CC BY

College of Basic Education Research Journal

www.berj.mosuljournals.com

Coating treatment for alloy resistance at high temperatures to AISI 304 alloy

Yahya A. Salman

Department of physics College of sciences University of Mosul

Article Information

Article history:
Received: February 5.2022
Reviewer: March 8.2022
Accepted: March 8.2022
Available online

Keywords:
Learning together strategy - social interaction - special education students

Correspondence:

Abstract

The oxidation resistance of the austenitic alloy AISI 304 was studied, after being coated by cementing with aluminum at a high temperature of 900°C, because the alloy is used industrially, and in very harsh environmental conditions such as sulfur and oxidation. A light microscope was used in the research, to study the structural composition of the alloy, In its three phases, X-ray diffraction was used to determine the phases.In addition to measuring the hardness, the results proved that the coated alloy gave a high oxidation resistance of about 75% of the base alloy, while the corrosion resistance increased by 100% after treating it to the same degree.

ISSN: 1992 – 7452

معالجة بطرق الطلاء لمقاومة السبيكة في درجات الحرارة العالية لسبيكة 304 AISI

يحيى عبدالكريم سلمان المولى

قسم الفيزياء كلية العلوم جامعة الموصل

الملخص

تم دراسة مقاومة الأكسدة لسبيكة الاوستنايتية نوع AISI 304 ، بعد طلائها بطريقة السمنتة بالألمنيوم وعند درجة حرارية عالية 900°C ، كون السبيكة تستخدم صناعيا"، وفي ظروف بيئية ذات قسوة شديدة مثل التكبرت والتأكسد. استخدم في البحث المجهر الضوئي، لدراسة التركيب البنيوي للسبيكة، في مراحله الثلاثة. وكذلك تمت استخدام حيود الأشعة السينية، لمعرفة الأطوار.بالاضافة تم قياس الصلادة. اثبت النتائج إن السبيكة المطلية قد أعطى مقاومة عالية للتأكسد بحدود 75% من السبيكة الأساس. بينما ازدادت مقاومة التآكل بنسبة 100% بعد معاملتها حراريا بنفس الدرجة.

المقدمة

سبائك الصلب الأوستينايتي واسعة الانتشار، لأنها تتمتع بمواصفات ميكانيكية جيدة، وأيضا مقاومة للتأكسد والتآكل ضمن درجات حرارة عالية، لأنها تحتوي على نسبة عالية من الكروم.والتي لها القابلية على تكوين القشرة الأوكسيدية الواقية، والتي تعمل بشكل جيد في الأجواء التأكسدية، الا أنها قليلة الفعالية في الأجواء التأكسدية الحاوية على مركبات الكبريت(Muayad F.,et…al,2019). لدى فان استخدام الطلاء الألوميني قد تكون ضرورية. ان تقنيات الألمنة واسعة الانتشار والتي تستخدم صناعيا هي الألمنة بطريقة السمنتة. وذلك من خلال اغناء سطح المعدن (الطلاء) بالألمنيوم، للحصول على الطبقة الطلائية ذات مقاومة عالية للتأكل في درجات حرارة عالية، لأنها تعمل على انتشار عنصر الألمنيوم إلى داخل المعدن والى عمق ما، داخل السبيكة يسهم في تغير البنية التركيبية(Pilone D.,et..al,2008)، لتكوين مركبات على السطح والتي بدورها تكوّن قشور واقية.

الجزء العملي

ضمن مستلزمات إعداد هذا البحث، يتطرق الجزء العملي، إلى مجمل التجارب العملية التي تم إجرائها، إذ تناول استعراضاً للمواد والأجهزة المستخدمة، في عملية طلاء سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ نوع AISI 304 ، وكذلك عملية اختبار الأكسدة للعينات المطلية وغير المطلية، بالإضافة إلى الفحص ألمجهري للعينات.

