



تاثیر اکسیژن در فولاد و فولادسازی

غلامرضا انعامی
شرکت ماشین سازی اراک

چکیده:

گازهایی که در هنگام ذوب و فولادسازی جذب مذاب می‌شوند، تاثیرات زیانباری بر خواص و کیفیت فولاد خواهند داشت. یکی از مهم‌ترین گازهای مورد اشاره اکسیژن می‌باشد که ضمن استفاده از آن در مرحله‌ی اکسیداسیون کربن و تصفیه‌ی فولاد، مقادیر اضافیه‌ی آن بایستی از مذاب خارج و تحت کنترل قرار گیرد. هنگامی که حلالیت اکسیژن در هنگام انجماد کاهش می‌یابد، اکسیژن آزاد شده در هنگام انجماد با کربن موجود واکنش داده و تولید گاز منوکسید کربن می‌کند که به صورت حفره و تخلخل در قطعه یا شمش دیده می‌شود. همچنین ترکیبات اکسیدی نیز تولید خواهد شد که سبب کاهش تمیزی فولاد می‌شود. در مجموع حضور اکسیژن در فولاد اثراتی همچون حفره و تخلخل، تردی، ترک، کاهش چقرمگی، کاهش قابلیت جوشکاری، افزایش تمایل به خوردگی تنش‌ی و... را به همراه خواهد داشت. بنابراین لازم است تا فرآیند فولادسازی به گونه‌ای هدایت و کنترل شود که در پایان کار، کمترین مقدار اکسیژن محلول در مذاب وجود داشته باشد. واژگان کلیدی: اکسیژن زدایی، خواص مکانیکی، فولاد آرام، فولاد نا آرام

مقدمه

سرچشمه‌ی گازها را در یک کارگاه فولادسازی به شرح زیر می‌توان بر شمرد:

۱- قراضه‌های فلزی زنگ‌زده که دارای نیتروژن و اکسیدهای آهن آبدار هستند و در هنگام ذوب اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن ایجاد شده از آنها در مذاب جذب می‌شود. بنابراین انتخاب و کنترل قراضه اهمیت بسیاری دارد.

۲- دمش اکسیژن در فرایندهای فولادسازی که بایستی به اندازه‌ی مورد نیاز و متناسب با مقدار کربن باشد.

۳- هرگونه شرایط تحمیلی همانند طولانی شدن زمان ذوب، نگهداری ذوب به مدت طولانی در دمای بالا و ...

۴- رطوبت و گازهای موجود در مواد افزودنی همانند سنگ آهک، فرو آلیاژها و... که بایستی پیش از استفاده از آنها، از خشک بودن آنها اطمینان داشت.

۵- رطوبت ناشی از جرم‌های نسوز در کوره یا پاتیل در هنگام

تعمیرات موضعی که پیش از ذوب ریزی بایستی از خشک بودن آنها اطمینان داشت.

۶- اکسیژن ناشی از ترکیبات اکسیدی موجود در دیواره‌های نسوز کوره و پاتیل

۷- اکسیژن و نیتروژن محیط که در هنگام تخلیه‌ی ذوب از کوره یا در هنگام بارریزی در مذاب جذب می‌شود.

۸- آرگون دهی ناکافی و نامناسب در پاتیل پس از تخلیه‌ی ذوب از کوره یا کنورتور.

چگونگی جذب و تاثیر گازها

به‌طور کلی می‌توان گازها را به چهار گروه دسته‌بندی کرد: [۲]

