تأثیرات مضر مس، قلع و دیگر عناصر ناخواسته در قراضه‌های نامرغوب بر خواص نورد گرم و مقاومت مکانیکی فولاد

نویسندگان: مریم حسینی[1]، علی جهان افروز[2]

چکیده

در سال‌های اخیر، به دلیل کاهشِ شدید سفارشات قطعات صنعتی ریخته‌گری و افزایشِ تقاضای کارخانه‌های نورد میلگردهای ساختمانی برای بیلت‌های نوردی، بسیاری از کارخانه‌های ریخته‌گری حداقل بخشی از تولید خود را به تولید شمش از قراضه اختصاص داده‌اند. ارزان بودن قراضه‌های نامرغوب و مصرف آنها توسط برخی کارگاه‌ها می‌تواند برای کیفیت محصولات نوردی فاجعه آفرین باشد. در این مقاله، اثرات عناصر نامطلوب بویژه قلع مورد بررسی قرار گرفته و توصیه هایی به تولیدکنندگان و مصرف کنندگان این شمش‌ها ارائه می شود.

کلمات کلیدی: قراضه، عناصر نامطلوب، قلع، داکتیلیتی گرم

[1] دانشجوی کارشناسی ارشد، شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

[2] ریخته گری دقیق پولادیر

مقدمه

عناصری که به عنوان عناصر آلیاژی یا نامطلوب در نظر گرفته می شوند وابسته به جایی هستند که در فرآیند اضافه شده یا به صورت عمدی اضافه می شوند. عناصری که تمایل به اکسیژن کمتری از آهن دارند، مانند مس، طی فرآیند تولید، احیا نشده و در آلیاژ نهایی باقی می مانند [۱].

مس و قلع عناصر نامطلوب در فولادها هستند. آنها می‌توانند مستقیماً خواص مکانیکی فولاد را تحت تأثیر قرار دهند. معمولاً مس موجب افزایش مقاومت خوردگی و کاهش داکتیلیتی می‌شود. مس، عنصر کلیدی در ایجاد تردی گرم در محدوده دمایی ۱۱۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سلسیوس است. عیوب سطحی می‌تواند طی فرآیندهای گرم مانند ریخته گری یا نورد گرم ایجاد شود [۲].

شروع ترک های گرم در مقادیر مس بالاتر از ۰/۲ درصد است که عمق ترک تابعی از درصد وزنی مس است به طوریکه عمق ترک با افزایش درصد وزنی مس افزایش می یابد [۳].

برخی عناصر مانند قلع اثر منفی مس را افزایش و برخی مانند نیکل اثر آن را کاهش می دهند (طبق معادله مس معادل) [۴]:

(۱) مس معادل= ٪وزنی مس + ۱۰ برابر ٪وزنی آنتیموان + ۵ برابر ٪وزنی قلع + ۲ برابر ٪وزنی آرسنیک – ٪وزنی نیکل

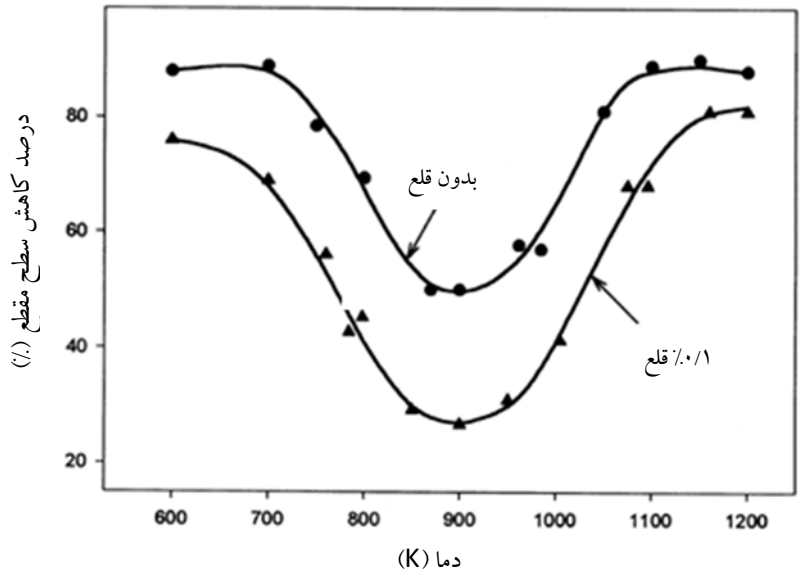
بنابراین، برای بررسی تأثیر عناصر نامطلوب، باید عناصر مس و قلع باهم در نظر گرفته شوند. مقادیر حدی مس و قلع مطابق با استاندارد برای فولادهای با کیفیت متفاوت، مختلف هستند. در مورد نورد گرم نه تنها مقادیر مس و قلع باید ثابت باشند، بلکه مجموع مقادیر همه عناصر نامطلوب نیز باید در نظر گرفته شوند [۵].

