

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

٢٧٠٢٧

١٥٣

# عنوان : بررسی فرایند اکسایش و چسبندگی پوسته های اکسیدی در فولادهای کم کربن

پایان نامه جهت دریافت

درجه کارشناسی ارشد

رشته : مهندسی مواد

گرایش شناسایی و انتخاب مواد

۱۴۴۲۵

توسط : علیرضا شکوهی

استاد راهنما : دکتر عباس زارعی

از این پایان نامه در تاریخ ۷۸،۶،۳۱ در مقابل هیئت داوران دفاع گردید.

اسامی هیئت داوران :

۱\_ دکتر حلوائی

۲\_ دکتر قاسمی

۳\_ دکتر زارعی

۴\_ دکتر آماده

۵\_ دکتر شاه حسینی

۶\_ دکتر هنر بخش رثوف


رئیس گروه : 

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه : 

استاد راهنما : 

استاد مشاور : 

استاد مشاور : 

استاد مدعو : 

۲۷۰۲۷

## تشکر و قدردانی :

سپاس بی پایان خداوندی را که بر بنده کوچک خود توفیق دانش اندوزی را مرحمت فرمود و او را علیرغم ظرفیت و لیاقت محدود، در این راه یاری نمود. اکنون که به مدد توفیق الهی بخشی از راه بلند و بی پایان کسب علم به سرآمده، بر خود لازم می دانم، از همه کسانی که مرا در این مسیر راهنما و یاور بوده اند، با حداکثر بضاعتی که جز بر قلم نیاید، تشکر و تقدیر نمایم.

سپاس و تشکر قلبی خود را خدمت استاد محترم آقای دکتر زارعی که صبر و تحمل و حمایت و هدایت ایشان در به انجام رسیدن این تحقیق مؤثرترین و برجسته ترین نقش را داشت، ابراز می کنم و از خداوند متعال برای ایشان طول عمر و توفیق روزافزون مسئلت دارم. همچنین از آقای دکتر شاه حسینی و دکتر آماده و دکتر هنر بخش رثوف به خاطر راهنمایی های ارزنده شان و زحمت بازخوانی پروژه متشکرم.

برخود لازم می دانم از دوستان بزرگواری که در طول انجام این پروژه بنده را یاری و شرمنده خود نموده اند از جمله آقایان مهندس بادرستانی، مهندس حائریان، مهندس دهقان، مهندس آئین، مهندس بنای جعفری، مهندس میرجانی، مهندس نکوئی و مهندس خداینده لو تشکر و قدردانی نمایم. همچنین لازم می دانم تشکر و سپاس ویژه خود را خدمت دوستان بزرگوار آقایان مهندس پایدار، مهندس بلادی، مهندس نجاتی و مهندس محمود رضا شکوهی و سرکار خانم مهندس کشاورز بدلیل زحمات فراوانی که در ارتباط با این پروژه متحمل گشته و راهنمایی های ارزنده ای که در طول انجام آن به بنده فرمودند، ابراز داشته و توفیق و سربلندیشان را از خداوند منان آرزو کنم.

در پایان بزرگترین سپاس قلبی خود را خدمت مادر بزرگوارم که صبورانه حضور و عدم حضور بنده را تحمل کرده و دعایش گشایش راهم بود، تقدیم می دارم.

رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا وَ اِيْمَانًا وَ عَمَلًا صَالِحًا وَ اَلْحَقْنِي بِالصَّالِحِيْنَ