المواد والأجهزة المستخدمة :

1- سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنايتي نوع (304 AISI). الجدول (1) يبين عناصر السبيكة الأساس.
2- فرن ذو درجة حرارة عالية تصل إلى أكثر من ألف درجة مئوية. وجهاز تفريغ كهربائي، بالإضافة إلى مجهر ضوئي وميزان كهربائي حساس تصل إلى (0.0001gm) .
3- أوكسيد الالومينا (Al_2O_3) لمنع تكتل المزيج، ومسحوق الألمنيوم (AL) النقي، ومادة منشطة، كلوريد الأمونيوم (NH_4CL).
4- أنبوب مصنوع من مادة الألومينا او الكوارتز، تتحمل درجات حرارة عالية، ذو سدادين يمكن غلقهما وفتحهما.
5- جهاز لقياس الصلادة.وجهاز حيود الأشعة السينية ، X-Ray Diffraction

الجدول (1) : النسب المئوية لعناصر السبيكة 304 AISI (Michelle and Gonzale, 2001)

Component	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
Wt%	0.08	2.0	0.75	0.045	0.030	18-20	-	8-10	0.10

تحضير العينات :

عملية التحضير تمت على ثلاث مراحل، الأولى تمت تقطيع العينة الى أبعاد (10 mm * 10). والثانية إزالة الأكاسيد الموجودة على السطح، باستخدام مادة كاربيد السليكون(ورق تنعيم) وبدرجات مختلفة ابتداء" من (2000-1200-800). والمرحلة الاخيرة تم تنظيف العينات بالماء والصابون، ومن تم إزالة المواد الذهنية العالقة باستخدام الكحول. للحصول على سطح ملائم لعملية الطلاء.

عملية الطلاء :

عملية الطلاء تمت في إحدى طرق الطلاء الانتشاري (Callister, 2005). باستخدام طريقة السمنة المعروفة (pack cementation)، حيث تم طلاء السبيكة، المبين في الجدول (1) نسب العناصر المكون منها السبيكة، والتي تمت تقطيعها مسبقا، تم طلاء نموذجين بدرجة حرارة (900˚C) درجة مئوية ولمدة ثلاث ساعات متواصلة، بمزيج الطلاء المتكون من خلط معدن طلاء الالمنيوم بنسبة 25% ، ومادة كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) بنسبة 4% ، ومادة الألومينا بنسبة 71% . حيث يوضع العينة ومزيج الطلاء في بودقة ثم يوضع في فرن حراري بدرجة حرارة المطلوبة.

عملية الاكسدة :

تمت عملية الاكسدة بتهيئة الفرن، حيث تم رفع درجة حرارة الفرن الى درجة الحرارة المطلوبة(900˚C)، وقبل ذلك يتم تنظيف النماذج وذلك بغسلها وتجفيفها، ثم توزن النماذج بميزان حساس،

