می‌تواند به عنوان بخشی از این گروه منظور شود، زیرا این

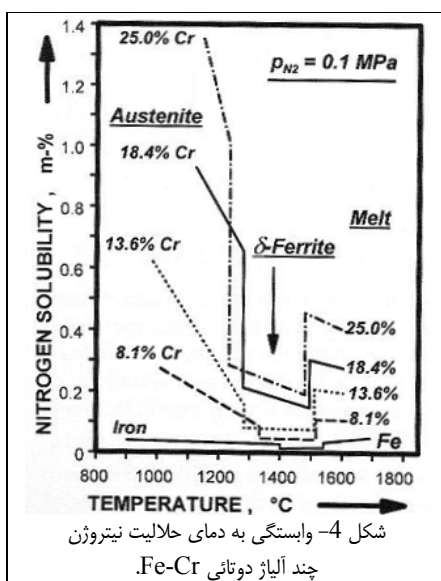


اندک اثر منفی ممکن است به راحتی با حضور یک یا چند عنصر قبلاً ذکر شده و به ویژه با اثر پایدارکننده آن بر آستنیت، که امکان کاهش نیتروژن محتوی را می‌دهد جبران شود. عناصری مانند تیتانیوم، وانادیوم و نیوبیوم - عناصر کلاسیک فولادهای نیتريدی‌ه کردن و برای سخت کردن سطح و قرار گرفته در انتهای سمت چپ شکل 2 - اثر افزایش حلالیت بسیار بیشتری نسبت به کروم دارند. از این اثر نمی‌توان استفاده کرد، زیرا نیتريدی‌های آنها از قبل در غلظت‌های بسیار کم نیتروژن کاملاً زیر 0.1 درصد وزنی رسوب خواهند کرد. در نتیجه آنها فقط می‌توانند در آلیاژهای HNS در مقادیر متوسط به عنوان پایدارکننده‌های ساختاری و یا در موردی که در آن نیتريدی‌ها یا کربونیتريدی‌های رسوب کرده خودشان برای دستیابی به



برخی خواص مکانیکی معین همانند مقاومت سایشی مورد نیاز هستند، نقش داشته باشند. اگر ترکیبی از مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی مورد نظر باشد، باید یک مصالحه وجود داشته باشد، که فقط توسط یک عنصر "معتدل" مانند کروم فراهم

می‌گردد، قسمتی از آن برای تشکیل نیتريد يا كربونيتريد مصرف می‌شود اما بقیه آن در محلول قرار می‌گیرد. سیلیسیم - طبق خط چین [شکل 3] - نقش بسیار ویژه ای ایفا می‌کند. گرچه در بین مواد سرامیکی، نیتريد آن یکی از پایدارترین‌ها می‌باشد، اما به دلیل

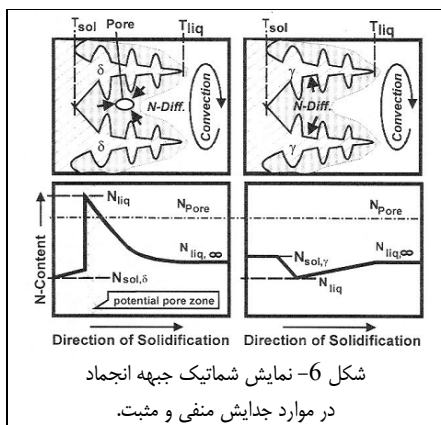
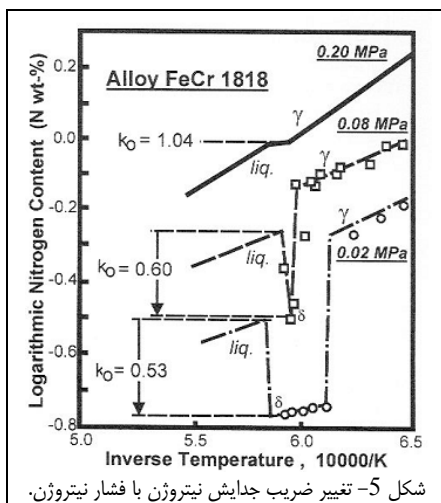


میل ترکیبی بسیار زیاد بین سیلیسیم و آهن، در محلول پایه آهن صادق نیست. در نمودار شکل 3 نیتريد سیلیسیم فقط در غلظت بیش از 20 درصد سیلیسیم رسوب می‌کند. به همین دلیل است که - با وجود تاثیر نسبتاً نامطلوب آن بر حلالیت نیتروژن - می‌توان از این نیتريد برای ورود نیتروژن به سرباره و مذاب استفاده کرد، بیشتر به خاطر اینکه  $Si_3N_4$  با 38 درصد وزنی یکی از بالاترین میزان تراکم بسته [نیتروژن] را در بین تمام نیتريدها دارد، بنابراین کاهنده افزایش نامطلوب سیلیسیم است.

برای عملیات ذوب کردن فولادهای HNS، وابستگی حلالیت نیتروژن به دما از دیگر مباحث بسیار مهم است. شکل 4 حلالیت در فشار استاندارد نیتروژن را برای آهن و برخی از آلیاژهای دوتایی Fe-Cr نشان می‌دهد. با افزایش کروم، افزایش شدیدی در حلالیت نیتروژن و همچنین افزایش چشمگیری از شیب منفی وابستگی آن به دما نیز وجود دارد. در حالی که حلالیت گازها در فلزات به طور کلی با دما کاهش می‌یابد، در آلیاژهای Fe-Cr درست برعکس است. این اثر با تمام عناصر فزاینده حلالیت مانند منگنز و مولیبدن وجود دارد، اما اثر آنها بر حلالیت و همین طور تأثیر آن بر شیب نیز ضعیفتر است. در نتیجه برای عناصر کاهنده حلالیت، این اثر دما معکوس می‌شود. برای تولید آلیاژهای HNS با حداقل فشار، این در واقع بدان معناست که عملیات متالورژی پاتیلی باید در کمترین دما، تا حد ممکن نزدیک به دمای لیکوئیدوس انجام شود.

