

فصل (۱۱)

واکنشهای فلز-گاز در درجه حرارتهای بالا

۱۱-۱ مقدمه

اگرچه معمولاً واکنشهای تولید کننده الکترون را واکنش اکسیداسیون می نامند، اکسیداسیون برای مشخص کردن واکنش بین فلز و هوا یا اکسیژن در غیاب آب یا فاز آبی نیز بکار می رود. پوسته دار شدن^(۱)، کدر شدن^(۲) خوردگی خشک نیز گاهی برای توصیف این پدیده به کار می رود. چون تقریباً تمام فلزات و آلیاژها در درجه حرارتهای معمولی با هوا ترکیب می شوند، لذا مقاومت اکسیداسیون را بایستی در اکثر کاربردهای مهندسی متالورژی در نظر گرفت. با بالا رفتن درجه حرارت اهمیت اکسیداسیون نیز بیشتر می گردد. توربینهای گازی، موتورهای جت، کوره ها و پروسسهای پتروشیمی برای راندمان بیشتر برای کار در درجه حرارتهای بالا طراحی می شوند.

اخيراً یک مجموعه مقالات در زمینه اکسیداسیون چاپ شده است^(۱). هدف اصلی این فصل معرفی مختصر مکانیزمهای اکسیداسیون و ارائه اطلاعات کلی مهندسی درباره مقاومت آلیاژهای مهم صنعتی در برابر اتمسفرهای مختلف گازی با درجه حرارتهای بالا می باشد. برای اطلاعات بیشتر در مورد واکنشهای فلز-گاز به مراجع ذکر شده و مجله اکسیداسیون فلزات رجوع شود.

مکانیزمها و کینتیک اکسیداسیون

۱-۲ نسبت پیلینگ - بدورت^(۲)

در یکی از قدیمی ترین مطالعات علمی اکسیداسیون، پیلینگ و بدورت پیشنهاد نمودند که مقاومت اکسیداسیون بستگی به نسبت حجمی اکسید و فلز به ازاء هر اتم گرم فلز دارد.

بر طبق این نظریه نسبت حجمی کمتر از ۱ نشان دهنده این است که مقدار اکسید برای پوشاندن فلز کافی نبوده و در نتیجه فلز را محافظت نخواهد کرد. همچنین اگر نسبت فوق الذکر خیلی بزرگتر از ۱ باشد، در پوسته بدست آمده تنشهای فشاری بالائی بوجود می آید که باعث ترک خوردن و ریختن اکسید و در نتیجه پائین بودن مقاومت اکسیداسیون فلز می گردد. بر طبق این نظریه نسبت ایده آل نزدیک ۱ می باشد.

در جدول ۱-۱ نسبتهای حجمی فوق الذکر برای بعضی فلزات آمده است. همانطور که دیده می شود این نسبت دقیقاً مقاومت اکسیداسیون را نمی تواند پیش بینی کند، اگرچه تا حدودی به طور کیفی استدلال فوق الذکر را تأیید می نماید. بطور کلی، فلزاتی با نسبت حجمی کمتر از ۱ و خیلی بالاتر از ۱ (۲ تا ۳) محافظ نیستند. علت عدم توافق در نسبتهای بین ۱ تا ۲ امروزه معلوم شده است. از این نسبت فقط به عنوان یک معیار عددی استفاده می شود و شامل خواص دیگری که در تشخیص مقاومت به اکسیداسیون مؤثر است نمی باشد. برای این که اکسید محافظ باشد بایستی دارای ضریب انبساط تقریباً مساوی فلز مربوطه بوده، چسبندگی خوبی به فلز داشته باشد. نقطه ذوب بالا و فشار بخار پائینی داشته باشد، در درجه حرارتهای بالا از پلاستیسیته خوبی برخوردار بوده، دارای قابلیت هدایت الکتریکی یا ضریب دیفوزیون

1- High Temperature Corrosion . R. A. Rapp, ed., NACE Publication, Tex, (1983).

2- N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, 29:529 (1923).

جدول ۱۱-۱ نسبت حجمی اکسید - فلز

اکسیدهای محافظ	اکسیدهای غیرمحافظ
BE - ۱/۵۹	Li - ۰/۵۷
Cu - ۱/۶۸	Na - ۰/۵۷
Al - ۱/۲۸	K - ۰/۴۵
Si - ۲/۲۷	Ag - ۱/۵۹
Cr - ۱/۹۹	Cd - ۱/۲۱
Mn - ۱/۷۹	Ti - ۱/۹۵
Fe - ۱/۷۷	Mo - ۳/۴۰
Co - ۱/۹۹	Cb - ۲/۶۱
Ni - ۱/۵۲	Sb - ۲/۳۵
Pd - ۱/۶۰	W - ۳/۴۰
Pb - ۱/۴۰	Ta - ۲/۳۳
Ce - ۱/۱۶	U - ۳/۰۵
	V - ۳/۱۸

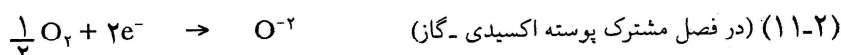
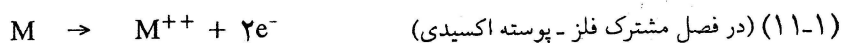
منبع: B.Chalmers, Physical Metallurgy P.445, John

Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

پائین (برای یونهای فلز یا اکسیژن) باشد و در مواردی که با تغییرات سیکنی درجه حرارت مواجه باشیم فلز و اکسید بایستی دارای ضرائب انبساط حرارتی یکسانی باشند. بنابراین مقاومت اکسیداسیون یک فلز یا آلیاژ بستگی به تعداد زیادی فاکتورهای پیچیده دارد. هنگامی که در واکنشهای گازی اکسیدکننده‌های مختلفی (مثل اکسیژن به علاوه گوگرد یا کربن یا نیتروژن و ...) وجود داشته باشند، ملاحظات ویژه‌ای در مورد رقابت پایداری محصولات و نیز سرعت‌های رشد بایستی در نظر گرفته شود. بالاخره در صورتی که نمک‌های گداخته (مثل سولفات قلیائی، کربنات، نترات و غیره) بایستی در دمای بالا در تماس با فلز قرار گیرد، الکتروشیمی و نیز شیمی فلز - اکسید حائز اهمیت خواهند بود. این ملاحظات به طور خلاصه در این محل مورد بررسی قرار می‌گیرند.

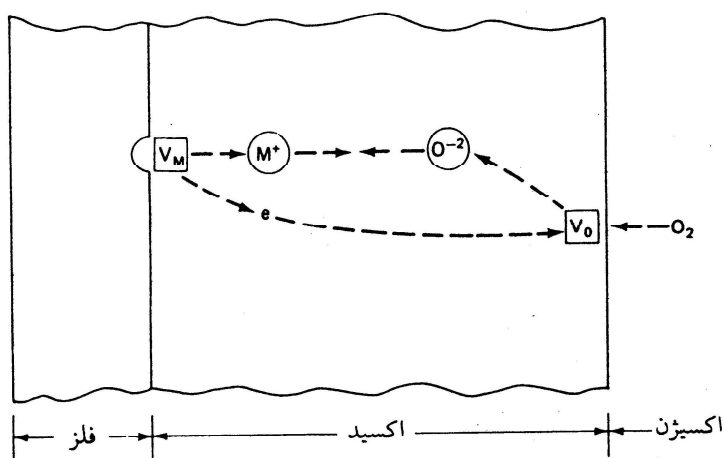
۱۱-۳ جنبه‌های الکتروشیمیایی و مورفولوژیکی اکسیداسیون

اکسیداسیون بوسیله گاز اکسیژن، مثل خوردگی در محلولهای آبی یک پروسس الکتروشیمیایی است. بسادگی نمی‌توان گفت که واکنش فوق ترکیب شیمیایی فلز با اکسیژن در مقیاس میکروسکوپی است، بلکه واکنش نهائی از دو واکنش جزئی تشکیل یافته است:



در اثر این واکنش محلها یا نقاط شبکه‌ای جدیدی از MO در فصل مشترک فلز - پوسته یا فصل مشترک پوسته - گاز بوجود می‌آیند. برای درک بهتر ماهیت الکتروشیمیایی اکسیداسیون گازی، این پروسس را با خوردگی گالوانیکی در محلول آبی مقایسه می‌کنیم. در این مثال، فلز M که دارای دانسیته جریان تبدیلی^(۱) کمی برای احیاء اکسیژن می‌باشد، به داخل محلول آبی اشباع از اکسیژن فرو برده می‌شود. فلز M بوسیله یک سیم رابط به یک الکتروود خنثی^(۲) متصل است که روی این الکتروود احیاء اکسیژن به سهولت انجام می‌گیرد (دانسیته جریان تبدیلی بالا)، در این شرایط M در محلول حل می‌شود و به صورت یون در می‌آید و در الکتروود خنثی، اکسیژن به یونهای هیدروکسیل (OH^-) احیاء می‌گردد، در حالیکه الکترون از طریق سیم رابط جریان می‌یابد. این خاصیت گالوانیکی تنها موقعی باعث خوردگی فلز M می‌گردد که یک هادی الکترونیکی بین دو الکتروود (سیم رابط) وجود داشته باشد زیرا محلولهای آبی الکترون از خود عبور نمی‌دهند. در الکترولیت جریان بوسیله یونهای مثبت و منفی به صورتی که نشان داده شده است حمل می‌شود.