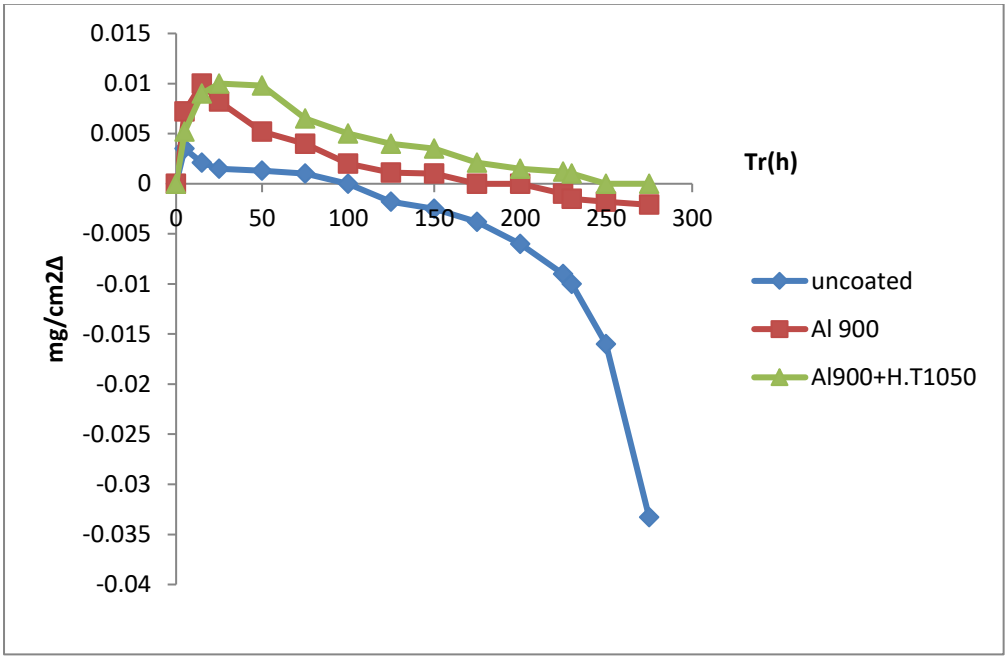
لمعرفة الوزن الأصلي للنموذج، قبل وضعها في الفرن، وبعد ذلك تم إدخال النموذج إلى داخل الفرن، وبعد انقضاء الفترة الزمنية (3 ساعات)، تخرج العينة من الفرن ليتم تبريدها إلى درجة حرارة الغرفة، ثم توزن النموذج بعد هذا الأكسدة مجددا. لمعرفة التغير الحاصل في وزن النموذج لوحدة المساحة، ويتم تسجيل هذا التغير. ويكرر هذه العملية حتى الوصول إلى الفترة الزمنية التي عندها يمكن معرفة تأثير الأكسدة على النموذج. والتعرف على حركية التأكسد (Thermal Cyclic Oxidation). حيث جرى عملية الأكسدة إلى أكثر من (275) ساعة.

التركيب ألمجهري :

قبل أي إجراء تمت إجراء عملية التنعيم، باستخدام ورق التنعيم الى حد درجة 2000 درجة. ثم استخدمت محلول الالومينا للصقل، وقبل تجفيفها تم غسلها بالماء، ليتم بعد ذلك عملية الأظهار وفي هذه العملية يتطلب محلول النايتال المتكون من الكحول النقي بنسبة 98% وحامض النتريك بنسبة 2%. وبعد كل هذه الإجراء أجريت الفحوصات المهجرية باستخدام المجهر الضوئي، وبعدها تم تصوير النماذج باستخدام كاميرا بقوة (10 Megapixel) .

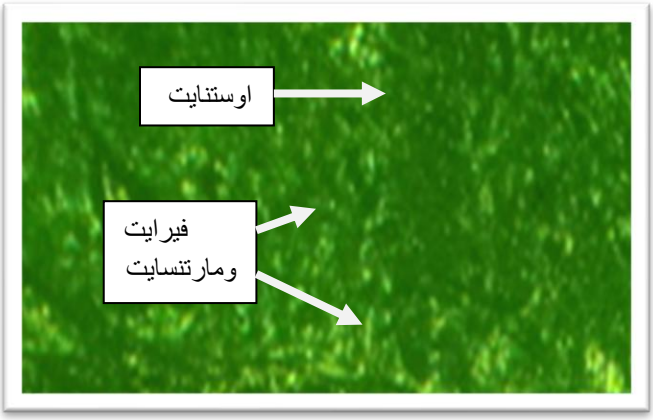
النتائج والمناقشة

تم الحصول على النتائج بعد إجراء عملية الطلاء والأكسدة. والشكل (1) يتضمن ثلاث منحنيات الأولى، السبيكة الأساس، والثانية المطلية بالألمنيوم عند درجة حرارية $900^{\circ}C$ ، والثالثة مطلية بالألمنيوم والمعاملة حراريا عند نفس الدرجة. واضح إن جميع العينات خضعت إلى آلية التأكسد بنفس الدورات الحرارية. أي الشكل يمثل العلاقة بين التغير الحاصل في الوزن وزمن الأكسدة. لقد بدا واضحا من الشكل، إن السبيكة غير المطلية أظهرت تراجعا في مقاومة الأكسدة مقارنة مع السبيكة المطلية بالألمنيوم ، كما لوحظ تحسن السبيكة المطلية بالألمنيوم والمعاملة حراريا عند درجة حرارية $900^{\circ}C$ أكثر من كلا النموذجين المطلية وغير المطلية.