### انجماد

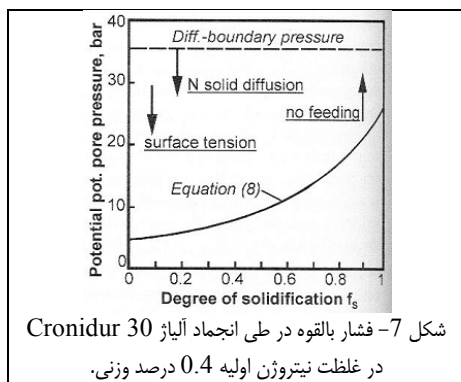
شکل 4 همچنین یک واقعیت مهم در مورد انجماد آلیاژهای HNS را نشان می‌دهد: اگر انجماد فریتی وجود داشته باشد، کاهش قابل توجهی در حلالیت وجود دارد، که ممکن است باعث ایجاد تخلخل و/یا نیتريدها به دلیل افزایش شدید اکتیویته نیتروژن در زمینه فریت  $\delta$  شود. این موضوع در شکل 5 بیشتر نشان داده شده است، که در آن حلالیت آلیاژ FeCrMn 18 18 در تعادل با سه فشار نیتروژن در نمودار نوع آرنیوس ارائه شده است. دو مورد از این منحنی‌ها با استفاده از "روش گرادیان" [6] بدست آمدند، که مخصوصاً برای مطالعه تغییرات شیب حلالیت در وابستگی به تغییرات فاز همانند شکل 5 مناسب است: اگر این آلیاژ منگنز-کروم بالا با یک فشار جزئی نیتروژن کم 0.024 MPa متعادل شود، انجماد به فریت  $\delta$  با کاهش شدید حلالیت نیتروژن منجر خواهد شد و شکاف وسیع حلالیت به دماهای پایین‌تری کشیده می‌شود، قبل از آنکه حلالیت مجدداً در تغییر فاز به ساختار fcc ظاهر شود. اگر آلیاژ با 0.08 MPa نیتروژن در تعادل باشد، شکاف تقریباً بسته شده و با فشار 0.2 MPa fcc فاز تا دمای لیکوئیدوس پایدار است و در نتیجه عملاً



کاهش حلالیت در انجماد وجود ندارد. این رفتار تأثیر شدیدی بر وقایع حین انجماد دارد که به صورت شماتیک در شکل 6 نشان داده شده است. در سمت چپ پیشروی جبهه انجماد فریتی همراه با تغییرات شماتیک غلظت نیتروژن نشان داده شده است. از آنجا که تقریباً هیچ همرفتی (کنوکسیون) بین بازوهای دندریت وجود ندارد، به دلیل حلالیت کم فاز  $\delta$  در مقابل فاز جامد تجمع نیتروژن وجود دارد، که توسط یک موج نفوذ (دیفوزیون) نیتروژن با یک اوج مطابق با ضریب  $k_0 = N_{sol,\delta}/N_{liq}$  (معادله 5) نشان داده شده است. علاوه بر پدیده فوق تبرید ترکیبی، که پارامترهای انجماد را منتقل خواهد کرد، خطر تشکیل حفره گازی نیتروژن تحت فشارهای موضعی بالقوه بالای نیتروژن وجود دارد. در این مدل مخلوط همرفتی-نفوذی بخشی از نیتروژن به بقیه مذاب در خارج از لایه مرزی نفوذ منتقل می‌شود، به این معنی که  $N_{liq,\infty}$  به طور مداوم، به ویژه در مراحل آخر انجماد توسط جدایش ماکرو افزایش می‌یابد. در صورت وجود انجماد آستنیتی، همانطور که در سمت راست شکل 6 نشان داده شده است،  $k_0$  برابر با یک یا حتی بزرگتر خواهد بود، که منتج به عدم تجمع یا حتی یک منطقه تهی از N در نزدیکی دندریت‌ها می‌شود. در نتیجه با چنین آلیاژهایی عملاً خطر حفره گازی وجود ندارد و ممکن است در فشارهای پایین‌تر ریخته‌گری شوند. فقط به عنوان مثال عملی از یک مورد مهم: انجماد فولاد Cronidur 30 را که یک فولاد ابزار عالی با مقاومت در برابر خوردگی بالا و با ترکیب زیر می‌باشد: 0.3 درصد C، 15 درصد Cr، 0.5 درصد Mn، 1 درصد Mo، 0.1 درصد Ni، 0.06 درصد V و 0.8 درصد Si در نظر می‌گیریم. اگر دمای لیکوئیدوس  $1460^\circ\text{C}$  فرض شود و هدف 0.4 درصد نیتروژن باشد، فشار در تعادل با مذاب در این دما حدود 4.7 bar می‌باشد. از آنجا که این آلیاژ دارای ضریب توزیع مجدد  $k_0$  برابر با 0.42 در مورد انجماد فریتی است، موج نفوذ در جبهه بازوهای دندریت ممکن است حداکثر غلظت نیتروژن 0.95 درصد را داشته باشد که مربوط به فشار نیتروژن 36.9 bar است. در عمل فشار موثر جوانه زنی برای تشکیل حفره گازی (pore) ممکن است به دلیل ملاک تشکیل حفره گازی طبق معادله 6 کمی بیشتر باشد.

$$p_{pore} = p_{atm} + p_{met} + \frac{2\sigma}{r} \quad (6)$$

فشاری که بایستی بر آن غلبه شود ترکیبی از فشار اتمسفر، فشار متالوستاتیک و علاوه بر این تابعی از کشش سطحی مذاب و همچنین شعاع حفره گازی است. بنابراین، این معیار فشار عملیاتی لازم را چند اندک bar کاهش می‌دهد. کاهش بیشتر فشار ممکن است ناشی از این واقعیت باشد که نیتروژن به عنوان یک ماده بین‌نشین در ماده جامد نیز دارای ضریب نفوذ بالایی است. بنابراین، برخلاف نظریه کلاسیک جدایش میکرو - هنوز درجه‌ای از تعادل بین درون دندریت و مذاب بین دندریتی وجود داشته باشد، که باعث کاهش اکتیویته نیتروژن در لایه مرزی می‌شود. برای این حالت می‌توان فرمولی شبیه به پتانسیل فشار در یک منطقه خمیری در حال انجماد ارائه داد [7]. در این معادله  $[N]_{liq}$  محتوای نیتروژن در مذاب در آغاز انجماد را نشان می‌دهد،  $p_0$  فشار استاندارد و  $f_s$  نشان‌دهنده درجه انجماد است، که ممکن است بین 0 در ابتدا و 1 در پایان انجماد تغییر کند. به دلیل حرکت



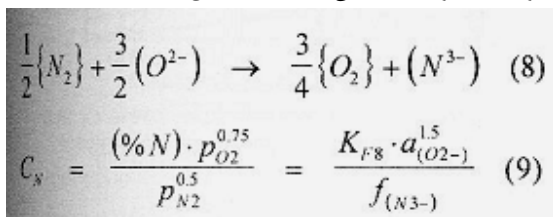
کندتر مرز نفوذ در مراحل آخر انجماد و سینتیک رشد حفره گازی، یک تعادل جزئی ممکن است بین نیتروژن موجود در حفره گازی و فازهای مایع و جامد باقیمانده وجود داشته باشد. شکل 7 تغییر پتانسیل فشار جوانه‌زنی را طبق معادله (7) در مقایسه با فشار جوانه‌زنی مرز نفوذ برای آلیاژ Cronidur 30 نشان می‌دهد. اگر زمان کافی باشد، حفره گازی که درون لایه مرز نفوذ اولیه جوانه‌زنی شده بود در فشار بالاتر ممکن است مقداری از آن از بین برود (حل شود) و مشروط بر اینکه هنوز مقداری تغذیه از مذاب باقیمانده وجود داشته باشد، ممکن است این حفره گازی کوچک یا حتی محو شود. بالاترین فشار جوانه‌زنی درست اندکی قبل از انجماد نهایی با 26.6 bar اتفاق می‌افتد. اگر تغذیه در مراحل آخر انجماد متوقف

شود، اوضاع بدتر می‌شود، زیرا انقباض بقیه مذاب به جوانه‌زنی جدید و افزایش اندازه حفره‌های گازی موجود کمک می‌کند.