اکسیداسیون گازی را می‌توان مشابه خوردگی گالوانیکی در محلول آبی فرض نمود. یونهای فلزی در فصل مشترک فلز - اکسید بوجود می‌آیند و در فصل مشترک اکسید - گاز، اکسیژن احیاء می‌گردد و تبدیل به یونهای اکسیژن می‌گردد. چون کلیه اکسیدهای فلز تا حدودی الکترون و یونها را هدایت می‌کنند، این واکنش الکتروشیمیایی بدون احتیاج به یک سیم رابط بین کاتد و آند انجام می‌گردد. با در نظر گرفتن شکل، لایه



شکل ۱۱-۱ نمایش شماتیکی واکنشهای الکتروشیمیایی که در مرحله اکسیداسیون گازی اتفاق می افتند.

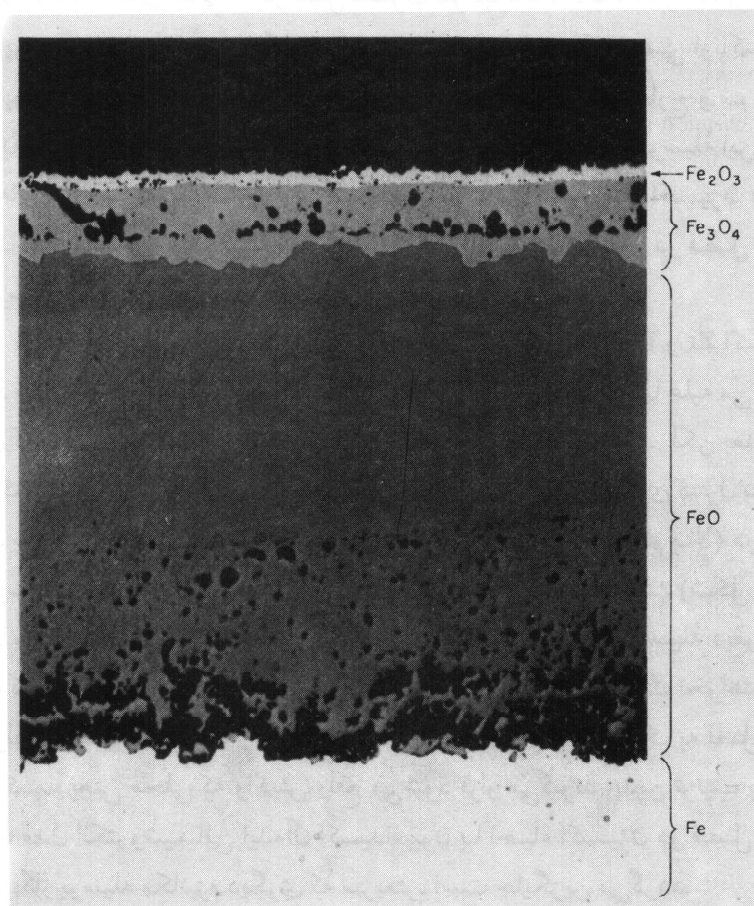
اکسیدی در یک زمان وظایف زیر را بر عهده دارد: (۱) هادی یونی (الکترولیت) (۲) هادی الکترونیکی (سیم رابط) (۳) الکترودی که روی آن اکسیژن احیاء می گردد (۴) یک مانع دیفوزیون که الکترونها از طریق آن عبور نموده و یونها بایستی از طریق عیوب شبکه نقل مکان نمایند (V_M , V_O). همانطور که در فصل ۳ اشاره گردید، خوردگی گالوانیکی در محلولهای آبی را با

افزایش مقاومت الکترولیت یا عایق کردن دو فلز از یکدیگر می‌توان مانع گردید. از این دو روش، دومی برای خوردگی در محلولهای آبی معمولاً عملی‌تر است، زیرا ترکیب شیمیائی محلول را در یک واکنش خاص نمی‌توان تغییر داد. در مورد اکسیداسیون گازی رزوش اولی متداولتر است. قطع ارتباط الکترونیکی بین فلز و فصل مشترک اکسید-گاز غیر ممکن است زیرا این ویژگی اساسی سیستمهای فلز-اکسید می‌باشد.

قابلیت هدایت الکترونیکی اکسیدها معمولاً چندین برابر (10^1 یا بیشتر) قابلیت هدایت یونی آنهاست، به طوری که حرکت یونهای اکسیژن یا کاتیونها سرعت واکنش را کنترل می‌کنند.

تقریباً بدون استثناء سرعت دیفوزیون کاتیونها و یونهای اکسیژن در یک اکسید خاص مختلف بوده، به طوری که کنترل ساده دیفوزیون این دو عامل باعث می‌شود که رشد اکسید یا در محل فصل مشترک فلز-اکسید اتفاق بیفتد و یا در فصل مشترک گاز-اکسید صورت گیرد. در اکسیداسیونهایی که بوسیله دیفوزیون کنترل می‌گردند، سرعت اکسیداسیون را می‌توان در عمل به طور موثری با کاهش دیفوزیون یونها از طریق پوسته مانع گردید. این عمل معادل کم کردن قابلیت هدایت الکترولیت در مورد خوردگی گالوانیکی می‌باشد. اگر چه گاهی اوقات با وارد کردن یک عنصر به داخل شبکه اکسیدی^(۱) می‌توان دیفوزیون یونها را در یک اکسید معین تقلیل داد، ولی معمولاً ترکیب شیمیائی آلیاژ را طوری تغییر می‌دهند تا پوسته اکسیدی محافظتری بوجود آید.

بسیاری از دیاگرامهای فاز فلز-اکسیژن مشتمل بر چند اکسید پایدار می‌باشند. مثلاً آهن می‌تواند تشکیل ترکیبات FeO ، Fe_2O_3 و Fe_3O_4 بدهد. مس ممکن است تشکیل Cu_2O ، CuO بدهد و غیره. در تشکیل پوسته‌های اکسیدی روی فلزات خالص، معمولاً کلیه فازهای اکسیدی پایدار به ترتیب بوجود می‌آیند. ترکیب محتوی بالاترین مقدار اکسیژن در فصل مشترک گاز-اکسید واقع می‌شود و اکسید حاوی بالاترین مقدار فلز در فصل مشترک فلز-اکسید قرار دارد، بدین ترتیب در مورد آهن در درجه حرارت بالاتر از 560°C درجه سانتیگراد ترتیب قرار گرفتن فازها به صورت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ می‌باشد، در شکل ۳-۱۱ این ترتیب نشان داده شده است. ضخامت نسبی هر یک از فازها بوسیله سرعت دیفوزیون یونها در داخل آن فاز تعیین می‌گردد. گاهی اوقات اشکالات مورفولوژیکی یا جوانه‌زنی در اکسیداسیون بعضی فلزات باعث



شکل ۱۱-۲ لایه‌های اکسیدی روی سطح آهن که در درجه حرارت‌های بالا در معرض هوا قرار گرفته‌اند.

