

## بررسی مکانیزم و سینتیک اکسیداسیون خط جوش فولاد AISI ۳۲۱

شیما سلطانی نژاد<sup>۱\*</sup> و رضا ابراهیمی<sup>۲</sup>

### چکیده

انتخاب مواد مناسب برای واحدهای پتروشیمی و صنایع نفت و گاز از جمله موردهای مهم تلقی می‌گردد. در انتخاب ماده مناسب، مقاومت به خوردگی، قابلیت نصب و جوشکاری باید مد نظر قرار گیرد. فولادهای زنگ نزن آستنیتی به عنوان مواد مهندسی با مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون عالی، کاربرد شایان توجهی در صنایع گوناگون دارند. در این پژوهش، مقاومت به اکسیداسیون خط جوش فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI ۳۲۱ با فلز پرکننده AISI ۳۴۷، در دمای ۱۰۵۰ °C و محیط خشک اکسید کننده، با استفاده از روش وزن سنجی حرارتی مورد ارزیابی قرار گرفت. ریخت شناسی و ساختار لایه اکسید نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. مکانیزم واکنش و پارامترهای سینتیکی فرآیند اکسیداسیون با استفاده از تحلیل نمودارهای وزن‌سنجی بدست آمد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که فرآیند اکسیداسیون در آلیاژ پایه برخلاف آلیاژ پرکننده طی دو مرحله انجام شده و روی سطح آلیاژ پایه و پرکننده یک لایه اکسید نامحافظ تشکیل شده است. لایه اکسید تشکیل شده روی آلیاژ پایه اکسید دو تایی غنی از آهن و بر روی آلیاژ پرکننده یک لایه اکسید متخلخل کروم شکل گرفته است. همچنین، فرآیند اکسیداسیون در خط جوش پیچیده است و از رفتار سینتیک اکسیداسیون سهمی پیروی می‌کند. سرعت اکسیداسیون آلیاژ پایه در مقایسه با آلیاژ پر کننده بیش تر است. در نتیجه، با توجه به پایین بودن مقاومت به اکسیداسیون این خط جوش پیشنهاد می‌شود در این شرایط دمایی از این آلیاژ استفاده نشود.

**واژه‌های کلیدی:** فولاد زنگ نزن آستنیتی، اکسیداسیون، سینتیک، جوشکاری.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد.

۲- دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد.

\*- نویسنده مسئول مقاله: Sh\_soltani84@yahoo.com

## پیشگفتار

فولادهای زنگ نزن آستنیتی از دیر باز به عنوان مواد با مقاومت بالا به اکسیداسیون و خوردگی در درجه حرارت های بالا شناخته شده اند [۱]. در برخی از شرایط با توجه به امکانات موجود این گروه از آلیاژها کاربرد قابل ملاحظه ای را دارا هستند، که برآورد عمر مفید قطعه از الزامات است. اکسیداسیون مهم ترین واکنش در دمای بالا بشمار می رود. زمانی که فلز یا آلیاژ در معرض هوا یا دیگر گازهای مخرب قرار می گیرند، با آن ها واکنش انجام می دهند [۲و۱]. در دماهای بالا و با حضور در محیط های مهاجم، اکسیداسیون پیشروی می کند. مقاومت به اکسیداسیون در این دماها با توجه به ویژگی های لایه اکسید تعیین می شود [۳-۵]. در فولادهای زنگ نزن آستنیتی، کروم و آلومینیوم میل به تشکیل فیلم اکسید چسبنده با نفوذ پذیری یونی کمی دارند؛ همین مسئله باعث شده که فولاد های آستنیتی مقاومت به اکسیداسیون خوبی داشته باشند [۶]. در این میان اکسید کروم سهم ویژه ای در شکل دهی فیلم محافظ روی سطح آلیاژ دارد [۷]. اکسید کروم به تنهایی قادر است مقاومت به اکسیداسیون را افزایش دهد، در حالی که در محیط های مرطوب و در گستره دمایی ۶۰۰ درجه سانتی گراد خواص حفاظتی خود را کاملاً از دست می دهد [۸و۶]. به همین علت پژوهش های گسترده ای در زمینه بهبود حفاظت لایه کروم صورت گرفته است [۱۰و۹]. افزودن عناصر فعال باعث بهبود چسبندگی و کارایی در پوسته اکسید محافظ می شود و هم چنین، مقدار کروم برای تشکیل لایه محافظ را کاهش می دهد [۱۱]. حضور ایتريم، سریم، لانتانیم و نیوبیوم مقاومت به اکسیداسیون فولادهای زنگ نزن آستنیتی را افزایش داده و از سوی دیگر، باعث کاهش سینتیک اکسیداسیون در دمای بالا می شود [۱۲-۱۶]. در محیط های خشن و در حضور بخار آب، فولاد های زنگ نزن آستنیتی آلومینیوم دار مقاومت خوبی از خود نشان می دهند. در کاربردهای حساس، استفاده از مواد با ظرفیت بالای مقاومت به اکسیداسیون امری مهم بشمار می آید. در مقایسه با دیگر اکسید ها، لایه اکسید آلومینیوم با سرعت رشد کم و پایداری ترمودینامیکی بالا به عنوان فیلم برتر شناخته می شود [۱۷و۱۸]. با توجه به سرعت

