



تحلیل و بررسی پوسته های اکسیدی تشکیل شده روی فولاد مافوق کربنی در دماهای بالا

مجید شاه سنایی^۱، علیرضا کیانی رشید^۲، نسترن فرح بخش^۳

^۱. دانشگاه فردوسی مشهد (دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

^۲. دانشگاه فردوسی مشهد (استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد)

^۳. دانشگاه تربیت مدرس تهران (دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد)

چکیده

در پژوهش حاضر ساختار و فرآیند تشکیل پوسته های اکسیدی روی فولادهای مافوق کربنی توسط طیف سنجی اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ نوری (OM) و الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی رامان (LRS) و دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) برای شبیه سازی فرآیند اکسیداسیون به مدت ۱۶۵ دقیقه و تحت شرایط هوا در دمای ۸۵۰ °C به صورت هم دما مورد ارزیابی قرار گرفت. پوسته اکسیدی تشکیل شده ترکیبی از سه فاز است که شبیه به اکسیداسیون فولادهای کم کربن و آهن خالص می باشد. ولی برای فولادهای مافوق کربنی نتایج نشان می دهد که پوسته اکسیدی به طور عمده شامل دو لایه وستیت ($Fe_{1-y}O$) به عنوان لایه داخلی، مگنتیت (Fe_3O_4) لایه میانی و خارجی و مقدار بسیار کمی هماتیت (Fe_2O_3) به عنوان لایه خارجی است. ضخامت پوسته اکسیدی با افزایش زمان و دمای اکسیداسیون افزایش می یابد. نسبت وستیت ($Fe_{1-y}O$) با افزایش زمان و دمای اکسیداسیون با سرعت بیشتری افزایش نشان می دهد ولی فاز مگنتیت (Fe_3O_4) در همان حدود مقدار اولیه ثابت باقی می ماند.

واژه های کلیدی: اکسیداسیون هم دما؛ پوسته اکسیدی؛ فولاد های مافوق کربنی؛ استحالہ فازی.

¹. majidshahsanaei@stu.um.ac.ir

مقدمه

تولید فولادهای پر استحکام از گذشته مورد توجه پژوهشگران و صنعت کاران بوده است. با افزایش درصد کربن و یا افزودن عناصر آلیاژی امکان دستیابی به استحکام و سختی بالا فراهم می شود که مجموعه گسترده ایی از کالاها و تجهیزات صنعتی را به خود اختصاص می دهد. به هر حال امکان استفاده از این فولادها در دماهای بالا وجود دارد و حتی در قطعاتی که به عنوان ابزار برش استفاده می شود با فرایند ماشین کاری دما افزایش یافته و امکان تغییر خواص مواد به واسطه استحاله های فازی همراه با اکسید شدن این نمونه ها وجود دارد، بنابراین تشکیل پوسته اکسیدی غیر قابل اجتناب است و پوسته اکسیدی تشکیل شده می تواند ساختار متفاوتی داشته باشد [۱].

پوسته اکسیدی تشکیل شده روی فولادهای ساده کربنی شامل سه لایه فازی که شامل هماتیت^۱ (Fe_2O_3) به عنوان فاز خارجی، مگنتیت^۲ (Fe_3O_4) فاز میانی و وستیت^۳ (FeO) به عنوان فاز داخلی است. نسبت میانگین ضخامت این سه لایه اکسیدی ۹۵:۴:۱ می باشد [۲ و ۳]، ضریب نفوذ آهن Fe در فاز وستیت (FeO) بسیار بزرگ تر از فاز هماتیت (Fe_2O_3) می باشد [۴ و ۵]. به دلیل اینکه، وستیت ($Fe_{1-y}O$) یک نیمه هادی با رفتار مثبت است و می تواند در محدوده وسیعی از استوکیومتری وجود داشته باشد که مقدار y از ۰/۰۴ تا ۰/۱۷ قابل تغییر است، بنابر این غلظت بالایی از عیوب را فراهم می کند [۶]. با این حال رشد این سه فاز اکسیدی به طور دقیق واضح نیست و درک نرخ اکسیداسیون متکی بر سینتیک اکسیداسیون است. تحقیقات نشان می دهد که فلز و اکسیژن در طی اکسیداسیون مصرف می شوند. نرخ رشد پوسته های اکسیدی را می توان با تغییرات وزن بر مساحت سطح ΔW یا تغییرات ضخامت بر واحد زمان $\Delta \xi$ تعیین کرد [۷-۱۰]. ضخامت و ساختار پوسته اکسیدی متناسب با دمای نهایی، مقدار اکسیژن محیط و نرخ سرمایش می باشد [۱۱]. وستیت نسبت به دیگر فازهای اکسیدی مانند هماتیت و مگنتیت با بالا رفتن دما و زمان اکسیداسیون با نرخ بیشتری افزایش می یابد [۱۲]. منحنی های سینتیکی حاصل شده از مقادیر زیاد آزمایشگاهی به سه قسمت تقسیم می شوند: منحنی خطی، منحنی سهموی و منحنی لگاریتمی^۴. نرخ تشکیل و رشد پوسته های اکسیدی در هردو آهن خالص و فولاد ساده کربنی از قانون سهموی تبعیت می کند، این قانون برای هردو در محدوده دمایی $1250^{\circ}C - 700^{\circ}C$ صادق است که ثابت سرعت سهموی برای اکسیداسیون فولاد های کم کربن پائین تر از اکسیداسیون آهن خالص می باشد [۹ و ۱۰]. در پژوهش حاضر یک ارزیابی سیستماتیک در مورد پوسته اکسیدی تشکیل شده روی فولاد های مافوق کربنی صورت گرفته است و با عملیات حرارتی اکسیداسیون هم دما نتایج ارزیابی شده اند.