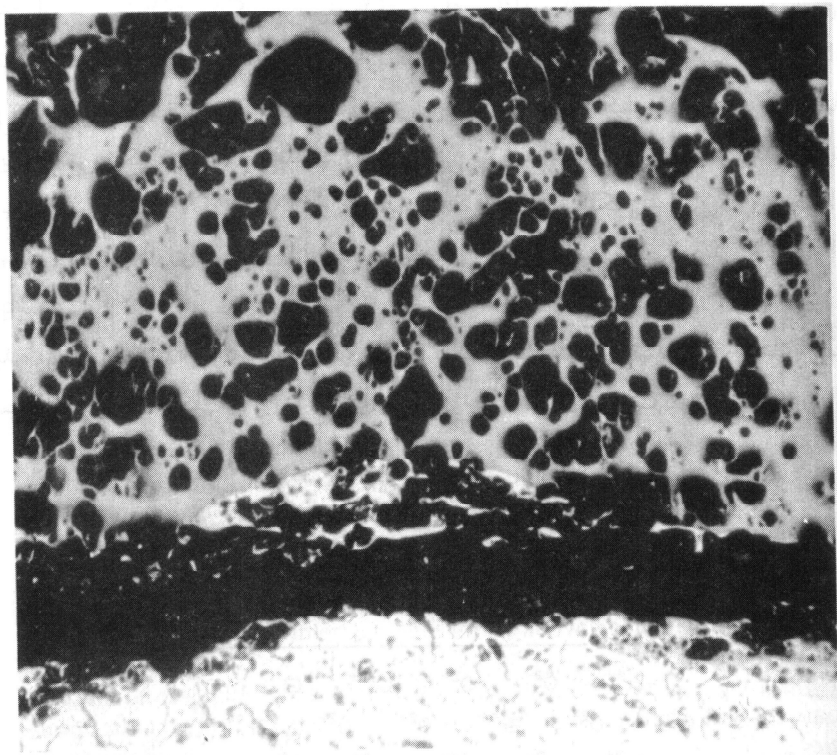
می‌گردد که فازهای پایدار در پوسته بوجود نیایند یا فازهای نیمه پایدار^(۱) تشکیل گردد. پوسته‌هایی که روی فلزات معمول Fe، Ni، Cu، Cr، Co و غیره تشکیل می‌شوند عمدتاً در فصل مشترک پوسته - گاز رشد می‌کنند، زیرا کاتیونهای فلزی با سرعت بیشتری به بیرون حرکت می‌کنند تا آنیونهای اکسیژن به داخل. لکن بخاطر

1- Metastable

کندانس شدن جاهای خالی^(۱) در فصل مشترک فلز - پوسته، غالباً مقدار زیادی حفره در داخل پوسته بوجود می‌آید، شکل ۲-۱۱. پیشنهاد شده است که بعضی از اکسیدهای داخل پوسته "تجزیه شده" و از طریق این حفره‌ها، کاتیونها را به خارج و مولکولهای اکسیژن را به داخل می‌فرستند. عقیده بر آن است که این پوسته‌ها بوسیله این مکانیزم "تجزیه‌ای" در هر دو طرف رشد می‌کنند: ترکیب شدن کاتیونها و اکسیژن در فصل مشترک گاز - پوسته و ترکیب شدن مولکولهای اکسیژن یا فلز در فصل مشترک فلز - پوسته.

بر عکس فلزات فوق، فلزاتی مثل Ta, Cb (Nb), Hf و شاید Ti و Zr اکسیدهای بی‌وجود می‌آورند که دیفوزیون یون اکسیژن در آنها بر دیفوزیون کاتیونها غلبه می‌نماید، به طوری که پوسته مزبور روی فصل مشترک فلز - پوسته رشد می‌نماید. لکن بعد از دوره اولیه اکسیداسیون این فلزات بوسیله دیفوزیون یونی در پوسته اکسیدی کنترل نمی‌گردد. اکسید بوجود آمده در فصل مشترک فلز - اکسید (با افزایش حجم بالا) در مقیاس میکروسکوپی متخلخل بوده و دارای ترکهای ماکروسکوپی خواهد شد (شکل ۳-۱۱) را ببینید. بنابراین بعد از گذشتن زمان اولیه، اکسیداسیون این فلزات بوسیله دیفوزیون در پوسته کنترل نمی‌گردد. بدین جهت این اکسیدها سطح فلز را محافظت نخواهند نمود و مولکولهای اکسیژن حفره‌ها را پر نموده و در موقعیتهایی بسیار نزدیک به فصل مشترک فلز - اکسید یعنی محلی که واکنش واقع می‌شود قرار می‌گیرند. بدین ترتیب برای این فلزات، مدل الکتروشیمیائی ایده‌آل اکسیداسیون با احیاء اکسیژن در فصل مشترک اکسید - گاز بوسیله مکانیزم دیگری که سریعتر، است جایگزین می‌گردد.

این مثال و مثالهای دیگر از این قبیل نشان دهنده اثر مورفولوژیکی اکسید بر انحراف مکانیزم اکسیداسیون نسبت به مدل الکتروشیمیائی ایده‌آل می‌باشد. به علاوه انحلال قابل ملاحظه اتمهای اکسیژن در بعضی فلزات، بالا بودن فشار بخار بعضی اکسیدها و فلزات^(۲)، پائین بودن نقطه ذوب بعضی اکسیدها و مرزهای دانه‌ها در اکسید و فلز غالباً مکانیزمهای اکسیداسیون فلزات خالص را پیچیده‌تر می‌نمایند. علیرغم این پیچیدگیها، دانستن ساختمانهای اکسیدهای فلزی و مکانیزم دیفوزیون در این جامدات اطلاعات مفیدی بدست می‌دهند.



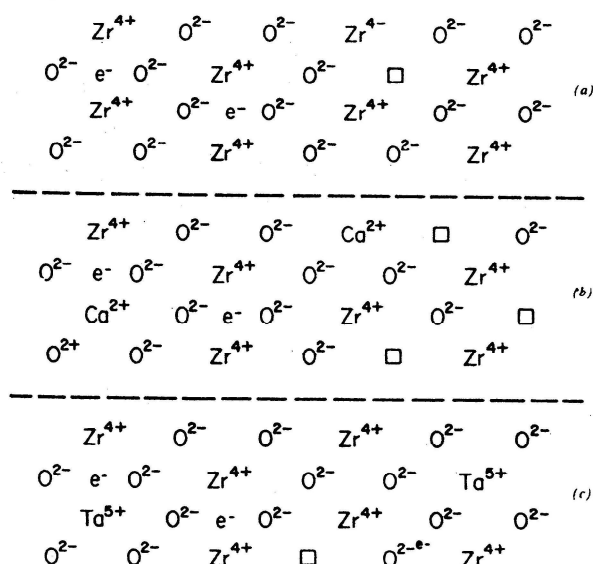
شکل ۱۱-۳ پوسته غیر محافظی که در روی کلومبیم تشکیل شده پس از ۶۴ ساعت در ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد ($\times 100$)

۱۱-۴ ساختمان معیوب اکسید

بطور کلی، تمام اکسیدها ترکیبات غیر استوکیومتری هستند، یعنی ترکیب واقعی آنها با ترکیب فرمولی آنها متفاوت است. به این صورت که بعضی اکسیدها دارای مقادیر مازاد و برخی دیگر دارای مقادیر کمتری کاتیونهای فلزی نسبت به ترکیب استوکیومتری خود می‌باشند، معادل با کمبود یا مازادیونهای اکسیژن. شکل (a) ۱۱-۴ به طور شماتیکی اکسیدی را نشان می‌دهد که دارای مقادیر مازاد فلز می‌باشد، اکسید زیرکونیم

ZrO_2 . در این حالت دو یون اضافی محل‌های بین‌نشینی^(۱) شبکه را اشغال می‌کنند، چهار الکترون اضافی نیز برای برقراری حالت خنثی از نظر الکترونی^(۲) وجود دارند. در این ساختمان جریان الکترونیکی بوسیله الکترون‌های مازاد و انتقال یونها بوسیله یون‌های اکسید که در محل‌های بین‌نشینی قرار دارند انجام می‌شود. اکسید زیرکونیم را نیمه هادی نوع n^(۳) می‌نامند، زیرا مشتمل بر مقادیری بارهای منفی (الکترون‌ها) است که حامل جریان الکترونیکی هستند می‌باشد. اکسیدهایی که نیمه هادی از نوع n هستند عبارتند از: PbO_2 ، SiO_2 ، Cb_2O_5 ، CdO ، TiO_2 ، Ta_2O_5 ، Al_2O_3 ، Cb_2O_5 ، Ta_2O_5 دارای کمبود فلز بوده و جاهای خالی اکسیژن نقص یونی شبکه آنها می‌باشد.

عقیده بر آن است که روتایل (TiO_2) حاوی یون‌های بین نشینی تیتانیم و جاهای خالی اکسیژن است. در شکل‌های ۱۱-۴b و c، یون‌های جانشینی با ظرفیت کمتر (Ca^{++}) و بالاتر



شکل ۱۱-۴ ساختمان شبکه ایده‌آل اکسید زیرکونیم، نیمه‌ادی نوع n.

(a) ZrO خالص، (b) اثر افزودن Ca^{++} ، (c) اثر افزودن Ta^{+5}

1- Interstitial

2- Electroneutrality

3- n-type semiconductor

(Ta^{5+}) از زیرکونیم (Zr^{4+}) وارد شبکه ZrO_2 شده است. برای جایگزین کردن CaO ، جاهای خالی آنیونی برای جبران بار تشکیل می‌شوند. برای حل شدن Ta_2O_5 در ZrO_2 ، افزایش در غلظت الکترونهاى اضافی بایستی حالت الکتریکی خنثی را فراهم آورد. از طریق تعادل بین نواقص، کاهش در جاهای خالی اکسیژن انتظار می‌رود. چون غلظت نواقص "بومی" در ZrO_2 خیلی کم است (در حدود ppm)، جایگزینی حتی غلظتهای خیلی کم از ناخالصی‌های منجر به تغییرات بزرگی در نفوذ یونی و هدایت الکتریکی می‌گردد.