واکنش اکسیداسیون سرعت تخریب فلز یا آلیاژ برآورد می شود. سرعت اکسیداسیون را اغلب به صورت افزایش وزن در واحد سطح بیان می کنند. با توجه به داده هایی که به وسیله روش وزن سنجی حرارتی بدست خواهد آمد، این روش یکی از روش های مهم در بررسی فرایندهای اکسیداسیون بشمار می آید [۱۹-۲۱]. فرایند اکسیداسیون فلزات شامل واکنش های شیمیایی مرز فازها و جابه جایی واکنش دهنده ها در طول لایه محصول است. هر کدام از این فرایندهای جزئی، در سرعت متفاوتی انجام می شوند. اگر کندترین مرحله، مرحله نفوذ باشد. سرعت واکنش بر اساس رابطه زیر بدست می آید:

$$(\Delta m/q)^2 = K' t + C \quad (1)$$

در این معادله  $K'$  ثابت اکسیداسیون سهمی،  $C$  ثابت و  $\Delta m/q$  افزایش وزن بر واحد سطح است [۲۰]. در سنتیک اکسیداسیون سهمی هنگامی که یک پوسته تشکیل می شود و خیلی نازک است، نفوذ از راه پوسته سریع است. فلاکس یون ها از راه پوسته بایستی معادل با سرعت واکنش سطحی باشد. برای برقراری این فلاکس ثابت، اکتیویته فلز در فصل مشترک پوسته-گاز کاهش می یابد و در نهایت، به مقدار تعادلی با اتمسفر می رسد. اکتیویته فلز نمی تواند از این مقدار کم تر شود لذا، با پیشرفت واکنش منجر به کاهش فلاکس یونی و سرعت واکنش می شود. با فرض این که اکسیداسیون به وسیله نفوذ کنترل می گردد، آنگاه می توان گفت سینتیک اکسیداسیون از معادله اکسیداسیون سهمی پیروی می کند. بررسی ها حاکی از تاثیر پارامترهای هندسی بر اکسیداسیون به صورت مستقیم و غیر مستقیم و یا به صورت واقعی و ظاهری است [۲۰و۲۱]. عامل تعیین کننده بر مقاومت خط جوش در کاربردهای دمای بالا، ترکیب شیمیایی و ریز ساختار مناطق گوناگون جوش است. لذا، بخش عمده ای از پژوهش های معطوف بر بررسی ریز ساختار و خواص مکانیکی خط جوش می باشد، این نکته اثبات شده است که استفاده از فولاد های پایدار شده نظیر فولاد ۳۲۱ و ۳۴۷ مقاومت و خواص مطلوب را دارا هستند [۲۲]. به دلیل اهمیت پیش بینی و محاسبه عمر قطعات ساخته شده فولاد ۳۲۱ و کاربرد قابل ملاحظه این فولاد، سعی بر آن است تا مقاومت به اکسیداسیون خط جوش بررسی گردد.

## روش آزمایش‌ها

## مواد

آلیاژ مورد استفاده فولاد زنگ نزن ۳۲۱ است، این آلیاژ به عنوان فلز پایه مورد بررسی قرار گرفته شده است، همچنین آلیاژ ER-۳۴۷ نیز به عنوان فلز پر کننده استفاده شده است و ترکیب شیمیایی آلیاژهای یاد شده به وسیله کوانتومتری، در جدول ۱ آورده شده است.

برای انجام آزمایش‌ها، از دو ورق فولاد زنگ نزن ۳۲۱، به ابعاد  $۰/۶ * ۲۵ * ۳۵$  سانتی متر که مناسب از لحاظ توزیع حرارتی است، بر اساس استاندارد آماده شد. برش اولیه به گونه بوده است که هیچ گونه تغییر ساختاری رخ ندهد. طرح اتصال در شکل ۱ آورده شده است. صفحات نمونه طی چهار پاس جوش لب به لب داده شده است. عملیات جوشکاری با استفاده از گازخنی ارگون و با روش نیمه اتوماتیک انجام شده است. مشخصات عملیات جوشکاری در جدول ۲ آورده شده است. در بررسی اکسیداسیون، از مناطق فلز پایه و فلز جوش نمونه‌هایی با ابعاد  $۰/۵ * ۰/۵ * ۰/۵$  سانتی متر مربع جدا گردید. سطوح به وسیله سمباده SiC شماره ۱۰۰ آماده سازی سطحی می شود تا اکسیدهای احتمالی زدوده شود و سپس تمیز و در هوا خشک شوند.

## وزن سنجی حرارتی

بررسی مقاومت به اکسیداسیون به وسیله تست وزن سنجی حرارتی انجام شد. نمونه های در اتمسفر اکسیژن، به مدت چهار ساعت در دمای  $۱۰۵۰$  درجه سانتی گراد قرار گرفته اند. نرخ گرمادهی پنج درجه بر دقیقه بوده است. سرد کردن نمونه‌ها تا دمای اتاق در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. اندازه گیری تغییرات وزن با زمان در طول آزمون اکسیداسیون در دمای بالا به وسیله ترازوی دقیق محاسبه و نتایج با دستگاه ثبت شده است.

## بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت‌شناسی لایه اکسید ایجاد شده روی سطح نمونه‌ها و همچنین، لایه های اکسید تشکیل شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، سطح لایه اکسید ایجاد شده بر روی نمونه ها با استفاده از میکروآنالیزور مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی لایه های اکسید تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها، هر یک از نمونه ها با چسب رزین اپوکسی مانت و با سمباده SiC از سمباده ۱۰۰-۳۰۰۰ آماده سازی سطحی شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژهای استفاده شده.

