------مجلة علوم الرافدين، المجلد 22، العدد 4، ص107-118،2011------

دراسة تأثير طلاء سبيكة AISI 304 بدرجات الحرارة العالية على مقاومتها للكلال

مؤيد عبد الله محمد النعيمي **يحيى عبد الكريم سلمان المولى**

قسم الفيزياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 18/ 10 / 2010 ؛ تاريخ القبول 20 / 6 / 2011)

الملخص

في هذا البحث تم دراسة تأثير الطلاء بالألمنيوم والكروم وبطريقة السمنتة وما يرافقها من درجات الحرارة العالية على مقاومة الكلال لسبيكة أوستينايتية نوع AISI 304، إذ أن أهمية هذين الطلائين تكمن في كونهما يستخدمان صناعيا" لمقاومة التآكل في درجات الحرارة وفي الظروف البيئية شديدة القساوة مثل التأكسد والتكبرت. لقد أثبتت النتائج أن مقاومة الكلال لهذه السبيكة يتراجع قليلا" بعد طلائها بالألمنيوم بدرجة حرارية 1000°C بسبب تكون أطوار حديد - ألمنيوم غنية بالألمنيوم وقليلة المطيلية على السطح، إلا أن هذه الأطوار تتحول الى أطوار من الحديد – ألمنيوم غنية بالحديد أو المتوازنة(أكثر مطيلية) بعد المعاملة الحرارية للطلاء بدرجة 1050°C مما يؤدي الى تحسن مقاومة الكلال. بينما ثبت أن الطلاء بالكروم بنفس الدرجة يؤدي إلى تراجع مقاومة الكلال بشكل ملحوظ بسبب تكون أطوار المحاليل الصلبة لعناصر السبيكة على السطح خاصة FeCr, NiCr وهما من الأطوار الصلدة ولكنها هشة، إلا أن إعادة انتشار الكروم نحو عمق السبيكة بعد المعاملة الحرارية بدرجة 1050°C وتناقص تركيزه عند السطح يسمح بتكون أطوار المحاليل الصلبة لعناصر السبيكة بتركيز أعلى للحديد وأكثر مطيلية مما يؤدي إلى تحسن محسوس في عمر الكلال، وعموما وفي كلا النوعين من الطلاءات فأن أساس السبيكة الأوستينايتية يتحول إلى الطور الفيرايتي إما بسبب استنفاد النيكل من السبيكة لتكوين الأطوار السطحية كما هو الحال في طلاء الألمنيوم أو زيادة تركيز الكروم في أساس السبيكة كما هو الحال في طلاء الكروم الذي يسهم أيضا في ترسيب وفرة من كاربيدات الكروم بين حبيبات السبيكة فتجعل السبيكة أكثر هشاشة كما توفر ممرات سهلة لانتشار التشقق عند فحص الكلال . كما أثبتت نتائج البحث أن أفضل أداء لمقاومة الكلال يمكن الحصول عليه هو بمعاملة السبيكة غير المطلية بدرجة 1050°C وتبريدها ببطء داخل الفرن إلى درجة حرارة الغرفة لنحصل على طور اوستينايتي منفرد.

The Effect of Coating on Alloy AISI 304 at High Temperature on Fatigue Resistance

Moayad A. Mohammad **Yahya A. Salman**
Department of Physics
College of Science
University of Mosul

ABSTRACT

In This research the effect of metallic coating namely, aluminizing and chromizing on fatigue resistance of austinitic alloy AISI 304 has been studied. The metallic coating were conducted using a cementation method at 1000°C such coatings are used to protect the alloys in severe corrosion environments. The results obtained showed some small reduction in fatigue life of aluminized alloy when compared to a bare alloy, this reduction could be attributed to formation of intermetallic compound Fe- Al and Ni-AI on the surface of aluminized specimens. The intermetallic compound could be suffer a phase transformation when treated at 1050°C, as a result of rediffusion processes, that can be promoting the fatigue resistance. However a significant deteration in fatigue life were accounted for chromizing corresponds to formation of a brittle FeCr and NiCr solid solution on the specimens surface, although some small increases in fatigue life was also detected after heat treatments at 1050°C, this is could be belong to the rediffusion of chromium element down word through the specimen. Generally, both types of coatings leads to a phase transformation of the base alloy itself from austenite to ferrite, this transformation could be occurred either because of Ni depletion to contribute in the formation of surface layer (coating matrix), as in case of aluminizing, or because of significant increases of chromium concentration in the base alloy, as in the case of chromizing, which can also leads to formation of intergranular chromium carbides, the formation of chromium carbides can increases the brittleuess, as well as, can offards an easy way for crack propagation in fatigue test. However, the results proved that the best fatigue resistance was obtained, when a base alloy itself treated at 1050°C the slowly cooled to obtain a single form of austenitic phase .

