

تأثیر عناصر آلیاژی در فولاد

تهیه و تنظیم: حسین یعقوبی

پاییز 90

1- تاثیر وانادیم در فولاد

وانادیم فلز نرم و داکتیل به رنگ خاکستری نقره ای رنگ است که مقاومت خوردگی خوبی در برابر بازها و اسیدسولفریک و هیدروکلریک دارد. وانادیم به راحتی در دمای 933 K اکسید می شود. این فلز از استحکام ساختاری خوبی برخوردار است و در صنایع هسته ای کاربرد فراوانی دارد.

وانادیم ابتدا در سال 1801 در مکزیکوسیتی توسط یک کانی شناس اسپانیایی به نام آندرس مانئول دل ریو (Andres Manuel del Rio) کشف شد. وی آن را سرب قهوه ای نامید (آنچه که امروزه بنام وانادینیت مشهور است). سپس در طی آزمایش هایی که انجام می داد، رنگ آن ایشان را به یاد کروم می انداخت از اینرو آن را پان کروم نامید. او بعد آن را اریترونیوم نام نهاد زیرا نمک های آن هنگام حرارت دهی به رنگ قرمز در می آمد. البته شیمیدان فرانسوی به نام هیپولیت ویکتور کالت دستکوتلس (Hippolyte Victor Collet-Descotils) به اشتباه اعلان کرد که عنصر جدیدی که توسط دل ریو کشف شده است، تنها کروم ناخالص است. دل ریو نیز به این فکر افتاد که کشف اشتباه بوده و نظر او را قبول کرد.

در سال 1831، دانشمند سوئدی هنگام انجام تحقیقاتی بر روی سنگ آهن، وانادیم را در حالت اکسیدی دوباره کشف نمود و در همان سال، فریدریش وهسلر تحقیقات دل ریو را تایید کرد. بعد از این بود که جورج ویلیام فیدرستونهاف (George William Featherstomhaugh) پیشنهاد کرد که اسم این فلز ریونیوم باشد که هیچ وقت عملی نشد.

وانادیم فلز در سال 1867 توسط هنری اینفیلد (Henry Einfield) از احیاء کلرید وانادیم (VCl₃) (III) به همراه هیدروژن بدست آمد. واژه وانادیم از Vanadis گرفته شده است که یکی از الهه ها در خدانشناسی اسکاندیناوی بود زیرا این عنصر دارای ترکیبات رنگی زیبایی بود.

در زیست شناسی، وانادیم یکی از اجزای اصلی برخی از آنزیم ها بالاخص نیتروژناز وانادیم است که بوسیله بعضی از میکروارگان های تثبیت کننده نیتروژن استفاده می شود. موش صحرائی و جوجه ها به مقدار کمی وانادیم نیاز دارند و فقدان آن باعث کاهش رشد و تولید مثل آنها می شود.

در ژاپن، از پنتا اکسید وانادیم V2O5 به عنوان مکمل سلامتی در آبهای معدنی استفاده می شود. منبع این آب نوشیدنی از دامنه های کوه فوجی است. میزان پنتا اکسید وانادیم در آب های معدنی از 80 تا 130 میکروگرم در هر لیتر متغیر است. این میزان پنتا اکسید وانادیم در کاهش ابتلا به بیماری هایی هم چون دیابت، آگزم و چاقی بسیار موثر است.

با افزودن وانادیم به فولادهای ابزار و آلیاژی سختی پذیری آنها افزایش یافته و کاربیدهای کمپلکس در ریزساختار تشکیل می شود. اعتقاد بر این بود که وجود ذرات کاربیدی برای افزایش سختی است در حالیکه مقاومت به نرم شدن در حین برگشت را بالا می برد. درصد وانادیم در این فولادها 0.10-0.15٪ بوده که در فولادهای تند بر در ابزار برش تا 1 درصد نیز می رسد.

اخیرا وانادیم به عنوان عنصر آلیاژی در فولادهای HSLA و کربنی میکروآلیاژی استفاده می شود. و تنها به مقدار کمی در حدود 0.05 تا 0.10 درصد کافی است تا افزایش قابل توجهی در استحکام فولاد بدست آید. وزن اتمی وانادیم 51 و نقطه ذوب 1900 C دارد. ساختار کریستالی وانادیم bcc بوده و در ریزساختار فریت زاست و دمای کوری را افزایش می دهد. و منطقه پایداری آستنیت را می کاهد. وانادیم تمایل متوسطی به ترکیب با اکسیژن داشته ولی تمایل ترکیب با نیتروژن آن قوی است و به ترکیب با کربن تمایل بسیار قوی دارد. در دماهای بالا AC3، وانادیم از درشت شدن دانه های آستنیت جلوگیری می کند. وانادیم، مقاومت به ساییش و حفظ دندانه های تیز و استحکام در دماهای بالا را افزایش میدهد. هم چنین بخاطر ریز کردن دانه های آستنیت، قابلیت جوشکاری را بهبود بخشیده و نیز مقاومت در برابر هیدروژن با فشار بالا را افزایش می دهد.

ذرات نیتريد وانادیم باید تا دمای 1350 C حرارت داده شوند. برای استحکام گردانی فولادهای آلیاژی شده با وانادیم، می توان از نورد کنترل شده یا عملیات حرارتی استفاده کرد. گاهی از ترکیب هر دو روش می توان استفاده کرد.

به خاطر تاثیر وانادیم بر مورفولوژی کاربیدها، سختی فولادهای مارتنزیتی را افزایش می دهد. این عنصر بیشتر در فولادهای زنگ نزن سختی پذیر بکار می رود.

وانادیم از طریق تشکیل محلول جامد ، فریت را تا حد متوسط استحکام گردانی می کند و با حل شدن در آستنیت ، سختی پذیری را شدیداً می افزایش دهد. در ترکیب فولاد با کربن واکنش داده و کاربید وانادیم V_4C_3 تشکیل می دهد. این کاربید در فریت بطور جزئی حل می شود ولی در آستنیت تا حد قابل توجهی حل می شود. وانادیم موجود در فولاد سبب ریز شدن دانه ها می شود. کاربید ها هم می توانند در حین ذوب رسوب کنند و هم امکان دارد در طی عملیات حرارتی بعد از استحاله رسوب کند. تمایل به ریز کردن ساختار از طرف این عنصر موجب شده که در ساختار های کاربیدی ریز در فولادهای هایپریوتکتوئید استفاده شود.

وانادیم اکسیژن زدای نسبتاً قوی بوده ولی نیتريد آن بسیار پایدار است از اینرو، به ترکیب نیتروآلوی ها اضافه می شود تا پایدار بودن نیتريد آن باعث شود تا خواص لایه سطحی افزایش یابد.

از آنجاییکه وانادیم استحکام فریت را از طریق تشکیل محلول جامد افزایش می دهد، از اینرو به ترکیب فولادهای آلیاژی کم کربن اضافه می شود تا استحکام کششی آنها بدون هیچگونه کاهش در داکتیلیتی افزایش یافته و این موجب گشته تا در کاربردهای مهندسی استفاده شود. وانادیم درصد کربن یوتکتوئید را می کاهش دهد. به عنوان مثال، وجود 1% وانادیم ، درصد کربن یوتکتوئید را تا 0.6% می کاهش دهد.

برای چقرمه کردن و اصلاح اندازه دانه فولادهای کربنی متوسط ، درصد وانادیم در محدوده 0.1-0.3% کافی است. سختی پذیری لازم نیز از حضور کاربیده های منگنز و آهن در ریزساختار بدست می آید. فولاد کربنی 0.5% V 0.15% Mn , 0.8% C برای قطعات بزرگ فورج، قطعات لکوموتیو، میل لنگ ها و قطعات مشابه که نیاز به استحکام کششی و چقرمگی دارند، مناسب است. فولاد کربنی ساده با سخت گردانی سطحی حاوی 0.12-0.15% V 0.10% Mn , 1.0-0.35% C قابلیت جوشکاری خوبی داشته و در سیم جوش های گازی بکار می رود. فنر ها از فولاد 0.7% V 0.1% Mn , 1% C که در شرایط کونچ و تمپر شده استحکام کششی بالایی دارند، نیز ساخته می شوند. فولاد ریخته یاتیاقانها معمولاً شامل 0.35-0.85% C V 0.15% Si , 0.35% Mn می باشد.

فولادهای با درصد کربن بالا (0.2-0.5% C) 0.60-1.4% Mn , 0.25-0.5% V قبل از استفاده در ابزارها و

قالب های چکش و مته ها کوئنچ و تمپر می شوند. بنابر این می توان به استحکام کششی و خواص ضربه ای بالاتری دست یافت.

مقاومت سایشی فولادهای ابزار با افزودن وانادیم و تشکیل کاربیدهای وانادیم پایدار افزایش می یابد. در گروه فولادهای ابزار کم آلیاژ ، دو نوع فولادهای کروم-وانادیم وجود دارند : یک ی دارای ترکیب 0.1-0.2 %C ، 0.5-1.4 % Mn، 0.1-0.35 % Cr، 0.6-1.2 % V، بوده و دیگری دارای منگنز بالایی تا 0.4-0.60 % می باشد. فولاد با منگنز کم در آب کوئنچ می شود ولی فولاد دیگر با درصد منگنز بالاتر در روغن کوئنچ می شود. برخی از انواع معینی از فولادهای پرکربن کم تنگستن دارای وانادیم می باشند. این نوع فولادهای تنگتن دار حاوی 0.10-0.25 % C ، 1.15-1.25 % Mn، 0.15-0.35 % W، 1.75-2.5 % V، بوده و در ابزار های برش و قالبهای شکل دهی سرد و ابزار تمام کاری برای آلیاژ های غیر آهنی کاربرد فراوانی دارند.

در فولادهای منگنز دار (0.85-0.95 % Mn ، 1.5-1.75 % C) که در روغن کوئنچ می شود، درصد کمی از وانادیم (0.10-0.25 %) وجود دارد که از رشد دانه جلوگیری می کند. نوع دیگری از این نوع فولادها، که در قالبها بکار می رود و قبل از کوئنچ ماشینکاری می شوند، درصد کمی کروم دارند. در هنگام تولید مقاطع بزرگ ، بجای کروم از مولیبدن استفاده می شود و این باعث می شود سختی پذیری افزایش یافته و اثر اصلاح دانه ای رخ دهد.

فولادهای ابزار کربن- وانادیم، کروم-نیکل-وانادیم و کروم- نیکل -مولیبدن-وانادیم همگی تا 0.15 درصد وانادیم دارند. مقدار انرژی ضربه خوبشان ، آنها را برای قالبهای چکش و اینسرتی ها مناسب کرده است. برخی از فولادهای پرکربن پر کروم (فولادهای (Wartle) مقداری وانادیم نیز دارند که مقاومت سایشی آنها را افزوده و دمای درشت شدن دانه ها را تا C 1030 بالا می برد. نوعی از این فولاد، 0.75-1.0 % V، 12-14 % Cr، 2% بوده و نوع دیگر 0.6-1.0 % کبالت دارد. فولاد گرم کار تنگستن دار عموماً 0.3-0.6 درصد وانادیم دارد که استحکام گرم و مقاومت سایشی را می افزاید. فولاد قالب دیگر ، فولاد 7-7-1 ، فولاد تنگستن-کروم-سیلیس می باشد که دارای 0.3-0.6 % V می باشد و اندازه دانه را اصلاح می کند. فولاد تنگستن-کروم-وانادیم 4-18-1

شامل 0.6-1.2 درصد وانادیم است. فولادهایی همچون 6-6-2 (فولادهای تنگستن-مولیبدن-وانادیم) تولید می شوند و فولادهای تندبر Mo-W دارای 4% وانادیم هستند. درصد کربن این فولادها معمولاً با افزایش درصد وانادیم بیشتر می شود و در نهایت در یک مقدار مشخصی از کربن و وانادیم مقدار سختی کاهش می یابد. از اینرو اکثر فولادهای با وانادیم زیاد دارای کربن پایین می باشند و درصد قابل توجهی فریت دارند و در واقع با افزایش درصد وانادیم فورج آنها مثل فولادهای کربنی انجام خواهد شد. در کربن 0.7% متداول است که درصد وانادیم 1.0% باشد و البته برای رسیدن به ترکیبی از فورج پذیری و قابلیت برشکاری، بهتر است به ازای افزایش 1% وانادیم، 0.2% کربن زیادتر شود. وانادیم هم چنین می تواند جایگزین تنگستن در فولادهای تندبر شود و مثل آن فریت زای قوی است. عموماً اخیراً درصد تنگستن از 0.14% کمتر بوده ولی درصد وانادیم برابر 0.2% و بالاتر می تواند باشد. نوعی از این فولاد W 4.5% Cr, 14% V خواص برشکاری بسیار خوبی داشته و در مته ها بکار می رود.

وانادیم در فولادهای مارتنزیتی مقاوم به خزش نیز کاربرد دارد. کاربرد نقش اصلی در مکانیسم رسوب سازی ایفاء می کند. نظیر فولادهای با ترکیب زیر:



وانادیم در چدن کاربرد زای بسیار قوی بوده و از گرافیت زایی جلوگیری می کند و پرلیت را پایدار می سازد. وانادیم خصوصاً در مقاطع نازک نقش مبرد chiller را بازی می کند.

افزودن 0.10-0.50% V به چدن سمنتیت را پایدار کرده، توزیع ورق های گرافیت را یکنواخت و اصلاح می کند، اندازه دانه زمینه را بهبود می دهد و ساختارهای سوربیتی را ارتقاء می دهد. لاینرهای موتورهای دیزل که از چدن ساخته می شود دارای 0.1-0.2% V هستند تا سختی و استحکام و مقاومت سایشی را افزایش دهد. برای بهبود قابلیت ماشینکاری چدن های پرآلیاژی ممکن است تا 0.12% وانادیم نیز اضافه شود.

از آنجاییکه وانادیم کاربرد زای بوده و در حضور مولیبدن مناطق حاوی کاربیدهای کمپلکس را تشکیل می دهد و در نتیجه زمینه را از مولیبدن خالی می کند و بر ساختار سوزنی تاثیر منفی دارد، فلذا در ترکیب چدن های سوزنی عنصر نامطلوبی محسوب می شود Vantit. چدن خام وانادیم-تیتانیوم بوده و حاوی 4% Ti, 0.3-0.5% C, 0.5-0.7% V می باشد.

2-تاثیر نیوبیوم در فولاد

نیوبیوم فلز داکتیل و خاکستری روشن است که وقتی به مدت طولانی در دمای اتاق در تماس با هوا قرار گیرد، به رنگ متمایل به آبی در می آید. برای نگهداری این فلز حتی در دماهای متوسط باید از محیط محافظ استفاده شود. اکسیداسیون این فلز در هوا از دمای 200 C آغاز می شود.

نیوبیوم مصارف متعددی دارد. در فولادهای زنگ نزن و بسیاری از آلیاژها غیر آهنی استفاده می شود. مقدار قابل ملاحظه ای از نیوبیوم به صورت فرونیوبیوم و یا نیوبیوم-نیکل در سوپرآلیاژهای پایه آهن، نیکل و کبالت در قطعات موتور جت و تجهیزات احتراق استفاده می شود. هم چنین نیوبیوم در دماهای زیر صفر در ابررساناها بکار می رود. نیوبیوم به معنای دختر تانتالوس از Niobe گرفته شده است که در سال 1801 توسط چارلز هچت (Charles Hatchett) کشف شد. هچت، نیوبیوم را از سنگ معدن کلومبیتی بدست آورد که در سال 1750 توسط جان وین تروپ (John Winthrop) برای وی ارسال شده بود. بین دو عنصر نیوبیوم و تانتالوم اختلافهای گمراه کننده ای وجود دارد، و از طرفی این اختلافها تا 1846 کشف نشده بود، در این سال بود که هنریخت روز (Heinrich Rose) و جین چارلز گالی سارد مارگالینت (Jean Charles Galisard de Marignac) دوباره این عنصر را کشف کردند ولی ایشان از کارهای هچت اطلاعی نداشتند. از اینرو نام متفاوت نیوبیوم بر روی آن گذاشتند. در سال 1846 بود که کریستن بلومسترنند (Cristian Blomstrand) توانست با احیاء کلرید نیوبیوم بوسیله حرارت دادن در اتمسفر هیدروژن به نیوبیوم خالص دست یابد.

نیوبیوم یا همان کلمبیوم در سالهای اخیر به عنوان عنصر پایدار کننده کاربرد در فولادهای زنگ نزن و عنصر استحکام زا در آلیاژهای پایه کبالت و نیکل در دماهای بالا محسوب می شود. وزن اتمی آن 93 با نقطه ذوب 2468 C است. ساختار کریستالی bcc است و در فولاد فریت زای قوی است. تمایل ترکیب نیوبیوم با کربن زیاد بوده ولی نسبت به اکسیژن و نیتروژن تمایل متوسطی دارد. با افزودن نیوبیوم در فولاد، کاربرد نیوبیوم سریعاً تشکیل می شود. با رسوب کاربرد نیوبیوم و ذرات کربونیتريدی در زمینه فریتی، استحکام افزایش خواهد یافت.

در فولادهای آستنیتی، برای بهبود مقاومت خوردگی بین دانه ای و افزایش خواص مکانیکی در دماهای بالا استفاده می شود. در فولادهای مارتنزیتی، نیوبیوم سختی را کم کرده و مقاومت به تمپر را افزایش میدهد.