1. Hematite

2. Magnetite

3. Wustite

4. Logarithmic

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش به دلیل محدودیت در کوره دستگاه توزین حرارتی از نمونه فولادی D3 با ابعاد $3 \times 2 / 5 \times 2 / 5 \text{ mm}$ که با فرآیند وایرکات بریده شده‌اند و دارای ترکیب شیمیایی جدول شماره ۱ می‌باشد، استفاده شد. سپس سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده از شماره ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ پولیش شد و به مدت ۱۵ دقیقه با توسط دستگاه التراسونیک در محلول اتانول شستشو و سپس خشک شدند. برای ارزیابی اکسیداسیون نمونه‌های فولادی از دستگاه آنالیز توزین حرارتی^۱ TGA استفاده شده است. قبل از قرار گیری نمونه در کوره دستگاه توزین حرارتی، وزن نمونه اندازه گیری شد و سپس با توجه به مقدار اکسیژن مصرف شده، سرعت اکسیداسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۱، سیکل مورد استفاده برای اکسیداسیون هم‌دما^۲ را نشان می‌دهد، نمونه از دمای محیط با نرخ $20^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 850°C حرارت داده شد و سپس به مدت ۱۶۵ دقیقه به صورت هم‌دما باقی ماند. برای مشاهده ساختار زیرلایه و پوسته‌های اکسیدی نمونه‌ها تحت عملیات متالوگرافی قرار گرفتند که شامل موارد: مانت نمونه‌ها، برش از مقطع عرضی، سنباده‌زنی از شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰، پولیش با پودر آلومینای $0/3$ میکرون و برای اچ کردن نمونه‌ها و مشاهده ریز ساختار آن‌ها از محلول نایتال 2% حاوی 9 ml متانول و 2 ml اسیدنیتریک 65% استفاده شد.

سپس پوسته‌های اکسیدی که به مدت ۱۶۵ دقیقه به طور هم‌دما در دمای 850°C روی سطح نمونه تشکیل شد را به روش اسید شویی از سطح نمونه جدا کردیم و سطح فصل مشترک اکسید/فلز و فصل مشترک اکسید/گاز تحت آنالیز طیف سنجی رامان و طیف سنجی اشعه ایکس^۳ XRD قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۲ تصاویر متالوگرافی فولاد مافوق کربنی D3 را در بزرگنمایی‌های مختلف قبل از عملیات حرارتی اکسیداسیون هم‌دما نشان می‌دهد، ریزساختار شامل زمینه فریتی همراه با کاربیدهای کروم سفید رنگ می‌باشد که در زمینه توزیع شده‌اند. نرخ اکسیداسیون سطح فولاد در دماهای بالاتر از 800°C با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش حجم عیوبی مانند میکروکانال‌ها^۴ و حفره‌ها می‌باشد. مقدار این عیوب به دلیل انتقال از منطقه تک‌فازی فریت به منطقه دوفازی فریت/آستنیت افزایش می‌یابد، چون فصل مشترک فریت و آستنیت محل مناسبی جهت به وجود آمدن عیوب است و نفوذ کاتیون‌های آهن Fe^{+2} و Fe^{+3} به خارج و نفوذ آن‌های یونیزه شده اکسیژن به داخل با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد، در نتیجه سرعت اکسیداسیون افزایش می‌یابد. با افزایش دما تا 700°C سرعت نفوذ کربن طبق معادله^۱ افزایش یافته و با سرعت بالاتری با اکسیژن