المقدمة

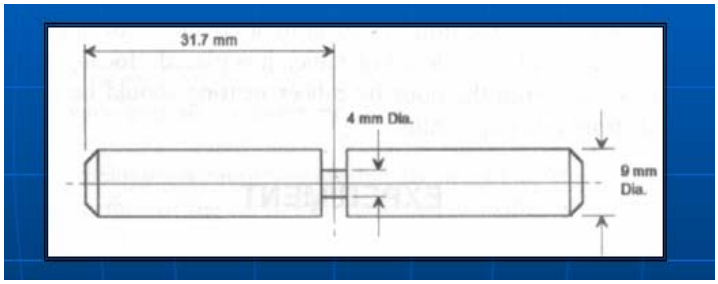
تتعرض المواد المعدنية الى فشل الكلال بسبب الاهتزازات الدورية المستمرة، كما تتعرض الى التآكل تحت ظروف بيئية معينة وخاصة بدرجات الحرارة العالية، ومن الوسائل المعروفة لحماية المواد المعدنية من التاكل هي اغناء سطح المعدن (الطلاء) بالألمنيوم أو الكروم لتكوين قشرات اوكسيدية ذات مقاومـة عاليـة للتأكل عند تعرضها لدرجات الحرارة العالية. ومن الطرائق العملية المتبعة والأكثر شيوعا في الصناعة، هي تقنية السمنته (Cementation Tech.) التي تعمل على انتشار عنصر الطلاء (الألمنيوم أو الكروم) إلى داخل سطح المعدن لتكوين مركبات هذه العناصر على السطح والتي بدورها تكون القشرة الاوكسيدية الواقية لاحقا.

ان عملية الطلاء بطريقة الانتشار تتطلب تعريض المعدن إلى درجات حرارية مما قد يؤثر على مواصفاته الميكانيكية أيضا. إن المركبات الوسطية لعناصر الطلاء المتكونة على السطح قد تمتد الى عشرات الميكرونات داخل سطح المعدن وتعمل على تغير المواصفات الميكانيكية لسطح المعدن.

في هذا البحث تم دراسة خواص مقاومة الكلال لسبيكة اوستينايتية نوع (AISI 304) بعد طلائها بالألمنيوم أو الكروم بطريقة السمنتة وثم التعرف على الأطوار الناتجة للطلاء وتركيبه البنيوي باستخدام حيود الأشعة السينية والفحص ألمجهري، كما تم التعرف على التحولات الطورية التي تعانيها السبيكة الأساس نتيجة تعرضها لدرجات الحرارة العالية المرافقة لعملية الطلاء وتأثير الاجهادات المسلطة عليها.

الجزء العملي

استخدمت تقنية السمنته المعروفة لطلاء نماذج أبعادها كما مبين في الشكل (1) من سبيكة الصلب الأوستينايتي نوع (AISI 304) والمبين نسب عناصرها الوزنية في الجدول (1). تم طلاء عدد من النماذج بعنصر الألمنيوم بينما طليت نماذج أخرى بعنصر الكروم وجميعها في درجة حرارة 1000°C، ويمكن الاطلاع على تفاصيل عملية الطلاء وآلياتها من المصدر (Shahrur, 1994) و(Callister, 2005).



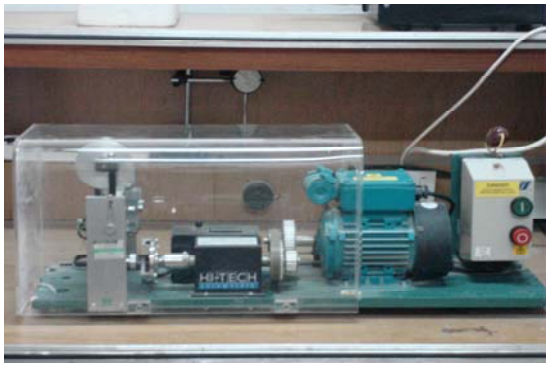
الشكل1: أبعاد النموذج

الجدول 1 : النسبة المئوية الوزنية لعناصر السبيكة للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستينايتي (AISI 304).
(Michelle and Gonzalz, 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

كما تم إجراء عمليات إعادة الانتشار (المعاملة الحرارية) بدرجة 1050°C للتعرف على آلية التبادل الانتشاري بين عناصر السبيكة الأم وعنصر الطلاء. أما عملية تحديد عمر الكلال للنماذج المطلية وغير المطلية فقد استخدم جهاز فحص الكلال الشكل (2) بطريقة الانحناء الدوار (Rotating bending) باستخدام أحمال تتراوح بين (10 – 25) نيوتن. وتم حساب الاجهادات المسلطة على النماذج مع عدد الدورات لغاية

حدوث فشل الكلال للنماذج المطلية بالألمنيوم والكروم وكذلك للسبيكة غير المطلية وكما مبين في الجدول (2).