منبع اصلی قلع و مس در فولادسازی، قراضه مورد استفاده است. قراضه ها معمولا با پوشش همراه هستند. این پوشش ها می تواند شامل قلع، مس و غیره باشد. در نتیجه، مقدار مس و قلع در این قراضه ها بسیار زیاد است. منبع اصلی مس در قراضه های بدست آمده از وسایل خانگی و خودرو است که در آنها قطعات مسی جدا نشده باشد. منبع اصلی قلع در قراضه ها از قوطی های مواد غذایی، مانند ورق های استفاده شده برای تولید قوطی کنسروهاست. دماهای ذوب مس و قلع خالص کمتر از فولاد هستند و چون در مقایسه با آهن، مس و قلع تمایل به اکسیداسیون کمتری دارند. بنابراین، آنها را نمی توان توسط اکسیداسیون و انتقال به سرباره حذف نمود [۶].

بحث

Yamamoto، به بررسی اثرات مضر مس و قلع روی تشکیل ترک عرضی می پردازد [۷]. تشکیل ترک در اثر وجود عناصر نامطلوب مانند قلع افزایش می یابد، زیرا این عناصر موجب کاهش حلالیت مس و دمای ذوب فاز غنی از مس می شوند. عناصر نامطلوب موجب تردی گرم طی نورد گرم می شوند. همچنین گزارش شده است که این عناصر موجب ترک سرد در محصولات ریخته گری پیوسته می شود [۸]. ترک های سطحی در این محصولات همراه با سطحی سفید غنی ازمس و قلع است. دمای ذوب پایین فاز مس- قلع موجب نفوذ آن به درون مرز دانه‌های آستنیت در فولادهای ریخته گری شده می شود. اگرچه مقدار مس معمولاً خیلی بالا نیست ولی وجود قلع موجب کاهش حلالیت مس در آستنیت و دمای ذوب فاز مس-قلع حاصل می شود [۹].

تحقیقات نشان می دهد که مس باقیمانده باعث ترک سطحی می شود [۱۰]. تأثیر قلع روی داکتیلیتی گرم فولادهای مس-منگنزدار فولاد حاوی قلع دارای عمق بیشتری است (شکل ۱). ترکیبی از مس و قلع به ویژه برای داکتیلیتی گرم بسیار مضر هستند.



شکل ۱) کاهش داکتیلیتی گرم در اثر افزودن قلع [۳]

مشکل تردی گرم ناشی از وجود مس و جدایش قلع در مرزدانه است. [۱۱] بیان می کند که مس مهمترین کاهش دهنده‌ی خواص کار گرم است.

وجود عناصر نامطلوب مانند قلع، موجب افزایش تنش سیلان همراه با تاخیر تبلور مجدد می شود. بنابراین، موجب افزایش نیروی نورد و نیاز به مصرف انرژی بیشتر می‌شود که موجب مشکلات زیادی برای نورد و کاهش خواص مکانیکی فولاد می شود [۷].