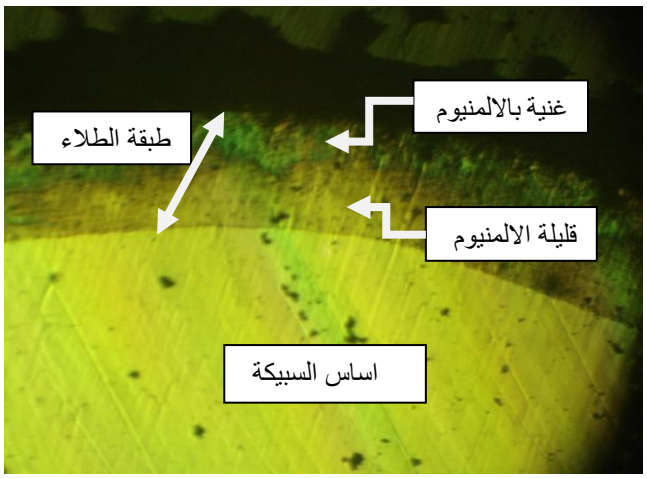
الشكل (1) تغير الوزن مع زمن الأكسدة لسبيكة (304 AISI) المطلية بالالمنيوم بدرجة (900˚C)، والمطلية والمعاملة بنفس الدرجة، وغير المطلية.

نلاحظ من الشكل (1) إن السبيكة غير المطلية بدا بفقدان وزنها بعد تعرضها لأكثر من 100 ساعة لدرجة حرارة 900˚C ، وأيضا الشكل يوضح إن عدم فقدان وزنها قبل هذا الزمن بل بالعكس بدا بزيادة في وزنها ، أي إن الزيادة في الوزن رافقت الدورات الأولى حتى وصول 100 ساعة. بما أن التركيب البنيوي للسبيكة هو من النوع الاوستنايتي المعروف بطور (γ). هذا التركيب مكون من حبيبات صغيرة الحجم، وكذلك يمكن تميز بعض الترسبات الدقيقة منتشرة في المناطق ما بين الحبيبات، وتشبه في هيئتها العامة الترسبات الكاربيدية للكروم. هذا ما أظهره الفحص ألمجهري. والشكل (2) يوضح ذلك، كما يمكن أن ترى أطوار اخرى مثل الفيرايت والمارتنسايت، فضلا عن وجود نسب قليلة من الفيراتيت بسبب احتواء السبيكة على عنصري الكروم والمنغنيز، كلا العنصرين تعزز وجود الطور الفيرايتي أيضا.



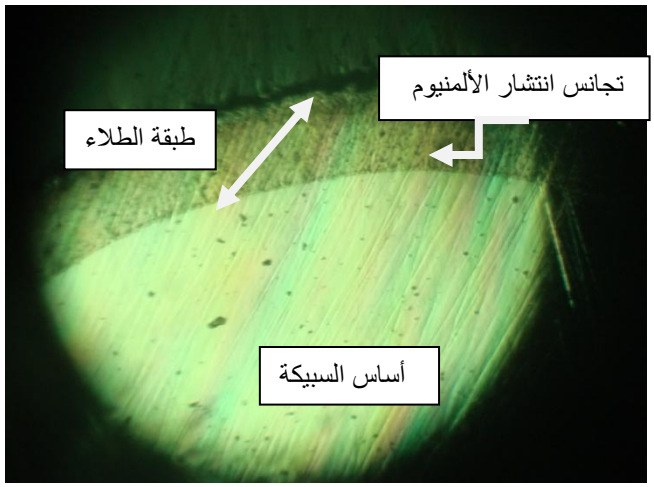
شكل(2) التركيب ألمجهري لسبيكة الصلب الاوستينايتي (304 AISI) غير مؤكسدة (300 X)