الشكل2 : جهاز فحص الكلال الميكانيكي

الجدول 2: قيم الإجهادات ومعدل عدد الدورات لغاية الفشل لجميع النماذج.

نيوتن	Alloy 304	Alloy304+ H.T1050°C	Coating Al 1000°C	Coating Al 1000°C+H.T	Coating Cr 1000°C	Coating Cr 1000°C+H.T
10	950400	1260500	820250	1050619	123928	394705
15	385378	564250	290878	485000	47477	154816
20	140000	176450	98750	155300	12061	348614
25	15200	28500	13984	16750	3741	7097

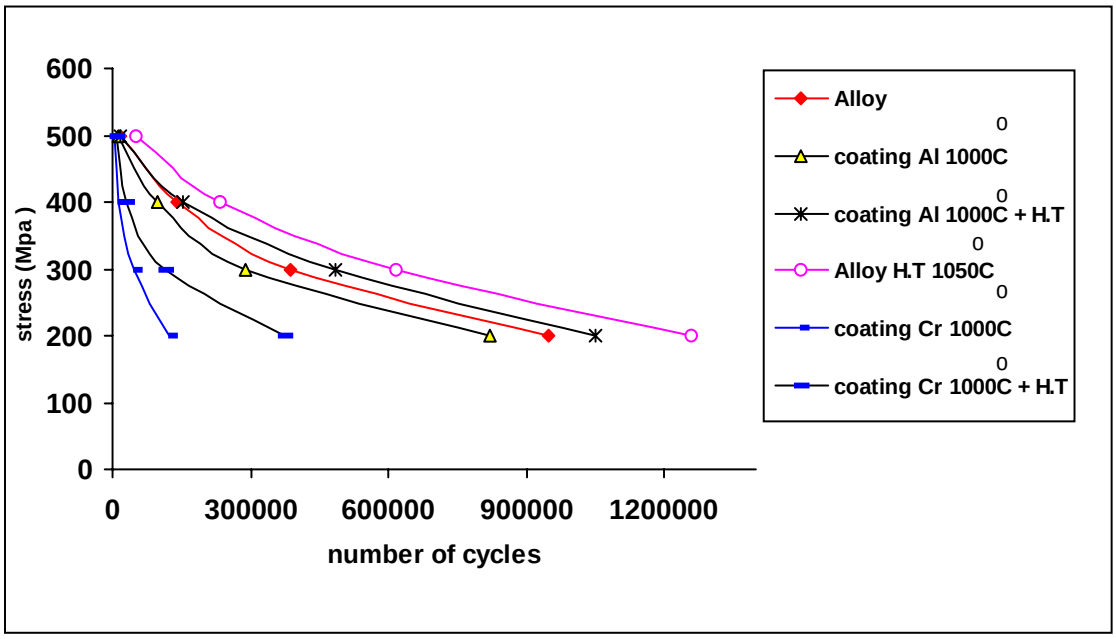
النتائج والمناقشة

يتضمن الشكل (3) منحنيات الكلال (S-N) عند نسبة اجهاد (R= - 1) :

أولاً: السبائك غير المطلية والمعاملة حرارياً بدرجة حرارية 1050 °C وكذلك غير المعاملة حرارياً.

ثانياً: السبائك المطلية بالألمنيوم والكروم عند درجة حرارة (1000 °C).

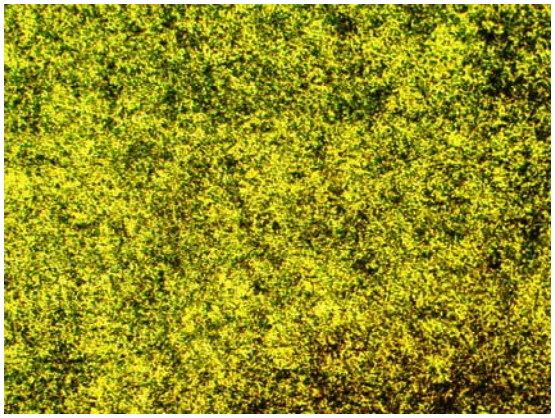
ثالثاً: السبائك المطلية عند درجة حرارة 1000 °C والمعاملة حرارياً بدرجة حرارة(1050 °C). وكما هو واضح بالشكل (3). فان جميع النماذج خضعت إلى آلية فشل الكلال أي أن عدد الدورات لغاية الفشل تقل تدريجيا مع زيادة الجهد المسلط عليها وبالتالي فان عمر الكلال (Fatigue life) يقل مع زيادة مستوى الإجهاد.