اکسید نیکل، NiO شکل (a) ۱-۵، اکسیدی است که دارای کمبود فلز می‌باشد. محلهای خالی یونهای فلزی (جاهای خالی) بوسیله مربعهایی نشان داده شده است. همچنین در ازای هر جای خالی یون نیکل دو یون نیکل سه ظرفیتی وجود دارد که در محلهای عادی شبکه قرار دارند. این یونهای سه ظرفیتی را می‌توان یونهای دو ظرفیتی به همراه یک "حفره‌الکترون" دانست. هدایت الکترونیکی بوسیله این حفره‌های الکترونی

Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}
$\square$	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}
Ni^{3+}	O^{2-}	Li^+	O^{2-}	$\square$	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{3+}
Ni^{2+}	O^{2-}	Li^+	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Li^+	O^{2-}	Ni^{3+}
Cr^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Cr^{3+}
$\square$	O^{2-}	Cr^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Cr^{3+}

شکل ۱-۵ ساختمان شبکه ایده‌آل اکسید نیکل که نیمه‌هادی P می‌باشد

(a) NiO خالص، (b) اثر افزودن Li^+ ، (c) اثر افزودن Cr^{3+}

با بار مثبت انجام می شود و بنابراین این اکسید را نیمه هادی نوع P می نامند. انتقال یون بوسیله دیفوزیون جاهای خالی نیکل صورت می گیرد. اکسیدهای دیگر از این نوع CoO ، FeO ، Cu_2O ، MnO می باشد.

در شکل‌های (b) ۵-۱۱ و (c) ناخالصیهای یکطرفیتی (Li^+) و سه ظرفیتی (Cr^{3+}) در ساختمان NiO جایگزین شده اند. از نظر الکتریکی برای جبران این ناخالصیها بایستی حفره های مثبت (Ni^{2+}) برای جایگزینی Li_2O و جاهای خالی کاتیونی برای جایگزینی Cr_2O_3 افزایش یابد. این جایگزینیها باعث ایجاد $(\text{Ni}, \text{Li})\text{O}$ که یک نیمه هادی الکترونیکی نوع P (و کاتالیزور) است، می گردد. $(\text{Ni}, \text{Cr})\text{O}$ دارای نفوذ کاتیونی بالاتری نسبت به NiO خالص است. به همین دلیل، یک آلیاژ نیکل که حاوی چند درصد کرم باشد سریعتر از نیکل اکسید می شود. موقعیکه لیتیم وارد NiO گردد، سرعت رشد کمتر از NiO خالص می گردد.

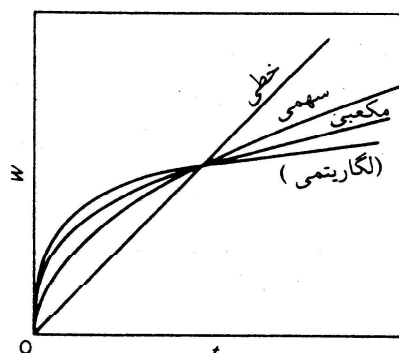
به طور خلاصه، اکسیداسیون بعضی از فلزات بوسیله دیفوزیون نواقص یونی در داخل پوسته اکسیدی صورت می گیرد. یک یون تنها در صورتی می تواند متحرک باشد که یک نقص بین نشینی یا جای خالی در شبکه اکسید آن وجود داشته باشد. به همین ترتیب محل فصل مشترکی که در روی آن پوسته جدید بوجود می آید بوسیله یونی که متحرک است تعیین می گردد. از نظر اصولی، اکسیداسیونی که بوسیله دیفوزیون کنترل می گردد را ممکن است بتوان با تقلیل غلظت نواقص یونی در پوسته اکسیدی حاصل مانع گردید.

۱۱-۵ کینتیک اکسیداسیون

از نقطه نظر مهندسی مهمترین پارامتر در اکسیداسیون فلزات سرعت واکنش می باشد. چون محصولات واکنش اکسیداسیون معمولاً روی سطح فلز باقی می مانند. سرعت اکسیداسیون را غالباً به صورت افزایش وزن در واحد سطح بیان می کنند. قوانین مختلفی که در مورد اکسیداسیون فلزات به طور تجربی در شرایط مختلف وجود دارد در شکل ۱۱-۶ نشان داده شده است. در این شکل افزایش وزن واحد سطح بر حسب زمان نشان داده شده است. ساده ترین رابطه تجربی در این مورد قانون خطی می باشد.

$$W = K_L t$$

$$(۱۱-۴)$$



شکل ۱۱-۶ قوانین سرعت، اکسیداسیون

در این رابطه W افزایش وزن در واحد سطح، t زمان و K_L ثابت سرعت خطی می‌باشد. اکسیداسیون خطی ویژگی فلزاتی است که پوسته اکسیدی متخلخل و ترک‌دار^(۱) روی آنها بوجود می‌آید به طوری که پوسته حاصل به عنوان مانع دیفوزیونی بین دو عامل شرکت‌کننده در واکنش عمل نمی‌کند. سدیم و پتاسیم به طور خطی اکسید می‌شوند و دارای نسبت حجمی اکسید به فلز کمتر از یک می‌باشند. تانتال و کلومبیم (نیوبیم) نیز به صورت خطی اکسید می‌شوند و دارای نسبت حجمی اکسید به فلز حدود $2/5$ می‌باشند. قانون خطی نشان دهنده این است که یک تجزیه مولکولی یا یک مرحله دیگر در واکنش، کنترل‌کننده سرعت واکنش می‌باشد. بدیهی است که انتقال مواد شرکت‌کننده در واکنش به سهولت انجام می‌شود و سرعت انجام آن بیشتر از سرعت کنترل‌کننده می‌باشد.

در ۱۹۳۳ واگنر^(۲) نشان داد که اکسیداسیون ایده آل فلزات خالص که بوسیله دیفوزیون یونی کنترل می‌گردند بایستی از قانون اکسیداسیون سهمی پیروی کنند.

$$W^2 = K_p t + C \quad (11-5)$$

در این رابطه W افزایش وزن واحد سطح، t زمان، K_p ثابت سرعت اکسیداسیون سهمی می باشد. C یک عدد ثابت است. فلزاتی که دارای سرعت اکسیداسیون سهمی می باشند، موقعی که W^2 نسبت به زمان رسم شود، خط مستقیمی بدست می دهند. شکل معادله اکسیداسیون سهمی (۱۱-۵) نشان دهنده واکنشهایی است که بوسیله دیفوزیون کنترل می گردند و به حالت پایا نمی رسند^(۱). معادله (۱۱-۵) را به سهولت می توان با فرض اینکه اکسیداسیون به وسیله دیفوزیون از طریق لایه ای که مدام به ضخامتش افزوده می گردد، بدست آورد. جریان در اثر دیفوزیون یونی با ضخامت مانع دیفوزیونی x نسبت عکس دارد و تغییر ضخامت پوسته یا افزایش وزن فلز متناسب با جریان می باشد. واگنر رابطه ای بدست آورده است که از آن مقدار مطلق ثابت سرعت رابطه سهمی K_p در مورد اکسیداسیون ایده آل دیفوزیونی یک فلز خالص که تشکیل یک پوسته تک فاز می دهد را می توان با داشتن هدایت های یونی جزئی یا ضرایب دیفوزیون در خود پوسته محاسبه کرد. در مورد اکسیداسیون Fe ، Co و Cu که شرایط فوق وجود دارند، ثابت سرعت سهمی بدست آمده از راه محاسبه با عمل مطابقت می کند (کنترل سرعت بوسیله انتقال آهسته الکترونیکی فقط در واکنشهای فلز - هالوژن مشاهده می شود). به طور کلی، قوانین تقریباً سهمی خیلی متداول می باشند و معمولاً در مورد اکسیدهای ضخیم و چسبنده مشاهده می شوند. لکن چنانچه نتایج آزمایشی در مورد یک پوسته ضخیم و چسبنده دقیقاً سهمی نشود، می تواند فقط نشان دهنده اشکالات مورفولوژیکی (مثل تشکیل حفره در پوسته) باشد، در حالیکه ممکن است هنوز دیفوزیون یونی در پوسته عمدتاً اکسیداسیون را کنترل یا محدود نماید^(۲).