وان هذا التركيب السبائكي يتفق مع مخطط شيفلر- ديلونك (Shanker *et al.,* 2003). كما تم فحص صلادة السبيكة وجد أن صلادة السبيكة بعد إجراء عملية الطلاء وقبل التأكسد هو (34HS). إن وجود الكروم بنسبة 18-20 بالمائة وكذلك وجود النيكل بنسبة من 8-10 بالمائة ، كافية لتكوين القشور الاوكسيدية مثل أوكسيد الكروم وأوكسيد النيكل وأوكسيد الحديد، كل هذا القشور الأوكسيدية وفرة الحماية الكافية للسبيكة خلال هذه الفترة (100 ساعة)، كما ان زيادة درجة حرارة السبيكة إلى درجة حرارية عالية خلال فترة التأكسد ثم تبريدها الى درجة حرارة الغرفة، تنشأ عنها زيادة في المطيلية(ductile) والصلابة(hardness). وتسمى هذه العملية بالتلدين. ولهذا عند مقارنتها مع السبيكة المطلية بالألمنيوم، قد اظهر تناقصا بشكل واضح من خلال الشكل (1). حيث ان السبيكة المطلية بالالمنيوم، إطالة عمر السبيكة بشكل واضح، حيث قاوم الأكسدة في درجات الحرارة العالية، إلى أكثر من (200) ساعة. بينما نلاحظ من الشكل (1) أيضا إن هناك زيادة في مقاومة الأكسدة بالنسبة للسبيكة المطلية والمعاملة بدرجة حرارة (900˚C). إلى أكثر من (275) ساعة. نستنتج من كل هذا إن السبيكة المطلية والمعاملة حراريا بدرجة حرارية (900˚C)، هو الأفضل من بين السبيكة المطلية بالألمنيوم وغير المطلية. هذا يعني أن عمر السبيكة قد زاد إلى حوالي (125%)، أما في حالة طلاء السبيكة بالألمنيوم دون المعاملة الحرارية، زاد عمر السبيكة إلى أكثر من (100%).على الرغم من تحسن الصلادة للنموذج المطلي، حيث بلغت صلادتها (38HS)، بينما أظهرت نتيجة فحص الصلادة على السبيكة المطلية بالألمنيوم والمعاملة عند درجة (900˚C)، انخفاضا محسوسا حيث بلغ (36HS). إن الزيادات الحاصلة في بداية الأكسدة، سببه تكوين قشور اوكسيدية واقية، والسبب يعود الى عنصر الكروم والنيكل وكذلك الكاربون الموجود في أصل السبيكة، وبسبب عدم رفع درجة الحرارة أكثر من (900˚C). جعل من السبيكة بقائها في عدة أطوار وعدم اختفاء الطور الفيرايتي والمارتينسايت، لان الطور الاوستنايتي يمكن الحصول عليه بدرجة أعلى من (925˚C),(Samuel., 1985). وعدم إذابة الكاربون بالكامل في درجة (900˚C). لان درجة حرارة إذابة الكاربون يتطلب أعلى من هذه الدرجة، والسبب هو قابلية ذوبان الكاربون في الطور الاوستينايتي أكثر منها في بقية الأطوار.لدى عند فحص ألمجهري لمقطع السبيكة المطلية الشكل (3) سمك الطلاء هو بحدود 85µm. كما يظهر من الشكل نفسها ان التركيب البنيوي لطبقة الطلاء،مكون من منطقتين، فاتحة أكثر سمكا نحو الداخل وداكنة نحو الخارج قليل السمك. أي هناك طورين مختلفين (حديد – ألمنيوم). أن الطور الغني بالألمنيوم مثل $FeAl_3$ تكون على السطح الخارجي، إما المنطقة الداخلية تكون قليلة في تركيز الألمنيوم، لتكون مركب وسطي متوازن FeAl .