مقدار نیوبیوم مورد نیاز در فولادهای کربنی و کم آلیاژی کم بوده و در حدود 0.05٪ نیوبیوم، افزایش قابل توجهی در استحکام فولاد را در پی دارد. علاوه بر آن، اگر میزان آن به همراه سایر عناصر کنترل شود، اندازه دانه فریت اصلاح شده و چقرمگی در دماهای پایین اصلاح خواهد شد. اغلب این عناصر همراه نیتروژن و وانادیم به فولاد اضافه می

شود. این عنصر تشکیل رسوبات کمپلکس کربونیتريد وانادیم و نیوبیوم می دهند. در برخی فولادهای HSLA نیوبیوم تا 0.15٪ وجود دارد. اگر درصد نیوبیوم از 0.1٪ فراتر رود، مشکل ترک سرد و افت چقرمگی منطقه تحت تاثیر جوش در جوشکاری را خواهیم داشت.

رفتار انحلال و رسوب ترکیبات نیوبیوم با وانادیم متفاوت است. در سرد کردن آهسته آستنیت از دمای بالا، همزمان با انحلال نیوبیوم، کاربید نیوبیم در دماهای بالای C 1200 رسوب می کند. به دلیل رسوب این کاربید در دماهای بالا، امکان درشت شدن ذرات وجود دارد که تاثیر منفی بر استحکام دارد.

همانطوریکه در بالا ذکر شد، فولادهای نیوبیوم دار بخاطر تشکیل ترکیب بین فلزی قابل حل Fe_3Nb_2 دارای استحکام بالایی می باشند. این فولادها دانه ریز بوده و در نتیجه خواص انرژی ضربه در دماهای پایین بهتری دارند. مزیت دیگر استفاده از نیوبیوم در ترکیب فولادها، عدم حضور آخالهای اکسیدی نامطلوب در ریزساختار می باشد. فولادهای دانه ریز نیوبیوم دار، در مواردی استفاده می شوند که کربوریزه می شوند. این فولادها به دماهای بالا احتیاج دارند تا دانه هایشان رشد کنند فلذا در منطقه دمایی سخت گردانی، ریزبودن دانه ها حفظ خواهد شد. با افزودن نیوبیوم به ترکیب فولادهای کربنی متوسط نیمه کشته، استحکام تسلیم 9 ton/in^2 و استحکام کششی 7 ton/in^2 افزایش می یابند. این ورقها در تولید ورقها کاربرد وسیعی پیدا کرده اند. این نوع ورق ها کار گرم شده و در خطوط نفت و سازه های سبک استفاده می شوند.

با رسوب ترکیب بین فلزی Fe_3Nb_2 از دمای انحلال و به دنبال آن پیر سازی در دمای 500-650 C، نیوبیوم استحکام خزشی فولادهای بسیار کم کربن را می افزایش دهد. میزان افزودن نیوبیوم برای بهبود استحکام خزشی متغیر

بوده ولی مرسوم است که حداقل 25 برابر درصد کربن اضافه شود. با کاهش نسبت نیوبیوم به کربن، استحکام خزشی شدیداً افت می کند و برای دستیابی به استحکام خزشی خوب، باید درصد کربن در حد پایین نگه داشته شده باشد. اما اگر در دمای اتاق، استحکام مقدم بر استحکام خزشی باشد، نسبت نیوبیوم به کربن می تواند برابر 8:1 باشد.

در سیستم آلیاژی آهن-کربن-نیوبیوم، با افزایش درصد Nb در صد فاز آستنیت در ریزساختار شدیداً کاهش می یابد. فلذا در این نوع فولادها، برای آستینه کردن بایستی درصد کربن فولاد کمتر باشد.

افزودن نیوبیوم سختی پذیری فولاد را می کاهد چرا که با تشکیل کاربید نیوبیوم، غلظت کربن کاهش می یابد. از طرفی اگر نیوبیوم در محلول جامد باشد، از انجام استحاله جلوگیری می کند. بنابراین دمای آستنیت کردن و زمان نگهداری مستقیماً مربوط به سختی پذیری فولاد دارد. کاربید نیوبیوم سختی پذیری را می کاهد و از اینرو بیشتر به ترکیب فولادهای به سختی پذیری نسبتاً بالا که بایستی جوشکاری شوند اضافه می شود تا از ترک برداری زیر جوش جلوگیری کند.

در دمای بالای C 400، نیوبیومی که در فولادهای نیتريدی وجود دارد، با نیتروژن واکنش می دهد. کاربید نیوبیوم و نیوبیومی که بیش از حد انحلال است در تشکیل نیتريد شرکت نمی کند و فقط نیوبیوم موجود در محلول جامد در تشکیل نیتريد شرکت می کند. در فولادهای کربنی ساده، نیوبیوم سختی سطحی را می افزاید. فولادهای با 4-6 درصد کروم در هوا سخت می شوند و به زمان آنیل زیادی نیاز دارند و در هنگام جوشکاری ترک بر می دارند. این مشکل در این نوع فولادها را می توان با کاهش درصد کربن تا حد زیادی حل کرد. البته این مشکل را با اضافه کردن تیتانیوم، آلومینوم و نیوبیوم نیز می توان حل کرد. که در این میان Nb ترجیح داده می شود چرا که آخالهای مضر

در ترکیب را تشکیل نمی شوند. میزان نیوبیومی که به ترکیب فولاد اضافه می شود، 10-7 برابر درصد کربن است. فولادهای نیوبیوم دار کار گرم شده با سرد کردن از دمای C 1000 هم چنان نرم می مانند. ولی به علت انحلال جزئی کاربیدهای نیوبیوم ممکن است بمقدار جزئی سخت گردانی شوند. برای آنیل مجدد کافی است تا دمای C 800 حرارت داده و سپس در هوا سرد شوند.

برای کاهش تمایل به هوا سحتی فولادهای با 10-15٪ C به ترکیب آنها اضافه می شود. اینکار عملیات حرارتی را آسان کرده و داکتیلیتی و جوشکاری را بهبود می بخشد. برای این منظور 1 Nb % اضافه می شود (10 برابر درصد کربن) افزوده می شود که از لحاظ هزینه گران شدن فولاد را در پی دارد و از اینرو در مصارف خاص استفاده می شود.

بعد از حرارت دادن فولاد 18/8 از منطقه دمایی 400-900 C خوردگی بین دانه ای رخ میدهد. این کاهش موضعی در مقاومت خوردگی ناشی از این واقعیت است که اکثر این فولادها دارای درصد کربن بالایی بوده که سبب میشود با سرد کردن در هوا کاربید رسوب کند. عموماً اعتقاد بر اینست که علت خوردگی بین دانه ای تخلیه محلول جامد از کروم در مجاورت مرز دانه است. ولی تحقیقات اخیر نشان داده است که کاربیدهای کروم غیرتعادلی با مقاومت خوردگی کمتر تشکیل می شود و نیازی به تخلیه کروم نیست. افزودن عناصر کاربیدزای قوی مثل Nb و Ti موجب رسوب و تشکیل کاربیدهای مرجح شده و از خوردگی بین دانه ای جلوگیری می کند پایدارسازی معمولاً تحت تاثیر نیوبیوم و یا تیتانیوم می باشد. اگر مقاومت در برابر اسید نیتریک قوی نیاز باشد، نیوبیوم بهتر است. اگر فولاد تمیز لازم باشد، پایدار سازی با تیتانیوم چندان خوب نیست زیرا آخالهای اکسید تیتانیوم در فولادهای عملیات حرارتی شونده وجود داشته و از طرفی تیتانیوم در حین جوشکاری اکسید می شود. اثر نیوبیوم بر استحکام خزشی بیشتر از تیتانیوم بوده و در تولید فولادهای آستنیتی دمای بالا کاربرد وسیعی یافته است. نسبت Nb/C باید 10:1 باشد تا از پایداری کامل اطمینان پیدا کرد. اما اگر شرایط چندان بحرانی نباشد، می توان از نسبتهای پایین نیز استفاده کرد.

در فولادهای زنگ نزن، نیوبیوم 8 تا 10 برابر درصد کربن بوده و تاثیر قابل توجهی بر استحکام کششی، داکتیلیتی و یا چقرمگی ندارد. در شمش های بزرگ جدایش کاربیدهای نیوبیوم دور از احتمال نیست و کاهش داکتیلیتی در مرکز قطعات فورج را در پی دارد. حتی اگر از نسبت زیاد Nb/C استفاده شود، نیز داکتیلیتی کاهش می یابد. معمولاً در فولادهای زنگ نزن 18/8 که با نیوبیوم پایدار شده است، برای کاهش نرخ کارسختی، درصد بالاتری از 8٪ نیکل وجود دارد. این قاعده برای آسانی کار گرم بدلیل گسترش فریت حاصل از افزودن نیوبیوم لازم بنظر می

رسد.

مقادیر کم تانتالوم اثری بر خواص مکانیکی فولادهای زنگ نزن 8/18 پایدار شده با نیوبیوم ندارد. درصدی از تانتالوم می تواند جایگزین مقدار کمی از نیوبیوم شود بدون آنکه بر استحکام و داکتیلیتی اثر منفی داشته باشد. این از جهاتی بهتر نیز است چرا که اکثر محصولات نیوبیوم دارای تانتالوم می باشند و بایستی بخاطر داشت که تانتالوم فقط یک دوم تاثیر نیوبیوم را دارد. اگر نسبت نیوبیوم به تانتالوم در فروآلیاژ از 8:1 کمتر باشد، باید نسبت مجموع تانتالوم و نیوبیوم به کربن 10:1 باشد. به آلیاژ مغناطیس دایم نوع Alni نیوبیوم اضافه می شود و مغناطیس های دایم AlcomaxIII و AlcomaxIV به ترتیب 0.7 و 2.4 درصد نیوبیوم دارند. هر دو این آلیاژها از Alcomax که نیوبیوم ندارد، خواص مغناطیسی بهتری دارند.

نیوبیوم معمولا به چدن‌ها اضافه نمی شود ولی معمولا میزان کمی بخاطر قراضه های حاوی نیوبیوم در ترکیب آنها وجود دارد.

3- تاثیر مولیبدن در فولاد

مولیبدن خالص به رنگ سفید نقره ای بوده و نسبتا نرم بوده و جزو فلزات با بالاترین نقطه ذوب است. بیش از دو سوم مولیبدن در تولید آلیاژها استفاده می شوند.

مولیبدن از واژه یونانی Molybdos به معنای شبیه سرب گرفته شده است و در طبیعت به شکل آزاد پیدا نمی شود. ترکیبات این عنصر که در طبیعت دیده می شدند، با عناصر دیگر مثل کربن و یا سرب به اشتباه گرفته می شد. در سال 1778، کارل ویلهلم شیل (Carl Wilhelm Scheele) توانست روشی برای جداسازی مولیبدن از گرافیت و سرب و جدا کردن آن از اکسید فلز از مولیبدنیت را تعیین نماید. در سال 1782، هلم (Hjelm) با احیا توسط کربن توانست که ناخالصی ها را از سنگ معدن جدا سازد.

مولیبدن در حیات تمام انواع ارگان ها نقش دارد. این فلز در دو گروه آنزیمی به نامهای نیتروژنازها (nitrogenases) و مولیبدوپترین ها (Molybdopterin) دیده می شده اند.

نیتروژنازها در باکتریها وجود دارند و در مسیر های تثبیت نیتروژن باید حضور داشته باشند. باکتریها در داخل گیاه نیز

می تواند دیده شوند. اتم مولیبدن در یک کلاستر هست که شامل اتم های آهن و گوگرد است. واژه مولیبدوپترین با گروهی از آنزیم ها که شامل آنزیمهای حاوی تنگستن هستند، به اشتباه گرفته می شوند و عبارت مولیبدوپترین در واقع به اتم فلز برنمی گردد. گروهی را که به عنوان آنزیمهای تک اتمی مولیبدن به عنوان اتم فلز شناخته می شوند، در یک کلاستر دیده نمی شوند.

مولیبدن وزن اتمی 96 و نقطه ذوب C 2610 دارد. ساختار کریستالی آن bcc بوده و در فولاد فریت زا و کاربرد زاست. حداقل 3٪ مولیبدن باعث می شود که فریت در تمام دماها پایدار باشد. سختی پذیری را افزایش می دهد. در حدود 0.5-1.5٪ مولیبدن به فولادهای آلیاژی اضافه می شود تا استحکام و مقاومت به خزشی آنها در دماهای بالا حفظ شود. فولادهای زنگ نزن از 0.5 تا 4.0٪ مولیبدن دارند. فولادهای زنگ نزن آستنیتی برای مقاومت خوردگی بیشتر در محیط های خورنده حاوی مولیبدن مناسب هستند. هم چنین، مقاومت در برابر پوسته شدن را می کاهش دهد. در عملیات حرارتی فولادها، Mo تردی تمپر را می کاهش دهد و تشکیل دانه های ریز را تسریع کرده و بر قابلیت جوشکاری تاثیر مطلوبی دارد. افزایش استحکام را در پی داشته و بنا بر این قابلیت چکش کاری کم می شود.

مولیبدن مقاومت در برابر خوردگی موضعی و حفره دار شدن را بیشتر کرده و با تشکیل فازهای ثانویه در فولادهای فریتی، فریتی-آستنیتی و آستنیتی، استحکام آنها را افزایش می دهد. هم چنین در فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی، به علت اثر آن بر رسوب کاربیدها، سختی فولاد در دماهای برگشت بالا را افزایش می دهد.

مولیبدن به عنوان عنصر آلیاژی در فولادهای میکروآلیاژی کربنی، کم کربن با استحکام بالا در محدوده 0.05-0.25٪ بکار رفته و چقرمگی و استحکام را بالا می برد. معمولاً همراه با افزودن مولیبدن از منگنز بالا و کمی نیکل نیز استفاده می کنند. هدف از میکروآلیاژی کردن فولاد، جلوگیری از تشکیل پرلیت در ریزساختار، کاهش اندازه نواحی پرلیت و تشکیل کاربیدهای لایه ای ریز می باشد. اگر درصد مولیبدن و یا سایر عناصر آلیاژی بالا باشد، فریت خاصی بنام فریت سوزنی Acicular ferrite تشکیل خواهد شد.

عنصر مولیبدن باعث بهبود چقرمگی در فولادهای کربنی ساده با استحکام بالا می شود و بنابراین در محدوده دمایی قابل استفاده، استحکام و سختی را افزایش می دهد. در مقایسه با فولادهای کربنی ساده، فولادهای مولیبدن دار خواص

الاستیک و استحکام ضربه ای بهتری دارند.

استحاله در فولادهای مولیبدن دار در سرد کردن های آرام رخ می دهد و در نتیجه باعث می شود عمق سخت گردانی افزایش یابد. این افزایش در عمق سخت گردانی سبب فایق آمدن بر مشکلات مربوط به اثر جرم بر سخت گردانی در مقاطع ضخیم شود. برای یکنواختی توزیع سختی در مقاطع ضخیم مقدار کمی مولیبدن اضافه می شود. 0.15% مولیبدن اثر مشابه با 0.20% کروم و یا 1.25% نیکل دارد.

بعضی از فولادها بعد از سرد کردن آرام از دمای برگشت C 625 انرژی ضربه کمتری در مقایسه با فولادهایی دارند که بعد از برگشت با سرعت سرد شده اند. این پدیده به تردی تمپر معروف است. فولادهای منگنز، کروم و کروم - نیکل با کروم بیش از 0.75% کروم به این نوع تردی حساس هستند. برای کاهش حساسیت به این نوع تردی به ترکیب این فولادها، مولیبدن اضافه می شود. چنین فولادهایی در محورها، میل لنگ ها و چرخنده ها کاربرد دارند.

نرم شدن مارتنزیت در دماهای برگشت بالای C 260 بوسیله مولیبدن به تاخیر می افتد و در 0.25% Mo سختی فولادهای مارتنزیتی پرکربن و کربن متوسط در هنگام برگشت در دمای 400-630 C را افزایش میدهد.

در دماهای برگشت بالا، مولیبدن وارد فاز کاربید می شود. با بالا بردن دمای برگشت در دمای C 700 غلظت بالایی از مولیبدن در سمنتیت اورتورومبیک وارد می شود و در درصدهای بالاتر از 0.5% Mo، کاربید fcc ((Fe,Mo)₂₃C₆) تشکیل خواهد شد.

مولیبدنی که به فولادهای کم آلیاژی و پرآلیاژی اضافه می شود، مقاومت خزشی و استحکام در دماهای بالا را افزایش میدهد. دو علت اصلی را می توان در این نوع رفتار فولادهای مولیبدن دار دخیل دانست: افزایش استحکام خزشی فریت و دیگری بالا بردن دمای تبلور مجدد بعد از سخت گردانی. عامل دیگری نیز می توان بدان مربوط دانست و آن اینست که ساختار میانی بین پرلیت و مارتنزیت تمپر شده تشکیل می شود که استحکام خزشی بهتری دارد.