Nb	Ti	Al	Ni	Cr	C	Fe	
۰/۰۲۲	۰/۳۳۴	۱/۱۳۸	۹/۲۲	۱۸/۶	۰/۰۶۳	۶۹/۱	AISI۳۲۱
۰/۶۳۵	۰/۰۳۱	۰/۸۷۶	۱۰/۴	۲۱/۱	۰/۰۷۹	۶۵/۴	AISI E-۳۴۷

جدول ۲- مشخصات فرایند جوشکاری.

سرعت	ولتاژ اعمالی	جریان اعمالی	گاز مورد استفاده	نوع فرایند
m/min ۷/۵۷	V ۲۱/۱	A ۱۷۸	O <sub>2</sub> ٪۲ + Ar ٪۹۸	GMAW

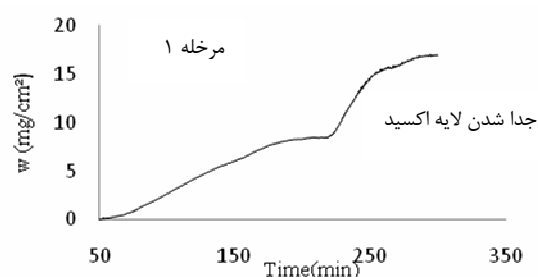


شکل ۱- طرح اتصال قطعه کار برای جوش لب به لب.

## نتایج و بحث

### وزن سنجی حرارتی

نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی نمونه آلیاژ پایه در شکل ۲ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در فلز پایه واکنش اکسیداسیون طی دو مرحله انجام شده است. در واقع پس از جدا شدن لایه اکسید، اکسیداسیون وارد مرحله دوم شده است. به احتمال زیاد، به دلیل تنش های رشد لایه اکسید تشکیل شده شروع به جدا شدن از سطح فلز نموده و در نهایت، پوسته ترک می خورد.

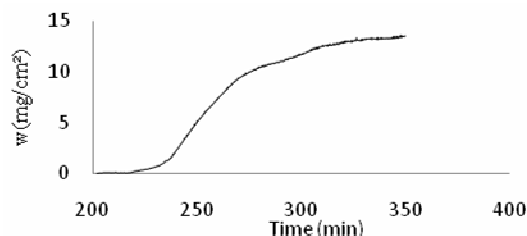


شکل ۲- آنالیز وزن سنجی حرارتی نمونه آلیاژ پایه.

عوامل متعددی باعث ایجاد تنش های رشد می شوند. در حقیقت با پیشرفت اکسیداسیون، در سیستم هایی که کاتیون ها موبایل ترند، تنش های رشد در پوسته ایجاد می شوند. با نفوذ کاتیون ها به بیرون برای حفظ اتصال با فلز، پوسته اکسیدی بایستی تغییر مکان یابد، در نتیجه، حفره هایی در فصل مشترک فلز/اکسید تشکیل می گردد و باعث جدا شدن پوسته از سطح فلز می شود [۱۹]. با شروع جدا شدن فلز، سطحی که تامین کننده کاتیون ها بوده است کاهش می یابد و در نتیجه، کاتیون ها باید مسافتی بیش تر را بپیمایند، در نتیجه، سرعت در این مرحله کاهش می یابد. پس از این زمان واکنش اکسیداسیون وارد مرحله دوم شده است. در نهایت، یک لایه اکسید نسبتاً متراکم بر سطح تشکیل شده است.

نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان برای فلز پر کننده در شکل ۳ آورده شده است. بر اساس نمودار روشن است که واکنش اکسیداسیون طی یک مرحله انجام شده است. از زمان ۳۰۰ دقیقه به بعد، تقریباً این تغییرات ثابت شده و می توان نتیجه گرفت که یک لایه اکسید پایدار بر روی سطح آلیاژ تشکیل شده است. نتایج بدست آمده نشان

می دهد که مقدار افزایش وزن بر واحد سطح نمونه آلیاژ پایه بیش تر از آلیاژ جوش است. تغییرات وزن نمونه آلیاژ پایه و جوش، با تغییرات وزن نمونه آلیاژ آستنیتی ۳۰۴ در شرایط قرار گیری در محیط خشک اکسید کننده کاملاً تطابق دارد [۲۳].

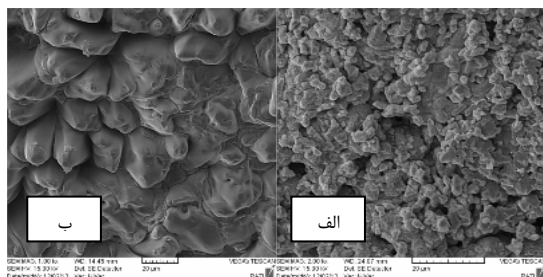


شکل ۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی نمونه آلیاژ

پر کننده.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر بدست آمده از سطح نمونه، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴ آورده شده است. بررسی های اولیه حاکی از آنست که روی سطح آلیاژ پایه، یک لایه اکسید متراکم و پیوسته تشکیل شده است این در حالی است که در نمونه آلیاژ پر کننده سطح لایه اکسید متخلخل و همگن تشکیل شده است.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

SEM الف) نمونه آلیاژ پایه ب) نمونه آلیاژ پر کننده .