الشكل3: منحنيات الكلال (S-N) لجميع النماذج المطلية وغير المطلية.

لقد بدا واضحا أن عمر الكلال للسبيكة المطلية بالألمنيوم، أظهر تراجعا في مقاومة الكـلال مقارنـة بالسبيكة غير المطلية، إلا أن أداءها قد تحسن بعد المعاملة الحرارية بدرجة 1050°C كما لوحظ تحـسن أداء السبيكة غير المطلية بعد معاملتها حراريا بدرجة 1050°C.

لقد اثبت الفحص ألمجهري للسبيكة غير المطلية الشكل (4) بان تركيبها البنيوي كـان يتكـون مـن حبيبات صغيرة الحجم وتبدو مؤلفة من عدد من الأطوار والتراكيب، وإذا ما عدنا إلى مخطط الأطوار لهـذه السبيكة (الأوستينايتية) وحسب مخطط شيفلر(Shanker *et al.*, 2003) فان هذه السبيكة تحتوي على الطور الاوستينايتي (γ) وهو الطور الأساس، الا أنها تحتوي أيضا على نـسبة قليلـة مـن الطـورين (فيرايـت، مارتنسايت)، وكما هو معروف فان الطور الأوستينايتي المنفرد (γ) يمكن الحصول عليه بدرجة أعلى مـن 925°C طبقا لمخطط الأطوار للسبائك قليلة الكاربون(Sourmail, 2001)، لذا فان المعاملة الحرارية للسبيكة بدرجة 1050°C ثم تبريدها ببطء داخل الفرن المفرغ، قد أدى إلى تكوين الطور الأوسـتينايتي المنفـرد (γ) الشكل (5).



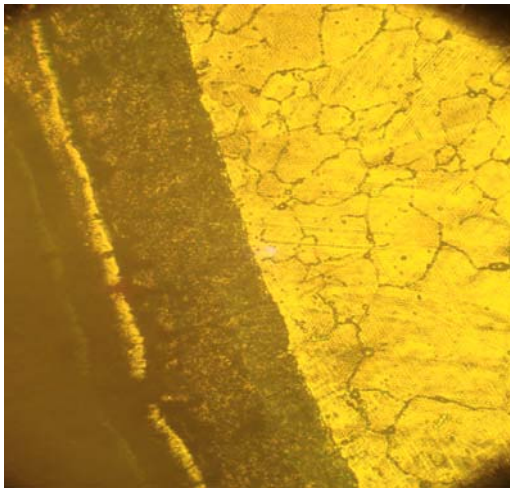
الشكل4: الفحص ألمجهري لمقطع السبيكة غير المطلية AISI 304 (400X).

الشكل 5: الفحص ألمجهري لمقطع السبيكة غير المطلية المعاملة حرارياً بدرجة 1050 °C (400X).

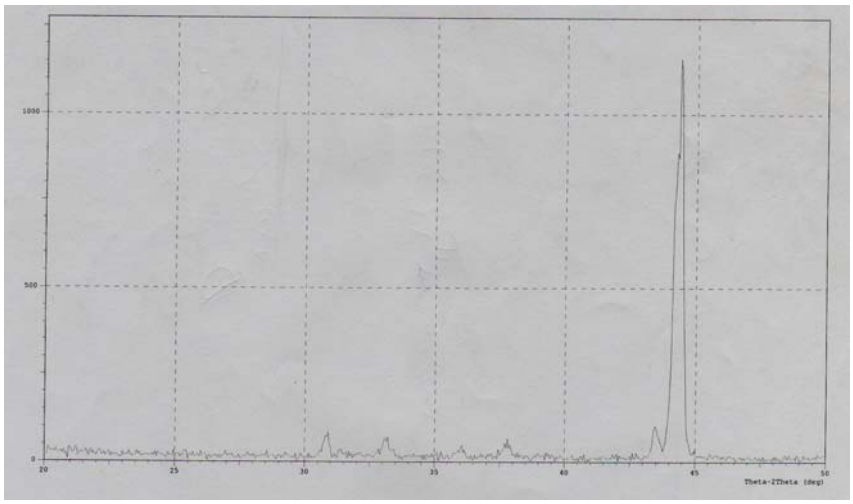
ومن المعروف أن قابلية ذوبان الكاربون في الطور الأوستينايتي هي أعلى من قابليته على الذوبان في الطورين الفيرايتي والمارتنسايتي واللذين قد اختفيا كليا (Yeakle, 1996)، أي أن ما تم إجراؤه هو التلـدين الكامل للسبيكة (Full annealing) وهي العملية المعروفة للحصول على الطور الأوستينايتي عن طريق رفع درجة الحرارة إلى أكثر من 925°C ثم التبريد داخل الفرن الى درجة حرارة الغرفة وغالبا ما يكون التركيب الأوستينايتي الناتج من النوع الخشن (Course structure)، ويتميز هذا الطور كونه أكثر مطيليه من الأطوار الأخرى وأكثر لينا (ductile and soft) وهذا ما جعله أكثر مقاومة للكلال.