قانون تجربی سرعت لگاریتمی اکسیداسیون به صورت زیر است:

$$W = K_e \text{Log} (Ct + A) \quad (11-6)$$

در این رابطه، K_e ، C ، A ثابت های معادله بوده و قانون معکوس سرعت لگاریتمی واکنش بصورت زیر است:

$$\frac{1}{W} = C - K_i \text{Log} t \quad (11-7)$$

و در این رابطه K_i و C ثابت‌های معادله هستند و با همدیگر تفاوت زیادی ندارند، چون نتایج معمولاً بخوبی در هر دو معادله صدق می‌کنند. رفتار اکسیداسیون لگاریتمی معمولاً در مورد اکسیدهای نازک (مثلاً کمتر از $1000^\circ A$) در درجه حرارت‌های پائین مشاهده می‌شود. Fe, Cu, Al و چند فلز دیگر در درجه حرارت‌های معمولی یا کمی بالاتر، رفتار اکسیداسیون لگاریتمی از خود نشان می‌دهند. مکانیزم دقیق این نوع اکسیداسیون کاملاً روشن نشده است، ولی به طور کلی عقیده بر آن است که اکسیداسیون لگاریتمی (یا معکوس لگاریتمی) در اثر میدانهای الکتریکی است که در لایه‌های خیلی نازک اکسیدی وجود داشته و به انتقال یونی در پوسته کمک می‌کنند. تحت بعضی شرایط خاص بعضی از فلزات بر طبق قانون مکعبی اکسید می‌شوند:

$$W^2 = K_{ct} + C \quad (11-8)$$

در این رابطه نیز K_{ct} و C ثابت‌های معادله هستند و نیز بعضی رفتارهای اکسیداسیونی دیگر با روابطی با توانهای غیر از ۳ (مثل $2, 5/2, 3/4$ و غیره) وفق می‌دهند. معمولاً این گونه رفتارها در زمانهای کوتاه صدق می‌کنند. در مورد اکسیداسیون زیرکونیم، سرعت اکسیداسیون مکعبی بوسیله دو مکانیزم تشکیل پوسته یا کنترل دیفوزیونی و انحلال اکسیژن در فلز که به طور همزمان عمل می‌کنند توضیح داده شده است. در موارد مشابه دیگر، قوانین سرعت اکسیداسیون مبهم را احتمالاً می‌توان از جمع آثار جنبه‌های مورفولوژیکی و دیفوزیون یونی در داخل پوسته توجیه نمود. معمولاً این گونه قوانین نشان دهنده مکانیزم جدید و مهمی نخواهند بود.

بررسی شکل ۱۱-۶ و معادلات ۱۱-۴ تا ۱۱-۸ نشان می‌دهند که نامطلوب‌ترین وضعیت اکسیداسیون، نوع خطی است، زیرا افزایش وزن نمونه به طور خطی یا زمان افزایش می‌یابد. سرعت‌های سهمی و لگاریتمی اکسیداسیون برای آلیاژهایی که در محیط‌های اکسید کننده در درجه حرارت بالا استفاده می‌گردند مطلوب‌تر می‌باشند. موادی که به طریق لگاریتمی اکسید می‌گردند (یا طبق رابطه معکوس لگاریتمی) به ضخامت معینی که تقریباً ثابت می‌ماند می‌رسند. آلومینیم در درجه حرارت محیط در هوا بر طبق قانون لگاریتمی اکسید می‌شود و در نتیجه رشد پوسته بعد از چند روز تقریباً متوقف می‌گردد. مقاومت اکسیداسیون عالی آلومینیم در آتمسفر ناشی از این نحوه رشد پوسته روی سطح آن است.

۱۱-۶ اثر عناصر آلیاژی

غلظت نواقص یونی اکسید (کاتیونهای بین نشینی و الکترونهای مازاد، یا جاهای خالی یونهای فلزی و حفره های الکترونی) را می توان با وارد کردن یونهای بیگانه (آلیاژی) بداخل شبکه^(۱) آنها تغییر داد بخاطر لزوم خنثی بودن از نظر بارالکتریکی^(۲). قوانین زیر که بیان کننده این اثرات می باشند بوسیله واگنر و هاوف^(۳) بیان گردیده اند (به مراجع ذکر شده در جداول ۱۱-۲ و ۱۱-۳ رجوع شود):

۱- اکسیدهای نوع n (مازاد فلز - مثل ZnO و ZrO_2)

الف) افزودن یونهای فلزی یا ظرفیت کمتر بداخل شبکه، غلظت یونهای بین نشینی فلزی را افزایش می دهد و تعداد الکترونهای مازاد تقلیل می دهد. بنابراین سرعت اکسیداسیون در صورتی که بوسیله دیفوزیون کنترل گردد افزایش می یابد.

ب) افزودن یونهای فلزی با ظرفیت بالاتر، غلظت یونهای بین نشینی فلزی را تقلیل می دهد و تعداد الکترونهای مازاد را افزایش می دهد. بنابراین سرعت اکسیداسیون با کنترل دیفوزیونی تقلیل می باشد.

۲- اکسیدهای نوع P (دارای کمبود فلز - مثل NiO و CoO)

الف) افزودن کاتیونهای با ظرفیت کمتر، غلظت جاهای خالی کاتیونی را تقلیل می دهد و تعداد حفره های الکترونی را افزایش می دهد. بنابراین سرعت اکسیداسیون با کنترل دیفوزیونی تقلیل می یابد.

ب) افزودن کاتیونهای با ظرفیت بالاتر، غلظت جاهای خالی را افزایش می دهد و غلظت حفره های الکترونی را کم می کند. بنابراین سرعت اکسیداسیون با کنترل دیفوزیونی افزایش می یابد.

نتایج تجربی جدول ۱۱-۲ اثبات اثر افزودن عناصر آلیاژی در اکسیداسیون فلزات می باشد. یونهای فلزی خارجی با آلیاژ ساختن در شبکه ZnO بوجود آمده اند. افزودن آلومینیم به روی سرعت اکسیداسیون آنرا تقلیل داده، در حالیکه افزودن لیتیم به فلز روی سرعت اکسیداسیون را افزایش می دهد.

NiO نیمه هادی نوع P بوده و اثر یونهای خارجی بر ساختمان معیوب این اکسید در شکل ۱۱-۵ نشان داده شده است. تاثیر لیتیم عکس اثر آن در ZnO است که با قوانین

1- Doping

2- electroneutrality

3- Wagner & Hauffe

جدول ۲-۱۱ اکسیداسیون روی و آلیاژهای روی

 $\text{Po}_2, 1 \text{ atm}, 390^\circ\text{C}$

مواد	ثابت اکسیداسیون سهمی $K_p, \text{gr}^2/\text{cm}^2\text{-hr}$
Zn	8×10^{-10}
Zn + ۱/۵ atomic %Al	1×10^{-11}
Zn + ۵/۴ atomic %Li	2×10^{-7}

C. Gensch and K. Hauffe, *Z. Physic.Chem.*,
196:427 (1950).

فوق مطابقت دارد. در این حالت نیز مجدداً اصل خنثی بودن از نظر الکتریکی بایستی رعایت شود. قوانین فوق‌الذکر و شکل ۵-۱۱ نتایج غیر عادی و عجیبی در مورد اکسیداسیون نیکل پیشنهاد می‌کند. لیتیم فلزی که فاقد مقاومت اکسیداسیون است (قانون خطی)، چنانچه به مقادیر کم به نیکل اضافه گردد باعث بهبود مقاومت اکسیداسیون نیکل می‌گردد. از طرف دیگر افزودن مقادیر جزئی کرم به نیکل بر اساس تئوری فوق اثر مخربی بر مقاومت اکسیداسیون نیکل خواهد داشت. کرم تقریباً بدون استثناً در آلیاژهای مقاوم در برابر اکسیداسیون وجود دارد (به فصل ۵ رجوع شود) و عامل افزودن مقاومت اکسیداسیون آنهاست.

همانطور که در جدول ۳-۱۱ نشان داده شده است. نتایج آزمایشات نیز تائید کننده پیش بینی تئوری فوق می‌باشد. سرعت اکسیداسیون در حضور بخار اکسید لیتیم تقلیل می‌یابد. در آزمایشاتی که اخیراً صورت گرفته سرعت اکسیداسیون آلیاژهای Ni-Li نتایج مشابهی داشته‌اند. سرعت اکسیداسیون آلیاژهای رقیق نیکل - کرم تا ۵ درصد کرم، مدام افزایش می‌یابد. بالاتر از این مقدار، روی سطح آلیاژ ترکیب NiCr_2O_4 بوجود می‌آید و تئوری فوق دیگر قابل اعمال نیست.

جدول ۱۱-۳ اکسیداسیون نیکل و آلیاژهای آن

تأثیر بخار اکسید لیتیم بر اکسیداسیون نیکل در 1000°C در اکسیژن*		نیکل و آلیاژهای نیکل - کرم در 1000°C اکسیژن خالص*	
ثابت سرعت سهمی $\text{Kp}, \text{g}^2/\text{Cm}^4\text{-Sec}$	اتم‌سفر	ثابت اکسیداسیون سهمی $\text{Kp}, \text{g}^2/\text{Cm}^4\text{-Sec}$	درصد وزنی کرم
$2/5 \times 10^{-10}$	اکسیژن	$3/8 \times 10^{-10}$	۰
		15×10^{-10}	۰/۳
$5/8 \times 10^{-11}$	$\text{O}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	28×10^{-10}	۱/۰
		36×10^{-10}	۳/۰
		$5/0 \times 10^{-10}$	۱۰/۰
H. Pfeiffer and K. Hauffe, <i>Z. Metallkunde</i> , 43:364 (1952).		C. Wagner and K. E. Zimens, <i>Acta Chem. Scand.</i> , 1:547 (1947).	