### چکیده:

اولین مرحله از هر فرایند کار گرم رساندن دمای مواد اولیه به دمای کار گرم است. این عمل در کوره های پیش گرم صورت می گیرد. حضور فولاد در کوره در دمای بالا منجر به اکسایش و تشکیل پوسته در سطح آن می شود. با توجه به اهمیت این موضوع در صنعت و جهت دستیابی به مبنایی نظری در تحلیل آن، تحقیق حاضر بر روی سه نوع فولاد تولیدی در مجتمع فولاد مبارکه در دو بخش سینتیک اکسایش و چسبندگی پوسته های اکسیدی انجام گرفت. در بخش سینتیک اکسایش نحوه تشکیل و رشد پوسته و محصولات حاصل از اکسایش تشریح گردیده و اثر دما، ترکیب شیمیائی و نرخ گرمایشی بر اکسایش بررسی گشت. در بخش چسبندگی نیز اثر محصولات اکسایش و دما و زمان بر چسبندگی پوسته ها بررسی شده و شیوه جدیدی در مقایسه چسبندگی پوسته ها طراحی و ارائه شد. همچنین با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویری شیوه نوینی در برآورد چسبندگی مکانیکی پوسته معرفی گردید.

۱	فصل اول : مقدمه
۴	فصل دوم : مروری بر منابع
۴	۲-۱_ آهن و اکسیدهای آن
۶	۲-۲_ رشد پوسته اکسیدی
۸	۲-۳_ اثر اتمسفر بر اکسایش
۱۰	۲-۴_ اثر دما بر اکسایش
۱۱	۲-۵_ اثر کربن بر اکسایش فولادها
۱۱	۲-۶_ اثر عناصر آلیاژی بر اکسایش فولادها
۱۲	۲-۷_ چسبندگی
۱۳	۲-۸_ آزمایشهای چسبندگی
۱۴	۲-۹_ تنشها و اثر آن بر چسبندگی
۱۵	۲-۹-۱_ تنشهای با منشاء داخلی
۱۵	۲-۹-۲_ تنشهای با منشاء خارجی
۱۶	۲-۱۰_ خواص پوسته و اثر آن بر چسبندگی
۱۸	۲-۱۱_ شکست و گسیختگی در پوسته
۲۱	۲-۱۲_ اثر عناصر آلیاژی بر چسبندگی
۲۲	۲-۱۳_ اثر تخلخل بر چسبندگی
۲۴	۲-۱۴_ فصل مشترک فلز/پوسته و اثر شکل آن بر چسبندگی
۲۵	فصل سوم : روشهای انجام آزمایش
۲۵	۳-۱_ مواد اولیه
۲۶	۳-۲_ سینتیک اکسایش
۲۶	۳-۲-۱_ دستگاه Termal Gravimetry
۲۹	۳-۲-۲_ اندازه گیری تغییرات وزن در کوره پیش گرم
۳۲	۳-۳_ چسبندگی
۳۲	۳-۳-۱_ خمش گرم ( Hot bend )
۳۳	۳-۳-۲_ آنالیز تصویری ( Image Analyser )
۳۵	۳-۴_ متلوگرافی با میکروسکوپ نوری و الکترونی ( SEM )

۳۶	فصل چهارم : نتایج
۳۶	۴-۱_ ساختار میکروسکوپی نمونه ها پیش از اکسایش
۳۸	۴-۲_ منحنی های اکسایش
۳۸	۴-۲-۱_ مقایسه اکسایش سه فولاد
۳۸	۴-۲-۲_ اثر دما بر اکسایش فولادها
۴۲	۴-۲-۳_ اثر نرخ گرمایش بر اکسایش فولادها
۴۴	۴-۳_ بررسی ریزساختاری لایه های اکسید
۴۴	۴-۳-۱_ نمونه های حاصل از اکسایش همدم
۵۶	۴-۳-۲_ نمونه های اکسایش در کوره پیش گرم فولاد مبارکه
۶۱	۴-۴_ نتایج آزمایش خمش گرم
۶۱	۴-۵_ نتایج آنالیز تصویری