با اینکه مولیبدن بخودی خود استحکام خزشی فولاد را می افزاید، ولی فولادهایی که در دماهای بالا کاربرد زیادی دارند،

در ترکیبشان علاوه بر مولیبدن، وانادیم و یا کروم نیز دیده می شوند. فولادهای از این سری دارای 1% Cr, 0.5%

Mo یا 0.5% Cr, 0.2% Mo می باشند. این فولادها در سوپر هیتراهای بویلر و لوله هایی که در دماهای بالای 460

C کار می کنند، استفاده می شوند. آنچه در این کاربردها نیاز است، مقاومت در برابر گازهای کوره و اکسیداسیون، مقاومت خوردگی توسط گازهای گرم، استحکام خزشی بالا و بدون تردی تمپر می باشند. در صنایع شیمیایی فولاد با 0.5 % Mo بکار می رود که قابلیت جوشکاری بالایی نیز دارد.

در برخی از فولادهای تند بر، مولیبدن می تواند جایگزین تنگستن شود. در این جایگزینی، یک قسمت مولیبدن بجای دو قسمت وزنی تنگستن اضافه می شود. البته شایان ذکر است که مولیبدن بطور کامل جایگزین تنگستن نمی شود بلکه عموماً این فولادها دارای 6 % Mo و 6 % W می باشند و در فولادهای با مولیبدن بیشتر، 2 % W و 9 % Mo حضور دارند. در دماهای بالا، این فولادها سختی مشابهی با فولادهای تند بر تنگستن دار داشته ولی فولادهای مولیبدن دار به دگربریزاسیون سطحی در شرایط حرارت دهی در کوره های اکسیدی بسیار حساسند. برای حل این مشکل، از حمام های نمک، اتمسفر کنترل شده کوره ها و یا پوشش های بوراکسی استفاده می کنند.

مولیبدن مقاومت خوردگی فولادهای کروم و کروم - نیکل را می افزاید. افزودن 3 % Mo به فولاد 18/8 استحکام در دماهای بالا را بهبود بخشیده و مقاومت در برابر محلول های سولفیدی، سولفاتی و استات و مقاومت خوردگی اسید استیک را اصلاح کرده و حفره دار شدن در طی خوردگی در آب دریا را می کاهش دهد. مولیبدن موجود در فولاد 18/8 خوردگی تماسی یا هوازدگی را می کاهش دهد. این نوع خوردگی از ذرات خارجی موجود در محلول خورنده که با فولاد در تماس هستند، نشأت می گیرد.

با افزودن Mo به فولادهای کم کربنی و مس دار نرخ خوردگی اتمسفری کاسته می شود. با حضور این عنصر، گرافیت زایی در دماهای بالا کند می شود. مولیبدن، نیتrideهای بسیار مقاوم در برابر سایش در فولاد تشکیل می دهد و بنابراین در فولادهای ابزار نیتride شونده استفاده می شود.

در چدن‌ها پایدار کننده متوسط کاربیدهاست. مولیبدن عنصر بسیار مفیدی در افزایش استحکام و چقرمگی چدن‌هاست. درصد افزوده شده به چدن‌ها از این عنصر 0.25-1.25 % می باشد. در مقاطع بزرگ و متوسط اثر پایدار کنندگی پرلیت داشته و از اینرو یکنواختی در ساختار را در پی دارد و در عوض استحکام و سختی را افزایش میدهد. در مقاطع نازک، مولیبدن باعث ارتقای ساختار بینیتی سوزنی می شود.

وقتی مولیبدن به همراه نیکل به چدن اضافه می شود، ساختار سوزنی شکل در کل ضخامت تشکیل می شود ولی اگر عنصر آلیاژی بیشتر باشد، مارتنزیت تشکیل خواهد شد. اثر مس همراه مولیبدن مشابه اثر نیکل است اما درصد مس تا حد امکان بایستی پایین باشد تا بطور کامل در محلول قرار بگیرد. چدنهای سوزنی شکل استحکام و سختی بالایی دارند و در کاربردهایی که نیاز به مقاومت خستگی دارند مثل میل لنگ استفاده می شوند.

سختی پذیری چدن مولیبدن تا حد زیادی در حضور مولیبدن در ترکیب آن بهبود می یابد و می تواند اثر مبردی نیز داشته باشد. مولیبدن کاربردزا بوده و در کنار کروم و وانادیم جدایش می یابد و در یوتکتیک فسفید قرار می گیرد Cr, V . و P در چدنهای سوزنی مفید و دلخواه نمی باشند.

چدنهای با درصد کربن کل 3.35٪، Si 2.25٪ و Mo 0.50٪ در پیستونهای موتور ماشین بکار می رود. چدنهای مولیبدن دار در قالبهای فورج استفاده می شوند که بایستی استحکام گرم و مقاومت سایشی خوب داشته باشند.

4- تاثیر مولیبدن در فولاد

نیکل فلز سفید نقره ای رنگی است که پرداخت بالایی دارد. این عنصر در طبیعت با گوگرد، آرسنیک ترکیب می شود. در تولید سکه نیز از آن استفاده می شود.

کاربرد نیکل به دوران باستان و در حدود 3500 م ق بر میگردد. برنزهایی که در سوریه امروزی کشف شده اند، در حدود 2 درصد نیکل دارند. علاوه بر آن، دست نوشته های چینی هستند که در آنها به استفاده از مس سفید برای جهت یابی در 1400 و 1700 م ق اشاره شده است. با این وجود با توجه به اینکه سنگ معدن نیکل معمولاً با نقره به اشتباه گرفته می شد، از اینرو تاریخ دقیق و قابل اعتمادی از کاربرد آن وجود ندارد.

اهمیت سنگ معدن های حاوی نیکل (به عنوان مثال کوپرونیکل (kupfernickel) در سبز کردن شیشه ها خلاصه می شد. در سال 1751، بارون اکسل فدریک کرونشتات (Baron Axe Fredrik Cronstedt) تلاش کرد که مس را از کوپرونیکل (که امروزه نیکولیت نامیده می شود) استخراج نماید، اما در نهایت فلز سفید رنگی بنام نیکل را از آن استخراج کرد. سکه های نیکلی، نخست، در سال 1881 در کشور سوئیس استفاده شد.

نیکل در بیولوژی چندین نقش را ایفا می نماید. در واقع، اولین پروتئینی که متبلور می شود، اوریز (آنزیمی که اوره را به

کربنات آمونیم تبدیل میکند (Urease) است که دارای عنصر نیکل است و به هیدرولیز اوره کمک می کند. هیدروژناسه‌های NiFe علاوه بر کلاسترهای آهن-گوگرد، دارای نیکل نیز می باشند .

نیکل به عنوان عنصر آلیاژی در فولاد به همراه کروم استفاده می شود. وزن اتمی آن 59 بوده و در C 1435 ذوب می شود. در حالت مذاب و جامد به نسبتی در آهن حل می شود. نیکل عنصر آستنیت زا است و هیچگونه تاثیری در تشکیل کاربید و اکسید ندارد. به علت اینکه تمایل به ترکیب آن با کربن و اکسیژن کمتر از آهن است.

نیکل سختی پذیری فولاد را افزایش می دهد و در حدود 0.25 تا 5 درصد در ترکیب فولاد وجود دارد. نیکل چقرمگی شکست فولاد به همراه استحکام و سختی آن را افزایش می دهد. فلذا، در مواقعی که در دماهای پایین به چقرمگی شکست بالای نیاز باشد درصد آن تا 9 نیز می توان باشد. در فولادهای زنگ نزن آستنیتی 7 تا 35 درصد نیکل وجود دارد. در این فولادها برای خنثی کردن اثر فریت زایی کروم از نیکل بهره می گیرند. فولادهای با 30 % 40 - نیکل، آلیاژ Invar نامیده می شوند که انقباض و انبساط بسیار کمتری دارند.

نیکل خودبخود باعث افزایش مقاومت خوردگی می شود. در درصدهای بالاتر از 7٪ باعث آستنیتی شدن فولادهای مقاوم در برابر مواد شیمیایی تا دماهای خیلی زیاد می شود. در دماهای بالای C 600 استحکام فولادهای آستنیتی بیشتر می شود.

نیکل به نسبتی در آهن گاما حل می شود فقط 10 درصد در آهن آلفا قابل حل است. با تشکیل محلول جامد هنگام افزودن نیکل، فریت را چقرمه کرده و استحکام می بخشد و تا حدی سختی پذیری آستنیت را زیاد می کند. در مقادیر کربن زیاد، نیکل سعی می کند که در آستنیت باقی بماند.

از آنجاییکه نیکل در کاهش دمای تبدیل گاما به آلفا بسیار موثر است، این محلول جامد تا دمای اتاق آستنیتی باقی مانده و بالاخص اگر درصد نیکل بیشتر از 30٪ باشد دیگر نرخ سرد کردن تاثیر چندانی نخواهد داشت.

نیکل کاربید ساز نیست و در فولاد بصورت فاز محلول جامد می باشد. نرخ دیفوزیون کربن در محلول جامد در حضور نیکل چندان تحت تاثیر درصد نیکل نیست ولی در صورت وجود کربن در محلول جامد، نرخ دیفوزیون نیکل در آن بسیار کند خواهد بود. تاثیر نیکل بر استحاله آستنیتی در محدوده دمای بینیت موثر تر از دمای تشکیل پرلیت است. از اینرو،

تاثیر نیکل بر اساس اثر آن بر فریت و نحوه تشکیل و توزیع فاز کاربیدی سنجیده می شود.

برای افزایش استحکام و سختی بدون کاهش قابل ملاحظه داکتیلیتی فولادهای کم کربن معینی، تا 5 درصد نیکل اضافه می شود. ساختار پرلیت کم کربن ریز بوده چون نیکل کربن یوکتوئید را می کاهد و در مقادیر 3-5 Ni % با آرام سرد کردن از دمای آستنیت، فریت نیکل دار تشکیل می شود. در فولادهای با نیکل بالاتر از 5 % بدلیل حضور مارتنزیت ، امکان تردی فولادهای آرام سرد شده نیز وجود دارد. فولادهای با 15-20 Ni % کاملاً مارتنزیتی بوده که در سیستم های آهن - نیکل ، بیشترین سختی HB 300 را دارد. با افزایش نیکل از این مقدار، آستنیت ظاهر شده و سختی کاهش می یابد.

فولادهای نیکل دار همانند سایر فولادهای آلیاژی بعد از آبکاری و برگشت به خواص مطلوبی می رسند. فولادهای 3-5 Ni % در دماهای پایین تر از فولادهای با کربن مشابه بخوبی آبکاری می شوند چراکه نیکل دمای استحاله یوکتوئید را می کاهد. علاوه بر آن کاربیدههای کمپلکسی در این فولادها تشکیل نمی شود فلذا زمان همدمايي کوتاهتر خواهد شد. بدلیل کاهش احتمال دکربوریزاسیون و اعوجاج می توان از دمای بالا و قابل قبول استفاده کرد تا ترکیب عالی از مقاومت ضربه خوب و داکتیلیتی و ازدیاد استحکام بدست آید.

فولادهای سختی سطحی شونده کم کربن اغلب دارای تا 3% نیکل هستند. در چنین فولادی ، سطح چقرمه ولی محکم همراه با خواص قابل قبول در مرکز بوجود می آید. نیکل با کاهش دمای استحاله، و یکسان کردن دمای سطح و مرکز، اعوجاج را می کاهد. نیکل نرخ دیفوزیون کربن را می کاهد. بنابر این در فرآیند کربوریزاسیون، به زمان زیادی نیاز است. افزودن 1 درصد کروم به ترکیب فولاد، از دیفوزیون آرام کربن جلوگیری می کند . ولی باید دقت کرد که کروم زیاد تردی سطح را زیاد می کند و در نتیجه امکان کنده شدن پوست Scaling بیشتر می شود.

افزودن نیکل به فولادهای کم کربن سبب افزایش مقاومت ضربه در دماهای کم می شود. فولاد نرم —ال شده با ترکیب 0.1 Ni 3% C ، انرژي ضربه 40-50 ft.lb در دمای 75- C دارد در حالیکه انرژي ضربه همان فولاد بدون نیکل با همان درصد کربن 10 ft.lb است. چنین فولادهای نیکل داری از قابلیت بالای جوشکاری برخوردار هستند. فولاد کم کربن با 9 درصد نیکل برای فلز جوش استفاده می شود که نیاز به انرژي ضربه خوب در دماهای پایین

است. نیکل مقاومت خوردگی اتمسفری این فولادها را افزایش می دهد.

اگر چه فولادهای نیکلی استفاه وسیعی دارند، معهدا برای بهبود و حصول به خواص فیزیکی و مکانیکی مورد نظر درصدی از کروم یا مولیبدن نیز به ترکیب اضافه می شود. این درصد ناچیز از عناصر فوق سختی پذیری فولاد را افزایش می دهد و به تبع آن استحکام بالا و مقاومت سایشی زیاد همراه با همان چقرمگی بدست می آید. فولادی از این نوع را می توان $1-4\% \text{Cr}$ ، Ni تا 1.5% و اغلب تا $0.5\% \text{Mo}$ برای کاهش حساسیت تردی آبی مثال زد. در فولادهای نیتريدی استاندارد کروم - مولیبدن - آلومینیوم مقدارن نیکل تا 3.5% درصد است و در این فرآیند نیتريداسیون، ترکیب های بین فلزی نیکل - کروم تشکیل می شود. سطح بسیار سخت شده ولی رسوب سختی مرکز استحکام تسلیم را به اندازه $20 \text{ in}^2 / \text{ton}$ افزایش می دهد.

آلیاژهای مغناطیس دایم از نوع Alnico دارای نیکل از 11 تا 32 درصد هستند. در توربینهای گازی و در مصارفی که نیاز به استحکام بالا در دماهای بالا می باشند، آلیاژهای نیکل - آهن، سری، Inconel, Nimanic بکار می روند. آلیاژهای نیکل - آهن 35-95 درصد نیکل داشته و از نفوذ خواص مغناطیسی بسیار بالایی برخوردارند و در مصارف الکتریکی استفاده میشوند. سایر آلیاژهای آستنیتی نیکل - آهن در موارد معینی بکار می روند. به عنوان مثال، Invar که تقریباً $36\% \text{Ni}$ دارد، انبساط ناچیزی در محدوده وسیعی از درجه حرارت دارد فلذا در فنرها کاربرد زیادی خواهند داشت. علیرغم ساختار آستنیتی پایدار آلیاژ 30 درصد نیکل - کروم، تغییرات نفوذ مغناطیس در نزدیکی دمای اتاق امکان دستیابی به نفوذ مغناطیس متغیر با تغییر دما را فراهم می آورد. مقاومت های تشعشی الکتریکی از آلیاژهای نیکل - کروم یا نیکل - آهن می باشند که مقاومت اکسیداسیون عالی در دماهای بالا دارند.

نیکل با چدن در هر نسبتی آلیاژ تشکیل می دهد. در چدن، نیکل گرافیت زای متوسطی بوده و درصد پرلیت را زیاد می کند و مقدار فریت آزاد را می کاهش دهد. فلذا یکنواختی ساختار و خواص را بیشتر می کند. از اینرو چدنهای آلیاژی با نیکل، خواص و ساختار یکنواخت تری در مقاطع نازک و ضخیم از خود نشان می دهد.

افزودن مقادیر کمی از نیکل $0.1-1\%$ پرلیت را اصلاح می کند و اگر مقدار زیادی اضافه شود، ساختار مارتنزیت و آستنیت در ریزساختار ظاهر می شود. از طرفی اصلاح و پایدارسازی پرلیت قابلیت ماشینکاری چدن را افزوده و سختی

پذیری آنها را زیاد می کند. به همین دلیل است که چدنهای آلیاژی نیکل دار بیشتر در ریختگی های موتور ماشین کاربرد دارد.

افزودن مقدار کمی از نیکل اثری حدود یک سوم اثر سیلیس بر گرافیت زایی دارد و بنابراین، اگر در چدنهای آلیاژی نیکل دار بخواهیم پدیده گرافیت زایی را محدود کنیم باید درصد سیلیس را کمتر کنیم که عملاً چنین کاری در اکثر موارد عملی نیست. برای این منظور، کروم به ترکیب اضافه می شود.

Ni Resist چدن پرنیکلی است که نیکل و مس به حد کافی در آن است تا که ساختار آستنیتی پایدار باشد و بتوان به خواص فیزیکی و مکانیکی مورد نظر دست یافت. این چدن بالاخص در محلولهای متوسط مقاومت خوردگی خوب داشته و مقاومت حرارتی در دماهای پایین بهتر شده ای دارد و Nicrosil چدن آستنیتی نیکل داری است که مقاومت حرارتی زیادی در دماهای بالا دارد.

Ni Hard چدن سفید مقاوم به سایشی است که نیکل کافی داشته تا ساختار مارتنزیتی را در شرایط بعد از ریختگی ارتقاء دهد. اگر درصد نیکل زیاد شود، احتمال وجود آستنیت باقی مانده نیز زیاد خواهد شد.

5- تاثیر کرم در فولاد

کروم فلز سخت و درخشان با قابلیت پولیش بالا است و بی بو بدون مزه است. این فلز با ترکیب با اکسیژن و تشکیل فیلم اکسید بر روی سطح فولاد، از اکسیداسیون سطوح زیرین جلوگیری می کند.

در بیست و هشتم جولای 1761، یوهان گوتلب لمان (Johann Gottlob Lehmann) در کوهستان

های اورال ماده معدنی نارنجی رنگی را پیدا کرد که وی آن را سرب قرمز سیبری (Sibirian red)

(lead) نام نهاد. با وجود اینکه این ماده با ترکیب سرب با سلنیم به اشتباه گرفته شد، ولی در واقع این ترکیب

کرومات سرب با فرمول $PbCrO_4$ بود که اکنون به نام کروکویت معدنی (Crocoite) شناخته می شود.