در شکل ۵ تصاویر مقطع برش خورده با جزئیاتی بیش تر نشان داده شده است. در شکل ۵-الف به خوبی روشن است که، لایه اکسید تشکیل شده بر روی آلیاژ پایه، تقریباً متراکم و ضخامت لایه اکسید نیز قابل ملاحظه است. هم چنین، با توجه به شکل واضح است که در طی یک مرحله از واکنش لایه اکسید از سطح آلیاژ جدا شده است.

کرده است. همچنین، با توجه به شکل ۵-الف می‌توان اکسیداسیون داخلی کروم در مرز دانه‌ها را مشاهده نمود. از آنجایی که مرز دانه‌ها مسیرهای سریع نفوذ می‌باشند، غلظت کروم در مرز دانه‌ها نسبت به سطح کاهش یافته است [۱۹]. در آلیاژهای آهن-کروم-نیکل مثل فولاد ۳۰۴ تنها قابلیت انحلال است که توضیح می‌دهد به چه علت در برخی از شرایط لایه تشکیل شده روی سطح آلیاژ خواص حفاظتی خود را از دست می‌دهد [۲۴].

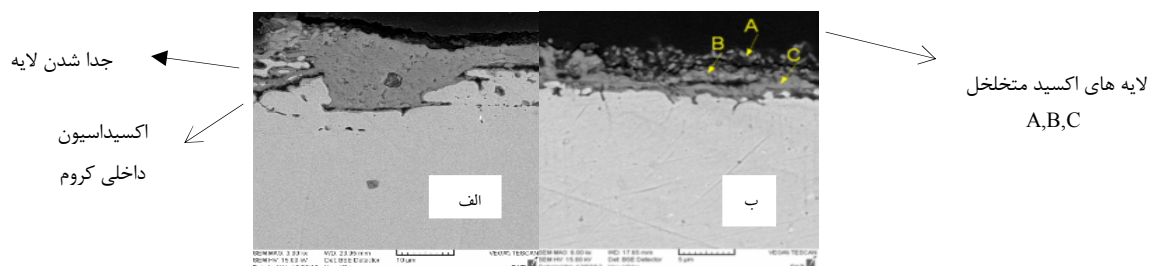
با توجه به شکل ۵-ب در جدول ۳ نتایج آنالیز عنصری لایه‌های اکسید تشکیل شده روی آلیاژ پرکننده آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، لایه اکسید، از سه زیر لایه A, B, C با ترکیب متفاوت تشکیل شده است. در حالی که لایه زیرین لایه ای متراکم با چسبندگی عالی است، تراکم در لایه‌های دوم و سوم به ترتیب کاهش یافته است.

این ترک خوردن و جدا شدن لایه اکسید در نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان به صورت توقف در فرآیند اکسیداسیون ملاحظه شد. در شکل ۵-ب مربوط به آلیاژ پرکننده نشان داده شده است که لایه اکسید شامل سه زیر لایه است و ضخامت لایه‌های تشکیل شده نیز ناچیز است که پیوستگی بسیار خوبی بین لایه اکسید و فلز زیر لایه وجود دارد. همچنین، به خوبی روشن است که لایه‌های تشکیل شده متخلخل بوده و تراکم لازم برای حفاظت از زیر لایه را ندارد.

در شکل شماره ۵-الف و جدول ۳ نتایج آنالیز عنصری لایه اکسید تشکیل شده بر روی آلیاژ پایه آورده شده است. با توجه به ترکیب آلیاژ، اکسید غالب در پوسته تشکیل شده به صورت اکسید آهن است. در واقع، مقدار کروم برای تشکیل لایه اکسید محافظ از مقدار بحرانی کم‌تر بوده است. برخلاف کروم، آهن با تشکیل اکسید  $\alpha(Fe_2O_3)$  یک لایه متراکم و نامحافظ سطحی را ایجاد

جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری لایه‌های اکسید تشکیل شده بر روی سطح فلز پایه و جوش.

عنصر آلیاژی		ناحیه	AISI ۳۲۱	
درصد اتمی				
۶۵/۶۷	O	A	AISI ۳۲۱	
۲۷/۱۲	Cr			
۲/۷۵	Mn			
۴/۴۷	Fe	B		
۶۹/۲۲	O			
۱/۱۹	Al			
۲۶/۳۷	Cr	C		
۳/۲۲	Fe			
۶۸/۰۴	O			
۰/۳۸	Al			
۰/۴۴	Si			
۱۴/۹۶	Cr	A		AISI E-۳۴۷
۱/۰۶	Mn			
۱۵/۱۲	Fe			
عنصر آلیاژی			ناحیه	
درصد اتمی				
۲۴/۹۱	Fe		A	
۶/۳۴	Cr			
۰/۹۱	Mn			
۱/۸۲	Ni			
۱/۹۳	Cu			
۴/۳۸	Ti			
۵۹/۷۱	O			



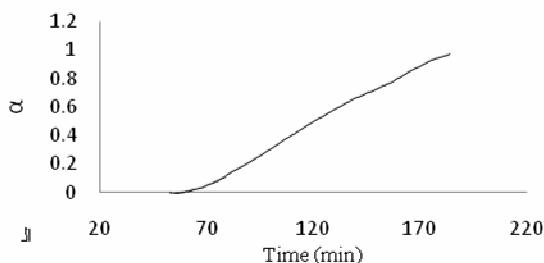
شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مقاطع برش خورده الف) آلیاژ پایه ب) آلیاژ پرکننده.