1. Thermogravimetric Analysis

2. Isothermal Oxidation

3. X-ray Diffraction

4. Microchannel

واکنش می دهد که منجر به تولید CO بیشتری شده، این حالت باعث تشکیل حفره ها و میکروکانال هایی در پوسته اکسیدی می شود که نتیجه آن افزایش ضریب نفوذ اتم های اکسیژن و کاتیون های آهن است و در ادامه با افزایش دما به بالاتر از 800°C انحلال کاربیدهای کروم که مقاومت به اکسیداسیون بالایی دارند شروع می شود و نرخ اکسیداسیون افزایش می یابد [۱۳ و ۱۴].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

شکل ۳ نمودار توزین حرارتی (TGA) فولاد مافوق کربنی را در مقایسه با فولاد ساده کربنی نشان می دهد، افزایش وزن یا سرعت اکسیداسیون هم دما برای فولاد مافوق کربنی نسبت به فولاد کم کربن شدت کمتری دارد، که می تواند ناشی از درصد بیشتر کربن فولاد مافوق کربنی نسبت به فولاد ساده کربنی باشد. اتم های کربن مکان های بین نشین را اشغال می کنند و مانع یونیزه شدن آهن به کاتیون های آن و نفوذ به خارج این کاتیون ها از طریق قرارگیری در مکان های اکتاهدرال و تتراهدرال در پوسته اکسیدی تشکیل شده می شوند، از طرفی به همین ترتیب که بیان شد، کربن می تواند باعث کاهش نرخ نفوذ اکسیژن به داخل شود. برای فولاد ساده کربنی می توان گفت که در ۲۰ دقیقه ابتدایی، اکسیداسیون از قانون خطی^۱ پیروی کرده و تحت کنترل فصل مشترک پوسته/گاز خواهد بود که نفوذ به داخل اکسیژن کنترل کننده و واکنش است، بعد از تشکیل یک پوسته اکسیدی نازک که به طور کامل سطح را می پوشاند نفوذ اکسیژن توسط حفاظت این پوسته اکسیدی مختل می شود و باعث کاهش نرخ اکسیداسیون و کاهش افزایش وزن (مقدار اکسیژن مصرف شده) می شود، در این حالت اکسیداسیون از قانون خطی به قانون سهموی^۲ منتقل شده و تحت کنترل فصل مشترک فلز/پوسته خواهد بود که نفوذ به خارج یون های آهن کنترل کننده واکنش است. در حالی که برای فولاد مافوق کربنی زمان بسیار کمتری به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه ابتدایی را از قانون خطی پیروی می کند و سپس به قانون سهموی منتقل می شود که بیانگر حفاظت بیشتر پوسته اکسیدی تشکیل شده روی این فولاد در مقایسه با فولاد کم کربن می باشد، این می تواند به دلیل مقدار کروم و همچنین، همانطور که بیان شد ناشی از کربن بالا نیز باشد.

شکل ۴ (الف) افزایش وزن و اکسیداسیون غیر هم دما را برای فولاد مافوق کربنی D3 نشان می دهد، اینجا هم در ابتدا از قانون خطی پیروی کرده و وزن به صورت خطی با دما افزایش می یابد تا جایی که پوسته اکسیدی سطح نمونه را پوشش دهد و اکسیداسیون از قانون سهموی تبعیت می کند. شکل ۴ (ب) اکسیداسیون غیر هم دما را برای فولاد ساده کربنی نشان می دهد که بیانگر این است مدت بسیار بیشتری را از قانون خطی پیروی کرده و سپس وارد قانون سهموی میشود [۱۴ و ۱۵].

شکل ۵ طیف سنجی XRD را از پوسته اکسیدی فولاد D3 نشان می دهد، واضح است که پوسته اکسیدی تشکیل شده به طور عمده از دو فاز وستیت FeO و مگنتیت Fe_3O_4 تشکیل شده است. براساس دیاگرام تعادلی آهن-کربن انتظار می رود که پوسته اکسیدی تشکیل شده شامل سه لایه وستیت، مگنتیت و هماتیت باشد.