در سال 1770، پیتر سیمون پالاس (Peter Simon Pallas) در همان محلی که لمان به کاوش

پرداخته بود، ماده معدنی سرب مانند به رنگ قرمز را یافت که خواص عالی در ساخت رنگدانه های رنگ از

خود نشان میداد. استفاده از سرب قرمز سیبری به عنوان رنگدانه گسترش فراوانی یافت. رنگ زرد روشن که از کروکویت ساخته می شد، به صورت رنگ مدل نیز شناخته شد.

در سال 1797، لوئیس نیکلاس ون کولین (Louis Nicolas Vauquelin) نمونه های از سنگ معدنی کروکویت بدست آورد. وی توانست که از طریق مخلوط کردن کروکویت با اسید هیدروکلریک، اکسید کروم با فرمول CrO_3 را تولید کند. در سال 1798، ون کولین کشف کرد که با حرارت دادن این اکسید در کوره زغالی می توان کروم فلزی را تولید نمود.

در طی سال 1800، کروم یکی از عناصر اصلی رنگ ها را تشکیل می داد و در نمک های چرم سازی استفاده می شد ولی کاربرد اصلی آن در تولید آلیاژها بود که 85 درصد کاربرد آن را به خود اختصاص می داد.

کروم سه ظرفیتی ($Cr(III), Cr^{3+}$) به مقدار کم در متابولیسم شکر در انسان نیاز است و فقدان آن ممکن است سبب بیماری به نام فقدان کروم شود. برخلاف آن، کروم شش ظرفیتی بسیار سمی است. اخیراً دیده شده است که مکمل های غذایی پیکولینات کروم باعث آسیب های کروموزمی در انسان می شود که از اینرو در ایالات متحده، رژیم غذایی روزانه برای تامین کروم از مقدار 200-50 میکروگرم برای بزرگسالان تا 35 میکروگرم (برای بزرگسالان مرد) و 25 میکروگرم (برای بزرگسالان زن) کاهش داده شده است.

کروم عنصر اصلی در فولادهای زنگ نزن است. علل اصلی در افزودن کروم به ترکیب فولاد را می توان در عوامل زیر دانست:

• افزایش سختی پذیری فولاد

• حفظ استحکام و سختی فولاد در دماهای بالا و شرایط کاری

• افزایش مقاومت خوردگی در محیط های اکسید کننده

وزن اتمی کروم 52 بوده و نقطه ذوب آن 1875 C است. و در هر دو حالت مایع و جامد بهر نسبتی در

آهن حل می شود. در بررسی رفتار کروم به عنوان عنصر آلیاژی سه عامل زیر را باید در نظر گرفت:

• کروم تمایل زیادی به ترکیب با کربن دارد و لذا ذرات کاربیدی همان کاربیدهای کمپلکس آهن-کروم

هستند.

• کروم با اکسیژن ترکیب شده و ترکیب دیرگداز غیرفلزی اکسید کروم تشکیل می دهد که نقش فیلم

سطحی محافظ در سطح فولاد را بازی می کند.

• کروم فریت زای بسیار قوی است.

در حدود 13% کروم در ترکیب فولاد باعث محدود شدن فاز آستنیت در ریزساختار می شود. با افزایش

درصد کروم، مقاومت خوردگی فولاد زیاد می شود. و هم چنین در دماهای بالا مقاومت به اکسیداسیون

آنها زیاد خواهد شد.

حضور کروم باعث می شود دماغه های نمودار TTT به سمت راست تغییر مکان دهند و سختی پذیری

افزایش یابد. با این وجود با افزایش درصد کروم جوشکاری آنها مشکل خواهد شد. به ازای افزایش یک

درصدی کروم در ترکیب فولاد استحکام کششی فولاد از 80 تا 100 Mpa افزایش می یابد .

کروم مقاومت خوردگی و استحکام فریت را شدیداً افزوده ولی تاثیر متوسطی بر سخت گردانی فاز

آستنیت دارد. در فولادهای پرکربن ، مقاومت به سایش را افزایش میدهد.

افزودن کروم به آهن خالص گستره پایداری فاز گاما را محدود کرده و در درصدهای 13٪ پایداری فاز

فریت دلتا را تا دمای اتاق افزایش می دهد. افزودن بیش از 30٪ کروم به ترکیب، فاز بین فلزی سیگما

FeCr را تشکیل می دهد. لازم است یادآوری شود که حضور عناصر دیگر بر تشکیل فاز سیگما تاثیر دارند بطوریکه با توجه به ترکیب شیمیایی فولاد می تواند در درصد های پایین کروم نیز تشکیل شود. به عنوان مثال ، فولاد زنگ نزن 8/18 که عناصر کاربید زایی مثل 3٪ مولیبدن و 1٪ تیتانیوم دارد، با عملیات حرارتی در دمای 850 C فاز سیگما در ساختار ظاهر می شود. علاوه بر آن، در درصد های کروم کمتر از 20٪ و در حضور عنصر کبالت در مقادیر 7-10٪ چنین تردی ناشی از حضور فاز سیگما مشهود است. وجود کروم در ترکیب آلیاژهای آهن - کربن بالاخص در درصد های کربن زیاد تشکیل کاربیدها را می افزاید. در سیستم آلیاژی آهن-کربن-کروم چهار نوع کاربید کمپلکس اصلی وجود دارند: سمنتیت رومبیک $(FeCr)_3C$ در درصد های کروم تا 15٪، کاربید کروم تریگونال $(CrFe)_7C_3$ در درصد های آهن 55٪، کاربید کروم کوبیک $(CrFe)_4C$ که در آن کروم تا 24٪ جایگزین آهن می شود و کاربید کروم اورتورومبیک $(CrFe)_2C_3$ که درصد کمی از آهن را داراست ولی فقط در فولادهایی یافت می شود که تقریباً 9٪ کربن داشته باشند. کروم اضافی از مقدار لازم برای تشکیل کاربید وارد محلول جامد می شود. برخلاف کبالت، درصدی از کروم که در محلول جامد وجود دارد، تاثیر کمی بر قابلیت سخت گردانی در مقایسه با سایر عناصر آلیاژی دارد. کرومی که در محلول جامد است ، زمان استحالته ایزوترمال آستنیت در فولاد های با 0.3٪ کربن و بیشتر از 2٪ کروم را زیادتر می کند. و در سرعت های سرد کردن عادی پرلیتی در ساختار تشکیل نمی شود. ولی اگر بتوان شرایط را طوری فراهم آورد که با نرخ سرد کردن عادی از استحالته مارتنزیتی جلوگیری شود ، در ریزساختار بینیت ریز تشکیل خواهد شد.

افزودن کروم به فولاد درصد کربن پرلیت یوتکتوئید را کاسته و دمای استحالته آستنیت را می افزاید. در فولاد 12٪ کروم و 0.35٪ کربن، استحالته یوتکتوئید در 0.35٪ کربن و دمای یوتکتوئید 800 C رخ می دهد.

فولادی با 0.25 تا 0.45 درصد کربن و 1.5 درصد کروم استحکام کششی و داکتیلیتی خوبی داشته ولی باید در برابر رشد دانه و تردی احتیاط های لازم را بعمل آورد. بعد از کوئنچ، این فولاد در برابر برگشت مقاومت خوبی از خود نشان می دهد فولاد با 1 درصد کروم مقاومت خوبی در برابر خوردگی اتمسفری عادی از خود نشان می دهد. وجود 0.5 درصد مولیبدن استحکامهای کششی را تضمین می کند. قطعات فورج تحت کشش بالا و بزرگ از فولادهای کروم دار 3 تا 3.5 درصد کروم همراه با 0.5 درصد مولیبدن تولید می شوند که استحکام بالای آنها ناشی از ریزساختار بینیتی است که در حین سرد کردن آرام تشکیل شده است.

افزایش درصد کروم تا 5-6٪ همراه با درصد کمی از مولیبدن یا نیویوم مقاومت خوردگی نسبتاً خوب همراه با مقاومت خوب به خزش در دماهای نسبتاً بالا را در پی دارد. این چنین فولادهایی در صنایع پالایش نفت کاربرد پیدا کردند. سایر فولاد های کم کربن که در این حوزه کاری استفاده می شوند دارای درصد کم کروم 0.5-2.5٪ همراه با درصد کمی از مولیبدن هستند. البته مقاومت خوبی در برابر خزش در دماهای متوسط دارند و در صورتیکه درصد کربنشان از 0.3 فراتر نرود، قابلیت جوشکاری خوبی نیز خواهند داشت.

عنصر اصلی در فولادهای آلیاژی کم کروم نیکل است. این نوع فولادها دارای 1٪ کروم و 1.5-4.5٪ نیکل هستند. فولادهای با نیکل پایین و کربن 0.3٪ در روغن سرد می شوند ولی کوئنچ فولادهای با 1.2٪ Cr و 4٪ Ni در هوا حتی در مقاطع بزرگ سختی بالایی را در پی دارد. در شرایط کوئنچ و تمپر، فولادهای نیکل-کروم استحکام خوبی داشته و برای تولید مقاطع بزرگ مناسب هستند. برای کاهش حساسیت به تردی تمپر به ترکیب این فولادها مولیبدن اضافه می شود.

فولادهای نیکل - کروم و نیکل - کروم-مولیبدن برای کاربردهایی استفاده می شوند که نیاز به سختی

سطحی باشد. بخاطر تمایل زیاد کروم با تشکیل کاربید، سختی لایه سطحی را افزایش می دهد. فولادهای کربنی ساده برای کاربردهای سختی سطحی شونده Case Hardening مناسب نیستند چرا که با وجود سخت بودن سطح، ترد بوده و تمایل به جدا شدن Spall دارد.

بیشترین سختی در سطح را می توان در فولادهای نیتریده حاوی کروم بدست آورد. کروم تمایل قوی به ترکیب با نیتروژن دارد. از مشهورترین فولادهای این نوع، می توان به فولادهای نیتروآلوی با 1.5 % Cr و 1 % Al اشاره کرد. فولاد با کاربرد زیاد در این سری، فولاد حاوی 3 % Cr و 0.5 % Mo می باشد.

کروم مقاومت به سایش فولادهای کربنی ساده را افزایش می دهد. موادی که دارای کروم هستند در صورتیکه صحیح آبکاری شوند (1 % Cr, 1.5 % C) دارای سختی سطحی بالا، اندازه دانه ریز و مقاومت سایشی بالایی خواهند داشت. این مواد را می توان قبل از آبکاری برای سهولت در ماشینکاری نرم کرد. فولادهای مشابه که در آب کوئنچ می شوند، دارای سختی سطحی بسیار بالا و مرکز نرم خواهند بود. مقادیر مشخصی از کروم در فولادهای قالب گرم موجود است و در فولادهای خاصی که برای این منظور استفاده می شود، دارای 2 % C و 12 % Cr هستند. در این فولدها، کاربیدهای آزاد دیده می شوند که مقاومت سایشی را بالا می برند. این فولدها در حین حرارت دهی در محدوده 500-600 C سختی ثانویه از خود نشان می دهند. کیفیت بالای این نوع فولاد مربوط به حفظ شکل و پروفیل قالب است که مربوط به مقاومت عالی کاربیدهای کروم در برابر دکربوریزاسیون می شود.

فولاد های تندبر که حاوی تنگستن و مولیبدن با 1 % V یا انواع پرکربن و پروانادیم هستند دارای درصدی از کروم (3.5-5.5 %) بوده تا کاربیدها در ریزساختار پایدار باشند.

کروم عنصری است که مصرف بیشتری در تولید فولادهای زنگ نزن دارد. در کل فولادهای زنگ نزن به

سه دسته مارتنزیتی، آستنیتی و فریتی گروه بندی می شوند. اولین گروهی که از این فولادها تولید شده ند ، فولادهای مارتنزیتی با 13٪ کروم و 0.3٪ کربن بودند. کروم عامل اصلی در افزایش مقاومت خوردگی این فولادها بوده و کربن یوتکتوئید را می کاهد. در شرایط آبکاری و برگشت، فولادهای با 13٪ Cr دارای سختی HB 530 خواهند بود. جوشکاری این فولادها باعث تردی آنها شده و نیاز به عملیات حرارتی بعدی خواهند داشت. قابلیت فورج پذیری در محدوده دمایی 900-1100 C خوب بوده بعد از آنیل در دمای 750 C قابلیت ماشینکاری خواهد داشت. هرچند که خواص پرسکاری سرد آنها ضعیف است.

در فولاد مشابه با 13٪ Cr و تنها با کربن 0.1٪، سختی پذیری کمتر بوده و در شرایط آبکاری در روغن و بعد از تمپر کامل، سختی HB 150 خواهد داشت. این نوع فولادهای زنگ نزن در تیغه های توربین استفاده می شوند. با عملیات حرارتی این نوع فولادها برای جلوگیری از تردی ، می توان جوشکاری را انجام داد. فورج پذیری آنها بصورت گرم بوده ولی خواص پرسکاری سرد آنها کم است. با افزایش درصد کروم، مقاومت خوردگی فولادهای مارتنزیتی بیشتر می شود اما در درصدهای 17٪ Cr و کربن 0.07 درصد، بدلیل اینکه کروم فریت زاست، سختی پذیری کمتری خواهند داشت. این نوع فولادها در گروه فولادهای فریتی قرار می گیرند. علیرغم اینکه جوشکاری و خواص پرسکاری سرد آنها خوب است، اما جوشکاری آنها را ترد می کند. افزودن 2.5 درصد نیکل به همراه افزایش درصد کربن تا 0.15 درصد ، باعث افزایش سختی پذیری فولاد بدلیل پایداری بیشتر آستنیت می شود. این نوع فولادها کاربرد وسیعی بعنوان شیر در صنایع شیمیایی دارند.

فولاد با درصد کربن 0.1٪ و یا کمتر و کروم بالای 20٪ فریتی بوده ولذا قابلیت سختی پذیری ندارند. درصد کروم بالا باعث مقاوم شدن فولاد در برابر اسیدهای اکسید کننده و اسید نیتریک می شود

وخاصیت مهم دیگر که در حضور کروم بالا می توان بدان دست یافت ، مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون و کنده شدن سطحی در دماهای بالا می باشد.

برای کار در دماهای بالا، فولادهای با 20-27٪ کروم مناسب هستند. فولاد با 27 Cr % را می توان در C 1000 نیز استفاده کرد. اگر چه در این دما خواص مکانیکی این فولادها پایین است. این نوع فولاد در اتمسفرهای گوگرد دار نیز قابل استفاده هستند .

افزودن نیکل به ترکیب فولادهای کروم بالا باعث افزایش مقاومت خوردگی ، مقاومت اکسیداسیون و پوسته برداری در دماهای بالا می شود. فولاد کم کربن با 18 Ni 8% Cr در حین سرد کردن تا دمای زیر دمای اتاق کاملاً آستنیتی بوده و لذا با کوئنچ نمی توان سخت کاری روی آنها انجام داد. تنها راه افزایش استحکام این نوع فولادها انجام کار سرد است. نرمترین حالت این فولادها وقتی است که در دمای 1050- C 1100 عملیات حرارتی شوند. مقاومت خوردگی در اسیدهای غیراکسیدی مثل اسید سولفوریک ، اسید هیدروکلریک زیاد بوده و با افزودن 3 Mo % بالاخص همراه درصدی از مس مشابه ، مقاومت خوردگی را نیز افزایش می دهد.

اعتقاد بر اینست که علت اصلی محافظ بودن فولادهای زنگ نزن، وجود فیلم اکسیدی بسیار نازک در سطح فولاد است که این فیلم در اولین تماس فولاد با محیط تشکیل می شود. این فیلم بقدری نازک است که اصلاً دیده نمی شود. و در آب و بسیاری از محیط ها قابل حل نمی باشد.

با حرارت دادن فولاد 8/18 در محدوده دمایی 650-850 C مقاومت به شیمیایی در مرز دانه شدیداً کاهش می یابد. این چنین حالتی در مناطق HAZ بسیار خطرناک است و ناشی از خالی شدن مناطق مجاور مرزدانه از کروم است. که در این دما کاربید کروم رسوب می کند. وقتی کربن % 0.04-0.05 باشد این افت مقاومت خوردگی زیاد خواهد بود. برای حذف و یا کمتر کردن این حالت ، بهتر است درصد کربن

حداکثر 0.03٪ باشد بطوریکه کاربید کمتری تشکیل شود یا عنصری اضافه کنیم که تمایل به ترکیب آن با کربن نسبت به کروم بسیار بیشتر باشد تا کاربید کروم تشکیل نشود و کروم در محلول جامد باقی بماند.

فولاد آستنیتی کروم-نیکل در دماهای بالا استحکام خوبی دارد ولی با این وجود برای بهتر کردن کارایی آن عناصر دیگر اضافه شود. به عنوان مثال، فولاد 18 Cr و 12 Ni % همراه با نیوبیوم در دماهای بین 600-650 C مقاومت خزشی خوبی دارد. برای کاربردهای کمی بالاتر از این دما، افزودن عناصری چون کبالت، تنگستن و مولیبدن لازم است. ولی اگر محدوده دمایی 750-800 C باشد، مواد پایه کبالتی و یا نیکلی گزینه بهتری خواهند بود.