۱- گازهای تک اتمی (نادر) همانند: آرگون

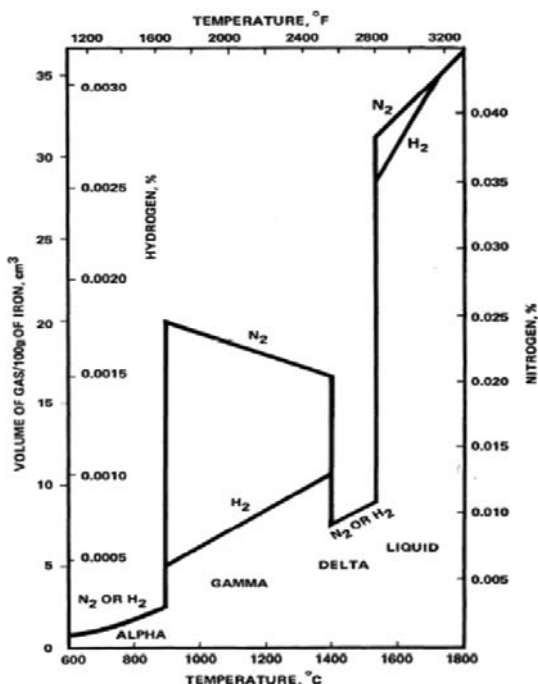
۲- گازهای دو اتمی ساده همانند: اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن

۳- گازهای دو اتمی مرکب همانند: منوکسید کربن

۴- گازهای سه اتمی همانند دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید گوگرد

جدول ۱ - ارتباط اکسیژن محلول در فولاد با قابلیت انعطاف پذیری در فولاد کم کربن [۱۱]

Oxygen content in steel, %	Number of heats which passed ductility tests, group VG, %					Mean ductility, %
	100	90-99	80-89	70-79	1 less than 70	
0.031-0.035	7	3	—	1	—	97.7
0.036-0.040	10	3	—	1	—	99.1
0.041-0.045	11	3	—	—	—	98.4
0.046-0.050	4	1	1	—	—	96.3
0.051-0.056	6	2	—	—	—	98.4



شکل ۱- قابلیت انحلال نیتروژن و هیدروژن در آهن در فشار یک اتمسفر [۹]

چگونگی جذب و تاثیر گاز اکسیژن

قابلیت انحلال اکسیژن در فولاد متناسب با درجه حرارت بوده و در دمای 1600°C مقدار آن در مذاب تا 0.23% می تواند باشد. با کاهش دما، ازحلالیت آن کاسته شده و در دمای محیط حلالیت آن در فولاد جامد حداکثر تا 30 ppm خواهد بود. [۱۰] اکسیژن در آهن مذاب به صورت اتمی و درتاثیر متقابل با اتم های آهن یا به صورت آنیون های O^{2-} وجود دارد. بنابراین هنگامی که یک اکسید همانند FeO یا MnO با آهن مذاب ترکیب می شود، این اکسید به صورت کاتیون های آن عنصر و آنیون های اکسیژن در مذاب حل می شود. (به صورت کاتیون های Fe^{2+} یا Mn^{2+} نه به شکل FeO و MnO). در میان اکسیدهای گوناگون آهن، بیشترین حلالیت را در آهن مذاب دارد. [۱] کمترین

نکته ی مهم این است که تا زمانی که گاز در فولاد حل نشود، نمی تواند تاثیر واقعی خود را نشان دهد. گازهای دسته اول که در مذاب حل نمی شوند، به عنوان گاز خنثی برای بیرون راندن گازهای دیگر، آخال ها و... به کار می روند. دسته ی دوم گازهایی هستند که در فولاد مذاب و جامد قابلیت حل شدن دارند و به صورت اتمی در مذاب حل شده و هنگامی که مقدار آنها بیشتر از حد حلالیت مذاب باشد، به صورت ترکیب های شیمیایی مانند نیتrideهای آهن، کرم، سیلیسیم، آلومینیم یا اکسیدهای آلومینیم، سیلیسیم، آهن و... در می آیند.