¹ Linear Law

² Parabolic Law

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

با این حال هماتیت Fe_2O_3 توسط XRD قابل شناسایی نمی‌باشد، چون پیک‌های هماتیت و مگنتیت شبیه یکدیگر هستند، بنابراین طیف سنجی اشعه ایکس XRD تنها فاز مگنتیت را شناسایی می‌کند. ولی با استفاده از ارزیابی طیف سنجی رامان LRS با دقت بسیار خوبی نشان می‌دهد که مقداری فاز هماتیت در لایه خارجی وجود دارد.

شکل ۶ (الف) نمودار طیف سنجی رامان^۱ LRS را از سطح بیرونی اکسید نشان می‌دهد دارای سه پیک در $221/102$ ، $291/679$ و $403/156$ cm^{-1} می‌باشد و بیانگر حضور مقداری فاز هماتیت Fe_2O_3 در لایه خارجی پوسته اکسیدی می‌باشد. شکل ۶ (ب) طیف سنجی LRS را از فصل مشترک فلز/اکسید نشان می‌دهد دارای یک پیک در حدود $661/01$ cm^{-1} می‌باشد که منطبق با فاز $FeOOH$ است. در پوسته اکسیدی فولادهای مافوق کرنی استحکام بالا کسر حجمی بسیار کم هماتیت از کل پوسته اکسیدی به سختی قابل شناسایی است، بنابراین پوسته اکسیدی به‌طور عمده از دو لایه داخلی وستیت FeO و لایه خارجی مگنتیت Fe_3O_4 تشکیل شده است، این می‌تواند به دلیل کاهش ضخامت هماتیت با Co باشد که در فصل مشترک وستیت/فلز تشکیل شده و در میکروکانال‌هایی که در فاز هماتیت وجود دارد پراکنده شده‌اند.

شکل ۷ (الف) پوسته اکسیدی تشکیل شده در دمای $850^{\circ}C$ را در مدت ۱۶۵ دقیقه نشان می‌دهد دارای ضخامت $40-50 \mu m$ می‌باشد که با افزایش زمان اکسیداسیون ضخامت پوسته اکسیدی افزایش می‌یابد، همچنین واضح است که پوسته اکسیدی به‌طور عمده از دو لایه وستیت و مگنتیت تشکیل شده است. شکل ۸ (ب) تاثیر افزایش دما را بر رشد پوسته اکسیدی نشان می‌دهد، با افزایش دما از دمای محیط تا $850^{\circ}C$ رشد پوسته اکسیدی به شدت افزایش می‌یابد، با افزایش مقدار وستیت همراه است.

در شکل ۸ ضخامت پوسته اکسیدی تشکیل شده روی سطح فولاد مافوق کرنی در دمای $850^{\circ}C$ و زمان‌های مختلف اکسیداسیون قابل مشاهده است، می‌توان دید که نرخ رشد پوسته اکسیدی در ۲۰ دقیقه اول سریع می‌باشد و به‌صورت خطی با زمان رشد می‌کند، در ابتدا نرخ اکسیداسیون توسط واکنش فصل مشترک فلز/گاز کنترل می‌شود و مطابق با قانون رشد خطی با زمان است، تا زمانی که یک پوسته اکسیدی نازک روی کل سطح تشکیل شود در این حالت نرخ رشد پوسته اکسیدی توسط نفوذ به خارج کاتیون‌های آهن از فصل مشترک فلز/اکسید کنترل می‌شود. از این جهت، نرخ اکسیداسیون نسبت عکس با ضخامت فیلم اکسیدی دارد. فاصله نفوذ نیز با افزایش زمان اکسیداسیون و ضخامت پوسته اکسیدی افزایش می‌یابد و سرعت اکسیداسیون کاهش یافته و از قانون رشد سهموی پیروی می‌کند.

¹. Laser Raman Spectroscopy

نتیجه گیری

اکسیداسیون هم‌دمای فولادهای مافوق کربنی استحکام بالا در دمای 850°C به مدت ۱۶۵ دقیقه در اتمسفر هوای آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر است:

(۱) نتایج نشان می‌دهد در طی اکسیداسیون فولاد مافوق کربنی پوسته اکسیدی تشکیل شده شامل سه لایه مختلف وستیت (FeO)، مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت (Fe_2O_3) شبیه به فولاد های ساده کربنی می‌باشد، با این تفاوت که در فولادهای مافوق کربنی پوسته اکسیدی به‌طور عمده شامل دو لایه وستیت (FeO) و مگنتیت (Fe_3O_4) می‌باشد و مقدار هماتیت (Fe_2O_3) تشکیل شده بسیار کم است.