درصدهای بالای کروم و نیکل باعث افزایش مقاومت اکسیداسیون در دماهای بالا می شود. در برخی کاربردها که نیاز به این است که مقاومت پوسته برداری خوبی نیز داشته باشیم، درصد سیلیس بالا به همراه مولیبدن انتخاب می شود. یک ترکیب نمونه از این نوع فولاد 19 Si, 2% W, 3% Ni, 8% Cr می باشد. اگر هدف این باشد که مقاومت حرارتی استثنایی داشته باشیم، آلیاژهای پایه نیکلی مثل Nichrome با ترکیب 65 Fe, 20% Cr, 15% Ni و یا آلیاژ نیکل - کروم 20/80 استفاده می شود.

در سالهای اخیر نوعی از فولادها آستنیتی معرفی شده اند که توسط فرآیند رسوب سختی کنترل می شوند. این فولادها هنگام سرد کردن از دمای بالای آستنیتی بوده و با عملیات در دمای زیر صفر و یا تمپر در دمای 450-600 C آستنیت به مارتنزیت دگرگون می یابد. پیرسازی بعدی در دمای 450-600 C افزایش زیاد در خواص مکانیکی همراه با مقاومت خوردگی خوب در پی دارد. مثالی از این نوع فولادها 16% Cr, 2% Mo, 2% Cu, 5% Ni می باشد. مس و مولیبدن در بهبود مقاومت خوردگی سهمیم هستند.

مس مکانسیم رسوب سختی را بهبود می بخشد.

کروم کاربرد ساز قوی بوده و در ترکیب چدن‌ها تشکیل کاربیدهایی می دهد که خیلی پایدارتر از کاربرد آهن هستند. اگر درصد کمی از کروم در فولاد باشد، تشکیل سمنتیت پرویوتکتوئید و پرلیت در هنگام سرد کردن آرام و عملیات حرارتی کند می شود. حداکثر کروم در چدن‌های چکش خوار % 0.03 می باشد.

در هر دو نوع چدن‌های معمولی و آلیاژی، درصد‌های 0.5-1.0 % کروم برای بهبود خواص مکانیکی بکار می رود. این درصد کروم با حذف فریت آزاد در ریزساختار باعث پایداری پرلیت می شود. در نتیجه استحکام و سختی افزایش می یابد. چدن‌های با کروم بالا پایداری عالی در دماهای بالا دارند و برای کاربردهای دمای بالا معمولاً دو گروه از چدن‌ها بیشتر استفاده می شوند: چدن‌های 17 Cr % و چدن‌های 30 Cr % و بالاتر. هر دو نوع از چدن‌ها مقاومت حرارتی خوبی دارند اما دومی دارای مقاومت خوردگی بالاتری است.

کروم در بسیاری از چدن‌های آلیاژی وجود دارد. وجود کروم در چدن نایب‌هارد باعث تبدیل این چدن به چدن سفید می شود. در چدن‌های Niresist و Nicrosil تقریباً 1.5 درصد کروم می باشند تا خاصیت مقاومت خوردگی و پوسته برداری ارتقاء یابد و زمینه آستنیتی تشکیل شود. با این وجود بدلیل اینکه وجود مقادیر زیاد کاربرد چندان مطلوب نمی باشد، مقدار کروم در این چدن‌ها محدود می شود.

6-تاثیر کرم در فولاد

مس فلزی با رنگ مایل به قرمز است که رسانایی حرارتی و الکتریکی بالایی دارد. آلیاژهای مختلف مس به نام‌های متفاوتی شناخته می شوند. برنزها آلیاژهای مس و قلع می باشند. برنج‌ها آلیاژهای مس و روی

هستند. فلز مومل که به نام کوپرونیکل نیز معروف هستند، آلیاژی از مس و نیکل است. با وجود اینکه معمولاً آلیاژ برنز به آلیاژ مس و قلع اطلاق می‌شوند، ولی تبدیل به یک واژه کلی شده است مثل برنز آلومینوم، برنز منگنز.

مصری‌ها به این نکته پی برده بودند که افزودن مقدار کمی قلع سبب می‌شود ریخته‌گری فلز راحت‌تر شود. استفاده از مس در چین باستان به 2000 م ق بر می‌گردد. در آن دوران برنزه‌ای با کیفیت عالی می‌ساختند. توجه کنید که این تاریخ‌ها بیشتر تحت تاثیر جنگ‌ها پیروزیها بودند. در اروپا، تبرهای با نوک مسی پیدا شده‌اند که به تاریخ 3200 م ق بر می‌گردند که خلوص 99.7 درصد داشتند. برنجه‌ها، آلیاژ مس و روی، ابتدا در یونان شناخته شدند ولی نخست توسط رومی‌ها به طور وسیعی استفاده شدند.

صنایع دستی در سومر به 3000 م ق بر می‌گردند و صنایع دستی پیدا شده در مصر به همان تاریخ مربوط می‌شوند. در یکی از هرم‌ها، سیستم لوله‌کشی مسی کشف شده است که قدمتش مربوط به 5000 م ق است.

در یونانی، واژه chalkos به معنای فلز است. در یونان و روم، مس منبع بسیار مهمی برای آنها بود. در روم، واژه aeo Cyprium همان معنی را می‌داد. به تدریج این واژه ساده‌تر شد و به صورت copper وارد زبان انگلیسی شد. در اسطوره‌شناسی، مس همراه الهه و رب النوع عشق و ونوس بود. در علم کیمیاگری، علامت فلز مس مشابه سیاره ونوس بود.

مس را می‌توان جزو اندک فلزاتی دانست که در طبیعت به صورت غیر ترکیبی وجود دارد. این فلز یکی از ارکان اصلی تمدن بوده و تاریخچه آن به 10000 سال قبل می‌رسد. در شمال عراق یک طناب مسی پیدا شده است که قدمتش به 8700 م ق می‌رسد. در سال 5000 م ق، نشانه‌های مینی بر ذوب و تصفیه مس از ترکیبات ساده مس دار مثل مالاکیت یا آزوریت یافت شده است. در میان مکان‌های باستانی در

آناتوليا، چاتال هويوك (Çatal Höyük) در تقريبا 6000 م ق ابزاري از صنايع دستي مسي پيدا شده است كه البته در آنها مسي ذوب نشده بود اما در Can Hasan تقريبا در 5000 م ق ابزاري پيدا شده اند كه از مس ذوب شده توليد شده بودند.

ذوب مس در نقاط مختلف جهان بطور مستقل گسترش يافته اند. علاوه بر گسترش صنايع مسي در آناتوليا در 5000 م ق، اين صنايع در چين قبل از 2800 م ق، در آمريكاي مركزي در 600 ميلادي و در آفريقاي غربي در 900 ميلادي نيز گسترش يافته بود.

مس در همه گياهان و حيوانات وجود دارد. مس در جريان خون بر روي پروتئين پلاسمايي به نام سرول پلاسمين (Ceruloplasmin) حركت مي كند. وقتي مس براي اولين بار در روه جذب مي شود، به كبد انتقال داده مي شود. در بسياري از آنزيم ها مس وجود دارد كه شامل مراكز مسي سيتوكروم سي اكسيداز و آنزيم ديسموتاز سوپراكسيد مي باشد. علاوه بر نقش آنزيمي، مس براي انتقال بيولوژيكي الكترون نيز استفاده مي شود. پروتئين هاي مس آبي كه از انتقال الكترون رسوب مي نمايد، شامل آزورين (Azurin) و پلاستوسيانين (Plastocyanin) است.

ميزان 30 گرم سولفات مس براي سلامتي انسان بالقوه كشنده است. ميزان مجاز مس در آب نوشيدني براي انسان با توجه به نوع منبع تايمين آب متغير است و از 1.5 تا 2 ميلي گرم در هر ليتر تغيير مي كند. از سوي ديگر، مقدار مس بالاي آب براي جاندارن آبي نيز خطرناك است. اثرات مشاهده شده غلظت بالاي مس در ماهي ها و ساير جانداران عبارت از آسيب ديدن سيست تنفسي، جگر، كليه و سيستم عصبي مي باشند.

مس با وزن اتمي 64 و نقطه ذوب C 1083 بشكل fcc متبلور مي شود. مس وآهن در حالت مذاب بهر

نسبتي در هم حل مي شوند ولي در حالت جامد حلاليت آن تا 0.1٪ نيز کاهش مي يابد. در سرد کردن آهسته، مس بصورت فاز آهن-مس در مي آيد. ولي در سرد کردن سريع، مقدار مس بيشتري در محلول جامد باقي مي ماند. مس معمولاً آستنيت زاي ضعيف است.

تاريخچه مس در طول ادوار گذشته مراحل مختلفی را طی کرده است. قبل از 1900 بخاطر ترک ها و پارگی های سطحی در قطعات فورج و نورد به خاطر وجود مس، یک عنصر مزاحم بشمار می رفت. بهمین دلیل تمام تلاش فولادسازان براین بود که درصد مس را تا حد امکان کاهش دهند. ولي بدليل روش فولادسازی، عملاً درصد مس در فولادها تا 0.4٪ نيز می رسيد.

مکانيسم متالورژيکی تأثير مس بر عيوب کارگرم را می توان به اکسيداسيون انتخابی آهن ربط داد. در اين حالت، مس در نزديکی سطح پوسته جمع می شود. با بيشتري شدن دمای کارگرم از دمای ذوب مس، مس مذاب در بين دانه های فولاد نفوذ کرده و کرنش پلاستیک مرزدانه ها را از هم می گسلد. افزودن نیکل با توجه به ميزان مس، دمای محلول نیکل-مس را بالا برده و از ذوب مس جلوگیری می کند. درصد نیکل افزوده شده در حدود نيم برابر مس باقیمانده است.

مس مقاومت خوردگی در محیط های اسیدی را افزایش می دهد. از توانایی مس در سیستمهای آلیاژی رسوب سختی شونده بيشتري استفاده می کنند برای اين منظور حداقل مس 1.25٪ می باشد و درصد مشابهی از نیکل را نيز در بردارد. قابلیت جوشکاری تحت تأثير مس نمی باشد. در فولادهای پرآلیاژی ضد اسيد، درصد مس بالای 1٪ باعث بهبودی مقاومت در برابر اسيد کلريدريك و اسيد سولفريك می شود. در جوشکاری فولادهای کم آلیاژی رسوب سختی شونده حاوی مس نيزی به پيش گرم نبوده و از دماهای بين پاسی بالا بايد جلوگیری کرد.

مس در فولاد فقط در محلول جامد قرار می گيرد و تمایلی به تشکیل هيچگونه ترکیب بين فلزی با آهن

ندارد. اکثر فولادهایی که بیشتر از 0.35٪ مس دارند، قابلیت رسوب سختی دارند. از این ویژگی در فولادهای زنگ نزن با استحکام کششی بالا استفاده می شود.

افزودن 2٪ مس به فولادهای کم کربن باعث افزایش استحکام تسلیم این فولادها بدون افت قابل ملاحظه در داکتیلیتی در حالت نرمال و رسوب سختی می شود. سرد کردن در هوا از دمای انحلال سبب باقی ماندن مس در محلول جامد شده و با حرارت دادن دوباره در دمای C 450، رسوبات غنی از مس و بالا رفتن سختی تشکیل می شود. رسوب سختی فولادهای کم کربن با 1-1.5٪ مس باعث افزایش استحکام کششی به اندازه 9 تن بر اینچ مربع و افزایش استحکام تسلیم به مقدار 11 تن بر اینچ مربع می شود.

البته این افزایش استحکام، کاهش داکتیلیتی را در پی دارد. در چنین فولادهایی که قابلیت رسوب سختی دارند، با زیاد شدن درصد کربن، این توانایی کاهش می یابد.

مس و سمنتیت با همدیگر آلیاژی تشکیل نمی دهند و مس موجود در آهن هیچگونه تاثیری بر روی نرخ انحلال کاربیدها در آستنیت در حین آستنیت کردن ندارد هرچند که تا حد کمی نرخ جوانه زنی و رشد پرلیت را می کاهد.

در فولادهایی که دارای درصد متوسطی از مس هستند، درصدهای مس اضافی که در محلول جامد قرار نمی گیرند، بصورت ذرات بسیار ریز غنی از مس در ساختار در می آیند. ولی اگر این درصد از 8٪ فراتر رود ذرات درشت غنی از مس در مرزدانه ها تشکیل می شود.

خوردگی اتمسفری فولاد با افزودن مقادیر کمی از مس در حدود 0.15-0.25٪ کاهش می یابد. مس مقاومت خوردگی فولاد در برابر اسید سولفریک را زیاد کرده و افزودن 0.75-3.0٪ به فولاد زنگ نزن 8/18 نرخ خوردگی در محیط اسید سولفریک جوشان را شدیداً کاهش می دهد. بهبود مقاومت اکسیداسیون در دماهای بالا تنها با افزودن 0.5-0.25٪ مس حاصل می شود. علت را می توان در

تشکیل فیلم سطحی محکم بر روی فولاد جستجو کرد که در برابر اکسیداسیون مقاومت خوبی دارد. مس در فولادهای ساختمانی کم آلیاژی با استحکام بالا که داکتیلیتی و شکل پذیری مشابهی داشته ولی از استحکام تسلیم بالاتری از فولادهای ساختمانی معمولی برخوردارند، استفاده می شود. مس موجود در این فولادها مقاومت خوردگی را افزایش داده و در موارد مشخصی تا 0.75٪ به منظور افزایش استحکام تسلیم و استحکام کششی بدون تاثیر منفی بر قابلیت جوشکاری بکار می رود.

در چدن‌ها، بمنظور پایدارسازی پرلیت در مقاطع نازک و ضخیم به ترکیب اضافه می شود و یکنواختی ساختار را ارتقاء می دهد. چنین اثری می تواند بر افزایش سختی تاثیر مثبتی داشته باشد. اعتقاد بر این است که قابلیت انحلال مس در چدن‌ها 3.5٪ است. مس اضافی بصورت کره های ریز از محلول جدا میشود. البته درصد مس در چدن‌های کروی بسیار پایین بوده و معمولا در این نوع چدن‌ها یک عنصر نامطلوب محسوب می شود.

در چدن های Ni-Resist کروی ، با ترکیب استاندارد 14% Cu ، 7% Ni ، مس بجای نیکل می نشیند. هرچند که چنین درصدی بالایی از مس در این نوع چدن‌ها وجود ندارد بلکه معمولا 21٪ نیکل داشته و مس ندارند.

7- تاثیر سیلیسیم در فولاد

سیلیس در طبیعت به شکل آزاد نیست بلکه بیشتر به صورت دی اکسید سیلیس خالص و سیلیکات ها می باشد. کانی های حاوی سیلیس را می توان در خاک رس، ماسه و انواع مختلف گرانیت ها و سنگ ها پیدا کرد. سیلیس قسمت اصلی نیمه هادی ها بوده و نیز در شکل سیلیکات و سیلیکا در شیشه ها ، سیمان و سرامیک کاربرد فراوانی دارد.

سیلیس در حالت بلوری به رنگ خاکستری تار بوده و جلای فلزی دارد. با اینکه سیلیس یک عنصر نسبتا خنثی است، ولی با هالوژن ها و مواد قلیایی واکنش می دهد و بیشتر اسید ها بجز ترکیبی از اسید نیتریک و اسید هیدروفلوریک بر آن

تاثیری ندارند. سیلیس عنصری بیشتر از 95 درصد از طول موج های امواج ماورای بنفش را انتقال میدهد.

سیلیس از واژه لاتین *silex* به معنای سنگ چخماق گرفته شده است و اولین بار توسط آنتوین لاوزیه در سال 1787 شناسایی شد و سپس به اشتباه توسط همفری دوی (Humphry Davy) در سال 1800 به عنوان یک ترکیب طبقه بندی شد. در سال 1811، گی لوساک (Gay-Lussac) و تئارد (Thenard) توانستند که سیلیس آمورف و ناخالص را از حرارت دادن پتاسیم در کنار تترافلوراید سیلیس بدست آورند. در سال 1824 میلادی، برزیلیوس سیلیس آمورف را تقریباً با روش مشابه با روش لوساک بدست آورد و سپس با شستن مکرر آن توانست به سیلیس با خلوص بالا دست یابد.

با توجه به اینکه سیلیس با کربن شباهت دارد، برخی این احتمال را می دهند که حیاتی براساس سیلیس وجود دارد. اما این بیشتر به یک داستان تخیلی و علمی شباهت دارد. افترای اصلی که در مورد حیات پایه سیلیس داده می شود، این است که سیلیس برخلاف کربن تمایل ندارد که پیوندهای دوتایی و سه تایی تشکیل دهد.

با وجود اینکه هنوز حیاتی بر پایه سیلیس پیدا نشده است، ولی کانی های سیلیس وجود دارد که کاربردهای خاصی دارند. بعضی از باکتریها و اشکال دیگر حیات مثل رادیولاریا پروتوزا (*Radiolaria ptozoa*) اسکلت دی اکسید سیلیسی دارند. این نوع از حیات با نام سیلیکای بیوژنیک معروف است. باکتریهای سیلیکاتی از سیلیس در متابولیسم استفاده می کنند.