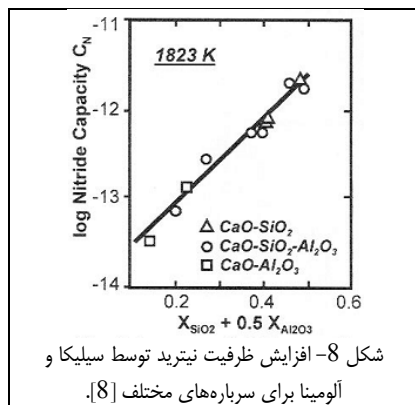
$$P_{pot} = \frac{[\%N]_{liq}^2 \cdot P_0}{K_{S,liq}^2 \cdot [f_s \cdot (k_0 - 1) + 1]^2} \quad (7)$$

### نیترژن در سرباره‌ها

طبق نظریه مولکولی قدیمی، سرباره‌های مایع از اکسیدهای منفرد و سایر ترکیبات مانند فلوریدها، برای مثال  $Al_2O_3$ ،  $SiO_2$  یا  $CaF_2$  که قادر به ایجاد ترکیبات پیچیده‌تری مانند  $2CaOSiO_2$  هستند، تشکیل شده‌اند. به دلیل پدیده رسانایی الکتریکی، مفهوم مدرن سرباره‌ها را عمدتاً به صورت مایعات یونی تعریف می‌کند، که از شبکه‌ای از اکسیدهای "اسیدی"، به ویژه سیلیکات‌های با اندازه‌های مختلف تشکیل شده‌اند، که در آنها اتم‌های اکسیژن در شبکه‌های سیلیکات به صورت کمپلکس‌های آنیونی تثبیت شده‌اند و اکسیدهای "بازی" مانند  $CaO$ ، که با اضافه شدن آنها به تدریج این شبکه را به منظور تشکیل آنیون‌های اکسیژن آزاد  $O^{2-}$  از بین می‌برند. این موضوع توضیح می‌دهد که چرا سرباره‌های بازی دارای ویسکوزیته کمتری هستند و همچنین سرعت انتقال بیشتری برای هیدروژن دارند، زیرا انتقال به صورت یون‌های  $(OH)$  انجام می‌شود. اگر نیترژن گازی به چنین سرباره‌ای وارد شود، یون‌های اکسیژن، چه شناور آزاد و چه درون شبکه‌های سیلیکات، ممکن است توسط یون‌های نیترژن طبق معادله 8 جایگزین شوند. از ثابت تعادل K8 این معادله "ظرفیت نیتريد" مطابق معادله 9 قابل استنباط است.



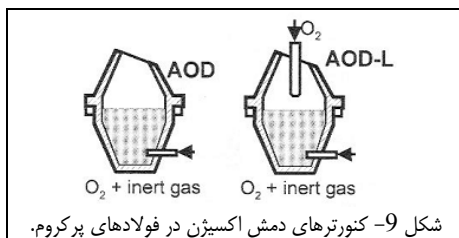
این تعریف اتخاذ شد، زیرا از ابتدا علاقه اصلی متالورژیست‌ها کاهش نیترژن در فاز فلز با انتخاب یک سیستم سرباره مناسب و بهترین شرایط برای حداکثر جای دادن یون‌های نیترژن در سرباره بود. در سیستم‌های سرباره حاوی کربن، تشکیل آنیون‌های سیانید  $(CN^-)$  نیز وجود دارد و به همین ترتیب می‌توان ظرفیت سیانور را تعریف کرد، که در آن اکتیویته کربن به نفع حلالیت نیترژن است. از آنجا که تولید فولادهای HNS بیشتر شامل محتوای کم کربن است، فقط وقوع یون‌های  $(N^{3-})$  بیشتر تحت فرآوری قرار می‌گیرند. چند مولف، مانند Tomioka و Suito [8] آزمایش‌هایی را در سیستم‌های مذاب  $CaO-SiO_2$  و  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  انجام داده‌اند، که اعتبار عامل ظرفیت نیتريد را ثابت می‌کند، که مقدار آن با افزایش اکتیویته اکسیژن، میزان سیلیکات محتوی و دما افزایش می‌یابد. شکل 8 تأثیر سیلیکا و آلومینا بر افزایش ظرفیت نیتريد برای سیستم‌های مختلف سرباره بازی را نشان می‌دهد. Hendry و Ghauri [9] همچنین حلالیت نیترژن سرباره‌ها و روانسازهای تصفیه‌کننده خصوصاً از لحاظ افزودن نیترژن به صورت گاز و به صورت نیتريد سیلیسیم را بررسی کرده‌اند. مانند سایر مولفین، آنها حل شدن نیترژن گازی را بسیار کند تشخیص دادند، یعنی مدت زمان 10 تا 20 ساعت قبل از برقراری تعادل طبق معادله 8. در همان مدت ویسکوزیته سرباره افزایش یافت، نشان‌دهنده اینکه پیوند عرضی سیلیکات آنیونی مطلوب است به دلیل اینکه پیوندهای نیترژن، یعنی یک اتم اکسیژن با حداکثر دو اتم سیلیسیم همسایه توسط یک اتم نیترژن با حداکثر سه اتم سیلیسیم همسایه جایگزین می‌شود، در نتیجه اتم‌های نیترژن را به صورت محکمی در شبکه سیلیکات ادغام می‌کند. با توجه به کندی انحلال نیترژن از اتمسفر گازی،



سرباره یک مانع نسبتاً قوی در انتقال نیتروژن به مذاب فلز را حتی در مساعدترین شرایط مانند پتانسیل اکسیژن کم و بازیسته و دمای بالا سرباره نشان می‌دهد. در عمل با افزودن یک نیتريد مناسب مانند  $\text{Si}_3\text{N}_4$  این مانع با موفقیت برطرف شده است. از این طریق در آزمایشگاه و همچنین در عملیات صنعتی می‌توان در مدت زمان کوتاهی به حلالیت نیتروژن چند درصد رسید. دلیل این واقعیت است که انحلال نیتريد مستقیماً یون‌های یونهای ( $\text{N}^{3-}$ ) ارائه می‌کند، به این ترتیب از مرحله انرژی- نامطلوب برای شکستن (تجزیه) مولکول پایدار گاز نیتروژن جلوگیری می‌شود.