بر طبق قانون سیورت حلالیت یک گاز در درجه حرارت معین با جذر فشار جزیی آن در فاز گازی نسبت مستقیم دارد. بنابراین اگر فشار جزیی گازی چهار برابر شود حلالیت آن در درون مذاب دو برابر می گردد: [۱]

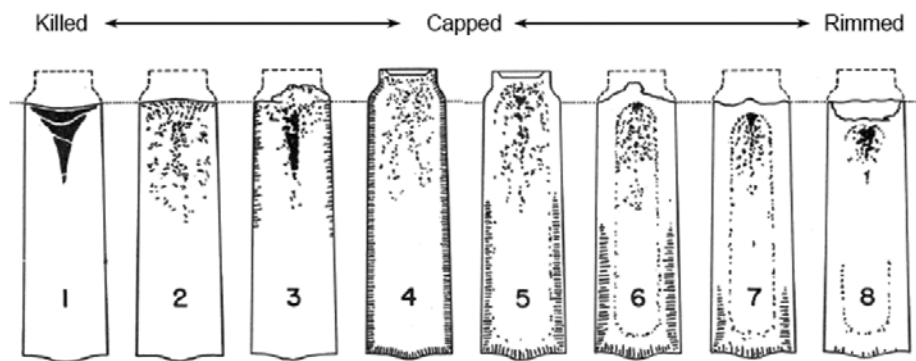
$$G_2 = 2 [G]$$

$$\%[G]^2 = K P_{G_2}$$

درباره ی اثر دما بر قابلیت حل شدن نیز با توجه به رابطه ی بورلیوس $S = C \cdot \exp(-ES/2KT)$ دیده می شود که با افزایش درجه حرارت، قابلیت حل شدن نیز افزوده می گردد. (ES گرمای انحلال یا ترکیب گاز با ناخالصی های درون مذاب، ثابت بولتزمن و T دمای کلین می باشد) [۳]

در شکل (۱) قابلیت انحلال نیتروژن و هیدروژن در آهن در دماهای گوناگون دیده می شود. در دمای 1600°C و فشار یک اتمسفر حداکثر حلالیت آنها در فولاد مذاب به ترتیب 450 ppm و 28 ppm می باشد. [۷] بنابراین پس از انجماد و با توجه به موارد یاد شده، گازها در فولاد به شکل های زیر وجود خواهند داشت: [۲] الف- حل شده به صورت فیزیکی که به شکل بین نشینی می باشد.

ب- ترکیب شیمیایی به شکل انواع اکسیدها یا نیتrideها
پ- ملکولی که دراین حالت گازها درحفره هایی با اندازه های گوناگون وجود خواهند داشت.



شکل ۲ - اثر اکسیژن بر ساختار انجمادی فولاد [۵]

البته رابطه حالت تعادل با فرمول غلظت حقیقی تفاوت دارد و همیشه یک مقدار اکسیژن اضافه تر در مذاب وجود دارد. فرمول زیر شرایط واقعی تری را نشان می‌دهد:

$$[\%O] = 0.0035 + 0.006[\%C]$$

با کاهش دما، از حلالیت اکسیژن در فولاد کاسته شده و در صورتی که نتوان تا پیش از انجماد، اکسیژن اضافی را از مذاب خارج کرد اکسیژن آزاد شده در هنگام انجماد با کربن موجود واکنش داده و تولید گاز منوکسید کربن می‌کند که به صورت حفره و تخلخل در قطعه یا شمش دیده می‌شود. برای جلوگیری از این عیب با استفاده از عناصر اکسیژن زدا همانند کلسیم، آلومینیم، زیرکونیم، بر، تیتانیوم، سیلیسیم، وانادیم، منگنز و عناصر نادر خاکی از مقدار

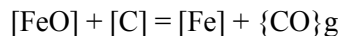
نقطه ذوب آهن زمانی که مقدار اکسیژن محلول در آن به 0.16% برسد به دست می‌آید که در حدود $1524^\circ C$ می‌باشد. نقطه ذوب آهن خالص $1539^\circ C$ است که بیشترین حلالیت اکسیژن در این دما در حدود 0.17% می‌باشد. با توجه به اینکه بیشترین حلالیت اکسیژن در آهن مذاب در $1600^\circ C$ برابر با 0.23% می‌باشد، بنابراین در فاصله‌ی دمایی $1600 - 1539^\circ C$ در حدود 0.06% اکسیژن می‌تواند به FeO در مذاب تبدیل شود و این بیشترین مقدار اکسیژنی است که در این شرایط قابل حذف می‌باشد. [۴] بنابراین بایستی از جذب اکسیژن اضافی در ذوب جلوگیری شود. اغلب پس از مرحله اکسیداسیون و پیش از مرحله احیا، مقدار اکسیژن در مذاب در حدود 0.05% تا 0.1% می‌باشد. همچنین در این رابطه فرمول‌های زیر نیز مطرح می‌باشند: [۱]