زندگی که ما بر روی زمین می شناسیم، بر اساس بیوشیمی سیلیسی گسترش نیافته است. دلیل اصلی این ادعا این است که حیات در روی زمین بستگی به چرخه کربنی دارد؛ موجودات اوتوتروفیک (موجوداتی که غذایشان را خود تولید می کنند مثل گیاهان (*autotrophic*)) از دی اکسید کربن برای سنتز ترکیبات آلی با کربن استفاده می کنند و موجودات هتروتروفیک (موجوداتی که غذایشان را از موجودات دیگر تامین می کنند مثل حیوانات (*Heterotrophic*)) از این ترکیبات انرژی و دی اکسید کربن تولید می کنند. حال اگر سیلیس بتواند جایگزین کربن شود، در این صورت است که به چرخه سیلیس نیاز خواهد بود. البته دی اکسید سیلیس در سیستم های آبی رسوب می کند و نمی تواند در دستگاه های حیاتی انتقال یابد.

سیلیس را می توان در ترکیب همه فولادها دید. علت اینست که کانه های آهن حاوی درصدهایی از سیلیس است و نیز

در حین فولادسازی، از جداره های نسوز کوره وارد ذوب آهن می شود. سیلیس اکسیژن زدای قوی است و آخالهای اکسیدی را نیز حذف می کند.

وزن اتمی سیلیس 28 و نقطه ذوبش C 1427 است. ساختار کریستالی آن مکعبی الماسی است. سیلیس فلز نیست بلکه یک شبه فلز metalloïd است. سیلیس در آهن مذاب بهر نسبتی حل می شود. ولی در آهن جامد حداکثر تا 15٪ حل می شود. سیلیس دمای استحاله دلتا به آستنیت را کاسته و از طرفی دمای استحاله فریت به آستنیت را افزایش می دهد و منطقه پایداری آستنیت را می کاهش دهد. در واقع فریت زای قوی است. سیلیس به عنوان عنصر آلیاژی در مقادیر بیش از 0.3٪ اثرات مفیدی دارد. استحکام فریت را افزایش می دهد و سختی پذیری را زیاد می کند. وجود سیلیس در فولادهای الکتریکی که جهت گیری دانه ها مطرح است بسیار مهم است. هم چنین سیالیت ذوب را نیز افزایش می دهد.

حضور سیلیس، راسب شدن گرافیت را تشویق میکند و مقاومت سایشی را افزایش می دهد. به علت افزایش استحکام تسلیم، عنصر اصلی در فولادهای فنر است. به علت افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون و پوسته دار شدن در فولادهای مقاوم در برابر حرارت استفاده می شود. برای اینکه مقاومتشان در محیط های اسیدی نیز زیاد شود، درصد سیلیس تا 12٪ باید باشد که در اینصورت فقط باریخته گری قابل تولید بوده و برای رسیدن به ابعاد فقط سنگ زنی قابل انجام است.

در مقادیر بالای سیلیس، سختی پذیری و استحکام فولاد افزایش می یابد ولی این افزایش همراه با کاهش داکتیلیتی و انرژی ضربه است. از اینرو درصد سیلیس در اکثر فولادها به 0.35٪ محدود می شود. در فولادهای کربن متوسط و پرکربن، با افزودن سیلیس سختی پذیری زیاد می شود. درصد کربنی که یوتکتیک در آن رخ می دهد کاسته می شود و دمای آستنیت را می افزایش دهد. افزودن سیلیس به فولادهای کونچ و تمپر با 0.5٪ کربن، سختی حاصل از سخت کاری و فریت حاوی کاربید را افزایش می دهد.

در فولادهای فنر کربنی و سیلیس - منگنز دار، میزان سیلیس بیش از حد طبیعی است و در محدوده 1.5-2٪ می باشد و درصد منگنز بین 0.6-1.0٪ است. با ازدیاد درصد سیلیس، حساسیت به تردی تمپر افزایش می یابد. هرچند،

منگنز این حساسیت را بیشتر از سیلیس افزایش می دهد ولی در فولادهای سیلیس - منگنز دار حاوی 1٪ منگنز، اگر درصد سیلیس بین 1.5-2 درصد باشد ، تردی تمپر بسیار جدی خواهد بود. اگر فولاد تنها 0.6٪ منگنز داشته باشد سیلیس تا 3٪ می تواند در ترکیب فولاد حضور داشته باشد بدون اینکه بر افزایش تردی تمپر تاثیر جدی داشته باشد. سیلیس در فولادهای مقاوم به حرارت ، نیکل-کروم ، کروم دار و کروم-تنگستن برای افزایش مقامت به اکسیداسیون در دماهای بالا بکار می رود. فولادهای شیر کروم-سیلیس تا 3.75٪ سیلیس و فولادهای پرنیکل -کروم-تنگستن در محدوده 1-2.5٪ سیلیس دارند. این چنین فولادهایی در شیرهای اگزوز موتورهای درون سوز استفاده می شود. افزودن تقریبا 2٪ سیلیس به فولادهای زنگ نزن 8/18 مقاومت به پوسته برداری در دمای C 980 را افزوده و فولادهای تجارتي از این نوع در حدود 2-3٪ سیلیس دارند.

سیلیس در فولاد با تشکیل محلول جامد جاننشینی باعث می شود کربن بصورت گرافیت رسوب کند. فلذا چنین شکلی از کربن در حین نورد گرم بصورت لایه دکربوریزه شده حذف خواهد شد. بنابر این میزان کربن تا حد امکان کم نگهداشته می شود تا میزان اکسید و کربنی که خواص مغناطیسی فولاد را کاهش می دهد ، کمتر شود. از اینرو ورقهای فولاد سیلیس دار که 2.5-5٪ سیلیس دارند، افت جریان ادی و هیستریزیس کمتری در مقایسه با آهن دارند. فلذا در میدان جریان مستقیم، قابلیت نفوذ مغناطیس در آنها برای اکثر کاربردها مفید و مناسب بوده که باعث شده در صنایع الکتریکی کاربرد زیادی پیدا کرده است.

ورقهای الکتریکی از فولادهای سیلیس دار 4-4.75٪ سیلیس ساخته می شوند. چون در درصدهای سیلیس بالای 2.5٪ آستنیتی وجود ندارد فلذا می توان آنها را عملیات حرارتی کرد. این عملیات تنها برای بازیابی و آزادسازی کرنش های مکانیکی و نفوذ ناخالصی ها و آخالها و رشد کریستالهای بزرگ اکوکسی بزرگ و به دنبال آن بهبود خواص مغناطیسی بکار می رود. یک روش برای آنیل ، عملیات حرارتی فولاد در دمای C 1000-800 در شرایط احیایی و سپس آهسته سرد کردن است. در روش دیگر که برای تولید ورقهای با جهت گیری دانه ای استفاده می شود، شامل پوشش دادن اولیه ورقهای نورد گرم شده و سپس نورد سرد با پودرهای دیرگداز و به دنبال آن آنیل در دمای C 1200 بمدت 60 ساعت در اتمسفر هیدروژن دار می باشد. با این عملیات درصد زیادی از دانه ها در راستای ترجیحی جهت دار می شود. ورق با

چنین شبکه فریت جهت دار و یکنواخت باعث افزایش راندمان ترانسفورماتور و کاهش افت وات می شود. در عوض مقدار گرمای تولید شده در طی کار ترانسفورماتور را کاسته و هزینه اولیه را کم کرده و سیستم خنک کن دستگاه را ساده تر کرده است.

سیلیس در چدن ها همیشه وجود داشته و یک عنصر گرافیت زاست و پایداری کاربیدهای یوتکتیک و پرلیتی را کاهش می دهد. درصد سیلیس در چدنهای سفید بسیار کم بوده ولی در چدنهای خاکستری حداقل تا 1.5 درصد نیز وجود دارد.

8-تاثیر گوگرد در فولاد

گوگرد ماده بی بو و بدون مزه است که در طبیعت بیشتر به صورت ماده جامد زرد رنگ است که البته کانی های سولفیدی و سولفاتی نیز به وفور دیده می شوند.

گوگرد یکی از عناصر اصلی در ساختمان سلول زنده است. گوگرد یک منبع غذایی شیمیایی برای برخی از ارگان ها می تواند باشد. بعضی از باکتری ها از سولفید هیدروژن بجای آب به عنوان الکترون ده در فرآیندهای شبیه فوتوسنتز استفاده می کنند. گوگرد غیرآلی بخشی از کلاسترهای آهن-گوگرد را تشکیل می دهد و گوگرد یک لیگاند (Ligand) اتصالی در محل CuA در اکسیدایز سیتوکروم سی می باشد که این آخری ماده اصلی در استفاده از اکسیژن در تمام زندگی هوازی می باشد.

در نباتات و حیوانات، سیستئین (cysteine) آمینو اسید و متونین (Methionine) شامل گوگرد می باشند. هموسیستئین و تاورین (Taurine) از انواع اسیدهای گوگرد داری هستند که ساختار مشابهی داشته ولی به وسیله DNA کد گذاری نمی شوند و بخشی از ساختار اولیه پروتئین محسوب نمی شوند.

پیوندهای دی سولفیدی (S-S) که بین اجزای سیستئین در زنجیرهای پپتید تشکیل می شوند، در ساختار پروتئین بسیار مهم هستند. این پیوندهای کووالانت قوی بین زنجیرهای پپتید باعث می شوند که پروتئین ها از چقرمگی و جهندگی بالایی برخوردار باشند. به عنوان مثال، استحکام بالای پرها و مو به دلیل مقدار بالای اتصال S-S و هم چنین مقدار زیاد سیستئین و گوگرد است.

گوگرد از زمانهای قدیم مورد استفاده بوده و در کتب عهد قدیم به کرات بدان اشاره شده است. احتمالاً گوگرد از کلمه عربی *sufra* به معنی زرد گرفته شده است که ناشی از رنگ درخشانی است که در طبیعت از خود نشان می دهد، با این وجود نام سانسکریت گوگرد بنام *sulvari* است که به معنای دشمن مس می باشد.

ترجمه های انگلیسی از کتب عهد قدیم، از گوگرد بنام *Brimstone* یاد کرده است که نشات گرفته از خطابه آتش و گوگرد (*Fire and brimstone*) بوده که در آن مستمعان به حالت لعن جاوید و ازلی باقی می ماندند بطوریکه منتظر بی اعتقادی و عدم پشیمانی بودند. در این بخش از کتب عهد قدیم، *Hell* به بوی گوگرد اشاره می کند، که در بالا گفته شد گوگرد بی بو است. بوی گوگرد معمولاً مشابه بوی سولفید هیدروژنی است که از تخم مرغ گندیده به دماغ می رسد. سوختن گوگرد دی اکسید گوگرد تولید می نماید که بویی شبیه سوختن کبریت دارد.

هومر در قرن هشتم قبل از میلاد و نیز 424 م ق از گوگرد عامل جلوگیری از طاعون نام می برد و بوئیتا (*Boeotia*) دیواره های شهر را با به آتش کشیدن مخلوطی از زغال سنگ، گوگرد و قیر خراب نمود. در قرن دوازدهم، چینی ها تفنگی را اختراع کردند که نیروی پرتابی آن از مخلوط نیترات پتاسیم (KNO_3)، کربن و گوگرد تامین می شد. در اواخر سال 1770 میلادی، آنتوین لاوزیه (*Antoine Lavoisier*) موفق شد که گوگرد را به عنوان یک عنصر به جامعه علمی معرفی نماید. در 1867 میلادی، گوگرد در رسوبات زیرزمینی در لوئیزیانا و تگزاس کشف شد. گوگرد عنصری معمولاً در نواحی آتش فشانی یافت می شود. هم چنین رسوبات گوگرد عنصری در خلیج مکزیک، اروپای شرقی و آسیای غربی وجود دارد. اعتقاد بر این است که گوگرد موجود در این رسوبات از واکنش باکتریایی بی هوازی بر روی کانی های سولفاتی بالاخص سنگ گچ بدست آمده است.

سلنیم عنصر شیمیایی بوده که در طبیعت به شکل آزاد پیدا نمی شود و معمولاً در مقادیر زیادش سمی بوده ولی مقدار کم آن در در برخی از آنزیم ها بسیار موثر است.

سلنیم از واژه یونانی *selene* به معنی ماه گرفته شده است و در سال 1817 توسط ج. ونز یاکوب برزیلیوس (*Jons Jakob Berzelius*) کشف شد. رشد استفاده از سلنیم به لحاظ تاریخی حالت یکنواخت و متناسب با کاربردهای جدید بوده که می توان به ترکیبات کائوچو، عناصر آلیاژی در فولاد و یکسوکندنده های سلنیم

اشاره نمود. در سال 1970، سلنیم در یکسوکننده ها جایگزین سیلیس شدند ولی کاربرد اصلی آن در هادی های حساس به نور در صفحات ساده کپی است. در طی سال 1980، استفاده از سلنیم به عنوان هادی حساس به نور در این صفحات نیز رو به کاهش رفت. در حال حاضر، استفاده گسترده از سلنیم در صنایع شیشه سازی و رنگ دانه ها می باشد.

در سال 1996، تحقیقات ادامه دار نشان داد که رابطه مستقیمی بین مکمل های سلنیم و جلوگیری از حمله قلبی وجود دارد. در اواخر سال 1990، استفاده از سلنیم به عنوان یک نوع افزودنی به لوله های برنجی برای برآورده ساختن استانداردهای زیست محیطی بدون سرب از اهمیت قابل توجهی برخوردار شد.

با وجود اینکه مقادیر زیاد سلنیم سمی است، ولی یکی از ریزمغذی های اصلی در حالت های مختلف حیات است. سلنیم یکی از اجزای اصلی آمینو اسیدهای کمیاب سلنوسیستین (selenocysteine) و سلنومتوئین (selenomethionine) است. در انسانها، سلنیم ماده ریزمغذی است که به عنوان کوفاکتور برای احیای آنزیم های آنتی اکسیدان مثل پروکسیدازهای گلو تائوین (Glutathione peroxidases) یا ردوکتاز تیروئیدوکسین (Thioredoxin reductase) عمل می کند. هم چنین سلنیم در عملکرد غده تیروئید به عنوان یک کوفاکتور برای هورمون تیروئید نقش اصلی ایفاء می کند.

همانطوریکه در بالا بدان اشاره شد، مقدار زیاد سلنیم سمی است. مقدار بیش از حد بالایی پذیرش مجاز بیشتر از 400 میکروگرم در هر روز می تواند موجب سلنوسیس (Selenosis) شود. علائم این بیماری شامل بوی سیر در دم بیمار، اختلالات معده ای، ریزش مو، پوسته پوسته شدن ناخن ها، خستگی، کج خلقی و حملات عصبی می باشد. مقدار خیلی زیادی آن می تواند منجر به تسمع جگر و ورم ریوی و در نهایت مرگ می شود.

آنچه که در مورد سلنیم جالب است که بدان اشاره شود، رابطه آن با گسترش بیماری HIV است. تحقیقات زمین شناسی در مناطقی که بیماری ایدز در آن گسترش یافته است، و مقایسه آن با مناطقی که بیماری ایدز در آنها دیده نشده است، نشان دهنده این مطلب مهم است که در خاک مناطقی که ایدز در آنجا شیوع یافته است، حاوی مقادیر کمتری از عنصر سلنیم است. به عنوان مثال، درصد شیوع بیماری ایدز در مناطق پایین تر از آفریقای شمالی که سلنیم کمتری در خاک آن اندازه گیری شده است، بالا است در حالیکه در سنگال این درصد خیلی پایین تر است. خاک سنگال

درصد بالاتری از عنصر سلنیم را دارد.

اما در فولاد گوگرد و سلنیم رفتار مشابهی در دارند. گوگرد در ترکیب هر فولادی وجود دارد ولی سلنیم بطور عمدی به فولاد افزوده می شود. وزن اتمی گوگرد 32 با نقطه ذوب 119 C، وزن اتمی سلنیم 79 با دمای ذوب 217 C است. هر دو قابلیت یکسانی در فولاد دارند و به علت کم بودن نقطه جوش، در مذاب پایداری زیادی ندارند.

مشکل اصلی فولادسازان مربوط به پدیده ترک برداری گرم یا سرخ شکنندگی است. فلذا سعی می کنند تا حد امکان در صد گوگرد را کمتر کنند. گوگرد با آهن ترکیب شده و تشکیل FeS میدهد که دارای نقطه ذوب کمتری است FeS. با آهن یوتکتیکی تشکیل می دهد که از نقطه ذوب پایینتری تا 988 C برخوردار است. این ترکیب در دماهای بالا بصورت مذاب در آمده و در مرز دانه ها تجمع می کند فلذا باعث ترک برداری گرم یا سرخ شکنندگی Hot cracking یا Hot

Shortness می شود. شکل آخالهای سولفید آهن در شمش ها کروی بوده و در مقاطع کار شده کشیده و دراز است. این سبب می شود خواص قطعه آنیزوتروپ شود. همانطوریکه قبلا اشاره شد، Mn تمایل زیادی به ترکیب با گوگرد و تشکیل سولفید منگنز دارد. بنابر این، از این خاصیت برای حذف گوگرد استفاده می شود. با این حال درصد بسیار کمی FeS تشکیل می شود که قابلیت انحلال در MnS را دارد. با این وجود تاثیری بر روی دمای ذوب سولفید منگنز ندارد. میزان منگنز اضافه شده تقریباً چهار برابر درصد گوگرد است. بیشتر فولادهای کم آلیاژی و کربنی حداکثر درصد گوگرد 0.04% دارند.