### نیتروژن از اتمسفرهای کم فشار

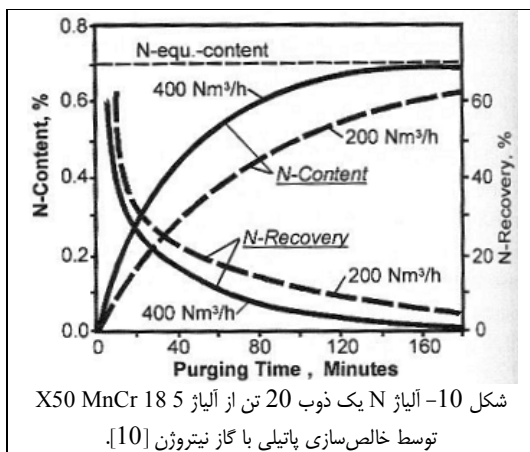
در طی مراحل اولیه تمام فرآیندهای دمش اکسیژن، تولید مونوکسید کربن به قدری زیاد است که عملاً نیتروژن جذب نمی‌شود. با کاهش واکنش جوشش کربن، امکان انتقال نیتروژن وجود دارد که عمدتاً به فشار جزئی نیتروژن گاز دمش و دما



شکل 9- کنورترهای دمش اکسیژن در فولادهای پر کروم.

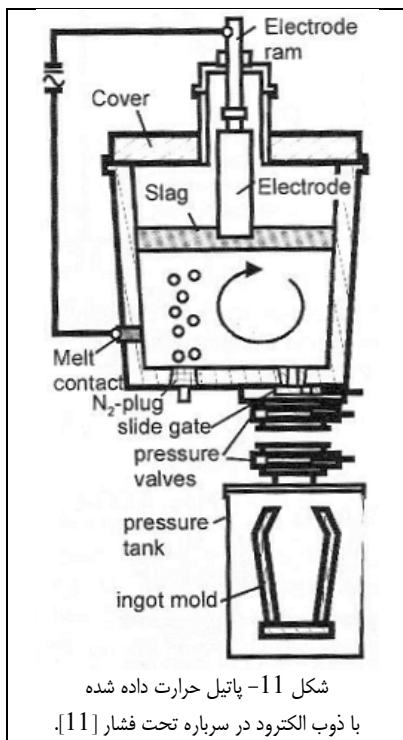
در منطقه تماس بستگی دارد. کیفیت پایین فولاد کنورترهای قدیمی هوا-دم مانند کنورترهای بسمر و توماس تا حدودی به دلیل نیتروژن محتوی بالاتر بود. کنورترهای LD مدرن از اکسیژن با خلوص بالا استفاده می‌کنند، زیرا چند دهم درصد نیتروژن منجر به محتوای نیتروژن بالاتر در دمای احتراق فراتر از  $2000^\circ\text{C}$  می‌شود. در حقیقت، برخی از گریدهای فولادی مانند فولادهای میکروآلیاژی ساختمانی حتی باید با کمی نیتروژن اضافی دوباره آلیاژی شوند. توسعه تکنولوژی ذوب کردن فولادهای ضد زنگ را می‌توان تقریباً به چهار دوره تقسیم کرد. در اوایل از یک فرآیند یک مرحله‌ای استفاده می‌شد، که در آن ذوب کردن، اکسیداسیون، احیا و آلیاژی کردن در یک تجهیز انجام می‌گردید. پس از سال 1920 ذوب‌های کم کروم با استفاده از سنگ معدن کربن‌زدائی می‌شدند با افزودن بعدی فروکروم کم کربن گران قیمت، کربن بین 0.25 تا 0.3 درصد حاصل می‌گردید. پس از معرفی دمش اکسیژن، محتوای کربن به 0.03-0.08 کاهش یافت. معرفی روش دمش اکسیژن در خلا در اوایل دهه 1960، که امکان فرآوری مستقیم ذوب‌های پر کروم - پر کربن را فراهم آورد، یک مرحله تعیین‌کننده بود. بنابراین VOD اولین فرآیند دو مرحله‌ای برای تولید فولادهای ضد زنگ با کربن زیر 0.005 درصد بود. به دلیل فشار عملیاتی پایین نمی‌توان از چنین فرآیندی برای ورود نیتروژن استفاده کرد. این فقط تولید در مقیاس بزرگ صنعتی آرگون بود که مسیره‌های جایگزینی برای تولید فولاد ضد زنگ را گشود، اکسیژن توسط گاز بی اثر رقیق می‌شود، بنابراین فشار جزئی مونوکسید کربن مشابه فرآیندهای خلا کاهش می‌یابد و کربن در محدوده 0.015 درصد به پایین حاصل می‌گردد. هر فرآیندی به این صورت کاندیدایی بالقوه برای آلیاژی کردن نیتروژن است، زیرا ممکن است در مرحله دوم آن آرگون با نیتروژن جایگزین شود. در شکل 9 نمونه‌ای از دمش از پائین (AOD = کربن‌زدائی با آرگون اکسیژن) و یک کنورتر لیس دمش ترکیبی (AOD-L) نشان داده شده است. کنورترهای دمش از پائین دارای یک مزیت

طبیعی هستند، زیرا حباب‌های نیتروژن با فشار بیشتری وارد می‌شوند و زمان تماس بیشتری وجود دارد. تغییرات نیتروژن در طی یک توالی دمش معمول در این نوع کنورترهای دو مرحله‌ای در نمودار Holzgruber در شکل 10 بر اساس کار Lindenber و دیگران نشان داده شده است [10]. در مرحله اول، که در آن نیتروژن ممکن است به عنوان رقیق‌کننده بی‌اثر استفاده شود، نیتروژن محتوای حمام فولاد آستنیتی از A به B تا مقادیری در محدوده بین 0.10 و 0.15 درصد جرمی افزایش می‌یابد. به طور معمول در مرحله دوم نیتروژن با آرگون جایگزین می‌شود، که به کاهش محتوای نیتروژن از B به C منتج می‌گردد. اگر در این مرحله دوم نیز از نیتروژن استفاده شود، فرآیند از B به D در امتداد خط چین ادامه می‌



شکل 10- آلیاژ N یک ذوب 20 تن از آلیاژ X50 MnCr 18 5 توسط خلص سازی پائیلی با گاز نیتروژن [10].

یابد و ممکن است در نهایت به اشباع دینامیکی، یعنی مقداری که بین تعادل در فشار نرمال و فشار فراواستاتیک اضافی در منطقه تزریق حباب‌ها می‌باشد، برسد. همانطور که در بخش 2 تأکید شده است، این کار باید در دمای تا حد ممکن پائین و علاوه بر این در کمترین پتانسیل‌های اکسیژن و گوگرد، یعنی پس از اکسیژن‌زدایی و گوگردزدایی انجام شود، زیرا این عناصر فعال سطحی مکان-



شکل 11- پاتیل حرارت داده شده با ذوب الکتروود در سرباره تحت فشار [11].