$$\text{Log}[\%O]_{\text{max}} = -6320/T + 2.734$$

$$[\%O]_{\text{max}} = 0.00131 T - 1.877 \quad (\text{Koerber \& Oelsen})$$

$$[\%FeO]_{\text{max}} = 0.00589T - 7.96$$

با توجه به اینکه کربن در درجه حرارت‌های فولاد سازی قابلیت اکسیژن زدایی بالایی دارد، بنا براین قابلیت انحلال اکسیژن در مذاب به مقدار کربن موجود بستگی دارد. شکل (۳) بیشترین انحلال اکسیژن در زمانی روی می‌دهد که کمترین مقدار کربن در مذاب وجود دارد. واکنش کربن با اکسیژن به شرح زیر می‌باشد:



در این شرایط جوشیدن مذاب در اثر تولید گاز منوکسید کربن نشانگر این است که سیستم در حالت تعادل قرار ندارد. در حالت تعادل در دمایی $1600 - 1540^\circ C$ و برای غلظت کم کربن (کمتر از 0.5%) در فشار یک اتمسفر رابطه زیر برقرار است: [۱]

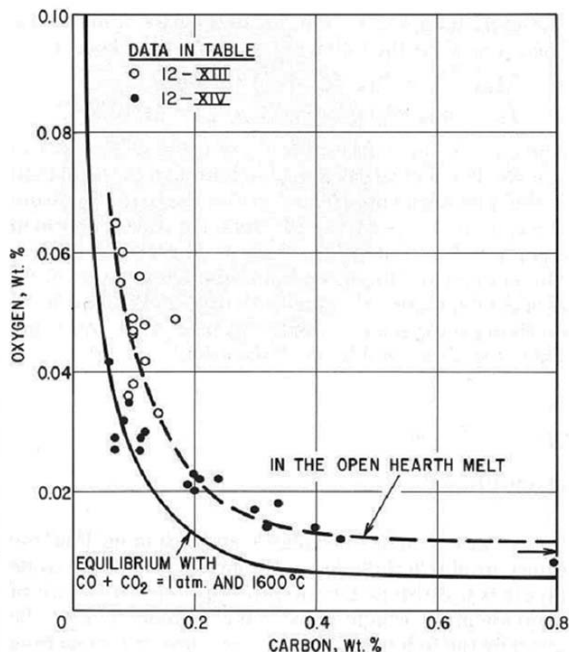
$$[\%C] = 0.025/0$$

$$[\%O] =$$

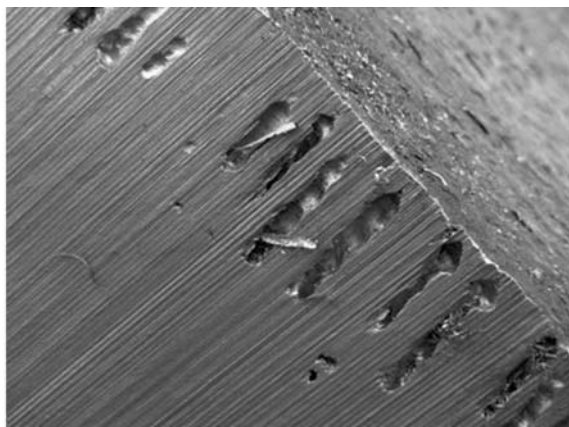
و یا بر مبنای اکسید آهن در $1600^\circ C$ طبق فرمول زیر خواهد