وجود درصد زیاد MnS بر کارایی فولاد تاثیر منفی دارد. علیرغم این موضوع، در فولادهای خوش تراش وجود گوگرد عامل مهمی است. در واقع، یکی از راههای افزایش قابلیت ماشینکاری، اضافه کردن گوگرد به ترکیب فولاد است. بیشتر این نوع فولادها، 0.10-0.30% گوگرد دارند. وقتی ابزار برش روی سطح قطعه کار می کنند، به علت وجود MnS طول پلیسه ها کوتاهتر می شوند و نقش روانکار را نیز ایفا می کنند و در نتیجه صافی سطح بیشتر می شود.

شکل، اندازه و توزیع نامطلوب آخالهای غیر فلزی تاثیر نامطلوبی بر روی خواص فولاد دارند. آخالهای غیر فلزی کشیده شده قابلیت کار سرد فولاد ورق در کشش عمیق را می کاهد و چقرمگی شکست را شدیداً کاهش می دهد. خواص فولاد را آنیزوتروپ می کند و حساسیت به پارگی داغ را افزایش می دهد. وجود چنین مشکلات برای فولادسازان، افزودن

عناصری مثل کلسیم، منیزیم، زیرکنیم و عناصر نادر خاکی (سدیدم) به ذوب را در پی داشته است. در این روش مقدار گوگرد پس ماند به 0.001 و 0.005 درصد نیز می رسد.

در جوشکاری فولادهای خوش تراش که گوگرد زیادی دارند، وجود سولفیدها بر جوشکاری قوسی بسیار مضر بوده و در هنگام رسوب فلز جوش از الکترودهای فولادهای نرم، حفره و ترک تشکیل می شود. ولی استفاده از الکترودهای مصرفی با هیدروژن پایین، نتایج قابل قبولی را در پی دارد. نسبت آهک به سیلیس این الکترودها در حدی نگه داشته می شوند که تاثیر مخربی بر روی نتایج جوشکاری نداشته باشند.

در چدن‌ها، منابع متعددی برای حضور گوگرد در ترکیب موجودند. در صورتیکه منگیزی وجود نداشته باشد، گوگرد در ساختار بصورت سولفیدهای آهن با شکل آخالهای قهوه ای خاکستری ظاهر می شوند ولی با افزودن منگنز، به لحاظ تمایل ترجیحی به ترکیب با گوگرد، سولفید منگنز تشکیل خواهد شد. میزان منگنز طبیعتاً باید بیشتر باشد و از فرمول تجربی زیر استفاده می شود:

$$\% \text{Mn} = 1.7 * \% \text{S} + 0.3$$

اگر دمای ریخته گری پایین باشد، مقادیر اضافی اکسید منگنز بصورت عیوب حفره ای در قطعه د رمی آید. در درصد‌های بالاتر از 0.18٪ گوگرد، سختی چدن‌های خاکستری را افزایش می دهد ولی بر ماشینکاری چدن‌های خاکستری تاثیر منفی دارد.

9 - تاثیر گوگرد در فولاد

گوگرد ماده بی بو و بدون مزه است که در طبیعت بیشتر به صورت ماده جامد زرد رنگ است که البته کانی‌های سولفیدی و سولفات‌ی نیز به وفور دیده می شوند.

گوگرد یکی از عناصر اصلی در ساختمان سلول زنده است. گوگرد یک منبع غذایی شیمیایی برای برخی از ارگان‌ها می تواند باشد: بعضی از باکتری‌ها از سولفید هیدروژن بجای آب به عنوان الکترون ده در فرآیندهای شبیه فوتوسنتز استفاده می کنند. گوگرد غیرآلی بخشی از کلاسترهای آهن-گوگرد را تشکیل می دهد و گوگرد یک لیگاند (Ligand) اتصال‌ی در محل CuA در اکسیدایز سیتوکروم سی می باشد که این آخری ماده اصلی در استفاده از اکسیژن در تمام

زندگی هوازی می باشد.

در نباتات و حیوانات، سیستئین (cysteine) آمینو اسید و متونین (Methionine) شامل گوگرد می باشند.

هوموسیستئین و تاورین (Taurine) از انواع اسیدهای گوگرد داری هستند که ساختار مشابهی داشته ولی به وسیله DNA کد گذاری نمی شوند و بخشی از ساختار اولیه پروتئین محسوب نمی شوند.

پیوندهای دی سولفیدی (S-S) که بین اجزای سیستئین در زنجیرهای پپتید تشکیل می شوند، در ساختار پروتئین بسیار مهم هستند. این پیوندهای کووالانت قوی بین زنجیرهای پپتید باعث می شوند که پروتئین ها از چقرمگی و جهندگی بالایی برخوردار باشد. به عنوان مثال، استحکام بالای پرها و مو به دلیل مقدار بالای اتصال S-S و هم چنین مقدار زیاد سیستئین و گوگرد است.

گوگرد از زمانهای قدیم مورد استفاده بوده و در کتب عهد قدیم به کرات بدان اشاره شده است. احتمالاً گوگرد از کلمه عربی *suflra* به معنی زرد گرفته شده است که ناشی از رنگ درخشانی است که در طبیعت از خود نشان می دهد، با این وجود نام سانسکریت گوگرد بنام *sulvari* است که به معنای دشمن مس می باشد.

ترجمه های انگلیسی از کتب عهد قدیم، از گوگرد بنام *Brimstone* یاد کرده است که نشات گرفته از خطابه آتش و گوگرد (*Fire and brimstone*) بوده که در آن مستمعان به حالت لعن جاوید و ازلی باقی می ماندند بطوریکه منتظر بی اعتقادی و عدم پشیمانی بودند. در این بخش از کتب عهد قدیم، *Hell* به بوی گوگرد اشاره می کند، که در بالا گفته شد گوگرد بی بو است. بوی گوگرد معمولاً مشابه بوی سولفید هیدروژنی است که از تخم مرغ گندیده به دماغ می رسد. سوختن گوگرد دی اکسید گوگرد تولید می نماید که بویی شبیه سوختن کبریت دارد.

هومر در قرن هشتم قبل از میلاد و نیز 424 م ق از گوگرد عامل جلوگیری از طاعون نام می برد و بوئیتا (*Boeotia*) دیواره های شهر را با به آتش کشیدن مخلوطی از زغال سنگ، گوگرد و قیر خراب نمود. در قرن دوازدهم، چینی ها تفنگی را اختراع کردند که نیروی پرتابی آن از مخلوط نیترات پتاسیم (KNO_3)، کربن و گوگرد تامین می شد. در اواخر سال 1770 میلادی، آنتوین لاوزیه (*Antoine Lavoisier*) موفق شد که گوگرد را به عنوان یک عنصر به جامعه علمی معرفی نماید. در 1867 میلادی، گوگرد در رسوبات زیرزمینی در لوئیزیانا و تگزاس کشف شد.

گوگرد عنصری معمولاً در نواحی آتش فشان‌ها یافت می‌شود. هم‌چنین رسوبات گوگرد عنصری در خلیج مکزیک، اروپای شرقی و آسیای غربی وجود دارد. اعتقاد بر این است که گوگرد موجود در این رسوبات از واکنش باکتریایی بی‌هوازی بر روی کانی‌های سولفاتی بالاخص سنگ گچ بدست آمده است.

سلنیم عنصر شیمیایی بوده که در طبیعت به شکل آزاد پیدا نمی‌شود و معمولاً در مقادیر زیادش سمی بوده ولی مقدار کم آن در در برخی از آنزیم‌ها بسیار موثر است.

سلنیم از واژه یونانی selene به معنی ماه گرفته شده است و در سال 1817 توسط ج. وونز

یاکوب برزیلیوس (Jons Jakob Berzelius) کشف شد. رشد استفاده از سلنیم به لحاظ تاریخی حالت یکنواخت

و متناسب با کاربردهای جدید بوده که می‌توان به ترکیبات کائوچو، عناصر آلیاژی در فولاد و یکسوکندنده‌های سلنیم

اشاره نمود. در سال 1970، سلنیم در یکسوکندنده‌ها جایگزین سیلیس شدند ولی کاربرد اصلی آن در هادی‌های حساس

به نور در صفحات ساده کپی است. در طی سال 1980، استفاده از سلنیم به عنوان هادی حساس به نور در این صفحات

نیز رو به کاهش رفت. در حال حاضر، استفاده گسترده از سلنیم در صنایع شیشه‌سازی و رنگ‌دانه‌ها می‌باشد.

در سال 1996، تحقیقات ادامه دار نشان داد که رابطه مستقیمی بین مکمل‌های سلنیم و جلوگیری از حمله قلبی وجود

دارد. در اواخر سال 1990، استفاده از سلنیم به عنوان یک نوع افزودنی به لوله‌های برنجی برای برآورده ساختن

استانداردهای زیست‌محیطی بدون سرب از اهمیت قابل توجهی برخوردار شد.

با وجود اینکه مقادیر زیاد سلنیم سمی است، ولی یکی از ریزمغذی‌های اصلی در حالت‌های مختلف حیات است. سلنیم

یکی از اجزای اصلی آمینو اسیدهای کمیاب سلنوسیستین (selenocysteine) و سلنومتوئین (selenomethionine)

است. در انسانها، سلنیم ماده ریزمغذی است که به عنوان کوفاکتور برای احیای آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان مثل

پروکسیدازهای گلوتاتیون (Glutathione peroxidases) یا ردوکتاز تیرویدوکسین (Thioredoxin reductase)

عمل می‌کند. هم‌چنین سلنیم در عملکرد غده تیروئید به عنوان یک کوفاکتور برای هورمون تیروئید نقش اصلی ایفاء می‌کند.

کند.

همانطوریکه در بالا بدان اشاره شد، مقدار زیاد سلنیم سمی است. مقدار بیش از حد بالایی پذیرش مجاز بیشتر از 400

میکروگرم در هر روز می تواند موجب سلنوسیس (Selenosis) شود. علائم این بیماری شامل بوی سیر در دم بیمار، اختلالات معده ای، ریزش مو، پوسته پوسته شدن ناخن ها، خستگی، کج خلقی و حملات عصبی می باشد. مقدار خیلی زیادی آن می تواند منجر به تسمع جگر و ورم ریوی و در نهایت مرگ می شود.

آنچه که در مورد سلنیم جالب است که بدان اشاره شود، رابطه آن با گسترش بیماری HIV است. تحقیقات زمین شناسی در مناطقی که بیماری ایدز در آن گسترش یافته است، و مقایسه آن با مناطقی که بیماری ایدز در آنها دیده نشده است، نشان دهنده این مطلب مهم است که در خاک مناطقی که ایدز در آنجا شیوع یافته است، حاوی مقادیر کمتری از عنصر سلنیم است. به عنوان مثال، درصد شیوع بیماری ایدز در مناطق پایین تر از آفریقای شمالی که سلنیم کمتری در خاک آن اندازه گیری شده است، بالا است در حالیکه در سنگال این درصد خیلی پایین تر است. خاک سنگال درصد بالاتری از عنصر سلنیم را دارد.

اما در فولاد گوگرد و سلنیم رفتار مشابهی در دارند. گوگرد در ترکیب هر فولادی وجود دارد ولی سلنیم بطور عمدی به فولاد افزوده می شود. وزن اتمی گوگرد 32 با نقطه ذوب 119 C، وزن اتمی سلنیم 79 با دمای ذوب 217 C است. هر دو قابلیت یکسانی در فولاد دارند و به علت کم بودن نقطه جوش، در مذاب پایداری زیادی ندارند.

مشکل اصلی فولادسازان مربوط به پدیده ترک برداری گرم یا سرخ شکنندگی است. فلذا سعی می کنند تا حد امکان در صد گوگرد را کمتر کنند. گوگرد با آهن ترکیب شده و تشکیل FeS میدهد که دارای نقطه ذوب کمتری است FeS. با آهن یوتکتیکی تشکیل می دهد که از نقطه ذوب پایینتری تا 988 C برخوردار است. این ترکیب در دماهای بالا بصورت مذاب در آمده و در مرز دانه ها تجمع می کند فلذا باعث ترک برداری گرم یا سرخ شکنندگی Hot cracking یا Hot Shortness می شود. شکل آخالهای سولفید آهن در شمش ها کروی بوده و در مقاطع کار شده کشیده و دراز است. این سبب می شود خواص قطعه آنیزوتروپ شود. همانطوریکه قبلا اشاره شد، Mn تمایل زیادی به ترکیب با گوگرد و تشکیل سولفید منگنز دارد. بنابر این، از این خاصیت برای حذف گوگرد استفاده می شود. با این حال درصد بسیار کمی FeS تشکیل می شود که قابلیت انحلال در MnS را دارد. با این وجود تاثیری بر روی دمای ذوب سولفید منگنز ندارد. میزان منگنز اضافه شده تقریبا چهار برابر درصد گوگرد است. بیشتر فولادهای کم آلیاژی و کربنی حداکثر درصد

گوگرد 0.04% دارند.

وجود درصد زیاد MnS بر کارآیی فولاد تاثیر منفی دارد. علیرغم این موضوع، در فولادهای خوش تراش وجود گوگرد عامل مهمی است. در واقع، یکی از راههای افزایش قابلیت ماشینکاری، اضافه کردن گوگرد به ترکیب فولاد است. بیشتر این نوع فولادها، 0.10-0.30٪ گوگرد دارند. وقتی ابزار برش روی سطح قطعه کار می کنند، به علت وجود MnS طول پلیسه ها کوتاهتر می شوند و نقش روانکار را نیز ایفا می کنند و در نتیجه صافی سطح بیشتر می شود.

شکل، اندازه و توزیع نامطلوب آخالهای غیر فلزی تاثیر نامطلوبی بر روی خواص فولاد دارند. آخالهای غیر فلزی کشیده شده قابلیت کار سرد فولاد ورق در کشش عمیق را می کاهد و چقرمگی شکست را شدیداً کاهش می دهد. خواص فولاد را آنیزوتروپ می کند و حساسیت به پارگی داغ را افزایش می دهد. وجود چنین مشکلات برای فولادسازان، افزودن عناصری مثل کلسیم، منیزیم، زیرکنیم و عناصر نادر خاکی (سدیم) به ذوب را در پی داشته است. در این روش مقدار گوگرد پس ماند به 0.001 و 0.005 درصد نیز می رسد.

در جوشکاری فولادهای خوش تراش که گوگرد زیادی دارند، وجود سولفیدها بر جوشکاری قوسی بسیار مضر بوده و در هنگام رسوب فلز جوش از الکترودهای فولادهای نرم، حفره و ترک تشکیل می شود. ولی استفاده از الکترودهای مصرفی با هیدروژن پایین، نتایج قابل قبولی را در پی دارد. نسبت آهک به سیلیس این الکترودها در حدی نگه داشته می شوند که تاثیر مخربی بر روی نتایج جوشکاری نداشته باشند.

در چدن‌ها، منابع متعددی برای حضور گوگرد در ترکیب موجودند. در صورتیکه منگیزی وجود نداشته باشد، گوگرد در ساختار بصورت سولفیدهای آهن با شکل آخالهای قهوه ای خاکستری ظاهر می شوند ولی با افزودن منگنز، به لحاظ تمایل ترجیحی به ترکیب با گوگرد، سولفید منگنز تشکیل خواهد شد. میزان منگنز طبیعتاً باید بیشتر باشد و از فرمول تجربی زیر استفاده می شود:

$$\%Mn = 1.7 * \%S + 0.3$$

اگر دمای ریخته گری پایین باشد، مقادیر اضافی اکسید منگنز بصورت عیوب حفره ای در قطعه د رمی آید. در درصدهای بالاتر از 0.18٪ گوگرد، سختی چدنهای خاکستری را افزایش می دهد ولی بر ماشینکاری چدنهای خاکستری تاثیر منفی دارد.

9 - تاثیر مس در فولاد

مس فلزی با رنگ مایل به قرمز است که رسانایی حرارتی و الکتریکی بالایی دارد. آلیاژهای مختلف مس به نامهای متفاوتی شناخته می شوند. برنزها آلیاژهای مس و قلع می باشند. برنجها آلیاژهای مس و روی هستند. فلز مونل که به نام کوپرونیکل نیز معروف هستند، آلیاژی از مس و نیکل است. با وجود اینکه معمولاً آلیاژ برنز به آلیاژ مس و قلع اطلاق می شوند، ولی تبدیل به یک واژه کلی شده است مثل برنز آلومینوم، برنز منگنز.

مصری ها به این نکته پی برده بودند که افزودن مقدار کمی قلع سبب می شود ریخته گری فلز راحت تر شود. استفاده از مس در چین باستان به 2000 م ق بر میگردد. در آن دوران برنزهایی با کیفیت عالی می ساختند. توجه کنید که این تاریخها بیشتر تحت تاثیر جنگها پیروزیها بودند. در اروپا، تبرهای با نوک مسی پیدا شده اند که به تاریخ 3200 م ق بر میگرددند که خلوص 99.7 درصد داشتند. برنجهای، آلیاژ مس و روی، ابتدا در یونان شناخته شدند ولی نخست توسط رومی ها به طور وسیعی استفاده شدند.

صنایع دستی در سومر به 3000 م ق بر میگرددند و صنایع دستی پیدا شده در مصر به همان تاریخ مربوط می شوند. در یکی از هرمها، سیستم لوله کشی مسی کشف شده است که قدمتش مربوط به 5000 م ق است.