مراحل اکسیداسیون رسم شده است. بر اساس معادله (۲) کسر پیشرفت واکنش بدست آمده است.

$$\alpha = (W_t - W_0) / (W_\infty - W_0) \quad (2)$$

در این معادله  $\alpha$  کسر پیشرفت واکنش،  $W_t$  تغییرات وزن در هر لحظه،  $W_0$  تغییرات وزن در لحظه شروع واکنش و  $W_\infty$  تغییرات وزن در لحظه پایان واکنش است. با رسم تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان بررسی سینتیک واکنش انجام می گیرد.

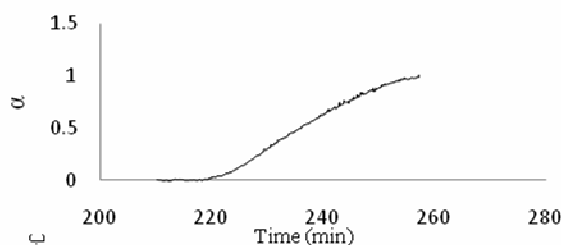
همان گونه که در شکل ۶-الف و ب نشان داده شده است، پیشرفت واکنش در مرحله دوم در مدت زمان واکنش به حالت پایدار رسیده است. در شکل ۷ تغییرات کسر پیشرفت واکنش نسبت به زمان در نمونه آلیاژ پرکننده آورده شده است. به خوبی مشخص است که با افزایش زمان، پیشرفت واکنش نیز با یک شیب ملایم افزایش داشته است و سپس واکنش اکسیداسیون تقریباً به شرایط پایدار رسیده است و تغییرات شدیدی ملاحظه نمی شود.



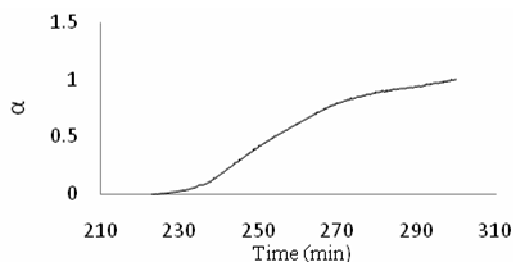
در لایه زیرین، ترکیب غالب اکسید آهن است؛ این در حالی است که در لایه های دوم و سوم، اکسید کروم ترکیب غالب است. همچنین، در این لایه سیلیسیم نیز مشاهده می شود که باعث بهبود چسبندگی لایه اکسید به زیر لایه است [۱۷و۸]. در لایه دوم و سوم مقدار اکسید کروم در اکسید دوتایی  $\alpha-(Fe,Cr)_2O_3$  به مراتب بالاتر است. از آنجایی که در صد آلومینیوم از حد بحرانی ۳/۵ درصد کمتر است نتوانسته به سطح خارجی لایه اکسید نفوذ کند و تشکیل لایه اکسید محافظ آلومینیوم را بدهد [۱۷]. همچنین، پژوهش های انجام شده نشان می دهند که در دماهای بالای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به علت تشکیل اکسید های فرار نظیر  $CrO_3$ ، لایه اکسید خواص حفاظتی مطلوب را ندارد [۶و۱۷و۲۴]. در نمونه آلیاژ پرکننده با وجود تشکیل لایه اکسید کروم، به دلیل متخلخل بودن این لایه حفاظت لازم را ایجاد نمی کند.

### بررسی های سینتیکی

در بررسی سینتیک اکسیداسیون آلیاژ پایه، نمودار تغییرات کسر پیشرفت بر حسب زمان، در هر یک از



شکل ۶ - تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان الف) مرحله نخست ب) مرحله دوم واکنش اکسیداسیون نمونه آلیاژ پایه.

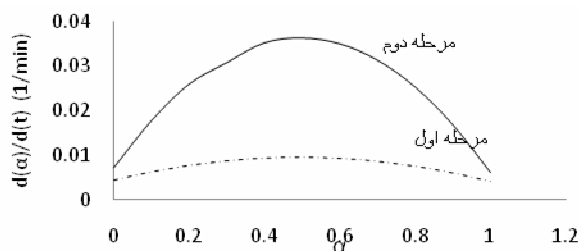


شکل ۷ - تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان نمونه آلیاژ پر کننده.

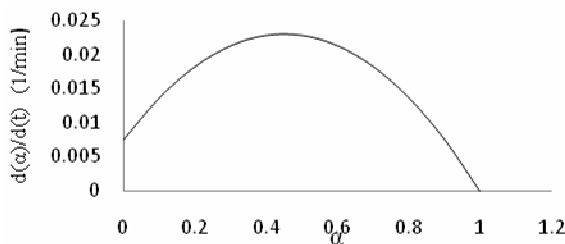
اگر تغییرات افزایش وزن بر حسب زمان ترسیم شود، تغییرات خطی نشان دهنده اکسیداسیون سهمی است. هم‌چنین، در این حالت شیب خط نشان دهنده ثابت اکسیداسیون است.

در شکل ۱۰-الف و ب منحنی تغییرات وزن بر حسب زمان برای آلیاژ پایه آورده شده است. پس از بررسی منحنی‌های بدست آمده، بخوبی مشخص است که واکنش اکسیداسیون مکانیزم پیچیده ای دارد. در مرحله نخست اکسیداسیون واکنش از دو معادله سینیتیک سهمی با ثابت  $k_{p1}$  و  $k_{p2}$  پیروی می‌کند. در مرحله دوم نیز سرعت واکنش از سینیتیک اکسیداسیون سهمی با ثابت  $k_{p3}$  پیروی می‌نماید. در شکل ۱۱ تغییرات وزن نمونه بر حسب زمان برای نمونه آلیاژ پر کننده آورده شده است. با توجه به شکل تغییرات سرعت با انحراف جزئی بصورت سهمی، با سه ثابت سرعت  $K'_{p1}$  و  $K'_{p2}$  و  $K'_{p3}$  است.