بود:

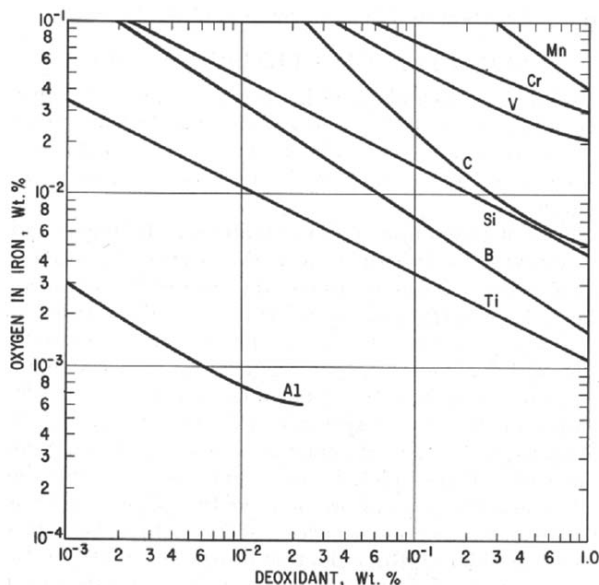
$$[\%C] * [\%FeO] = 0.112$$



شکل ۳ - تاثیر کربن بر حلالیت اکسیژن در فولاد مذاب [۱۲]

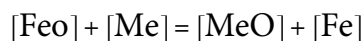


شکل ۵- حفره‌های لانه زنبوری (Honeycomb blowhole) در مقطع شمش فولاد نا آرام



شکل ۴- مقایسه توان اکسیژن زدایی عناصر [۱۲]

اکسیژن موجود کاسته شده و در اثر واکنش‌های انجام شده ترکیبات اکسیدی تولید می‌شود. البته متداول ترین اکسیژن زداها در صنعت آلومینیوم، سیلیسیم و منگنز هستند. واکنش عمومی اکسیژن زدایی به صورت زیر است:



در شکل (۴) توان اکسیژن زدایی برخی از این عناصر مقایسه شده است. البته با استفاده از فرآیندهای گاز زدایی در خلاء نیز می‌توان مقدار اکسیژن در مذاب را کاهش داد.

اثر اکسیژن محلول بر ساختار انجمادی فولاد

فولادها برحسب میزان اکسیژن زدایی یا گاز ایجاد شده در هنگام انجماد [۵] به شرح زیر دسته‌بندی می‌شوند:

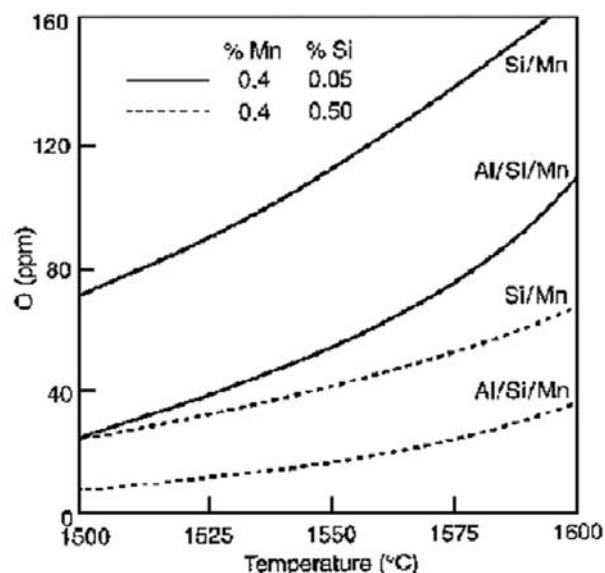
۱- فولاد آرام (۱): هیچگونه گازی در هنگام انجماد در آنها ایجاد نشده و بدون حفره‌های گازی می‌باشند.

۲- فولاد کاملاً آرام (۲): همان فولاد آرام است که دارای یکی از عناصر ترکیب کننده نیتروژن همانند آلومینیوم می‌باشد.