۱۱-۷ اکسیداسیون ناگهانی^(۱)

در بعضی سیستمهای فلز - اکسیژن، حین اکسید شدن سرعت اکسیداسیون فلز دائماً افزایش می‌یابد و سپس واکنش سریعاً انجام می‌گیرد، این حالت را اکسیداسیون ناگهانی می‌نامند. فلزاتی که از قانون اکسیداسیون خطی پیروی می‌کنند (معادله ۱۱-۴) در درجه حرارت‌های بالا بعلت واکنش سریع و گرمازا که روی سطح آنها انجام می‌شود، بطور ناگهانی اکسید می‌شوند. چنانچه سرعت انتقال حرارت به فلز و محیط اطراف آن کمتر از سرعت تولید حرارت بوسیله واکنش باشد، درجه حرارت سطح افزایش می‌یابد. این باعث یک واکنش زنجیره‌ای می‌شود. در اثر افزایش درجه حرارت سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد. در مورد بعضی فلزات مثل کلویمیم (نیوبیم) فلز آتش می‌گیرد.

فلزاتی شبیه مولیبدن، تنگستن، اسمیم و وانادیم که دارای اکسید‌هایی با فشار بخار بالا (فرار) هستند ممکن است به طور ناگهانی اکسید گردند. ولی این مسئله ناشی از آتش گرفتن سطح نیست. همچنین، آلیاژهایی که حاوی مولیبدن و وانادیم هستند حتی با مقادیر جزئی، غالباً به طور ناگهانی اکسید می‌شوند^(۱). در این حالت، تشکیل یک مخلوط اکسیدی یوتکتیک یا نقطه ذوب پائین باعث بوجود آمدن فاز مذاب زیر پوسته می‌شود، که سطح فلز را محافظت نمی‌نماید. همچنین هنگامی که اکسید وانادیم یا اکسید سرب در فاز گاز وجود داشته باشند، اکسیداسیون ناگهانی می‌تواند واقع گردد. این مسئله مخصوصاً در مورد احتراق سوخت‌های نفتی حاوی مقادیر بالای وانادیم اهمیت دارد. شکل ۷-۱۱ مقاومت نسبی آلیاژهای مختلف آهن، کرم و نیکل را که در معرض محصولات احتراق و نفت حاوی مقادیر بالائی وانادیم قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد آلیاژهایی با مقادیر بالای Cr و Ni مانع از اکسیداسیون ناگهانی می‌گردند. واکنش سریع آلیاژها در محصولات گازی حاصل از احتراق و حاوی وانادیم، نوعی از خوردگی داغ می‌باشد^(۲). توجه کنید که آلیاژهایی که حاوی مقادیر بالایی Ni می‌باشند در محیط‌های اکسیدان حاوی گازهای گوگرددار (مثلاً مواد نفتی گوگرددار) مطلوب نمی‌باشند. برای جزئیات دربارهٔ مقاومت فلزات در برابر گازهای گوگرددار به قسمت ۱۲-۱۱ رجوع شود.

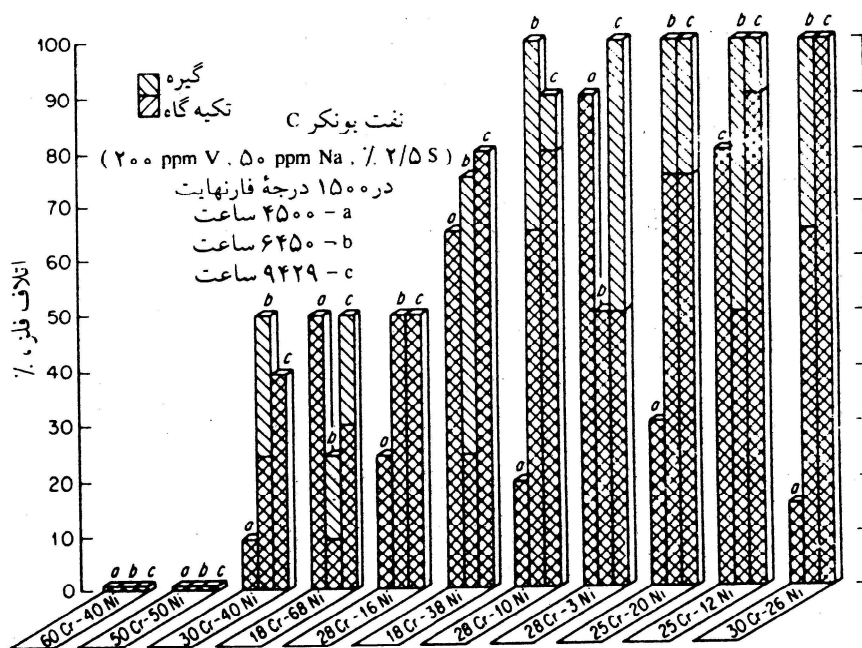
۸-۱۱ اکسیداسیون داخلی^(۳)

در بعضی سیستم‌های آلیاژی یک یا چند جزء با درصد پائین ممکن است وجود داشته باشند که تشکیل اکسیدهای پایدارتری نسبت به فلز اصلی بدهند، این گونه آلیاژها موقع اکسیداسیون، در زیر سطح خارجی فلز یا زیر فصل مشترک فلز - پوسته، ممکن است بطور انتخابی اکسید گردند. این حالت را اکسیداسیون داخلی می‌نامند زیرا رسوب اکسیدی بجای اینکه روی سطح خارجی فلز بوجود آید، در داخل زمینه فلزی بوجود می‌آید. آلیاژهای رقیق فلزاتی که قابلیت انحلال بالائی برای اکسیژن اتمی دارند و

1- W. C. Leslie and M. G. Fontana, *Trans. ASM*, 41:1213-1247(1949), S. S Brenner, J. *Electrochem. Soc.*, 102:16(1955).

2- K. L. Luthra and H.S.Spocil, *J.Electrochem. Soc.*, 129:649 (1982).

3- Internal Oxidation



شکل ۷-۱۱ اکسیداسیون نگهدارنده‌های لوله‌های کوره در معرض محصولات
 احتراق سوخت با وانادیم بالا

[Nickel Topics, 18:4 (1955), international Nickel company, Now York]

دیفوزیون اکسیژن اتمی در آنها نیز به‌سبب تسهیل انجام می‌گیرد در معرض اکسیداسیون داخلی قرار می‌گیرند. آلیاژهای رقیق مثل آلیاژهای پایه نقره و حاوی مقادیر کمی Al، Zn، Cd، Be و غیره این نوع رفتار اکسیداسیون را از خود نشان می‌دهند. همچنین اکسیداسیون داخلی غالباً در آلیاژهای آهن، نیکل و کبالت که در درجه حرارت‌های بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند واقع می‌شود. در این مورد اکسیداسیون داخلی مخصوصاً مخرب بوده زیرا افزودن عناصر آلیاژی فعالتر مثل Cr و Al به منظور تشکیل پوسته خارجی محافظ روی سطح فلز می‌باشد. با تشکیل رسوبات اکسیدی Cr_2O_3 یا Al_2O_3 در زیر سطح فلز، مسئله بوجود آمدن پوسته‌های سطحی غنی از این عناصر منتفی می‌گردد. با افزودن مقداری عنصر آلیاژی فعالتر می‌توان از اکسیداسیون داخلی جلوگیری نمود.

در این صورت قبل از آنکه اکسیداسیون داخلی صورت گیرد، پوسته محافظ روی سطح بوجود می‌آید. در یک آلیاژ مورد بررسی، کاهش قدرت اکسید کنندگی محیط به تشکیل پوسته محافظ کمک می‌نماید. در حالی که راسب شدن رسوبات داخلی اکسیدی باعث سختی و استحکام بیشتر فلز می‌گردد، در کاربردهای درجه حرارت بالا تأثیر منفی آن بر حساسیت فلز در برابر شیار^(۱) مهم می‌باشد.

مواد مهندسی برای کار در درجه حرارت‌های بالا ۹-۱۱ خواص مکانیکی

برای کار در درجه حرارت‌های بالا در محیط‌های اکسیدان، استحکام مکانیکی و مقاومت اکسیداسیون را بایستی در نظر گرفت، در کاربردهای آلیاژهای پایه آهن، نیکل و کبالت استحکام مکانیکی معیار مهمتری است زیرا مقاومت اکسیداسیون این آلیاژها معمولاً در درجه حرارت‌هایی که بالاتر از آن مقاومت مکانیکی آنها کافی نبوده و استفاده از آنها را غیر ممکن می‌سازد، رضایت بخش است. از طرف دیگر، در حرارت‌های خیلی بالاتر که تنها فلزات دیرگداز دارای استحکام کافی می‌باشند، مقاومت اکسیداسیون مهمتر بوده و حتی مشکل بزرگتری است.