در یونانی، واژه chalkos به معنای فلز است. در یونان و روم، مس منبع بسیار مهمی برای آنها بود. در روم، واژه aeo Cyprium همان معنی را می داد. به تدریج این واژه ساده تر شد و به صورت copper وارد زبان انگلیسی شد. در اسطوره شناسی، مس همراه الهه و رب النوع عشق و ونوس بود. در علم کیمیاگری، علامت فلز مس مشابه سیاره ونوس بود.

مس را می توان جزو اندک فلزاتی دانست که در طبیعت به صورت غیر ترکیبی وجود دارد. این فلز یکی از ارکان اصلی تمدن بوده و تاریخچه آن به 10000 سال قبل می رسد. در شمال عراق یک طناب مسی پیدا شده است که قدمتش به 8700 م ق می رسد. در سال 5000 م ق، نشانه های مبنی بر ذوب و تصفیه مس از ترکیبات ساده مس دار مثل مالاکیت یا آزوریت یافت شده است. در میان مکان های باستانی در آناتولیا، چاتال هویوک (Çatal Höyük) در تقریباً 6000 م ق ابزاری از صنایع دستی مسی پیدا شده است که البته در آنها مسی ذوب نشده بود اما در Can Hasan

تقریباً در 5000 م ق ابزاری پیدا شده اند که از مس ذوب شده تولید شده بودند.

ذوب مس در نقاط مختلف جهان بطور مستقل گسترش یافته اند. علاوه بر گسترش صنایع مسی در آناتولیا در 5000 م ق، این صنایع در چین قبل از 2800 م ق، در آمریکای مرکزی در 600 میلادی و در آفریقای غربی در 900 میلادی نیز گسترش یافته بود.

مس در همه گیاهان و حیوانات وجود دارد. مس در جریان خون بر روی پروتئین پلاسمایی به نام سرول پلاسمین (Ceruloplasmin) حرکت می کند. وقتی مس برای اولین بار در روه جذب می شود، به کبد انتقال داده می شود. در بسیاری از آنزیم ها مس وجود دارد که شامل مراکز مسی سیتوکروم سی اکسیداز و آنزیم دیسموتاز سوپراکسید می باشد. علاوه بر نقش آنزیمی؛ مس برای انتقال بیولوژیکی الکترون نیز استفاده می شود. پروتئین های مس آبی که از انتقال الکترون رسوب می نماید، شامل آزرین (Azurin) و پلاستوسیانین (Plastocyanin) است.

میزان 30 گرم سولفات مس برای سلامتی انسان بالقوه کشنده است. میزان مجاز مس در آب نوشیدنی برای انسان با توجه به نوع منبع تامین آب متغیر است و از 1.5 تا 2 میلی گرم در هر لیتر تغییر می کند. از سوی دیگر، مقدار مس بالای آب برای جاندارن آبی نیز خطرناک است. اثرات مشاهده شده غلظت بالای مس در ماهی ها و سایر جانداران عبارت از آسیب دیدن سیستم تنفسی، جگر، کلیه و سیستم عصبی می باشند.

مس با وزن اتمی 64 و نقطه ذوب C 1083 بشکل fcc متبلور می شود. مس و آهن در حالت مذاب بهر نسبتی در هم حل می شوند ولی در حالت جامد حلالیت آن تا 0.1% نیز کاهش می یابد. در سرد کردن آهسته، مس بصورت فاز آهن-مس در می آید. ولی در سرد کردن سریع، مقدار مس بیشتری در محلول جامد باقی می ماند. مس معمولاً آستنیت زای ضعیف است.

تاریخچه مس در طول ادوار گذشته مراحل مختلفی را طی کرده است. قبل از 1900 بخاطر ترک ها و پارگی های سطحی در قطعات فورج و نورد به خاطر وجود مس، یک عنصر مزاحم بشمار می رفت. بهمین دلیل تمام تلاش فولادسازان براین بود که درصد مس را تا حد امکان کاهش دهند. ولی بدلیل روش فولادسازی، عملاً درصد مس در فولادها تا 0.4% نیز می رسید.

مکانیسم متالورژیکی تاثیر مس بر عیوب کارگرم را می توان به اکسیداسیون انتخابی آهن ربط داد. در این حالت، مس در نزدیکی سطح پوسته جمع می شود. با بیشتر شدن دمای کار گرم از دمای ذوب مس، مس مذاب در بین دانه های فولاد نفوذ کرده و کرنش پلاستیک مرزدانه ها را از هم می گسلد. افزودن نیکل با توجه به میزان مس، دمای محلول نیکل-مس را بالا برده و از ذوب مس جلوگیری می کند. درصد نیکل افزوده شده در حدود نیم برابر مس باقیمانده است.

مس مقاومت خوردگی در محیط های اسیدی را افزایش می دهد. از توانایی مس در سیستم های آلیاژی رسوب سختی شونده بیشتر استفاده می کنند برای این منظور حداقل مس 1.25٪ می باشد و درصد مشابهی از نیکل را نیز در بردارد. قابلیت جوشکاری تحت تاثیر مس نمی باشد. در فولادهای پرآلیاژی ضد اسید، درصد مس بالای 1٪ باعث بهبودی مقاومت در برابر اسید کلریدریک و اسید سولفریک می شود. در جوشکاری فولادهای کم آلیاژی رسوب سختی شونده حاوی مس نیازی به پیش گرم نبوده و از دماهای بین پاسی بالا باید جلوگیری کرد.

مس در فولاد فقط در محلول جامد قرار می گیرد و تمایلی به تشکیل هیچگونه ترکیب بین فلزی با آهن ندارد. اکثر فولادهایی که بیشتر از 0.35٪ مس دارند، قابلیت رسوب سختی دارند. از این ویژگی در فولادهای زنگ نزن با استحکام کششی بالا استفاده می شود.

افزودن 2٪ مس به فولادهای کم کربن باعث افزایش استحکام تسلیم این فولادها بدون افت قابل ملاحظه در داکتیلیتی در حالت نرمال و رسوب سختی می شود. سرد کردن در هوا از دمای انحلال سبب باقی ماندن مس در محلول جامد شده و با حرارت دادن دوباره در دمای 450 C، رسوبات غنی از مس و بالا رفتن سختی تشکیل می شود. رسوب سختی فولادهای کم کربن با 1-1.5٪ مس باعث افزایش استحکام کششی به اندازه 9 تن بر اینچ مربع و افزایش استحکام تسلیم به مقدار 11 تن بر اینچ مربع می شود. البته این افزایش استحکام، کاهش داکتیلیتی را در پی دارد. در چنین فولادهایی که قابلیت رسوب سختی دارند، با زیاد شدن درصد کربن، این توانایی کاهش می یابد.

مس و سمنتیت با همدیگر آلیاژی تشکیل نمی دهند و مس موجود در آهن هیچگونه تاثیری بر روی نرخ انحلال کاربیدها در آستنیت در حین آستنیت کردن ندارد هرچند که تا حد کمی نرخ جوانه زنی و رشد پرلیت را می کاهش دهد. در فولادهایی که دارای درصد متوسطی از مس هستند، درصدهای مس اضافی که در محلول جامد قرار نمی گیرند،

بصورت ذرات بسیار ریز غنی از مس در ساختار در می آیند. ولی اگر این درصد از 8 % فراتر رود ذرات درشت غنی از مس در مرز دانه ها تشکیل می شود.

خوردگی اتمسفری فولاد با افزودن مقادیر کمی از مس در حدود 0.15-0.25 % کاهش می یابد. مس مقاومت خوردگی فولاد در برابر اسید سولفونیک را زیاد کرده و افزودن 0.75-3.0 % به فولاد زنگ نزن 8/18 نرخ خوردگی در محیط اسید سولفونیک جوشان را شدیداً کاهش می دهد. بهبود مقاومت اکسیداسیون در دماهای بالا تنها با افزودن 0.25-0.5 % مس حاصل می شود. علت را می توان در تشکیل فیلم سطحی محکم بر روی فولاد جستجو کرد که در برابر اکسیداسیون مقاومت خوبی دارد.

مس در فولادهای ساختمانی کم آلیاژی با استحکام بالا که داکتیلیتی و شکل پذیری مشابهی داشته ولی از استحکام تسلیم بالاتری از فولادهای ساختمانی معمولی برخوردارند، استفاده می شود. مس موجود در این فولادها مقاومت خوردگی را افزایش داده و در موارد مشخصی تا 0.75 % به منظور افزایش استحکام تسلیم و استحکام کششی بدون تاثیر منفی بر قابلیت جوشکاری بکار می رود.

در چدن‌ها، بمنظور پایدارسازی پرلیت در مقاطع نازک و ضخیم به ترکیب اضافه می شود و یکنواختی ساختار را ارتقاء می دهد. چنین اثری می تواند بر افزایش سختی تاثیر مثبتی داشته باشد. اعتقاد بر این است که قابلیت انحلال مس در چدن‌ها 3.5 % است. مس اضافی بصورت کره های ریز از محلول جدا میشود. البته درصد مس در چدن‌های کروی بسیار پایین بوده و معمولاً در این نوع چدن‌ها یک عنصر نامطلوب محسوب می شود. در چدن های Ni-Resist کروی ، با ترکیب استاندارد 14 % Cu ، 7 % Ni ، مس بجای نیکل می نشیند. هرچند که چنین درصدی بالایی از مس در این نوع چدن‌ها وجود ندارد بلکه معمولاً 21 % نیکل داشته و مس ندارند.

9 - تاثیر مس در فولاد

تنگستن کاربرد زیادی در تولید فولادهای ابزار داشته و اخیراً در تولید فولادهای پرآلیاژی مقاوم در برابر حرارت نیز استفاده می شوند. تنگستن بسیار سنگین بوده و وزن اتمی آن 184 و نقطه ذوب 3410 C دارد. ساختار کریستالی آن FCC است و در فولاد فریت زا و کاربید زای بسیار قوی است. سختی پذیری را افزایش می دهد و کاربیدهای مقاوم در

برابر سایش ایجاد کرده و بالاخص از افت سختی در دماهای بالا که امری رایج در نوک ابزار است جلوگیری می کند. در الکترودهای جوشکاری نیز تنگستن اضافه می شود تا سطح مقاوم در برابر سایش ایجاد نماید

مقادیر کمی از تنگستن سختی پذیری آستنیت را شدیداً افزایش داده و از طریق تشکیل محلول جامد فریت را تا حد متوسطی افزایش می دهد.

تمایل تنگستن به ترکیب با کربن بسیار زیاد بوده و کاربرد آن خیلی سخت و مقاوم به سایش است. فولادهای تنگستن دار با سختی ثانویه در برابر تمپر مقاوم بوده و از اینرو مقاومت به سایشی را ارتقاء داده و در دماهای بالا دارای استحکام زیادی خواهند بود.

در فولادها، تنگستن کاربیدهای کمپلکس Fe_4W_3C یا Fe_4W_2C تشکیل می دهد و در برخی مواقع، این کاربرد ها به کاربیدهای ساده WC تجزیه می شوند. انحلال کاربیدهای تنگستن در آستنیت بسیار کُشکُشک بوده و برای رسیدن به تعادل در فولادهای تنگستن به زمان آستنیت کردن بیشتری نیاز است. این انحلال کم کاربیدها مربوط به اندازه دانه کوچک فولادهای تنگستن دار بوده که متأثر از اثر محدود کنندگی رشد دانه توسط کاربید های حل نشده است.

تنگستن همانند فریت زاهای دیگر، دمای یوتکتوئید را افزایش داده و درصد کربن یوتکتوئید را می کاهش دهد و در نتیجه مقدار کاربید آزاد فولاد را در همان درصد کربن مشابه افزایش می دهد. این افزایش درصد کاربید آزاد سبب افزایش مقاومت سایش فولادهای تنگستن دار می شود.

تنگستن سختی و استحکام کششی فولادهای کربنی ساده و پر کربن را افزایش می دهد ولی بندرت به تنهایی در فولادها استفاده می شوند چراکه می توان با کمک از عناصر آلیاژی ارزان دیگر برای رسیدن به خواص مورد نظر استفاده کرد.

در دماهای کوئنچ کم که اندازه دانه کم بدست می آید، فولادهای تنگستن در مقایسه با فولادهای کربنی ساده از سختی پذیری کمی با درصد کربن مشابه برخوردار خواهند بود ولی با افزایش درصد زمان و دمای آستنیتته کردن بدلیل انحلال زیاد کاربیدها، سختی پذیری آنها در مقایسه با فولادهای ساده کربنی افزایش می یابد.

در تولید فولادهای ابزار بالاخص فولادهای ابزار تند بر، یکی از عناصر اصلی تنگستن است. تنگستن در فولادهای تند بر زمینه ای ایجاد می کند که در حین تمپر نرم نمی شود و کاربیدها بسیار سخت و مقاوم به ساییش می باشند. این مقاومت به تمپر زمینه سبب شده که استحکام در دمای بالا و چقرمگی در سختی معین خوبی داشته باشد. این فاکتور مهمی است چرا که توانایی برش و تغییر شکل ابزار تندبر و قالب کار گرم بستگی به سختی و استحکام در دمای کاری سطوح دارد. تنش های داخلی که در حین کوئنچ فولادهای تنگستن دار ایجاد می شود، در دماهای بالا آزاد می شوند. این نوع آزاد شدن تنش بدون کاهش سختی بوده فلذا قطعه می تواند تنش های کاری را تحمل کند. در بیشتر عملیات های برش کاری از فولادهای تند بر استفاده می شود. یکی از این فولادها دارای ترکیب $0.7\% C, 1\% V, 4\% Cr, 18\% W$ می باشد. افزایش درصد تنگستن بیشتر از این مقدار سبب زیاد شدن مقاومت سایشی شده ولی چقرمگی را می کاهش دهد. در دماهای کمتر از 18%، مقاومت سایشی کاهش یافته و حساسیت به رشد دانه در دماهای کوئنچ بالا را می افزایش دهد. خواص برشکاری خوب با افزایش همزمان درصد کربن و وانادیم این نوع فولادها بدست می آید. به عنوان مثال فولاد با $1.2\% C, 14\% W, 4\% Cr, 4.5\% V$ بهتر از فولاد 1-4-18 برای مته ها می باشد.

در برخی ز فولادهای تند بر می توان بجای دو قسمت تنگستن از یک قسمت مولیبدن استفاده کرد. با این حال خواص برشکاری این فولاد کاهش می یابد. فولاد $6\% W, 6\% Mo$ در مقایسه با فولاد های تنگستنی معمولی براحتی دکر بوریزه می شود. فولاد جایگزین دیگر $6\% W, 5\% Mo, 4\% Cr, 2\% V$ بوده که برای بهینه کردن خواص برش این فولاد، درصد کربن را زیاد کرده اند. ترکیب این فولاد $1.2\% C, 6\% W, 4\% Cr, 4.5\% Mo, 4\% V$ است.

نوع دیگر از فولاد ابزار تنگستن که در قالبهای گرم کار استفاده می شود، $10\%W, 3\%Cr, 0.30\%V, 0.30\%C$ است. تنگستن موجود در ترکیب فولاد، مقاومت به تمپر را افزوده و حتی در دماهای بالا تر از دمای تمپر معمول، افت سختی قابل ملاحظه نخواهد بود.

با اضافه کردن 5% کبالت به فولاد تنگستن، فولاد بسیار تند بر بدست می آید که باز می توان از دماهای آبرکاری بالا استفاده کرد. در نتیجه کاربردهای تنگستن زیادی حل شده و سختی پذیری بالایی حاصل می شود.

فولاد ابزار حاوی $5\%W, 1.3\%C$ بسیار سختی بوده و تیزی لبه برش را حفظ می کند. این فولاد در ابزار برش، برشکاری مواد سخت و برای قالبهای کشش استفاده می شود.

جنس فولاد اسکانه از فولاد با $1.0-2.5\%W$ بوده که اندازه دانه را اصلاح کرده و مقاومت سایش را بهبود می بخشد.

چگالی فولادهای کربنی با افزودن تنگستن زیاد شده و فولادهای تنگستن پایدار مغناطیسی بیشتری از خود در مقایسه با فولادهای کربنی ساده نشان می دهند. فولاد پر کربن با تنگستن 6% در شرایط سخت شده در مغناطیس های دائمی استفاده می شود. تنگستن بدلیل نگهداری آستنیت در حین کوئنچ، باعث تشکیل ذرات مغناطیس با توزیع بحرانی می شود. نوعی از این فولاد مغناطیس تنگستن دار ترکیب $6\%W, 0.6\%Cr, 0.7\%C$ دارد.

تنگستن در صنایع مواد سخت بصورت کاربرد تنگستن استفاده می شود که یکی از اجزای اصلی در ابزارهای برش کاربردی سینتر شده است. بدلیل تولید مشکل این کاربردها، کاربردهای سینتر شده بندرت در مقاطع بزرگتر از 2 اینچ مربع تولید می شوند. تیغه های کاربردی یا بطور مکانیکی یا با لحیم کاری به فولاد ابزار کربنی متوسط یا چدنی متصل شده و ابزار برش را تشکیل می دهند. تیغه های کاربرد تنگستن در ابزارهای برش دستگاه تراش، مته ها و برقو ها بکار می روند. هم چنین در گشش سیم از قالبهای کاربرد تنگستن بسیار سخت استفاده می شود.