(۲) اثر انتقال فاز (تک‌فاز α به ناحیه دو فازی $\alpha + \gamma$ در دمای 800°C) و دگرگونی میکروساختار در دماهای بالاتر روی نرخ اکسیداسیون قابل توجه می‌باشد، با حضور مرزهای دو فازی این اثر بیشتر می‌شود، فریت و آستنیت با ساختار کریستالی BCC و FCC دارای مرز بین فازی بسیار پر انرژی تر از مرزهای دانه‌اند بنابراین نفوذ اکسیژن و به‌ویژه کاتیون های فلزی از این ناحیه به راحتی رخ می‌دهد.

(۳) منحنی های افزایش وزن نشان می‌دهند که با بالا رفتن دما و زمان اکسیداسیون نرخ رشد پوسته اکسیدی افزایش یافته، به‌ویژه در ۲۰ دقیقه اول که رشد از قانون خطی با زمان پیروی می‌کند و سپس با تشکیل لایه‌ای نازک از اکسید روی کل سطح، رشد با قانون سهموی مطابقت دارد.

(۴) با افزایش زمان و دمای اکسیداسیون نسبت وستیت (FeO) به مگنتیت (Fe_3O_4) افزایش می‌یابد تا اینکه در دماهای بالا تنها فاز اکسیدی وستیت رشد می‌کند و فاز مگنتیت تقریباً در همان مقدار اولیه ثابت باقی می‌ماند.

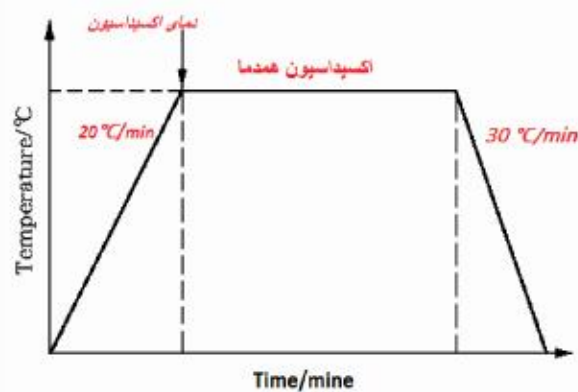
مراجع

1. Neil Birks, Gerald H. Meier, Fred S. Pettit, Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals, 2006, Cambridge, University of Pittsburgh.
2. N. Birks, G. H. Meier, "Introduction to High-temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold, London, 1983.
3. K. Tokumitsu, T. Nasu, "Preparation of Lamerall Structured $\alpha - \text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Complex Particle by Thermal Decomposition," *Scripta Mater*, 44(2001)1421-1424.
4. B. Sun, Z. Y. Liu, Y. Q. Qiu, G. D. Wang, *J. Iron Steel Res.* 22(210), No. 2, 34-40.
5. J. Zuo, J. Chang, Y. Liu, K. H. Zhang, J. C. Yang, W. P. Li, *Iron and Steel*, 45(2010), No. 10, 84-87.
6. علیرضا کیانی رشید، صادق پورعلی، اصول و مبانی خوردگی دمای بالای فلزات، ۱۳۹۱، مشهد، جهان فردا.
7. O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, Oxide of Metal and Alloys, 1962, Butterworths, London.
8. M. Torres, R. Colas, "A model for heat conduction through the oxide layer of steel during hot rolling," *Mater. Process. Technol.* 105 (2000) 258-263.