تمایل به تردی گرم می تواند توسط معادله زیر بیان شود:

$$\mathrm{Cu_{equ}} = \%\mathrm{Cu} + 1/\mathrm{n}\,[0.4(5\mathrm{Mn} + \%\mathrm{Cr}) + 8(\%\mathrm{Sn} + \%\mathrm{Sb}) + 2\%\mathrm{As} - \%\mathrm{Ni}] \leq \mathrm{A} \qquad (۲)$$

A ثابت وابسته به پارامترهای عملی روی نوع خاصی از فولاد

Othani، تأثیر عناصر آلیاژی را بر حلالیت مس در آهن جامد بررسی کرده است [۵]. برخی عناصر مانند کبالت و نیکل موجب افزایش حلالیت مس و عناصری مانند وانادیم و قلع موجب کاهش حلالیت مس می شود. افزایش حلالیت مس ممکن است موجب کاهش تأثیر منفی مس روی کار گرم شود، زیرا با وجود مس کمتر احتمال تشکیل لایه مذاب در سطح کمتر است.

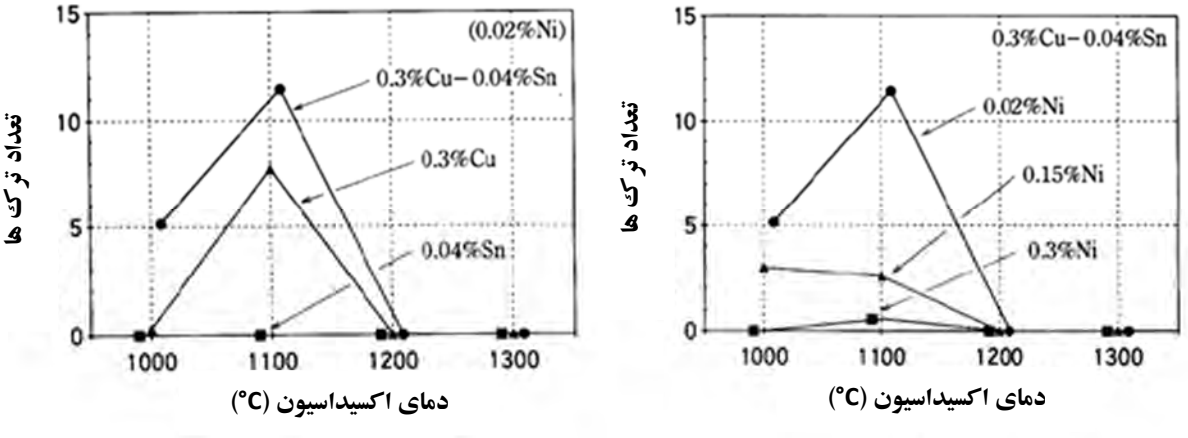
اثر قلع روی کارِگرم فولادهای با کربن متوسط، در مقالات [۲-۳] مورد مطالعه قرار گرفته است. قلع تا حدود ۰/۰۴ درصد، تعداد ترک را در فولاد حاوی ۰/۳ درصد مس را افزایش می‌دهد؛ همچنین حلالیت مس را در آهن کاهش می‌دهد که موجب افزایش فاز غنی از مس شده و ترک سطحی توسط مذاب غنی از مس را افزایش می‌دهد.

Becker، جلوگیری از اکسیداسیون و تنش مکانیکی در دماهای حدود ۱۱۵۰ درجه سلسیوس را با افزایش جوانه زنی هتروژن مس مذاب در رسوبات MnS درون دانه های آستنیت پیشنهاد می کند [۱]. این روش بدلیل گران بودن آن، پیشنهاد نمی شود.

داکتیلیتی گرم پایین در محدوده دمایی ۹۵۰-۶۰۰ درجه سلسیوس در برخی فولادهای کم کربن و کم آلیاژ یک مشکل صنعتی است. قلع و مس عناصر مهم در این مشکل هستند. داکتیلیتی گرم یک فولاد کم کربن (۰/۱۵) با افزایش قلع کاهش می یابد.