وبالعودة إلى السبيكة المطلية بالألمنيوم، فان الفحص ألمجهري لمقطع النموذج المطلي الشكل (6) فـان انتشار الألمنيوم إلى داخل سطح السبيكة قد أسهم من تكوين مركبات وسـطية (intermetallic compound) مؤلفه من الحديد - ألمنيوم ويختلف تركيز الألمنيوم فيها وبذلك تظهر بشكل طبقـات طلائيـة، فالمنطقـة الخارجية من الطلاء تتكون من الطور $FeAl_3$ وتنشا من انتشار الألمنيوم إلى داخل سطح السبيكة، بينما يسهم

انتشار الحديد نحو الخارج في تكوين الطبقة الداخلية، الأكثر سمكا، في تكوين الطور المتوازن FeAl والذي يحتوي أيضا على طور ثانوي (مترسب) من النوع Cr_3Al_2، وهذا ما أثبتته نتائج الأشعة السينية الشكل (7). أما المنطقة الوسطية ذات اللون (البراق) والأقل سمكا، فهي منطقة التبادل الانتشاري بين عنـصر الطـلاء (الألمنيوم) وعناصر السبيكة الأساس، إذ ينتشر النيكل باتجاه السطح من داخل السبيكة ويسهم فـي تكـوين المحلول الصلب FeNi (Solid solution) وان استنفاذ النيكل من داخل السبيكة قد أدى الى تحـول أسـاس السبيكة على السطح من الطور الأوستينايتي إلى الطور الفيرايتي الذي هو اقل مطيلية من الاوسـتينايت لان النيكل يعد العنصر الأساس في استقرار الطور الأوستيناتي (Austinite stabilizer).

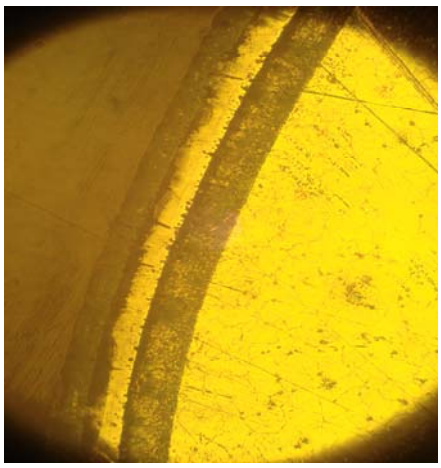


الشكل 6: سبيكة مطلية بالألمنيوم عند 1000°C (600 X).

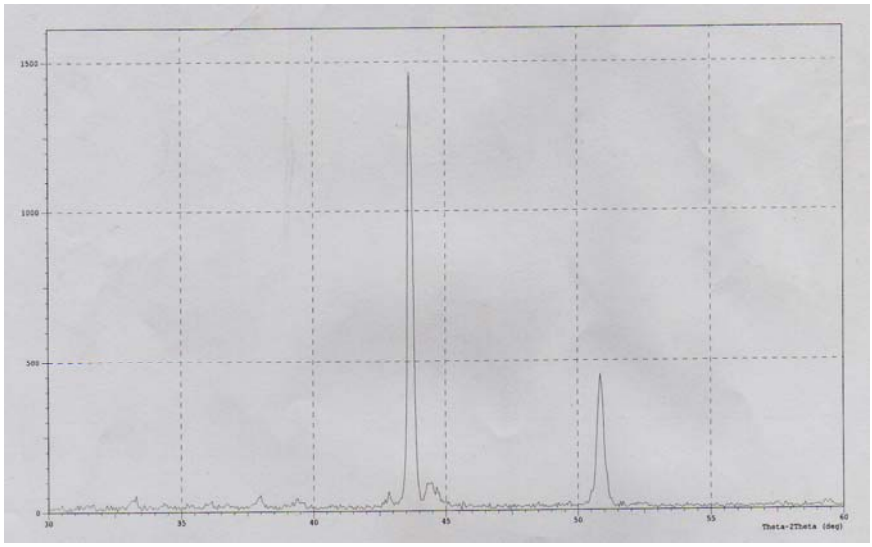


الشكل 7: مخطط حيود الأشعة السينية للسبيكة (AISI 304) المؤلمنة بدرجة 1000°C ولمدة ثلاث ساعات.