۳- فولاد نیمه آرام (۳): در هنگام انجماد آنها مقداری گاز ایجاد شده و دارای حفره‌های گازی می‌باشند.

۴- فولاد نا آرام (جوشان) (۴): در هنگام انجماد آنها مقدار زیادی گاز ایجاد شده و حفره‌های گازی زیادی دارند.

۵- فولاد سر پوشی (۵): فولاد نا آرام که مقدار جوشش آن کنترل می‌شود. (در محدوده‌ی میان نیمه آرام و نا آرام) متداول ترین اکسیژن زداها در صنعت عناصر آلومینیوم، سیلیسیم و منگنز هستند. محصولات ناشی از اکسیژن زدایی با این عناصر به ترتیب آلومینا (و در صورت استفاده از آلیاژهای کلسیم دار برای اصلاح



شکل ۶- اکسیژن زدایی با Al/Si/Mn (Al < 0.005%) در مقایسه با [۸] Si/Mn

شکل ناخالصی‌ها آلومینات کلسیم، فایالیت (2FeO.SiO₂) و گرونیتریت (FeO.SiO₂) و ترکیبات اکسید منگنز با اکسید آهن (mMnO.nFeO) می‌باشند. [۱] غلظت اکسیژن باقیمانده در مذاب در ۱۶۰۰ °C و در تعادل با ۱٪ و ۰/۱٪ از این عناصر به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۲۸٪، ۰/۰۲۱٪ و ۰/۱۷۵٪ و در ۱۵۰۰ °C برابر با ۰/۰۰۰۱۳٪، ۰/۰۰۹٪ و ۰/۱۲٪ می‌باشد. همان گونه که دیده می‌شود منگنز زدای ضعیفی است و نمی‌تواند مقدار اکسیژن در فولاد را در حد فولاد آرام کاهش دهد و به همین دلیل در تولید فولادهای نا آرام از آن استفاده می‌شود. [۱]

در تولید فولادهای آرام و کاملاً آرام، نخست اکسیژن زدایی در کوره با افزودن منگنز و سپس سیلیسیم شروع شده و در ادامه با



کاهش خواص و ویژگی‌های مورد نیاز را در پی دارد. بنابراین در فولاد سازی باید کوشش شود تا مقدار اکسیژن در مذاب تحت کنترل بوده و از دمش هرگونه اکسیژن اضافی نیز خودداری شود تا در پایان فرآیند، اکسیژن محلول کمتری در مذاب وجود داشته باشد و بتوان آن را نیز با یک اکسیژن زدای قوی تحت کنترل قرار داد.

منابع

- ۱ - فولادسازی در کوره‌های زیمنس - مارتین و کنورتور، ترجمه: احمد پاکزاد
- ۲ - متالورژی کاربردی فولادها، تالیف: مرعش مرعشی
- 3 - Steel making Open- Hearth and Combined Process by: K.G. Trubin
- 4 - Impurities in Engineering Materials by: C. L. Briant
- 5 - Steel heat treatment Handbook second edition by: Goerge E. Totten
- 6 - Welding Technology and Design by: Radhakrishnan
- 7 - Principle of Extractive Metallurgy by: Terkel Rosnqvist
- 8 - Inclusion Stability Diagrams - AFS Macroinclusion Project
- 9 - Porosity in Castings R. Monroe Steel Founders' Society of America, Crystal Lake, Illinois Copyright 2005 American Foundry Society
- 10 - Secondary steel making , web site <http://ilsap.matter.org.uk>
- 11 - The effect of oxygen on the quality of mild rimmed steel by: A. M. Pochtman
- 12 - The refinement of iron to steel ,Chapter3,internet pdf file

افزودن آلومینیم در پاتیل تکمیل می‌شود. در این گونه فولادها مقدار سیلیسیم بیشتر از $0.1\% - 0.6\%$ و مقدار کربن اغلب بیش از 0.15% بوده و مقدار آلومینیم در فولاد آرام بیش از 0.05% می‌باشد.