## فصل پنجم : بحث

۷۰	۵-۱_ بررسی نمودارهای TG و سینتیک اکسایش
۷۲	۵-۱-۱_ معادله نرخ اکسایش
۷۲	۵-۱-۲_ مقایسه اکسایش در سه فولاد
۷۲	۵-۱-۲-۱_ اثر ریزساختار اولیه
۷۳	۵-۱-۲-۲_ اثر عناصر آلیاژی
۷۸	۵-۱-۲-۳_ اثر دما
۷۹	۵-۱-۲-۴_ اثر نرخ گرمایش
۷۹	۵-۲_ بررسی تصاویر میکروسکوپی
۸۱	۵-۳_ بررسی چسبندگی در پوسته های اکسیدی

## فصل ششم : نتیجه گیری و پیشنهادها

۹۱	مراجع
----	-------

## فصل اول :مقدمه

پیش گرم "Reheating" در صنعت فولاد فرایندی است که طی آن مقاطع مختلف فولادی با عبور از یک کوره پیش گرم به طور پیوسته تا دمای کارگرم، گرم می شوند. این عمل علاوه بر یکنواخت کردن ترکیب شیمیائی فولاد، شکل پذیری کافی جهت عملیات بعدی کارگرم (نورد یا آهنگری) را در آن ایجاد می کند. این کوره ها معمولاً با شعله مستقیم، حاصل از سوخت یکی از انواع سوختهای فسیلی بار خود را گرم می کنند. در نتیجه احتراق این سوختها، اتمسفر داخل کوره از مجموعه ای از محصولات احتراق شامل  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{N}_2$  تشکیل می شود. حضور این اجزاء که پتانسیل اکسید کنندگی بالایی به اتمسفر می دهند به همراه دمای بالای محیط موجب واکنش شدید اکسایش در سطح فولادها می شود. اصطلاحاً محصولات این واکنش را "پوسته"، "Scale" می نامند. جدایش پوسته های ایجاد شده باعث تمیز شدن و صاف شدن تختال و یا مقطع فولادی پیش از عملیات نورد گرم یا آهنگری می شود و سطح آنرا از ذرات فلاکس یا تموج حاصل از لغزش به هنگام ریختگری مداوم، پاک می کند. به همین دلیل اکسایش در کوره های پیش گرم به طور مطلق نامطلوب نیست. با این وجود پوسته زایی بیش از حد و خارج از کنترل مشکلات فراوانی را بوجود می آورد.

بدیهی است که پوسته زایی یکی از معیارهای اندازه گیری اتلاف محصول و بازدهی آن در حین گرمایش می باشد. مطابق آنچه که بسیاری از گزارشها نشان می دهند، به طور معمول در صد این اتلاف

بین ۱٪ تا ۵٪ تخمین زده می شود [۴-۱]. این مقدار برای هر میلیون تن تولید سالیانه به معنای رقمی معادل ۱۰ میلیارد تومان در صنایع تولید کننده فولادهای عادی می باشد. این رقم در تولیدات فولادهای ویژه به مراتب بالاتر نیز می رود.

از سوی دیگر پس از خروج فولاد از کوره پیش گرم لازم است تا این پوسته تشکیل یافته از سطح آن پاک شود. این کار توسط انواع تجهیزات که مهمترین آنها غلطکهای عمودی (cogging mill) و افشانکهای پر فشار آب (پوسته شور) می باشند، انجام می پذیرد. واژه پوسته های فرورفته (rolled in scale) به هر گونه نارسایی و عیب سطحی اطلاق می شود که در اثر کنده نشدن و عدم جدایش این پوسته ها پیش از قفسه نورد در ادامه عملیات نورد بوجود می آید. تا کنون بیش از ۲۸ دسته از این نوع عیوب شناخته شده است. عدم جدایش این پوسته ها و نورد شدن آنها در داخل ورق در مراحل بعدی کیفیت سطحی ورق را از بین برده و از این جهت خسارات هنگفتی که به مراتب از خسارات اتلاف مواد از طریق این پوسته ها بیشتر می باشد، را بوجود می آورد [۲، ۱].