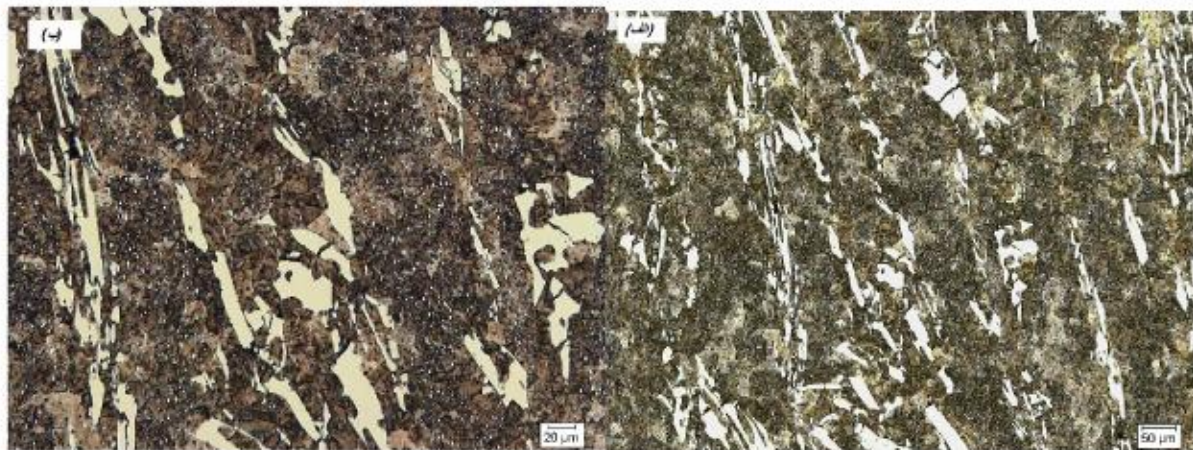
9. Y. J. Hui, W. Y. Li, A. M. Zhao, A. Y. Cai, Z. Z. Zhao, H. X. Yin, J. Iron Steel Res. 25(2013) No. 4, 54-58.
10. Chen R Y, Yuen W Y D. "Oxide-Scale Structures Formed on Commercial Hot-Rolled Steel Strip and Their Formation Mechanisms", Oxidation of Metals, 2001, 56(1/2): 89.
11. Chen R Y, Yuen W Y D. "Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen", Oxidation of Metals, 2003, 59(5/6): 433.
12. Sun Weihua, Tieu A K, Jiang Zhengyi, et al. "Oxide Scales Growth of Low-Carbon Steel at High Temperatures", Journal of Material Processing Technology, 2004, 155/156: 1300.
13. E. Gutierrez-Castaneda, A. Salinas-Rodriguez, R. Deaquino-Lara, F. Marquez-Torres, "High temperature oxidation and its effects on microstructural changes of hot-rolled low carbon non-oriented electrical steels during air annealing", Oxid Met (2015) 83:237-252.
14. Per Kofstad, "On the Formation of Porosity and Micro channels in Growing Scales Oxidation of Metals", Vol. 24, Nos. 5/6, 1985.
15. A. U. Malik, D. P. Whittle, "Oxidation of Fe-C Alloys in the Temperature Range 600-850°C", Oxidation of Metals, Vol. 16, Nos. 5/6, 1981.

جدول ۱: ترکیب فولاد مافوق کربنی مورد استفاده برحسب درصد وزنی.

عنصر	Fe	C	Cr	Mn	Si	Ni	Cu
درصد وزنی	۸۵/۱۰۸	۲/۰۳۵	۱۱/۶۶۶	۰/۵۲۳	۰/۱۸۴	۰/۲۴۰	۰/۱۱۴

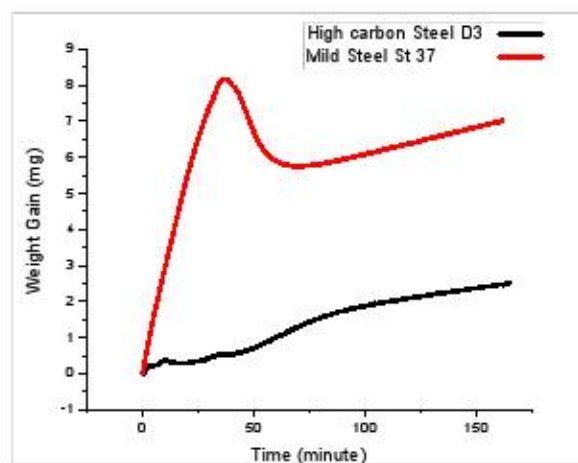


شکل ۱: شماتیک سیکل آزمایش اکسیداسیون هم دما.