جدایش مرزدانه‌ای غیرتعادلیِ قلع تولید شده طی سرد کردن، مهم ترین علت کاهش داکتیلیتی گرم برای فولادهای حاوی قلع است [۳, ۱۰].

مس موجب ترک سطحی در فولادهای نورد گرم شده می شود که ناشی از وجود مذاب غنی از مس در دماهای نورد گرم فولادها است. بدلیل اکسیداسیون ترجیحی آهن در سطح، مس در مرزهای دانه غنی شده و یک فاز مذاب ایجاد می کند. فاز غنی از مس در دماهای بالای ۱۰۹۰ درجه سلسیوس مذاب می شوند (شکل ۲). مذاب می تواند وارد مرزهای آستنیت شده و موجب ترک شدید شود [۷].



شکل ۲) تأثیر مس و قلع روی ترک سطحی [۳]

حلالیت مس در آهن، با دما افزایش می یابد که موجب افزایش گسترش مس به درون دانه ها می شود. در دمای °۱۱۹۳ حلالیت مس در آستنیت حدود ۱۰ درصد وزنی است.

قلع در ترکیب با مس، حساسیت به تردی گرم در فولاد را افزایش می دهد. قلع دمای ذوب فاز مس و حلالیت مس در آهن را کاهش می دهد [۱۲]. با وجود این، در فولادهای با درصد مس پایین، قلع به تنهایی تردی گرم سطحی را تحت تأثیر قرار نمی دهد. قلع، کارپذیری را در دماهای بالا تحت تأثیر قرار داده اما تأثیر آن هنگام ترکیب با مس کمتر است.

مثال عملی

در یک آزمایش واقعی در یکی از شرکت های ریخته گری ایران، ترکیب شیمیایی ذوب حاصل از قراضه های دارای روکش قلع بصورت زیر بدست آمد (جدول ۱):

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فراضه های حلبی

عنصر	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد	کروم	مولیبدن	نیکل	آلومینیوم	کبالت	مس	قلع
درصد وزنی	۰/۲۸۰	۰/۱۲۶	۰/۲۷۳	۰/۰۵۳	۰/۰۱۶۱	۰/۰۱۴۶	۰/۰۰۴۱	۰/۰۳۴	۰/۰۰۰۵۱	۰/۰۰۴۰	۰/۰۴۰۵	<۰/۱۶۸

همانطور که درابتدا نیز ذکر شد، مقدار مس معادلِ مجاز برای جلوگیری از اثر تردی گرم ناشی از قلع، برابر ۰/۲ است، اگر از مقادیرمس و نیکل در جدول ۱ صرفنظر کرد، خواهیم داشت:

$$۰/۲=۰+۵٪Sn \rightarrow ٪Sn=٪۰/۰۴ \qquad (۳)$$

که این میزان کمتر از مقدار بدست آمده در جدول (حدود ۰/۲٪) است! این نشان می دهد که قراضه استفاده در این کارخانه دارای مقدار بیش از حد مجاز قلع است که موجب ایجاد ترک گرم طی نورد خواهد شد. جهت رسیدن به مقدار مجاز قلع در ذوب، استفاده از فقط ۲۰٪ قراضه‌ی پوشش دار مجاز خواهد بود.