إما التركيب البنيوي للطلاء بعد المعاملة الحرارية الشكل (8) فلا يختلف كثيرا عن التركيب البنيوي للطلاء الناتج باستثناء اختلاف سماكات الطبقات الطلائية، كما أدت المعاملة الحرارية إلى إعـادة الانتـشار (Rediffusion) وبذلك فان تركيز الألمنيوم يقل أكثر خاصة في الطبقة الخارجية مما أدى الى تحول طـور هذه الطبقة من $FeAl_3$ إلى Fe_3Al وهذا ما أظهرته نتائج الأشعة السينية الـشكل (9)، ويبـدو واضـحا أن التحسن الذي طرأ على مقاومة الكلال بعد المعاملة الحرارية، يعزى إلى التحول الطوري الذي رافق عمليـة إعادة الانتشار، إذ أن الطبقة الخارجية أصبحت أكثر مطيلية وان المنطقة الوسطية، التي أصبحت أكثر سمكا واستقرارا ما زالت تتكون من المحلول الجامد FeNi ربما تكون أسهمت في تحسن أداء السبيكة، كما ويبقـى أساس السبيكة يتكون من الطور الفيرايتي.

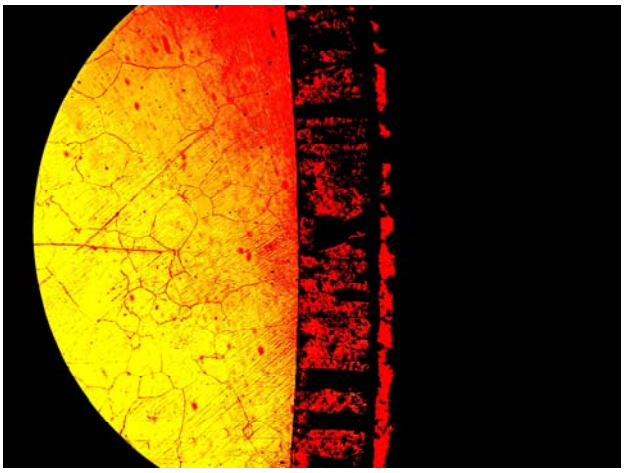


الشكل 8: التركيب المجهري لمقطع سبيكة مطلية بالألمنيوم عند 1000°C وبتعامل حراري عند 1050°C (400 X).

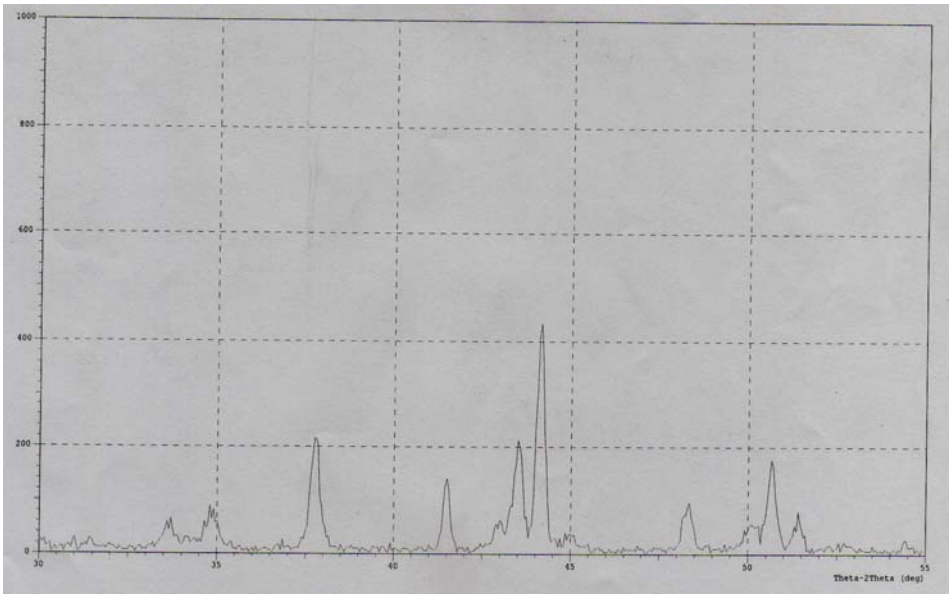


الشكل 9: مخطط حيود الأشعة السينية للسبيكة المؤلمنة عند 1000°C وبتعامل حراري عند 1050°C ولمدة ثلاث ساعات .