الشكل (3) التركيب ألمجهري لسبيكة الصلب الاوستينايتي (304 AISI) المطلية بالألمنيوم عند درجة (900˚C).

وعند ملاحظتنا إلى السبيكة المطلية والمعاملة حراريا، كما في الشكل (4)، أي الفحص ألمجهري لهذا النموذج، بالإضافة إلى تحسن الذي طرأ على هذا النموذج مقارنة بالنموذجين المطلية وغير المطلية، لم نجد أي اختلافا في التركيب البنيوي لكلا النموذجين المطلي بالألمنيوم والمعامل حراريا والمطلي بالألمنيوم فقط، سوى سمك طبقة الطلاء حيث بلغ (110µm).

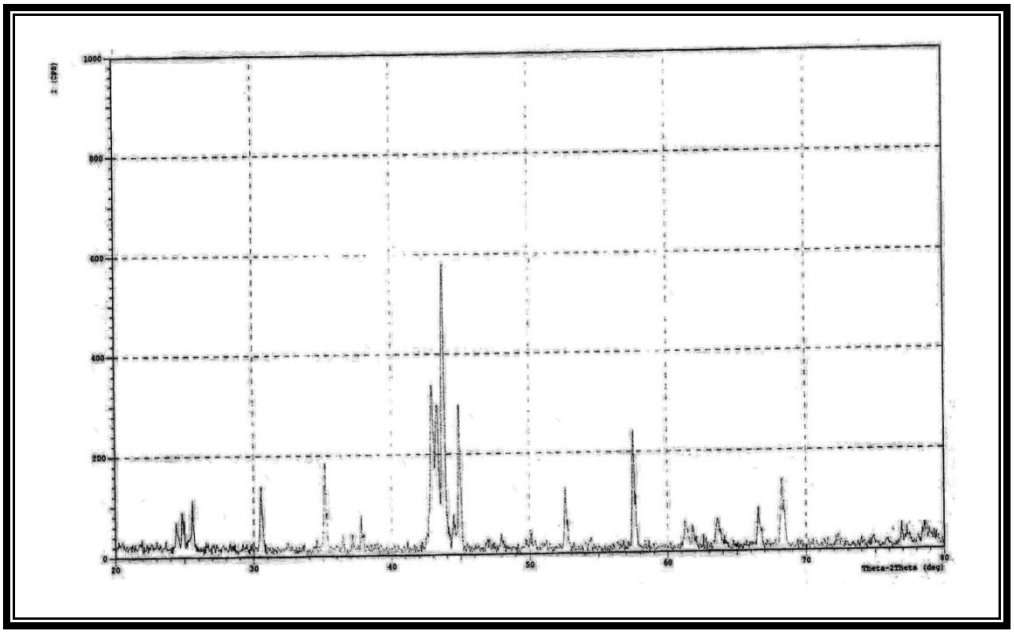


الشكل (4) التركيب ألمجهري لسبيكة الصلب الاوستينايتي (304 AISI) المطلية بالألمنيوم عند درجة (900˚C)والمعاملة عند نفس الدرجة .

تعزى الزيادة في سمك الطلاء إلى إعادة انتشار الألمنيوم الى عمق السبيكة خلال المعاملة الحرارية، ويتزامن مع انتشار المعاكس للحديد مكونا أطوار من الحديد والألمنيوم. كما ان تركيب السبيكة يظهر بالطور الفيرايتي، وتكون هناك ترسبات من كاربيد الكروم، تفصل بين حبيباتها. كما هو الحال في تكوين

أطوار وسطية أخرى، في النموذج المطلي فقط. وكذلك نلاحظ في هذا النموذج المطلي والمعامل، تجانسا على مساحة مقطع الطلاء للسبيكة.