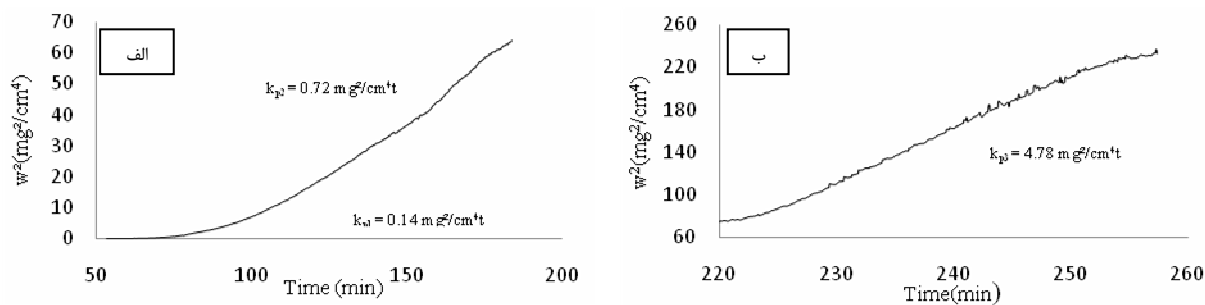
با رسم منحنی تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر زمان بر حسب کسر پیشرفت واکنش می‌توان تغییرات سرعت انجام واکنش مورد بررسی قرار داد. با توجه به شکل ۸ سرعت واکنش تا کسر پیشرفت ۰/۵ افزایش می‌یابد و به بیشینه مقدار خود می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. نکته قابل تامل این است که بیشینه سرعت در مرحله دوم اکسیداسیون نسبت به مرحله نخست بیش‌تر است، این نکته بیانگر این مطلب است که واکنش اکسیداسیون در مرحله دوم سریع‌تر از مرحله نخست انجام شده است. در شکل ۹ تغییرات کسر پیشرفت بر زمان بر حسب کسر پیشرفت برای نمونه آلیاژ پر کننده رسم شده است. همان گونه که مشخص است، با پیشرفت واکنش افزایش سرعت را شاهد هستیم و در کسر واکنش ۰/۴۵ بیش‌ترین سرعت انجام واکنش است. پس از این زمان به بعد واکنش با سرعت کم‌تری انجام می‌شود و در نهایت، با تشکیل لایه اکسید بر روی سطح آلیاژ، این سرعت تقریباً ثابت شده است.



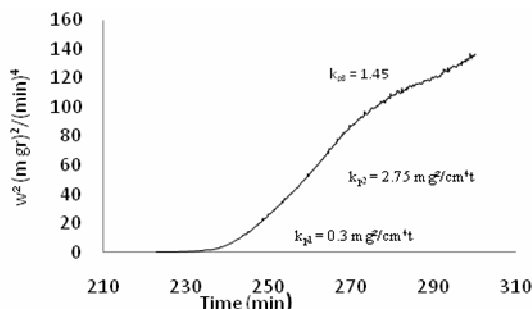
شکل ۸ - تغییرات کسر پیشرفت واکنش بر حسب کسر پیشرفت واکنش.



شکل ۹- تغییرات کسر واکنش بر زمان بر حسب تغییرات کسر پیشرفت واکنش.



شکل ۱۰- تغییرات وزن بر حسب زمان (الف) مرحله نخست (ب) مرحله دوم واکنش اکسیداسیون نمونه آلیاژ پایه .



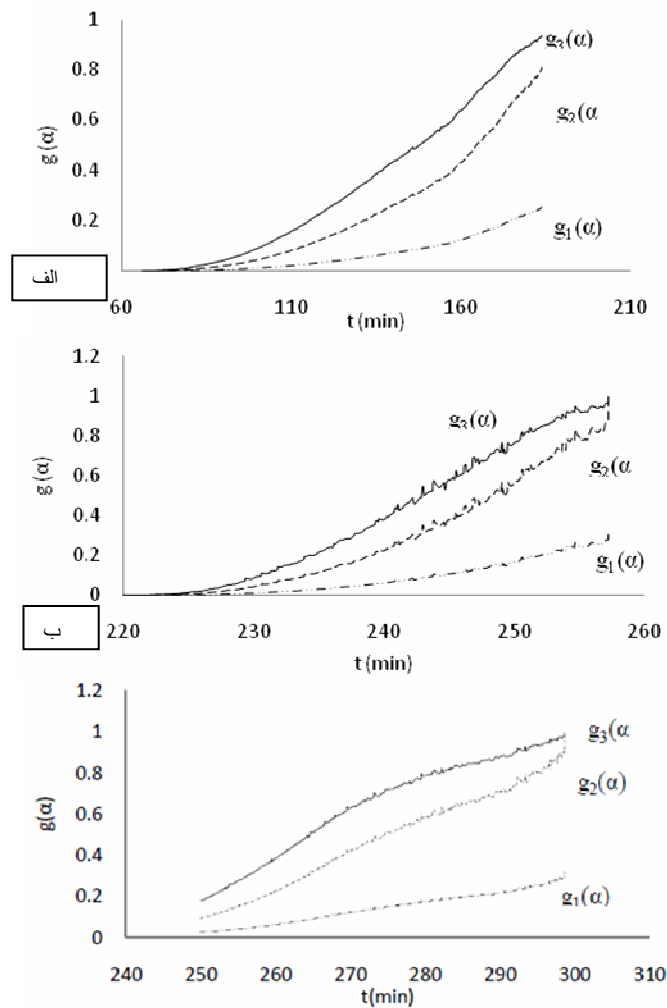
شکل ۱۱- تغییرات وزن بر حسب زمان نمونه آلیاژ پر کننده.