اظهر الفحص ألمجهري لمقطع السبيكة المطلية بالكروم الشكل (10) أن التركيب البنيوي يختلف تماما عما هو في حالة الطلاء بالألمنيوم، فالطبقة الطلائية الأساسية احتلت السمك الأكبر تتجاوز 100µ ويعلوها طبقة رقيقة جدا ذات لون داكن (اسود)، وكما هو واضح من الفحص المجهري ان الطبقة الأساسية تبدو مكونة من عدد من الأطوار ومنها بشكل حبيبات طولية (Longitudinal grains) كما تحتوي على ترسبات كاربيدية داخل منطقة الطلاء. أثبتت نتائج فحص الأشعة السينية الشكل (11) عن وجود عدد من عناصر السبيكة الأساسية التي تشكل المحاليل الجامدة لهذه العناصر منها FeCr و NiCr و FeNi كما أثبتت وجود ترسبات كاربيدية من النوع $(Cr,Fe)C_3$،

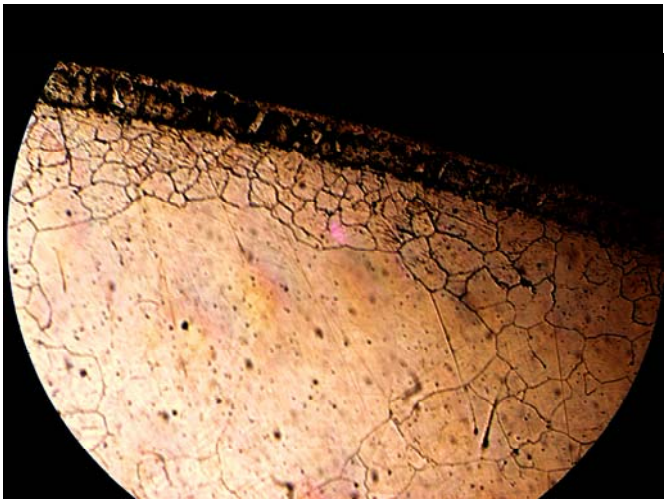


الشكل 10: التركيب ألمجهري لمقطع سبيكة مطلية بالكروم عند 1000°C (400 X)

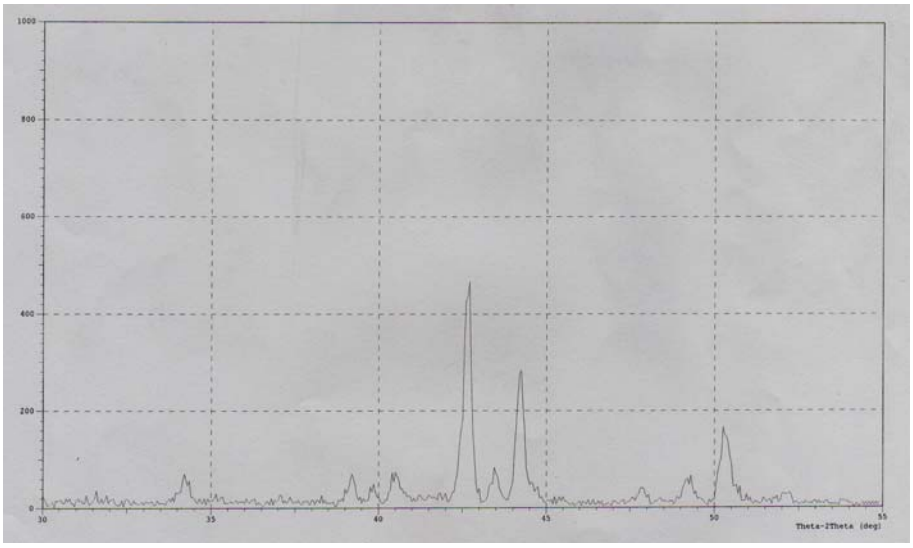


الشكل 11: مخطط فحص حيود الأشعة السينية (XRD) لسبيكة مطلية بالكروم عند 1000°C

ويبدو أن انتشار عنصر الكروم الى داخل سطح السبيكة وزيادة تركيزه، قد أسهم في انتشار الكروم بعد المعاملة الحرارية الى داخل السبيكة قد أدى الى تحول طور السبيكة من الأوستينايت إلى الفيرايت من ناحية، كما أدى إلى ترسيب كاربيدات الكروم بين الحدود الحبيبة للسبيكة كما هو واضح من الـشكل (12) ونتـائج الأشعة السينية الشكل (13).



الشكل 12: التركيب المجهري لمقطع السبيكة المطلية بالكروم بدرجة 1000°C والمعاملة حرارياً بدرجة 1050°C



الشكل 13: مخطط فحص حيود الأشعة السينية (XRD) لسبيكة مطلية بالكروم بدرجة 1000°C وبتعامل حراري بدرجة 1050°C.