هایی را که در غیر این صورت برای انتقال نیتروژن قابل دسترس بودند اشغال می‌کنند، که ممکن است باعث کاهش قابل توجه ضریب انتقال جرم نیتروژن شود.

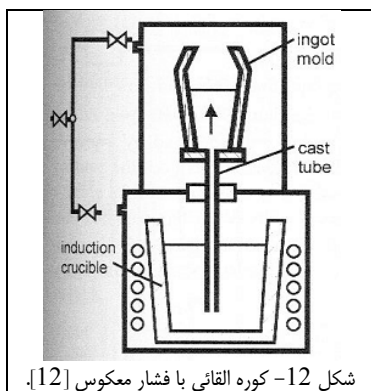
### تأمین نیتروژن از اتمسفر پر فشار

Holzgruber [11] فرآیندهای مختلفی را برای تولید صنعتی فولادهای HNS پیشنهاد کرده است، از جمله آنها یک سیستم گرمایش پاتیلی ذوب الکتروود در سرباره برای کار با افزایش فشار است همانطور که در شکل 11 دیده می‌شود، که می‌تواند تا فشارهای فراتر از 36 bar کار کند. نیتروژن از طریق یک تویی متخلخل (پوروس پلاگ) در پایین پاتیل تحت فشار وارد می‌شود، که با مقاومت الکتریکی سرباره با یک الکتروود خود-مصرف اختیاری حرارت داده می‌شود. پس از عملیات اشباع و تکمیل این پاتیل توسط فلنچ‌ها و شیرهای فشار مخصوص به قسمت بالای مخزن تحت فشار قالب متصل می‌شود و مذاب از طریق دریچه کشویی تخلیه می‌گردد. بر اساس آزمایش‌های انجام شده در فشار نرمال توسط Ofner و Scheller، یک ذوب 20 تنی از فولاد FeCrMn 18 5 را می‌توان پس از 80 دقیقه تحت فشار 25 bar به 0.6 درصد N رساند. در صورت تحقق، چنین فرآیندی که متالورژی ثانویه عادی را دنبال می‌کند، می‌تواند رویکرد جالبی برای تولید اینگات یا الکتروود HNS برای فرآیندهای ذوب مجدد تحت فشار باشد. برای محتوای کمتر نیتروژن یا آلیاژهای دارای حلالیت زیاد نیتروژن همچون پاتیل حرارت داده شده با ذوب الکتروود در سرباره نیز ممکن است تحت فشار نرمال کار کند.

راه‌حل جالب دیگر برای تولید آلیاژهای HNS، ذوب کردن فشار معکوس توسط Rasheve [12] است که قبلاً با تعداد زیادی از گریدهای مختلف فولاد HNS به شیوه صنعتی با موفقیت آزمایش شده است. شکل 12 طرحی از دستگاه ریخته‌گری ضد جاذبه UPL-2M برای تولید شمش 2t را نشان می‌دهد. شارژ فولادی تحت فشار حداکثر 16 bar در بوته القایی یک مخزن با فشار کمتر فرآوری می‌شود. آلیاژی کردن نیتروژن، که با همزنی القایی بسیار افزایش می‌یابد و ممکن است به صورت اختیاری با تزریق از کف بهبود یابد، 10 تا 20 دقیقه طول می‌کشد، و کل زمان شارژ آن 100 دقیقه است. پس از آماده شدن مذاب، فشار در مخزن بالایی کاهش داده می‌شود و مذاب از طریق لوله تغذیه بالا می‌رود و قالب شمش را از پایین به روش کنترل شده پر می‌کند.

### افزودن نیتروژن توسط فروآلیاژها

این یک روش قدیمی و اثبات شده برای ورود نیتروژن به مذاب فولاد است. جدول I برخی از آلیاژهای معمول را با خواص آنها نشان می‌دهد. به این طریق از فروکروم نیتریدی برای گریدهای کم کروم مانند فولادهای تخت نوردی برای پرسکاری و کشش عمیق نمی‌توان استفاده کرد اما می‌توان به طور ایده‌آل برای فولادهای ضد زنگ با کروم بالا استفاده کرد. برخلاف آن، آلیاژهای منگنز نیتریدی با اکثر فولادها سازگار هستند، زیرا این عنصر با آنها



شکل 12- کوره القائی با فشار معکوس [12].

وجود دارد یا قابل تحمل است. بیشتر آلیاژهای منگنز، سیلیسیم و وانادیوم به منظور دستیابی به توزیع مناسب ذرات به صورت پودر شده هستند و بعداً در یک عملیات دسته‌ای در کوره در معرض اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرند، که در همان زمان توسط زینتر شدن به آگومراسیون (همجوشی) منتج می‌شوند. پس از این فرآیند، آلیاژ نیتریدی باید به

جدول I- ترکیب شیمیایی و برخی خواص فروآلیاژهای نیتریدی معمول.									
	N %	Cr %	Mn %	V %	Si max %	نیتريد	وزن مخصوص (g/ccm)		پایداری
							واقعی	فله ای	
FeMnN	5		78		1.5	Mn <sub>4</sub> N	3.9	2.2	نیتريد پایدار تا 1000°C
(Mn)N	7		90		0.5	Mn <sub>4</sub> N	4.0	2.3	
FeCrN	3.2	68			1	Cr <sub>2</sub> N CrN	7.4	3.5	پایداری کم با حرارت دادن
CrN	7	93				Cr <sub>2</sub> N CrN	6.2		ناپایدار در غلظتهای بالا
FeVN	12			70	0.5	VN	4.0	2.2	بسیار پایدار

منظور تامین نیازهای منفرد هر کارخانه فولاد خرد شود. بر خلاف آنها، در مورد آلیاژهای کروم، زینتر کردن وجود ندارد و به همین دلیل بخشی از شارژ بعداً مدت کوتاهی قبل از تخلیه ذوب می‌شود. این افزایش دمای اضافی منجر به تجزیه جزئی نیتريد می‌گردد، میزان نسبتاً کم نیتروژن، اندکی بیش از 3 درصد، را توضیح می‌دهد. آلیاژهای فروکروم نیتریدی ذوب نشده ممکن است دارای محتوی دو برابر باشند، اما به دلیل بی‌ثباتی آنها بازیابی نیتروژن به طور قابل توجهی کمتر است.