بدیهی است بررسی سینتیک اکسایش فولادها از یک سو و مطالعه فرایند چسبندگی پوسته های حاصل از سوی دیگر به همراه نقش پارامترهای جانبی از جمله اتمسفر کوره، ترکیب شیمیایی آلیاژها و عملیات جانبی از جدایش پوسته ها، گام مهمی در پیش گیری از خسارت فوق می باشد. تحقیق حاضر تلاشی در تحقق این امر و گشایشی در جهت پیگیری مجموعه ای از تحقیقات گسترده تر در این رابطه می باشد.

مجموعه حاضر در شش فصل تنظیم شده است. پس از فصل اول که با عنوان مقدمه ارائه شده است در فصل دوم به بررسی و مرور منابع و گزارشهای مربوط به تحقیقات صورت گرفته در این دو مقوله پرداخته شده است. در فصل سوم ابزار و روشهای انجام آزمایش آمده است. فصل چهارم به نتایج آزمایشهای صورت گرفته اختصاص یافته است و در فصل پنجم نیز به بحث در مورد نتایج بدست آمده پرداخته شده است.

در فصل ششم نیز نتیجه گیری کلی نسبت به مجموعه این تحقیق صورت گرفته و پیشنهادهایی جهت ادامه آن ارائه شده است.



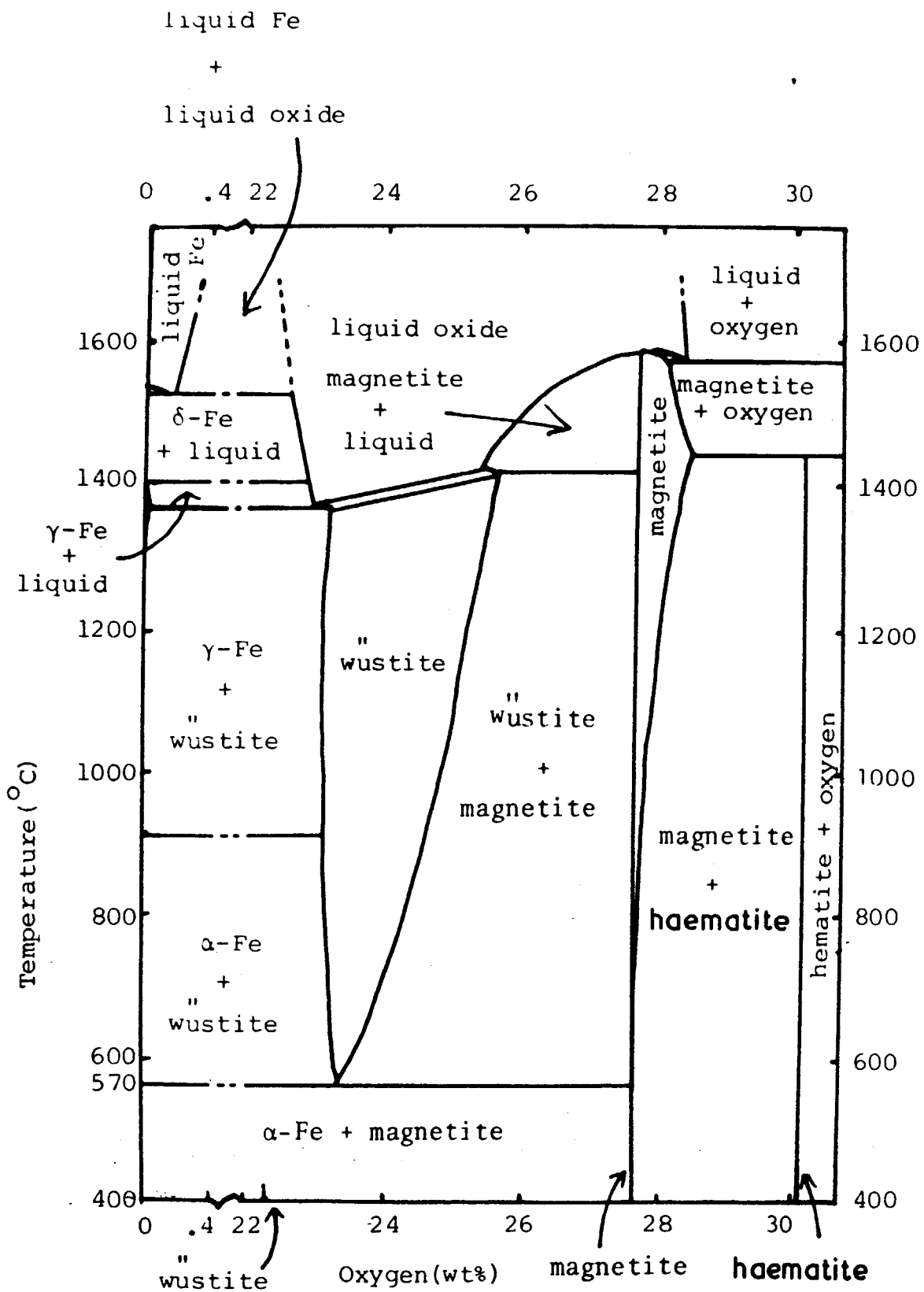
نکته ای که باید اشاره شود این است که با توجه به نقشی که دو بخش سینتیک اکسایش و چسبندگی پوسته های اکسید به فلز در مسائل مربوط به پوسته زدایی در کوره های پیش گرم داشته اند، این دو بخش در همه فصول به طور مجزا ولی به صورت موازی پیگیری و بررسی شده اند.