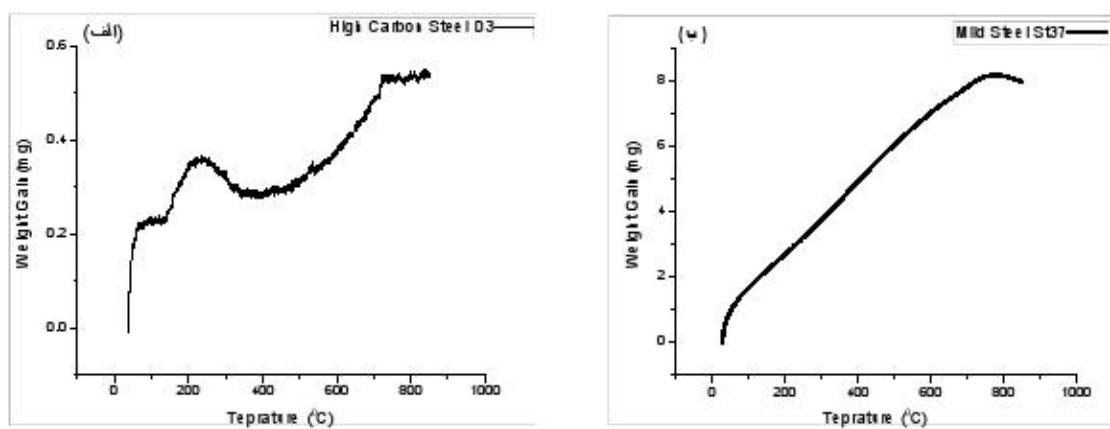


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی‌های مختلف فولاد مافوق کربنی استحکام بالا قبل از عملیات حرارتی

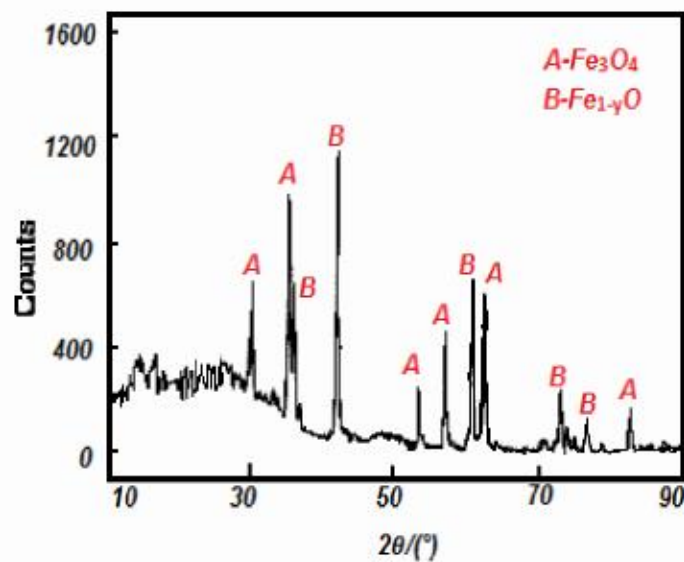
اکسیداسیون، اچ شده با محلول ۲٪ نایتال، الف) ۱۰۰ برابر، ب) ۲۰۰ برابر، ج) ۵۰۰ برابر.



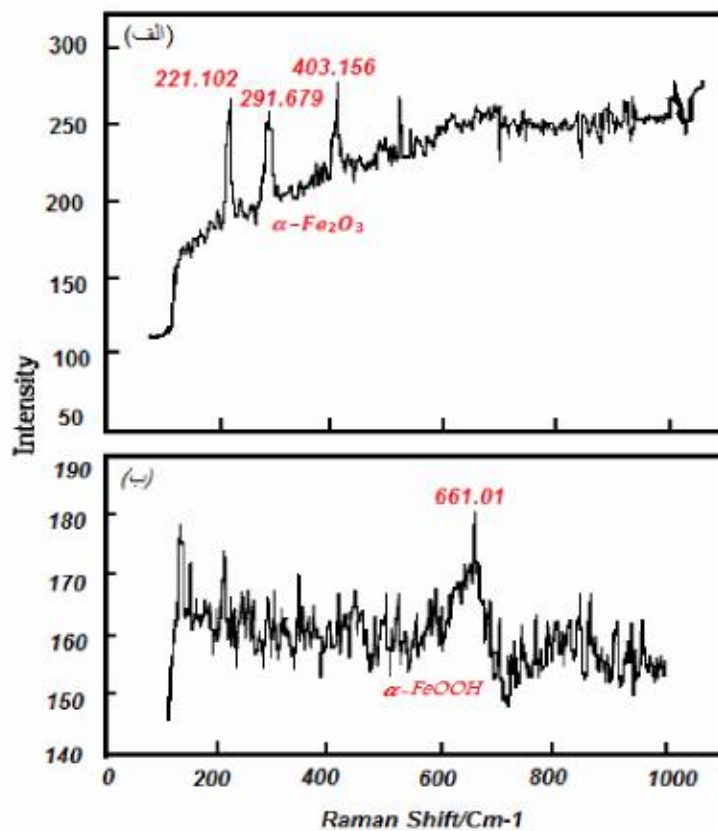
شکل ۳: نمودار توزین حرارتی TGA (افزایش وزن) به صورت هم‌دما.