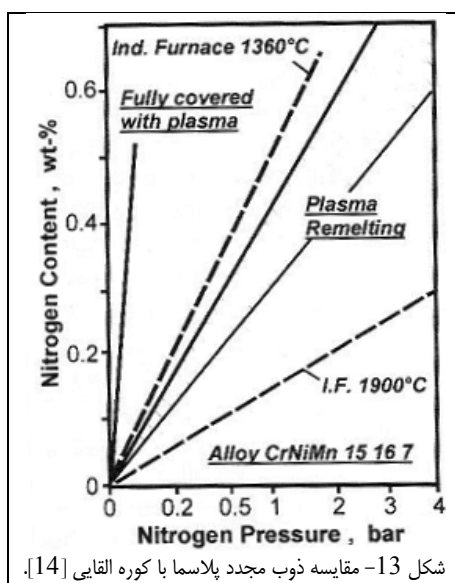
### افزودن نیتروژن توسط ترکیبات سرامیکی نیتروژن

مزیت این ترکیبات میزان نیتروژن قابل توجه بالاتر آنها در مقایسه با فروآلیاژها است. عیب آنها شامل ورود عناصر احتمالاً ناخواسته به مذاب فولاد است. اولین مثال، سیانامید کلسیم CaCN<sub>2</sub>، معروف به "نیتروژن آهک"، است که با حرارت دادن کاربید کلسیم در اتمسفر نیتروژن در کوره [قوس] الکتریکی مطابق با معادله 10 تولید می‌شود.



این محصول علاوه بر کربن ترکیبی حاوی کربن آزاد هم هست که در داخل مواد زینتر شده محصور شده است. از این رو، این محصول فنی با 23.5 درصد نیتروژن حاوی تقریباً همان میزان کربن می‌باشد، که به طور معمول مانع از استفاده از آن در متالورژی HNS می‌شود. این ماده به عنوان یک عامل نیتريدکننده مجدد در متالورژی پاتیلی تا غلظت متوسط نیتروژن استفاده می‌شود. می‌توان آنرا با قوطی‌ها یا کیسه‌های کاغذی در طی تخلیه با بازیابی 30 تا 50 درصد، با تزریق پنوماتیک با لنس با

بازیابی 30 تا 80 درصد و با ورود سیم مغزه‌دار با قطر 3 تا 20 mm، که در آن مقدار بازیابی کاملاً بالاتر از 90 است وارد کرد. شرکت SKW Trostberg AG یکی از تولیدکنندگان، تلاش‌هایی را برای توسعه یک گرید بدون کربن آزاد، که باعث کاهش میزان کربن به 10.5 درصد می‌شود، نشان داده است. یک اثر جانبی مطلوب این ترکیب، میزان کلسیم 33 درصد آن است که می‌تواند برای اکسیژن-زدائی، گوگردزدایی و اصلاح مورفولوژی آخال مشابه سایر ترکیبات کلسیم همانند CaSi مورد استفاده قرار گیرد.



شکل 13- مقایسه ذوب مجدد پلاسما با کوره القایی [14].

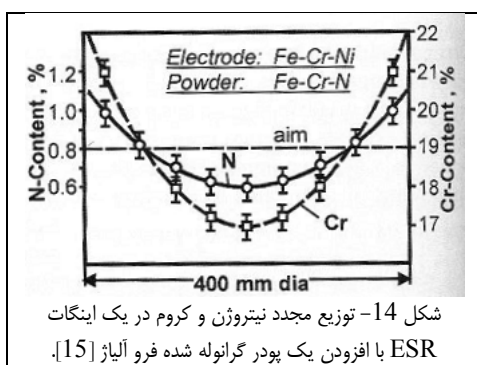
نیتريد سیلیسیم، Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، مثال دوم است. عیب اصلی آن، این واقعیت است که سیلیسیم حلالیت نیتروژن را کاهش می‌دهد. مقدار زیاد نیتروژن به طور خودکار حاکی از محتوای سیلیسیم بالاتر آلیاژ است، اثری که باید با افزایش افزودن عناصر آلیاژی مناسب و با عملیات اکسیژن‌زدائی مناسب، متعادل شود. مزیت اصلی تراکم بالای بسته نیتروژن آن است که باعث کاهش مقدار سیلیسیم می‌شود و آن را با



بسیاری از ترکیبات آلیاژی سازگار می‌کند و چگالی کم  $3.18 \text{ g/cm}^3$  را فراهم می‌سازد، که امکان شناوری و اختلاط خوب در سرباره PESR را ایجاد می‌کند. به همین دلیل شرکت VSG این افزودنی را به ویژه برای استفاده در فرآیند ذوب مجدد الکتروود در سرباره و PESR [13] ثبت اختراع کرده است و می‌توان گفت که در حال حاضر این عامل نیتريدکننده مطمئناً یکی از منابع اصلی مقادیر صنعتی فولادهای HNS با کیفیت برتر است.

### افزودن نیتروژن از اتمسفر پلاسما

این یک واقعیت واضح است که محتوای نیتروژن تمایل دارد در کوره قوس الکتریکی بیشتر باشد، زیرا بخشی از مولکول‌های نیتروژن در اتمسفر کوره یونیزه شده و به سطح فولاد پمپ می‌شوند. دلیل اینکه چرا برای مدت طولانی مطالعاتی در مورد تولید فولادهای HNS توسط ذوب کردن یا ذوب کردن مجدد با پلاسما انجام شده است، برای مثال توسط Torkhov و دیگران [14]، که از کوره نیمه صنعتی پلاسما در موسسه جوشکاری Paton استفاده می‌کرد. PAR (ذوب کردن مجدد تحت فشار با قوس) این مزیت را دارد که می‌تواند آلیاژهای HNS را بدون نیاز به مواد افزودنی نیتريدی با خلوصی که شباهت زیادی به ذوب مجدد با قوس در خلا (VAR) دارد، تولید کند، زیرا اتمسفر نیتروژن یونیزه امکان می‌دهد محتوای نیتروژن بسیار بالاتر از قانون سیورت باشد. این موضوع با نمودار **شکل 13** که توسط همان مولفین ارائه شده، نشان داده شده است. محتوای نیتروژن به صورت وارد شده در چند فشار نیتروژن در کوره القایی در دماهای 1360 و  $1900^\circ\text{C}$  تبعیت نزدیکی از قانون سیورت دارد. اگر تمام سطح

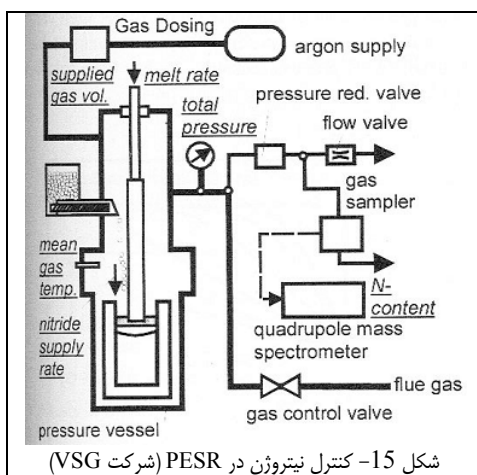


شکل 14- توزیع مجدد نیتروژن و کروم در یک اینگات ESR با افزودن یک پودر گرانوله شده فرو آلیاژ [15].