## فصل دوم : مروری بر منابع

همانگونه که به اختصار در مقدمه تشریح شد ، این تحقیق مشتمل بر دو بخش اصلی می باشد که در عمل به طور موازی پیگیری شده اند . از یک طرف جهت درک بهتر پدیده های اکسایش در دمای بالا سینتیک این واکنش تحت بررسی قرار گرفته است و از طرف دیگر چسبندگی و عوامل مؤثر بر آن مورد مطالعه قرار گرفته اند . در این راستا منابع و مراجع موجود در تحقیقات گذشته از دو جنبه فوق الذکر جمع آوری و در این فصل خلاصه شده اند .

### ۱-۲ آهن و اکسید های آن :

سیستم آهن - اکسیژن تنها و مهمترین سیستم موجود برای تعیین ویژگی های تشکیل پوسته روی فولادهاست . (شکل ۱-۲) از این جهت می توان آن را مبنایی برای توضیح فرایند اکسایش در فولادها و بیان اثر متغیرهای مختلف بر آن دانست [۵]. در درجه حرارتهای بالا به طور کلاسیک سه فاز اکسیدی از آهن پایدارتر بوده و براساس اکسیژن محتوی ، فاز ووستیت (FeO) می باشد . این فاز تنها در دماهای بالاتر از  $570^{\circ}\text{C}$  پایدار بوده و دارای ساختار کریستالی مشابه NaCl است . با افزایش دما نسبت عناصر در این ساختار هرچه بیشتر از حالت استوکیومتری خارج شده و نهایتاً در  $1400^{\circ}\text{C}$  ذوب می شود.



شکل ۱-۲\_ نمودار تعادلی آهن-اکسیژن

انحراف از حالت استوکیومتری در این فاز با دور شدن از فصل مشترک خود با فولاد پایه نیز بیشتر می شود .