تم إجراء فحص الأشعة السينية لهذا النموذج. والشكل (5) يبين مخطط حيود الأشعة السينية (X-ray). ومن خلال هذا المخطط يظهر لنا أهم الأطوار التي أمكن التعرف عليها. من هذه الأطوار كما مبين في الجدول (2).



الشكل(5) مخطط حيود الأشعة السينية للسبيكة المطلية بالألمنيوم والمعامل حراريا عند (900°C) ولمدة ثلاث ساعات.

الجدول (2) نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) للسبيكة المطلية بالألمنيوم والمعامل حراريا عند (900°C) ولمدة ثلاث ساعات.

FeNi	Al_2O_3	Cr_3Al_2	FeAl	Ni_3Al	Fe_3Al

ومن خلال الاطلاع على مخطط حيود الأشعة السينية، ان المنطقة الداخلية للطبقة الطلائية تحتوي على ما لايقل عن ثلاثة أطوار، ويمكن أن تكون قد تكونت بفعل استمرارية انتشار الحديد، باتجاه الأعلى، والألمنيوم باتجاه داخل السبيكة، لتكوين الأطوار، وخاصة الطور المتوازن FeAl، مع العلم هناك نسبة من النيكل، في المنطقة نفسها، يسمح بتكوين طور Ni3Al وتكوين طور Al_2O_3 ، ربما هذه الأطوار أعطى للسبيكة مقاومة عالية عند تعريضها إلى الأكسدة الدورية، وهذه الاطوار هما أساس هذه المنطقة،

اما الأطوار، CrA_{12} , Ni_3Al , FeNi . تشترك في أكثر من ذروة في تركيبها البلورية، لذا فان استخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، القادر على تحليل الأشعة السينية قد يكون أكثر دقة في إعطاء تراكيز العناصر الموجودة في كل من مناطق الطلاء والتي تكون داعمة لنتائج حيود الأشعة السينية. على أية حال فان من المعروف ان التعاملات الحرارية، والانتشار المتبادل بين عناصر الطلاء وعناصر السبيكة، تعتبر إحدى الخطوات التي تؤدي إلى انهيار الطلاء وفقدانه.

الاستنتاجات

خلال دراسة هذا البحث تم التوصل الى الاستنتاجات التالية :

1- التركيب البنيوي للسبيكة الأساس له الدور المهم في مقاومة الأكسدة.
2- إن طلاء الألمنيوم والمعامل حراريا أعطى إطالة في عمر السبيكة إلى أكثر من 100%.
3- إن أطوار الطبقة الطلائية المتكونة لعبت دورا مهما في تكوين القشور الأوكسيدية الواقية.
4- يبدو إن لسمك الطلاء دور مهم في مقاومة الأكسدة.
5- وأخيرا نستنتج ان درجة حرارة الطلاء والأكسدة له دور مهم في إطالة وفقدان عمر السبيكة.

المصادر

Michelle, M. Gonzalez (2001). " Stainless Steel Tubing in the Biotechnology Industry " .
Materials Science and Technology, **12** , 1-16.

Callister, W.D. (2005). " Materials Science and Engineering ". 5th edn. John Wiley and Sons, New York.

Pilone D., Felli F., Bernabai .U,(2008), " Effect of Active Element on the Oxidation Behavior of a FeCrAl Alloy produced by Co- Rolling and Annealing" , Journal of ASTM International , volume 5 .

Muayad F.Hamad., Huda D. Abdul kader., Hussein A. Alabdly. (2019). "Corrosion of Carbon steel in oxygen and NaCl concentration cell: the Influence of solution Temperature and A eration".Vol.20 N0. Iraqi journal of chemical and petroleum Engineering. Iraq.

Anstenitic Stainless Steel Welds ". Sadhana, India. Vol. 28, part 3,4 . pp.359-382.

Samuel, F.H, (1985) , " Effect of dual phase treatment and tempering on the microstructure and mechanical properties of high strength low alloy steel " , Materials sciences and Engineering , vol. 62, p. 51-66.