که موجب می شود مهاجرت گونه های یونی موبایل تر تسریع یابد.

مدل و مکانیزم های متفاوتی برای توجیه سرعت واکنش های اکسیداسیون وجود دارد. برای انتخاب مدل درست کافی است منحنی تغییرات تابع کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان، برای هر مدل ترسیم شود. مدلی که تغییرات تابع کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان خطی باشد، مدل درست است. در معادله های (۳-۵) سه معادله برای بررسی مدل درست آورده شده است. در شکل ۱۲ نمودار تغییرات تابع کسر واکنش بر حسب زمان برای سه مدل که به وسیله نفوذ کنترل می شوند، آورده شده است.

مکانیزم حاکم بر واکنش های اکسیداسیون اغلب پیچیده است. واضح است که فرآورده های واکنش باعث جدائی مواد شرکت کننده در واکنش می گردند. لذا برای پیشرفت واکنش لازم است که کاتیون های فلزی و آنیون های اکسیژن در طول لایه اکسید تشکیل شده، نفوذ کنند. فرض شده است که جذب سطحی فرایند کنترل کننده سرعت در مراحل اولیه باشد. در نتیجه در فصل مشترک گاز/اکسید، مولکول های اکسیژن در سطح فلز جذب سطحی می شوند. سپس مولکول های جذب سطحی شده، موجب جذب الکترون ها از شبکه اکسید شده و بصورت جذب شیمیایی در می آیند. در نهایت، مولکول های اکسیژن به شبکه اکسیدی اضافه می شوند. با جذب شیمیایی اکسیژن، یک میدان الکتریکی ایجاد می گردد





شکل ۱۲- نمودار تغییرات تابع کسر واکنش بر حسب زمان، الف) نمونه آلیاژ پایه در مرحله نخست اکسیداسیون (ب) نمونه آلیاژ پایه در مرحله دوم اکسیداسیون (ج) نمونه آلیاژ پر کننده.

در تمامی معادلات  $\alpha$  کسر پیشرفت واکنش است. همچنین با بدست آوردن شیب خط در هر لحظه می توان ثابت سرعت را بدست آورد. سپس بر اساس رابطه آرنیوس انرژی اکتیواسیون واکنش بدست می آید. نتایج حاصل در جدول ۴ آورده شده است. در مرحله افزایش دما با سرعت ثابت، با رسم منحنی تغییرات ثابت واکنش بر حسب دما می توان انرژی اکتیواسیون واکنش را بدست آورد. در شکل ۱۳ این نمودار آورده شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده در شکل ۱۲ الف، ب، ج در مدل کرنک تغییرات تابع کسر پیشرفت واکنش بر حسب زمان خطی است و با در نظر گرفتن این نکته که با پیشرفت واکنش لایه اکسید تشکیل شده تغییر حجم می یابد، در نتیجه مدل و مکانیزم حاکم بر واکنش، مدل کرنک می باشد.

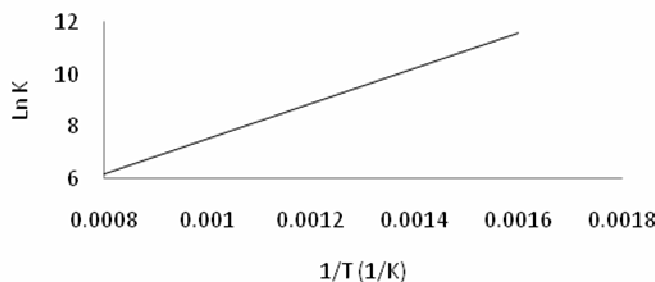
$$g(\alpha) = [1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}] \quad (۳- \text{رابطه کرنک})$$

$$g(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{3/2}]^2 \quad (۴)$$

$$g(\alpha) = \alpha^2 \quad (۵)$$

جدول ۴ - انرژی اکتیواسیون و ثابت سرعت واکنش های اکسیداسیون.

K	E (kj)	
-	۵۵/۸۵۵	مرحله نخست واکنش اکسیداسیون آلیاژ پایه
۰/۰۰۰۶۷	۴۴/۵	مرحله دوم واکنش اکسیداسیون آلیاژ پایه
۰/۰۰۰۵۳	۳۶/۸۷۸	واکنش اکسیداسیون آلیاژ پر کننده



شکل ۱۳- منحنی تغییرات ثابت واکنش بر حسب دما.

بالا، با اعمال تنش های مکانیکی، لایه اکسید تشکیل شده ترک خواهد خورد و لایه زیرین که درصد کروم آن کم تر از حد بحرانی است، در معرض محیط قرار خواهد گرفت. در نتیجه لایه تشکیل شده برای مدت طولانی نمی تواند مقاومت به دمای بالا در آلیاژها را ایجاد کند و در نتیجه، آلیاژ با سرعت بیش تری تخریب می شود.

### نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده، مقاومت به اکسیداسیون فلز پایه در مقایسه با فلز پرکننده کم تر است. همچنین، روی سطح آلیاژ پایه و پرکننده یک لایه اکسید دوتایی غنی از آهن تشکیل شده است. لایه تشکیل شده نمی تواند حفاظت کاملی را در دما های بالا ایجاد کند. در دماهای

### References

- 1- W. Smith, "Structure and Properties of Engineering Materials", McGraw-Hill, 1987.
- 2- J.R. Davis, Stainless Steel (ASM Specialty Handbook), ASM, 1994.
- 3- H. Asteman, M. Spiegel, "A Comparison of The Oxidation Behaviours of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formers and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formers at 700°C Oxide Solid Solutions Acting as a Template for Nucleation", Corrosion Science 50, PP 1734-1743, 2008.
- 4- E. Airiskallio, "High Temperature Oxidation of Fe-Al and Fe-Cr-Al Alloys: The Role of Cr as a Chemically Active Element", Corrosion Science 52, PP 3394-3404, 2010.
- 5- L. Dong-Sheng, D. Qi-xun, C. Xiao-nong, W. Rong-rong, and H. Yan, "High-Temperature Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steel

- Cr<sub>18</sub>Ni<sub>11</sub>Cu<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>MnNb", Journal of Iron and Steel Research 19(5), pp 74-78, 2012.
- 6- H. Asteman, M. Spiegel, "A Comparison of The Oxidation Behaviours of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formers and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Formers at 700°C Oxide Solid Solutions Acting as a Template for Nucleation", Corrosion Science 50, PP 1734-1743, 2008.
- 7- Z. Ahmad, "Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Butterworth-Heinemann", 2006.
- 8- K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, "Recent Developments in Stainless Steels", Materials Science and Engineering R 65, PP 39-104, 2009.
- 9- H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Norell, "Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of

- 304L at 873 K in the Presence of 10% Water Vapor, *Oxidation of Metals* 52, pp 95, 1999.
- 10- X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang, "Effect of Grain Refinement on the Resistance of 304 Stainless Steel to Breakaway Oxidation in Wet Air", *Acta Materialia*, 53, pp 5079-5088, 2007.
- 11- V. Srinivasan, D.E. Goodman, A.R. Kraus, "Effects of Ion Implantation on The Mixed Gas Corrosion of a Chromia Former", *Materials Science and Engineering*, A 121, pp 525-530, 1989.
- 12- A. Bautista, F. Velasco and J. Abenojar, "Oxidation Resistance of Sintered Stainless Steels: effect of Yttria Additions", *Corrosion Science* 45, pp 1343-1354, 2003.
- 13- J. Jedlinski, G. Borchardt, M. Konopka and M. Nocuna, "The Effect of Reactive Elements on The Oxidation Behaviour of Fe<sub>23</sub>Cr<sub>5</sub>Al Alloys at High Temperatures", *Solid State Ionics* 101-103, pp 1147-1155, 1997.
- 14- H. Ali-Loytty, P. Jussila and M. Valden, "Optimization of The Electrical Properties of Ti&Nb Stabilized Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnect Alloy Upon High-temperature Oxidation: The Role of Excess Nb on The Interfacial Oxidation at The Oxide/metal Interface", *International journal of hydrogen energy*, 2012.
- 15- FH Stott, GC Wood and J. Stringer, "The Influence of Alloying Elements on The Development and Maintenance of Protective Scales". *Oxid Metals* 44, pp 113-145, 1995.
- 16- J. Issartel, "High Temperature Behavior of The Metal/Oxide Interface of Ferritic Stainless Steels", *Corrosion Science* 59, pp 148-156, 2012.
- 17- X. Xu, X. Zhang, G. Chen and Z. Lu, "Improvement of High-temperature Oxidation Resistance and Strength in Alumina-forming Austenitic Stainless Steels", *Materials Letters* 65, pp 3285-3288, 2011.
- 18- L. Dong-Sheng, D. Qi-xun, C. Xiao-nong, W. Rong-rong and H. Yan, "High-Temperature Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steel Cr<sub>18</sub>Ni<sub>11</sub>Cu<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>MnNb", *Journal of Iron and Steel Research* 19(5), pp 74-78, 2012.
- 19- N. Birk, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Cambridge University Press, Mar 17, 2006.
- 20- J.R. Omanski, "Geometrical Factors in Studies of The Kinetics of Oxidation of Metals at High Temperatures", *Corrosion Science* 8, pp. 67 to 87, 1968.
- 21- H. Sh. Ray, "Kinetics of Metallurgical Reactions, Raja Pramlani for Oxord", 1993.
- ۲۲-۱. حاجیان، م. شمعانیان، م. کثیری، "ارزیابی ریز ساختار و ضربه پذیری جوش های نامتشابه فولاد زنگ نزن آستینیتی AISI347 به فولاد کم آلیاژ ASTM A335"، *مجله مواد نوین، جلد سوم، شماره یک، پاییز ۱۳۹۱*.
- 23- A.M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Severac, M. Herbst, F.C.T. Resende and A.C.S. Sabioni, "Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels", *Materials Science and Engineering A* 447, pp 266-276, 2007.
- 24- E. Airiskallio, et al., "High Temperature Oxidation of Fe-Al and Fe-Cr-Al Alloys: The Role of Cr as a Chemically Active Element", *Corrosion Science* 52, pp 3394-3404, 2010.