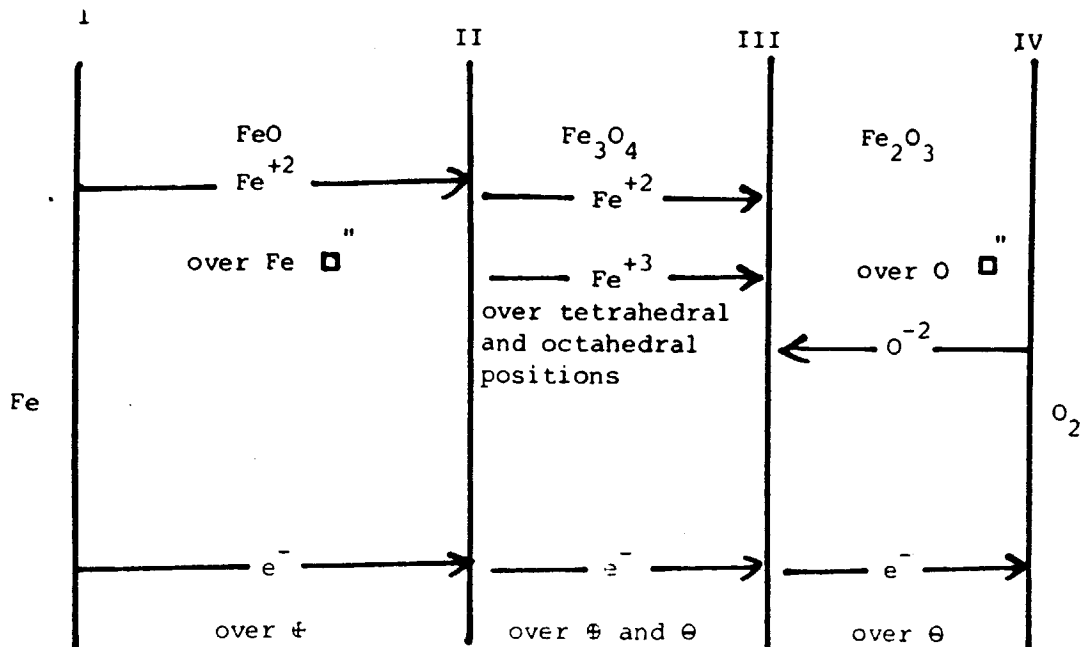
لایه میانی عبارت است از مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) که یک اشپنل معکوس بوده و دارای یونهای دو ظرفیتی  $Fe^{2+}$  در مواضع اکتاهدرال و یونهای سه ظرفیتی  $Fe^{3+}$  در مکانهای تتراهدرال می باشند . در دماهای بالا این اکسید نیز از حالت استوکیومتری خارج شده و با افزایش فشار جزئی اکسیژن این انحراف تشدید می شود [۶-۹].

ووستیت و مگنتیت هر دو نیمه هادی های نوع P و با کمبود کاتیون می باشند و بنابراین یونهای آهن از طریق آنها نفوذ کرده و یونهای اکسیژن ثابت می مانند. هماتیت یک نیمه هادی نوع N با کمبود آنیون است و در لایه خارجی می توان چنین فرض کرد که اکسیژن در آن نفوذ می کند [۱۰].

## ۲-۲\_ رشد پوسته اکسیدی :

رشد پوسته اکسیدی با مکانیزم پیچیده ای صورت می گیرد ، که در آن اکسیژن در سطح خارجی هماتیت جذب شده و به محض دسترسی به یک جای خالی آنیونی در کریستال در آن حل می شود . به طور مشابه ، آهن وارد کریستال ووستیت در فصل مشترک پوسته/فلز شده و در شبکه کاتیونی ، جای خالی ( $Fe^{2+}$ ) را اشغال میکند . در هر فاز اکسید یک گرادیان غلظتی برای آهن از مرکز به سطح قابل تشخیص است که با گرادیان غلظتی روبه درون اکسیژن موازنه می شود . بخشی از آهن در مرکز و بخشی از اکسیژن در سطح هماتیت متمرکز شده و این سطوح را به طور کامل اشباع می سازد و جذب یونهای تازه به ظهور غلظت کافی از جاهای خالی ، با توجه به نرخ نفوذ ، بستگی خواهد داشت (شکل ۲-۲) [۱۰].