نتیجه گیری و ارائه پیشنهادات

راه های پیشنهادی برای کاهش مس و قلع در قراضه

- به طور کلی، عناصر کمیاب خاکی نقش مهمی در کنترل شکل و اصلاح آخال در فولادهای تمیز ایفا می کنند. همچنین این عناصر با تشکیل ترکیباتی روی مرزدانه، موجب افزایش استحکام و چقرمگی فولاد می شود. به عنوان مثال، با افزودن عناصر کمیاب خاکی، آخال MnS از حالت کشیده به حالت کروی تبدیل می شود. اثر دیگر افزودن این عناصر ، کاهش اثرات منفی فلزات با نقطه ذوب پایین، مانند قلع است. بنابراین، یکی از راه های کاهش اثرات منفی قلع، اضافه کردن عنصر لانتانیم به مذاب است [۱۳]. دلیل آن را می توان این گونه بیان کرد که لانتانیم با قلع، ترکیبات پایدار با دمای ذوب بالا تشکیل داده که انرژی تشکیل پایینی دارد و طی فرآیند نورد گرم به حالت جامد بوده و به صورت مذاب روی مرزدانه قرار نمی گیرد. در نتیجه، از ایجاد فاز با دمای ذوب پایین (دلیل اصلی برای ایجاد ترک گرم) توسط قلع طی فرآیند نورد جلوگیری می شود [۱۴].

- واکنش با سرباره حاوی گوگرد

این روش بر این اساس است که سولفید مس نسبت به سولفید آهن در دماهای بالای ۶۰۰ درجه سلسیوس پایدارتر است. البته این روش، بدلیل احتمالِ افزایش گوگرد در مذاب فولاد توصیه نمی شود.

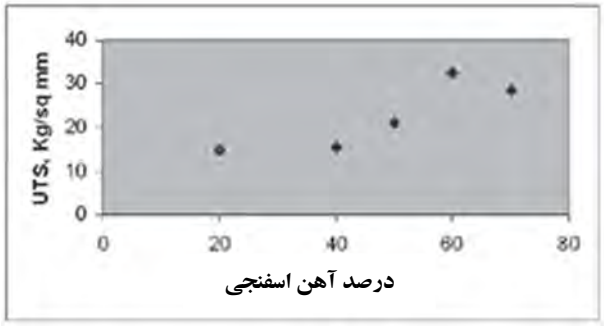
- رقیق سازی در خلا

ازآنجایی که اختلاف فاحشی بین فشار بخار مس و فولاد وجود دارد. این فرآیند در کوره القایی تحت خلا انجام می شود.

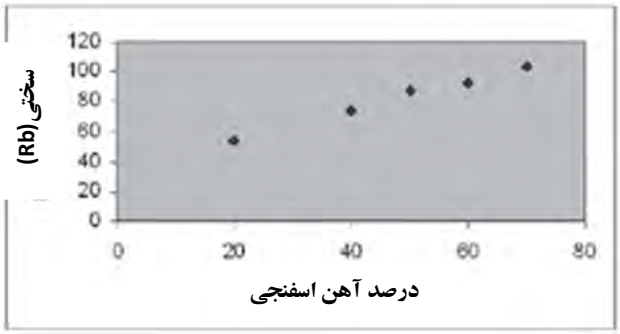
- استفاده از آهن اسفنجی (DRI)

استفاده از آهن تولید شده به روش احیای مستقیم (آهن اسفنجی)، به عنوان جایگزین قراضه، می تواند در غلبه بر این مانع از طریق افزایشِ خلوص فولاد و کاهش عناصر نامطلوب ،کمک نماید. با این حال، بر خلاف آهن قراضه،آهن اسفنجی بدلیل داشتن تخلخل بالا، هدایت حرارتی و الکتریکی کم و مقدار زیاد سرباره، به نوبه خود می تواند مشکلاتی را در ذوب ایجاد نماید.

با افزایش تقاضای فولادِ با کیفیت بالا در سراسر جهان، محصولات فولادی جدید باید حاوی مقدار کمتری عناصر نامطلوب و همچنین گوگرد و فسفر باشند. افزایش خلوص فولاد، باعث بهبود خواص مکانیکیِ آن می شود که در نمودارهای زیر، تأثیر افزودن آهن اسفنجی بر کاهش عناصر نامطلوب و بهبود خواص مکانیکی مشهود است. شکل ۳ و ۴، بهبود خواص مکانیکی را با افزودن آهن اسفنجی به مذاب را نشان می دهد [۱۵].