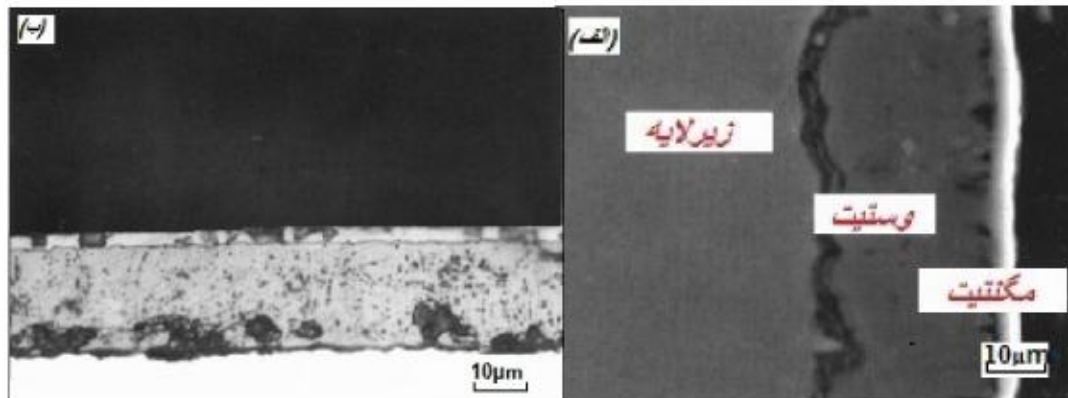
شکل ۴: نمودار توزین حرارتی TGA (افزایش وزن) به صورت غیر هم‌دما، الف) فولاد مافوق کربنی D3، ب) فولاد ساده کربنی St37.



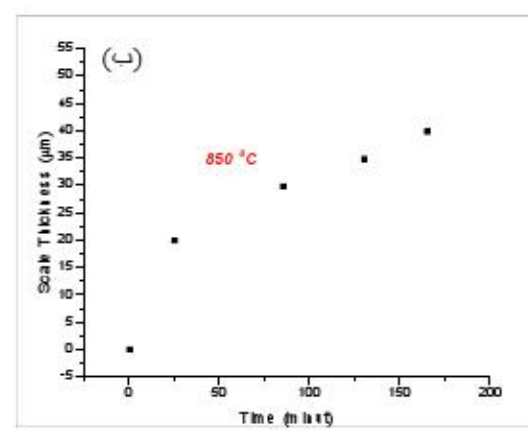
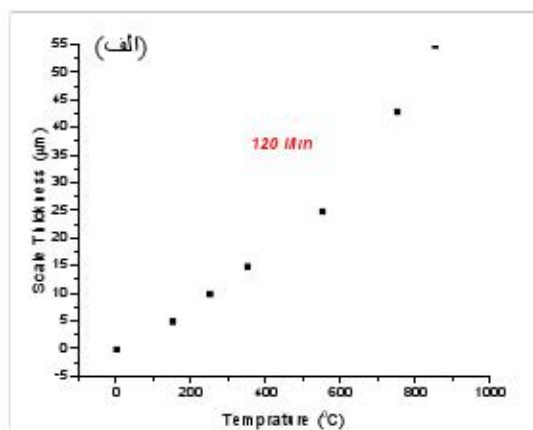
شکل ۵: نمودار طیف سنجی XRD از پوسته اکسیدی روی سطح فولاد مافوق کربنی.



شکل ۶: طیف سنجی رامان از پوسته اکسیدی تشکیل شده روی سطح فولاد مافوق کربنی، (الف) فصل مشترک اکسید/گاز، (ب) فصل مشترک فلز/اکسید.



شکل ۷: تشکیل و رشد پوسته اکسیدی، الف) اکسیداسیون غیر هم‌دما، ب) اکسیداسیون هم‌دما در دمای 850°C



شکل ۸: الف) تشکیل پوسته اکسیدی به عنوان تابع دمای اکسیداسیون (هم‌دما)، ب) رشد پوسته اکسیدی در دمای 850°C به عنوان تابع زمان.