در اکسایش آهن ، فولاد و آلیاژهای آهن در دمای ثابت ، وزن اکسید با مربع زمان تغییر می کند و در نتیجه قانون رشد سهمی بر آن صادق است . وجود چنین قاعده ای در پدیده فوق بیانگر این واقعیت است که فرایند نفوذ حرارتی کنترل کننده نرخ واکنش در اکسایش می باشد . طبیعی است که پوسته زایی در دماهای بالاتر ، سریعتر است و به صورت نمایی افزایش می یابد [۱۰].



شکل ۲-۲\_ مکانیزم اکسایش در دماهای بالاتر از ۶۰۰ °C طبق نظر Hauffe [۵]

□ جای خالی در شبکه، ⊕ حفره الکترونی، ⊕ بار اضافی الکترون، □ خلاء یا بار اضافی منفی

نرخ نفوذ باید در تمام ضخامت پوسته یکنواخت باشد. ضریب نفوذ در فازهای غنی از اکسیژن مانند  $Fe_3O_4$  و  $Fe_2O_3$  کمتر از فاز ووستیت است. در عین حال نرخ نفوذ ثابت است. زیرا ضخامت  $FeO$  بسیار بیشتر از سایر فازهاست. به همین دلیل یونهای آهن با همان نرخ که فصل مشترک مگنتیت/ووستیت را ترک می کنند، به آن وارد میشوند. ضخامت بیشتر ووستیت باعث کاهش گرادیان نفوذ می شود. از سوی دیگر تعادل شیمیائی در فصل مشترک، ضخامت هر لایه را متناسب با ضریب نفوذ حفظ می کند. هر نوع انحراف از این تعادل در جهتی که باعث تسریع در حضور آهن از ووستیت شود، منجر به افزایش غلظت آهن شده و باعث تبدیل مگنتیت به ووستیت می شود و فصل مشترک مربوط را به سمت خارج رانده، ضخامت لایه ووستیت را افزایش می دهد.

در عمل ووستیت حدود ۹۵% لایه اکسید، مگنتیت ۴% و هماتیت ۱% آن را اشغال می کند. در دماهای بالاتر انحراف از مکانیزم کلاسیک اکسیداسیون بیشتر می شود. اکسیداسیون طولانی در دمای

۸۵۰°C و یا زمانهای کوتاهتر در دماهای بالاتر، باعث ایجاد پوسته ای با لایه های اسفنجی و متخلخل می شود [۱۱،۱۲].

### ۳-۲\_ اثر اتمسفر بر اکسیداسیون :

رشد پوسته اکسیدی در اتمسفر اکسیژن یا هوا با نفوذ آهن از طریق ووستیت کنترل میشود و با ظهور شکافهایی در ووستیت که نفوذ به سمت بیرون آهن را مختل میکنند، کند می شود. لازمه کنترل رشد لایه اکسید از طریق فرایند نفوذ این است که جذب اکسیژن در سطح خارجی چنان سریع باشد که یونهای اکسیژن برای نفوذ به شبکه اکسید، به محض حضور آهن کافی، حاضر باشند.

در اتمسفرهایی که محتوی محصولات اصلی احتراق می باشند، به خصوص هنگامی که احتراق کامل باشد، پتانسیل اکسیژن پائین بوده و ذخیره اکسیژن جذب شده از اتمسفر و دسترسی به آن برای نفوذ به شبکه کاهش می یابد. در این شرایط نرخ جذب اکسیژن به پوسته میتواند از نرخ نفوذ به سمت بیرون آهن از طریق پوسته کمتر باشد. نرخ اکسیداسیون در این حالت به طور گسترده ای کاهش می یابد زیرا جذب اکسیژن از اتمسفر در حالت اخیر، مرحله بسیار کندتری در ردیف واکنش هاست و در واقع کنترل کننده نرخ اکسایش در رشد لایه اکسیدی محسوب می شود.

هنگامی که یک واکنش در فصل مشترک، (مانند جذب اکسیژن در سطح خارجی) کنترل کننده نرخ رشد می باشد، نرخ رشد پوسته مستقل از ضخامت بوده و مقدار پوسته تشکیل شده به طور مستقیم متناسب با زمان است [۱۲،۱۳].