در کاربردهای ساختمانی خواص مکانیکی مهم فلزات و آلیاژها عبارتند از: استحکام نهائی، تنش تسلیم، انعطاف پذیری، و تافنس شکست. برای کار در درجه حرارت‌های بالا خواص مکانیکی اضافه‌تری نیز بایستی در نظر گرفته شود. خزش و یا افزایش طول مداوم یک فلز در اثر تنش اعمالی، در درجه حرارت‌های بالا اهمیت زیادی پیدا خواهد نمود. برای کار در درجه حرارت‌های محیط اکثر فلزات و آلیاژهای (به استثنای سرب و بعضی فلزات نرمتر) به مجرد اعمال تنش کافی تغییر شکل پلاستیک محدودی می‌دهند. ولی در درجه حرارت‌های بالا، تغییر شکل پلاستیکی ادامه پیدا می‌کند. خزش مخصوصاً در توربین‌های جت که تغییرات ابعادی بسیار کوچک نیز مجاز نیست، و همچنین در کاربردهایی مثل ستون‌های نگهدارنده کوره که فلز به مدتهای بسیار طولانی در درجه حرارت‌ها بالا قرار می‌گیرد، مهم می‌باشد. سرعت خزش یا مقاومت خزشی معمولاً بصورت درصد تغییر شکل پلاستیکی در یک مدت زمان معین در بار ثابت، ذکر می‌شود.

ظهور توربینهای گازی و موتورهای راکت، لزوم بررسی مجدد و تجدید نظر در خواص مکانیکی را ایجاد نمود. از توربینهای گازی همچنین برای بحرکت در آوردن کشتی‌ها و قطارها، پمپ مایعات در خطوط لوله و نیز تولید الکتریسیته استفاده می‌گردد. این وسایل که مدت نسبتاً کوتاهی کار می‌کنند، مسائلی کاملاً متفاوت با توربینهای بخار که مدتهای طولانی تا ۲۰ سال کار می‌کنند مطرح می‌سازند. تنش پارگی^(۱)، یا تنش لازم برای پاره شدن فلز در یک دوره زمانی معین در درجه حرارت ثابت، در کاربردهای کوتاه مدت در درجه حرارت‌های بالا خیلی مهمتر است. همچنین زمان تنش پارگی بصورت زمان لازم برای ایجاد شکست در تنش اعمالی ثابت تعریف می‌گردد. بطور خلاصه، خواص مکانیکی و فیزیکی لازم برای فلز یا آلیاژی که برای کار در درجه حرارت‌های بالا بکار می‌رود بشرح زیر می‌باشند:

۱- خواص مکانیکی خوب در درجه حرارت محیط مثل استحکام کششی انعطاف پذیری، و چقرمگی^(۲) به منظور امکان کار سرد و روشهای تولید دیگر. مقاومت خوردگی آبی کافی برای مقاومت در برابر خوردگی پیش از عایق کاری و نیز در حین توقف^(۳).

۲- خواص مکانیک کافی در درجه حرارت‌های بالا شامل سرعت خزش پائین، تنش پارگی بالا، و چقرمگی برای اجتناب از شکست، برای بدست آوردن استحکام در درجه حرارت‌های بالا غالباً از روشهای سخت کردن با تشکیل محلول جامد^(۴)، رسوب سختی^(۵)، یا سختی بوسیله توزیع ذرات فاز جامد در فلز^(۶) استفاده می‌کنند. مواد مورد استفاده در درجه حرارت‌های بالا همچنین بایستی در برابر تنشهای متناوب و سرد و گرم شدن متناوب مقاوم باشند.

اخیراً روشهایی برای وارد کردن چندین درصد ذرات زیر میکرونی پایدار ThO_2 یا Y_2O_3 بداخل نیکل و کبالت خالص و آلیاژهایی از آنها که مقاومت اکسیداسیون بهتری نشان می‌دهند، ابداع شده است. واکنش بین نابجائی‌ها و ذرات جامد در این مواد باعث بدست آمدن استحکام بالا در درجه حرارت‌های مورد استفاده در موتورهای جت

1- Stress rupture

2- Toughness

3- Down time

4- Solid Solution hardening

5- Precipitation hardening

6- Dispersion hardening

می‌شود^(۱).

۳- پایداری ساختمانی در درجه حرارت‌های بالا برای اجتناب از گرافیت شدن، رشد دانه، تغییرات فازی، انحلال رسوبات، رشد بیش از اندازه رسوبات^(۲)، تشکیل رسوبات جدید و تغییرات متالورژیکی دیگر در حالت جامد.

ترکیب بعضی از مواد متداولتر مورد استفاده در درجه حرارت‌های بالا (آلیاژهای سوپر) که برای مقاومت در برابر اکسیداسیون و مخصوصاً در توربین‌های گازی بکار می‌روند، در جدول ۴-۱۱ آمده است. آلیاژهای نیکلی معمولاً با راسب کردن فاز گاماپریم $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ سخت می‌شوند. حدود ۱۵٪ تا ۲۰٪ کرم به آلیاژ اضافه می‌شود تا با تشکیل Cr_2O_3 و NiCr_2O_4 محافظ در پوسته اکسیدی و حذف NiO ، مقاومت اکسیداسیون افزایش یابد. چون مقدار Cr بالاتر با مکانیزم سخت کردن بوسیله γ' تداخل می‌کند، لذا ترکیب شیمیائی اکثر آلیاژهای سوپر طوری تنظیم می‌شود که از مقاومت کافی از نظر اکسیداسیون در درجه حرارت‌های بالا برخوردار بوده و در عین حال استحکام لازم در درجه حرارت‌های بالا را نیز داشته باشند. مولیدن و تنگستن بهترین عناصر آلیاژی برای سخت کردن بوسیله تشکیل محلول جامد می‌باشند و کلویمیم (نیویم) و تیتانیم کاربیدزهای قوی هستند. در حالی که کربن (بر B) برای سخت کردن بوسیله تشکیل محلول جامد خیلی موثر هستند، ولی مقادیر بالاتری کربن برای مقاومت اکسیداسیون مخرب می‌باشند. معمولاً نیکل به آلیاژهای کبالت اضافه می‌شود تا شبکه کریستالی مکعبی با وجوه مرکزدار را پایدار نماید.

شکل ۸-۱۱ استحکام تنش پارگی^(۳) این کلاسهای آلیاژهای سوپر را نشان می‌دهد. در این شکل تنش لازم برای شکست یا پارگی در ۱۰۰۰ ساعت در درجه حرارت‌های مختلف نشان داده شده است. در شکل ۸-۱۱ نواحی مناسب برای انواع آلیاژهای مشخص شده‌اند و تأثیرات خواص شیمیائی بر خواص مکانیکی نشان داده شده است. همانطور که در بالا اشاره گردید، نتایج آزمایشات تنش پارگی بعنوان معیار در طراحی استفاده می‌گردد، زیرا در درجه حرارت‌های بالا استحکام کششی مفهومی نخواهد داشت.

1- B.A. Wilcox and A.H. Clauser, Dispersion Strengthening, in C.T. Sims and W.C. Hagel, eds, *The Superalloys*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1972)

2- Over aging

3- Stress - rupture

جدول ۱۱-۴ ترکیب شیمیایی آلیاژهای درجه حرارت‌های بالا

نام آلیاژ	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb	Ti	Al	Fe	B	سایرین
مواد منطقه احتراق												
Hastelloy x	۰/۱	۲۲	Bal	۱/۵	۹	۰/۶	-	-	-	۱۸/۵	-	-
C ۲۶۳	۰/۰۳	۲۰	Bal	۲۰	۵/۹	-	-	۲/۱۵	۰/۲۵	-	-	-
inconel ۶۱۷	۰/۰۷	۲۲	Bal	۱۲/۵	۹/۰	-	-	-	۱	-	-	-
Haynes ۱۸۸	۰/۱	۲۲	۲۲	۳۹	-	۱۴/۰	-	-	-	ماکزیمم ۳	-	۰/۰۸ La
مواد دیسک‌های توربین												
Discaloy	۰/۰۴	۱۳/۵	۲۶	-	۲/۹	-	-	۲/۱۵	۰/۲	Bal	۰/۰۰۳	۰/۳۷
Inconel ۹۰۱	۰/۰۵	۱۳/۵	۴۲/۷	-	۶/۲	-	-	۲/۵	۰/۲	۳۴	-	-
Inconel ۷۱۸	۰/۰۴	۱۹	۵۲/۵	-	۳/۰	-	۹/۲	۰/۸	۰/۵	۱۸	-	-
Waspalloy	۰/۰۷	۱۹/۵	Bal	۱۳/۵	۴/۳	-	-	۳/۰	۱/۴	-	۰/۰۰۶	۰/۰۹Zr
Rene ۹۵	۰/۱۵	۱۴	۶۱	۸	۳/۵	۳/۵	-	۲/۵	۳/۵	-	۰/۰۱	۰/۰۵Zr
IN ۱۰۰	۰/۱۸	۱۰	Bal	۱۵	۳/۰	۳/۰	-	۴/۷	-	-	۰/۰۱۴	۰/۰۶Zr
Udimet ۷۰۰	۰/۱۵	۱۵	Bal	۱۸/۵	۵/۲	-	-	۳/۵	۴/۲	-	۰/۰۵	-