مذاب توسط گاز پلاسما پوشانده شود، که بیشتر شامل آرگون با مقداری نیتروژن است، خط با شیب تند در سمت چپ ایجاد می‌شود، به این معنی که مقادیر عظیمی نیتروژن به راحتی می‌توانند به داخل حمام فلزی پمپ شوند. خط چین نتایج تعداد بسیار زیادی از ذوب‌های مجدد کوره پلاسما در فشارهای جزئی مختلف نیتروژن را نشان می‌دهد. گرچه خطوط مستقیم صعودی رفتار نوع سیورت را نشان می‌دهند، این منحنی شواهدی از تعادل پویا بین ورود نیتروژن به مذاب که در آن پلاسما به طور مستقیم تأثیر می‌گذارد و تلفات نیتروژن مذاب فوق اشباع شده بقیه سطح است. از آنجا که فشار محفظه حداکثر به حدود 4bar محدود می‌شود (تثبیت پلاسما)، این روش برای آلیاژهایی که در طی انجامد به فشارهای زیادی نیاز دارند، قابل استفاده نیست.

### سایر فرآیندهای ذوب مجدد

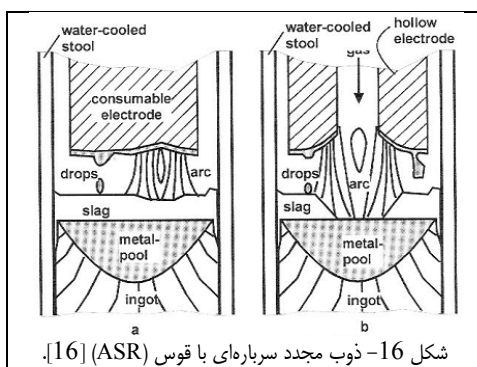
به منظور دستیابی به خواص مکانیکی برتر ترکیبی استحکام و چقرمگی، استفاده از فرآیندهای خاص ذوب مجدد ضروری است. به دلیل محتوی زیاد نیتروژن، از همه فرآیندها از جمله اعمال خلا نمی‌توان استفاده کرد. دو فرآیند برجسته مورد علاقه باقی می‌ماند: فرآیند مورد استفاده صنعتی PESR و فرآیند جدید ذوب کردن مجدد تحت فشار با قوس (PAR). Daghofer [15] در سال 1975 اولین آزمایش را با افزودن نیتروژن در طی فرآیند ESR انجام داد. **شکل 14** نتایج او را برای یک اینگات 400 mm نشان می‌دهد، که در آن نیتروژن به طور



شکل 15- کنترل نیتروژن در PESR (شرکت VSG)

پیوسته به صورت آلیاژ فروکروم نیتريدی به سرباره اضافه می‌شد. از آنجا که این پودر از چگالی بالایی برخوردار است، مستقیماً از سرباره به پایین سقوط کرده و بلافاصله به منطقه سردتر حمام مذاب فرو می‌رود، که در آنجا بدون مخلوط شدن زیاد حل می‌شود. در نتیجه یک توزیع مجدد شعاعی غیریکنواخت نیتروژن و کروم، یعنی درست دو عنصر اصلی تعیین‌کننده کیفیت فولاد ایجاد می-

شود. یک اثر منفی اضافی نیز وجود دارد: از آنجا که تراکم بسته نیتروژن نسبتاً کم است، محتوای بالای کروم باید در طی فرآیند ذوب مجدد اضافه شود. به این ترتیب الکتروود باید با مقدار کمتر کروم ریخته شود، که به نوبه خود حلالیت نیتروژن را در تولید اولیه کاهش می‌دهد و آلیاژی کردن نیتروژن بیشتری را برای فرآیند ESR باقی می‌گذارد. برای بسیاری از آلیاژها این افزایش انجام نمی‌شود. به منظور بهبود وضعیت، Daghofer از "الکترودهای مرکب" به شکل لوله توخالی آلیاژ منگنز بالا با نیتروژن کم که هسته آن با فروکروم بسیار نیتریدی پر شده بود استفاده کرد، که به پروفیل‌های کاملاً یکنواخت شعاعی نیتروژن و کروم منتج شد. نتیجه مثبت مشابهی قابل دستیابی است چنانچه اینگات غیریکنواختی در فرآیند ESR دوم ذوب مجدد شود. اما به دلیل هزینه‌های زیاد آنها هر دو روش به طریق صنعتی امکان‌پذیر نیستند. این دلیل دیگری بود که چرا نیتريد سيليسيم توسط VSG برای فرآیند ذوب مجدد الکتروود در سرباره (ESR) انتخاب شد. شکل 15 نسخه مدرن فرآیند ذوب مجدد الکتروود در سرباره تحت فشار را به صورتی که اکنون در شرکت Vereinigte Schmiedewerke، اسن، استفاده می‌شود، نشان می‌دهد. این دستگاه امکان ذوب

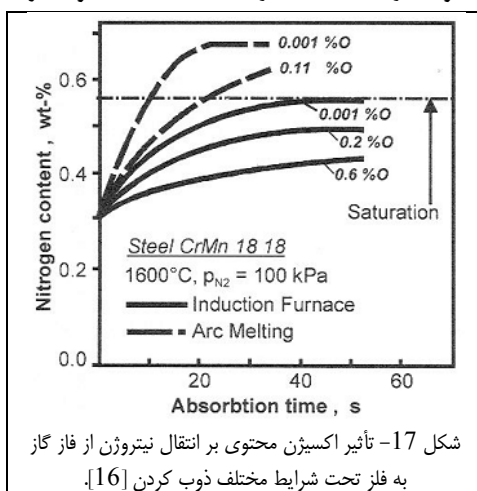


شکل 16- ذوب مجدد سرباره‌ای با قوس (ASR) [16].

مجدد اینگات‌های تا 20 تن و قطر 1 متر تا فشار 42 bar را می‌دهد. نیتروژن به صورت گرانول نیتريد سيليسيم از یک ظرف اضافه می‌شود و مقدار آن با سرعت ذوب و همچنین فشار و ترکیب گاز که توسط طیف‌سنج جرمی چهار قطبی مشخص می‌گردد تعیین می‌شود. بیشتر نیتروژن به صورت نیتريد سيليسيم به سرباره اضافه می‌شود، یون‌های ( $N^{-3}$ ) ایجاد می‌کند. همچنین این احتمال وجود دارد که مقداری از آن در سرباره سقوط کند و مستقیماً با حمام فلزی تماس پیدا کند. این مطلوب‌ترین اثر است، که نیتريد سيليسيم با تراکم کم خود در سرباره شناور می‌شود و بنابراین توزیع مجدد شعاعی عالی N در اینگات را ارائه می‌دهد. به دلیل موازنه جرم درست بین اتمسفر، افزودنی‌های نیتريد و ایجاد

محتوای نیتروژن در مذاب می‌توان تشخیص داد که طبق معادله (8) مقداری انتقال نیتروژن از اتمسفر نیز وجود دارد که به این معنی است که فشار جزئی نیتروژن اتمسفر PESR برای این منظور باید تنظیم شود. از آنجا که PESR یک فرآیند غیرتعادلی است، برای کنترل نیتروژن به اطلاع کامل از تمام فرآیندهای انتقال دینامیک نیاز دارد.