برای تولید فولاد نیمه آرام و نا آرام از منگنز برای اکسیژن زدایی استفاده می‌شود. در این فولادها مقدار سیلیسیم به ترتیب در محدوده $0.1\% - 0.03\%$ و کمتر از $0.03\% - 0.6\%$ و مقدار کربن به طور معمول در محدوده $0.3\% - 0.15\%$ و کمتر از 0.15% می‌باشد. [۵] مقدار آلومینیم نیز در گونه‌ی نیمه آرام کمتر از 0.05% بوده و در تولید فولاد نا آرام از آلومینیم استفاده نمی‌شود. تاثیر همزمان عناصر منگنز، سیلیسیم و آلومینیم بر مقدار اکسیژن محلول در شکل (۶) دیده می‌شود. فولادهای نا آرام اغلب تا 0.1% اکسیژن دارند و در این شرایط به دلیل عدم نیاز به سر تنغذیه در شمش‌ها، راندمان افزایش یافته و به علت وجود حفره‌های ناشی از گاز منوکسید کربن، توان مورد نیاز برای نورد آنها کمتر بوده و قابلیت شکل پذیری بالایی دارند. حفره‌های موجود در این شمش‌ها به راحتی در فرآیند نورد بسته شده و جوش می‌خورند. همچنین نسبت به شمش‌های فولاد آرام دارای ترکیب شیمیایی یکنواخت تر و جدایش‌های کمتری بوده و صافی سطح بهتری پس از کار مکانیکی به دست خواهد آمد.

در جدول (۱) نتیجه یک بررسی درباره‌ی قابلیت انعطاف پذیری فولادهای نا آرام با توجه به مقدار اکسیژن محلول در آنها آمده است همان گونه که دیده می‌شود بیشترین قابلیت انعطاف پذیری در محدوده $0.04\% - 0.036\%$ به دست آمده است. در شکل (۲) وضعیت انجمادی شمش‌های فولادی با توجه به مقدار اکسیژن محلول در آنها و در شکل (۵) نمونه ای از مقطع شمش فولاد نا آرام دیده می‌شود.

در پایان به برخی از تاثیرات نامطلوب اکسیژن در فولادهای آرام و کاملاً آرام به شرح زیر اشاره می‌شود:

- ۱- کاهش قابلیت ریخته گری و گرفتگی نازل‌های ریخته گری به دلیل حضور آخال‌ها به ویژه آخال‌های آلومینایی
- ۲- افزایش حساسیت به ترک و کاهش قابلیت شکل پذیری
- ۳- کاهش خواص مکانیکی به ویژه چقرمگی و انرژی ضربه (به ویژه در جهت عرضی)
- ۴- کاهش مقاومت به خوردگی به ویژه خوردگی‌های تنشی
- ۵- کاهش قابلیت ماشینکاری به دلیل حضور آخال‌ها

نتیجه گیری

با توجه به اینکه حلالیت اکسیژن در فولاد در دمای محیط بسیار ناچیز می‌باشد، بنابراین اکسیژن اضافی در هنگام انجماد و در صورت نبود عناصری همچون آلومینیم، سیلیسیم، تیتانیم، زیرکونیم و ... با کربن واکنش داده و حباب‌های منوکسید کربن تولید می‌شود که سبب ایجاد حفره و تخلخل در قطعات می‌شود. از طرفی حضور اکسیژن در فولاد منجر به افزایش آخال‌ها در فولاد می‌شود که

فراخوان مقاله

مجله تخصصی چند و فولاد

از تمامی استادان، دانشجویان و صنعتگران کشور جهت چاپ مقالات علمی کاربردی دعوت بعمل می‌آورد. به ار ایده‌دهندگان مقالات هدیه‌ای به رسم یادبود و اشتراک سالانه مجله تعلق خواهد گرفت. لطفاً مقالات خود را به پست‌های الکترونیکی زیر ارسال فرمایید

Sh_mtorabi2002@yahoo.com
niknam.j@gmail.com

فراخوان مقاله