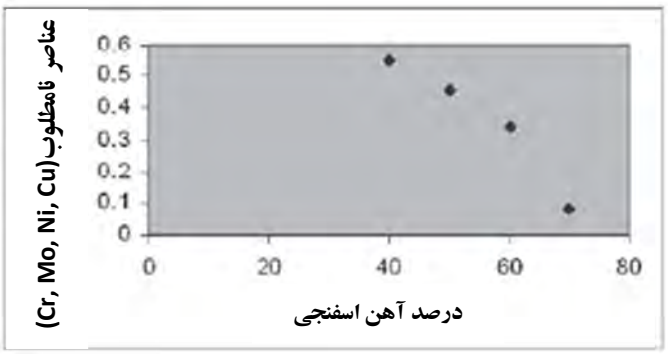


شکل ۳) استحکام نهایی بر حسب درصد آهن احیای مستقیم شده [۱۵]



شکل ٤) سختی بر حسب درصد آهن احیای مستقیم شده [۱۵]

شکل ۵، اثر کاهش عناصر نامطلوب بر فولاد با افزودن آهن اسفنجی به مذاب را نشان می دهد.



شکل ۵) درصد عناصر نامطلوب برای درصدهای مختلف اهن احیای مستقیم شده [۱۵]

مراجع

[1] Becker, C., *Effective use of residual elements in steels produced from scrap*, in *Master Thesis Work*. 2007, Swedish Institute for Metals Research.

[2] Imai N, K.N., Kunishiga K,, *Effect of Cu and Ni on hot workability of Hotrolled mild steel.* ISIJ International, 1997. 37: p. 224-231.

[3] Imai N, K.N., Kunishiga K, *Effect of Cu, Sn and Ni on hot workability of Hot-rolled mild steel.* ISIJ International, 1997. 37: p. 217-223.

[4] Savov, L., *copper and tin in steel scrap recycling.* Materials and Geoenviroment ,2003 .50 :p. 627-640.

[5] Othani H, S.H., Ishida K, *Solid/Liquid equilibria in Fe-Cu based ternary systems*. ISIJ International, 1997. 37: p. 207-216.

[6] PE, N., *Recycling and virgin materials in the changing European steel industry.* Iron and Steelmaker, 1997 .24 :p. 33-40.

[7] Yamamoto K, S.H., Mizoguchi, *Defective or effective? – tramp elements in steel.* Trans, Indian Inst. Met., 2005. 58: p. 695-702.

[8] J.C. Herman, V.L., *INFLUENCE OF RESIDUAL ELEMENTS ON STEEL PROCESSING AND MECHANICAL PROPERTIES.* Metal Working and Steel Processing, 1996: p. 14-17.

[9] RJ, H., *Problem of residuals in Steel- current situation in the ECSC.* 1985. 12: p. 286-287.

[10] Rod, O., *Opportunities and dangers of using residual elements in steels: a literature survey*. 2006.

[11] Shibata K, S.S.J., Kaga M, Uchino H, Sasanuma A, Asakura K, Nagasaki C, *Suppression of Surface Hot Shortness due to Cu in Recycled Steels.* Materials Transactions, 2002. 43: p. 292-300.

[12] report, T.s.r., *Effects of tramp elements in flat and long products*, I .1018-5593 ,Editor, EUR 16672.

[13] Longmei Wang, Q.L., *New study concerning development of application of rare earth metals in steels.* Alloys and Compounds, 2006: p. 384-386.

[14] Minhwa Huang, X.S., *A thermodynamic assessment of the La–Sn system.* Journal of Alloys and Compounds, 2000. 309: p. 147-153.

[15] S.K. Dutta, A.B.L.a.N.K.P., *STUDIES ON DIRECT REDUCED IRON MELTING IN INDUCTION FURNACE.* Trans. Indian Inst. Met., 2004. 57: p. 467-473.