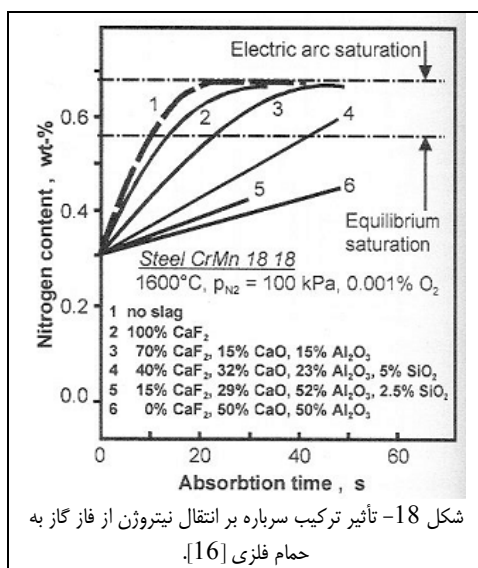
توسعه نویدبخشی با توسعه ذوب مجدد سرباره‌ای با قوس (ASR)، در موسسه جوشکاری Paton در ادامه یک سنت و تجربه



شکل 17- تأثیر اکسیژن محتوی بر انتقال نیتروژن از فاز گاز به فلز تحت شرایط مختلف ذوب کردن [16].

طولانی در توسعه فرآیندهای ذوب مجدد الکتریکی، انجام شده است. شکل 16 اصول دو روش را برای ASR نشان می‌دهد. در سمت چپ یک فرآیند عادی وجود دارد، که در آن قوس الکتریکی بین الکتروود مصرفی و سطح سرباره مذاب ایجاد می‌شود. اگر فشار قوس به اندازه کافی زیاد باشد، سرباره حتی به صورت جزئی از سطح کنار می‌رود و تماس مستقیم بین قوس، اتمسفر گاز و مذاب ایجاد می‌گردد. در سمت راست یک الکتروود توخالی وجود دارد که برای ورود گاز نیتروژن برای پلازما استفاده می‌شود. چند مکانیزم انتقال نیتروژن در این فرآیند موجود است. اولاً لایه (فیلم) مذاب در پائین الکتروود وجود دارد که در تماس مستقیم با اتمسفر است و به دلیل مساحت ویژه زیاد آن و عمق حداقل به سرعت نیتريد شده می‌شود. دوماً بخشی از حمام فولاد وجود دارد که در تماس

مستقیم با اتمسفر می‌باشد و سوماً بخش سرباره وجود دارد اما - قبل از هر چیز - حمام عاری از سرباره، که مستقیماً در تماس با گازه‌های یونیزه شده قوس الکتریکی است. Medovar و همکاران مطالعات گسترده‌ای را برای نشان دادن اثرات قوس و عمل



ممانعت کننده انتقال اکسیژن و سرباره انجام داده‌اند. شکل 17 انتقال نیتروژن از اتمسفر گاز در فشار 0.1 MPa برای یک آلیاژ CrMn 18 18 در دمای 1600°C برای مقایسه ذوب کردن القائی با ذوب کردن با قوس با تأثیر اکسیژن را نشان می‌دهد. قوس محتوای نیتروژن بالاتر از قانون سیورت تولید می‌کند، اما اکسیژن در هر دو حالت از انتقال ممانعت می‌کند. شکل 18 تأثیر چند ترکیب سرباره فرآیند ASR بر سینتیک انتقال نیتروژن را در مقایسه با تماس مستقیم مذاب نشان می‌دهد. این یک مزیت ویژه این فرآیند جدید است، که بر خلاف ذوب مجدد پلاسما، قوس در فشارهای بالاتر، یعنی 11 bar نیز پایدار می‌ماند، که یک فرآیند PASR صنعتی را عملی می‌سازد. همانطور که توسط مولفین گفته شده است، چنین فرآیندی می‌تواند در یک واحد VAR یا ESR که برای این منظور اصلاح شده است نیز انجام شود.

## مراجع:

- [1] J. Chipman and D. W. Murphy, Trans. Metall. Soc. AIME 116 (1935), p. 179
- [2] R. D. Pehlke and J. F. Elliott, Transactions AIME 242 (1968)
- [3] H. D. Kunze, E. Schürmann and N. A. D. Parlee, Metall. Trans. 1 (1970), p. 281
- [4] A. Satir-Kolorz, H. K. Feichtinger and M. O. Speidel, Giessereiforschung 41 (1989), p. 149
- [5] G. M. Grigorenko and Yu. M. Polllarin, Welding and Surfacing Rev., Soviet Techn. Reviews, Harwood acadcm. Publishers London 1990
- [6] H. K. Feichtinger, A. Satir-Kolorz and X. H. Zheng, Proc. HNS 88, Lille, The Institute of Metals London (1990)
- [7] H. K. Feichtinger, Gase in Metallen, Verlag Deutsche Gesellschaft für Metallkunde Oberursel (1982).
- [8] K. Tomioka and H. Suito, Steel Research 63 (1992), p. 1
- [9] K. M. Ghauri and A. Hendry: Proc. !-INS 90 Aachen, Verlag Stahleisen mbH DUseldorf 1990, p. 38
- [10] H. -U. Lindenberg, K. -H. Schubert and H. Zorcher: Stahl und Eisen 197 (1987), Nr. 25, p. 1197
- [11] W. Holzgruber, Proc. of HNS 88, Lille, The Institute of Metals London (1989), p. 49
- [12] T. Rashev, Proc. of HNS 93, Kiev, Institute of Metal Physics of Ukraine (1993), p. 541
- [13] P. Pant, P. Dahlmann, W. Schlump and G. Stein: Tech. Mitt. Krupp Forsch-Ber. Vol. 43 (1985), pl
- [14] G. F. Torkhov, Yu. V. Latash, R. R. Fessler, A. H. Clauer, E. E. Fletcher and A. L. Hoffmann, Journal of Metals, Dec. (1978), p. 20
- [15] O. Daghofer, Doctoral thesis, Montanuniversitat Leoben (1975)
- [16] B. I. Medovar, V. Ya Saenko, G. M. Grigorenko, Yu. M. Pomarin and V. I. Kumysh: Arc-Slag Remelting of Steel and Alloys, Cambridge International Science Publishing 1996