نرخ اکسایش در محیطهای CO<sub>2</sub> خالص، مخلوط CO<sub>2</sub> و CO و همچنین در بخار آب به صورت خطی می باشد [۱۴]. با ضخیم شدن پوسته، میزان آهن منتقل شده به سطح خارجی کاهش می یابد، زیرا آهن از طریق فرایند نفوذ منتقل می شود. در نهایت پوسته آنقدر ضخیم می شود که نرخ انتقال یونهای آهن به فصل مشترک کمتر از میزان لازم جهت واکنش با یونهای اکسیژن موجود می گردد. در این حالت مرحله نفوذ، کندترین قدم بوده و پس از این نقطه نرخ اکسایش از حالت خطی

به سهمی میل می کند . البته این انتقال به تندی انجام نشده بلکه به صورت تدریجی بوقوع می پیوندد . در طول اکسیداسیون خطی ، آهن سریعتر از اکسیژنی که جذب می شود به سطح میرسد و گرادیان نفوذ کاهش می یابد . معهذا کاهش غلظت آهن در سطح خارجی ووستیت آن را موازنه می کند . این امر منجر به تغییر تدریجی از حالت اکسایش خطی به حالت گذرا ( حد واسط ) شده که در آن نفوذ بین شرایط مرزی در حال تغییر است و در نهایت نیز به پوسته زایی سهموی تبدیل می شود . در این حالت غلظت آهن در سطح خارجی ووستیت به مقادیر نهایی خود نزدیک شده است [۱۲] .

اکسایش در محیط بخار آب سریعتر از محیط  $CO_2$  می باشد . شکل (۲-۳) اکسایش آهن را در اکسیژن هوا ، بخار آب و  $CO_2$  در دماهای  $1000^{\circ}C$  و  $1100^{\circ}C$  نشان می دهد . اصولاً به عنوان یک قاعده کلی می توان گفت که نرخ اکسایش آهن خالص در اکسیژن و هوا یکسان است . اما شکل (۲-۳) نشان می دهد که این مطالب در دمای  $1100^{\circ}C$  به طور قابل توجهی صادق نیست . یکی از دلایل آن می تواند گرمایش بیشتر در نتیجه گرمای حاصل از واکنش باشد . نرخ های اکسایش در بخار آب و  $CO_2$  در  $1100^{\circ}C$  مشابه یکدیگر بوده ، اما در  $1000^{\circ}C$  ، اکسیداسیون در بخار آب سریعتر می باشد . این شکل همچنین نشان می دهد که منحنی های مربوط به بخار آب  $CO_2$  ، در برخی موارد منحنی های اکسیژن و هوا را قطع می کنند . لذا می توان نتیجه گرفت که در زمانهای طولانی ، پوسته های ضخیم تر در محیط اکسید کننده ضعیف تر تشکیل می شوند [۱۲] .

جزء ترکیبی مهم دیگری که معمولاً در اتمسفر کوره های صنعتی حضور دارد ، دی اکسید گوگرد یا  $SO_2$  است . این گاز اگر چه بسیار خورنده است اما در مقادیر موجود در کوره های صنعتی اثری محدود دارد . در اتمسفر های احیاء کننده ، فاز سولفید تشکیل شده و به سرعت رشد می کند . در کوره هایی که برخی نواحی آن به طور موضعی دارای اتمسفر احیاء کننده می شوند ، فاز سولفیدی در پوسته شکل می گیرد و پس از آن در صورت تغییر اتمسفر در تماس با شمش یا تختال ، فاز سولفیدی ، اکسید شده و تنها اثر باقی مانده از آن ، پوسته زایی غیر معمول و شدید می باشد . بر هم کنش اکسیژن آزاد و گوگرد در اتمسفر توسط Preece مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵] . او در تحقیقات خود از اتمسفر مصنوعی با درصد های مختلف اکسیژن بهره جسته است . تحقیقات او نشان می دهند که در صورت