إن التراجع الشديد في مقاومة الكلال للسبيكة المطلية بالكروم قد يعزى إلى تكـون المحاليـل الجامـدة لعناصر السبيكة وخاصة التي يدخل في تركيبها الكروم لتكوين أطوار أكثر هشاشة واقـل مطيليـة كمـا أن تكوين كاربيدات الكروم بين الحدود للسبيكة الأساس نفسها ربما توفر ممرات سهلة لانتشار الـشقوق كـون الكاربيدات تتميز بالصلادة والهشاشة في نفس الوقت وهذا ما أدى إلى تناقص عمر الكلال للسبيكة المطليـة بالكروم مقارنة بالسبيكة غير المطلية، وان التحسن الطفيف الذي طرأ على مقاومة الكلال للـسبيكة المطليـة بالكروم والمعاملة حراريا ربما يعود إلى استمرارية الانتشار الداخلي للكروم إلى عمق السبيكة وهذا أدى إلى تناقص تركيز الكروم عند الطبقة السطحية من خليط المحاليل الصلبة وبالتالي تناقص احتماليـة كاربيـدات الكروم عند السطح كما أن الانتشار الخارجي للحديد نحو السطح لتعويض النقص في تركيبـه المحاليـل أي بمعنى يزداد تركيز الحديد قرب السطح، إذ أن نتائج الأشعة السينية الشكل (13)، أشارت إلى تكوين المحلول الصلب نوع α-FeCr الذي هو اكثر مطيلية، وبذلك قد يؤخر عملية بدء نشوء الشق عند السطح أثناء فحـص الكلال.

الاستنتاجات

على ضوء ما حصلنا عليه من نتائج يمكن تدوين الاستنتاجات التالية :

1- يتحسن أداء السبيكة الأوستينايتية نوع (AISI 304) لمقاومة الكلال بعد معاملتها حراريا بدرجة 1050°C ثم تبريدها داخل الفرن حتى درجة حرارة الغرفة وهذا ما يعرف بالتلدين الكامل (Full annealing) وبهـذه العملية نحصل على سبيكة اوستيناتية خالية من الفيرايت والمارتنسايت.

2- يتراجع أداء السبيكة لمقاومة الكلال بعد طلائها بالألمنيوم، بسبب نشوء أطوار سطحية يدخل الألمنيوم في تركيبها مثل $FeAl_3$ الاقل مطيلية من الطور الاوستينايتي (γ - Fe) وان التحسن في أداء السبيكة المطلية بعد المعاملة الحرارية، يؤدي الى تناقص تركيز الألمنيوم عند السطح فيتحول الطور الغني بـالألمنيوم ($FeAl_3$) إلى الطور الأكثر غناً بالحديد (Fe_3Al) او المتوازن (FeAl) وبذلك تزداد المطيلية قليلا.

3- يتراجع أداء السبيكة لمقاومة الكلال بشكل ملحوظ عند طلائها بالكروم ويعزى ذلك إلى تكون المحاليـل الجامدة لعناصر السبيكة الأساسية الغنية بالكروم، كونه الأكثر تركيزا عند الـسطح خاصـة، إلا أن إعـادة انتشاره إلى داخل السبيكة بعد المعاملة الحرارية قد يقلل من تركيزه عند السطح لتـصبح أطـوار المحاليـل الجامدة أكثر غنا بالحديد σ-FeCr، وانتشاره الى عمق السبيكة الأصلية يوفر مزيدا مـن احتماليـة ترسـيب كاربيدات الكروم بين الحدود الحبيبة للسبيكة مما يجعل السبيكة نفسها أكثر هشاشة وتكون في الوقـت ذاتـه ممرات سهلة لانتشار الشقوق وبالتالي يقل عمر الكلال.

المصادر الأجنبية

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

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

Shanker, V.; TPS, Gill, Mannan, S. L.; Sundersan, S. (2003). " Solidification Cracking in Anstenitic Stainless Steel Welds ". Sadhana, India. Vol. 28, part 3,4 . pp.359-382.

Sourmail, T. (2001). Review: Precipitation in creep-resistant austenitic stainless steels, *Materials Science and Technology*, **17** , 1-14.

Shahrour, Kh. M. N. (1994). Some aspects of chromium and silicon – aluminide coatings on 321 stainless steel alloy. Thesis Submitted to University of Mosul College of Science.

Yeakle, J. (1996). http://www.eng.vt.edu/eng/materials/classes/MSE2094_NoteBook/96ClassProj/experimental/ternary2.htm.