ادامه جدول ۴-۱۱ ترکیب شیمیایی آلیاژهای درجه حرارت های بالا

نام آلیاژ	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb	Ti	Al	Fe	B	سایرین
آلیاژهای نیکل												
IN ۷۳۸	۰/۱۷	۱۶	۶۱	۸/۵	۱/۷	۲/۶	۰/۹	۳/۴	۳/۴	-	۰/۰۱	۰/۱Zr
IN ۷۹۲	۰/۱۲	۱۲/۴	۶۱	۹/۰	۱/۹	۳/۸	-	۴/۵	۳/۵	-	۰/۰۲	۰/۱Zr
IN ۱۰۰	۰/۱۸	۱۰/۰	۶۰	۱۵/۰	۳/۰	-	-	۴/۷	۵/۵	-	۰/۰۱۴	۰/۶Zr ۱۷
cabot ۲۱۴	۰/۰۴	۱۶/۰	۷۵/۵	-	-	-	-	-	۴/۵	۴/۰	-	۰/۰۱۷
B-۱۹۰۰	۰/۱	۸/۰	-	۱۰/۰	۶/۰	۰/۱	۰/۱	۱/۰	۶/۰	۰/۳۵	۰/۰۱۵	۲/۳Ta ۰/۰۸Zr
Rene ۸۰	۰/۱۷	۱۴/۰	-	۹/۵	۲/۰	۴/۰	-	۵/۰	۳/۰	-	۰/۰۱۵	-
Alloy ۷۱۳C	۰/۱۲	۱۲/۵	-	-	۴/۲	-	۲/۰	۰/۸	۶/۱	-	۰/۰۱۲	-
PWA ۱۴۸۰	۰/۱۵	۱۰/۰	Bal	۵/۰	-	۴/۰	-	۱/۵	۵	-	-	۱۲Ta
(تک کریستال)												
PWA ۱۴۲۲	۰/۱۴	۱۰/۰	Bal	۱۰/۰	-	۱۲/۵	۱	۲	۵	-	-	۲Hf
(انجماد مستقیم)												
آلیاژهای کبالت												
Haynes ۱۸۸	۰/۱	۲۲/۰	۲۲/۰	۳۹	-	۱۴/۰	-	-	-	ماکزیمم ۳	-	۰/۰۸La
X ۲۰	۰/۵	۲۵/۵	۱۰/۵	۵۴	-	۷/۵	-	-	-	۰/۷۵	-	۰/۷۵Si ۳/۵Ta
Mar-M ۵۰۹	۰/۶	۲۳/۵	۱۰/۰	۵۵	-	۷/۰	-	۰/۲	-	-	-	-
WI ۵۲	۰/۴۵	۲۱/۰	۱/۰	-	-	۱۱/۰	-	-	-	-	-	-



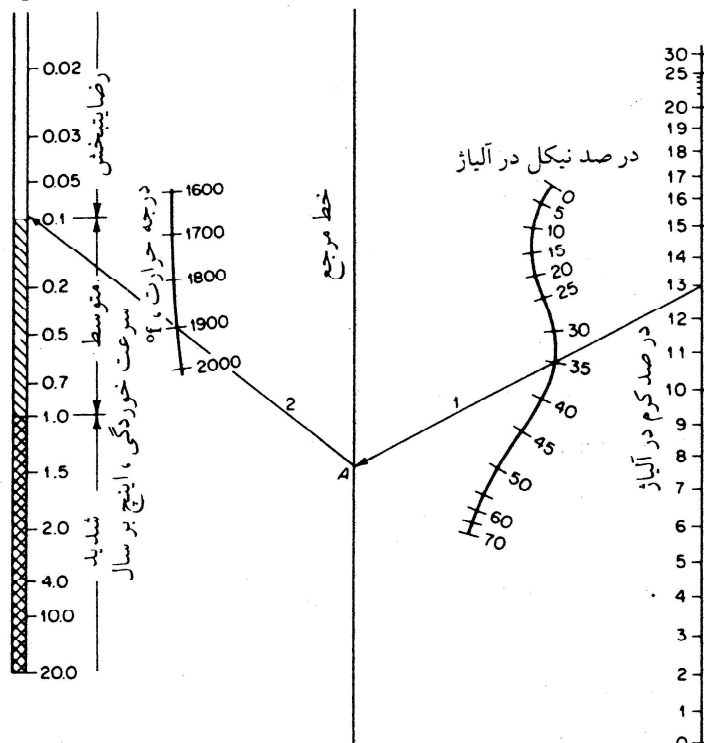
اکسیداسیون داخلی مصرف کردند، تأثیر آنها در بوجود آوردن پوسته محافظ بشدت کاهش خواهد یافت.

آلیاژهای آهن - نیکل - کرم متداولترین آلیاژها برای کاربردهای درجه حرارت بالا می‌باشند زیرا قیمت آنها نسبتاً پائین است، خواص مکانیکی خوبی دارند و دارای مقاومت اکسیداسیون متوسطی هستند. در نتیجه مقاومت اکسیداسیون این آلیاژها بطور مفصل مطالعه گردیده است. در شکل ۹-۱۱ مقاومت اکسیداسیون آلیاژهای مختلف آهن - نیکل - کرم آورده شده است. جدول ۵-۱۱ درجه حرارت پوسته دار شدن آلیاژهای مختلف را نشان می‌دهد. بعضی نتایج اخیر در مورد رفتار اکسیداسیون فلزات دیرگداز در شکل ۱۰-۱۱ نشان داده شده است^(۱). با مقایسه جدول ۵-۱۱ و شکل ۸-۱۱، می‌توان نتیجه گرفت که آلیاژهای آهن، کبالت، و نیکل در درجه حرارتهایی که در بالاتراز آن درجه حرارتها خواص مکانیکی دیگر به اندازه کافی نخواهد بود، مقاومت اکسیداسیون مطلوبی دارند.

از طرف دیگر، اکسیداسیون سریعتر مرز دانه‌ها، خوردگی شدید در اثر سرد و گرم شدن متناوب، تنشهای اعمال شده، وجود توام رطوبت و گازهای کلر و گوگرددار باعث می‌شود که عمر فلز خیلی کمتر از عمری باشد که بوسیله آزمایشات ایزوترم اکسیداسیون در هوا پیش بینی می‌شود.

مقایسه شکل‌های ۸-۱۱ و ۱۰-۱۱ نشان می‌دهد که در درجه حرارت‌های خیلی بالا، مولیدن و دیگر فلزات دیرگداز مثل تنگستن، کلویمیم و تانتال استحکام مکانیکی کافی خواهند داشت و مقاومت اکسیداسیون فاکتور اصلی است. بعلاوه چون Mo و W دارای اکسیدهای فرار MoO_3 و WO_3 هستند و اکسیدهای Ta, Cb, Cb_2O_5 (به شکل ۳-۱۱ رجوع شود) و Ta_2O_5 محافظ نیستند تمام این فلزات بایستی در محیط‌های اکسیدان دارای پوشش محافظ باشند. در درجه حرارت‌های بالاتر از $3000^\circ F$ تعداد فلزاتی که هم دارای مقاومت مکانیکی و هم مقاومت اکسیداسیون باشند خیلی محدود است. در نتیجه از غیر فلزات مثل ترکیبات اکسیدی، بوریدی، کاربیدی و نیتریدی بایستی در مصارفی مثل لبه های جلویی و دماغه مخروطی شاتل فضایی استفاده نمود. یک کامپوزیت کربن - کربن بوسیله پوشش سماتاسیون جعبه‌ای با پایه Sic، مقاومت

۱ - اطلاعات اخیر در مورد ایندیم (In) نشاندهنده آن است که اطلاعات موجود در جدول ۱۰-۱۱ در رابطه با این عنصر مناسب نبوده و نباید مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۹-۱۱ اکسیداسیون آلیاژهای آهن - نیکل - کرم در هوا.

طرز استفاده از نمودگراف .

(۱) اگر ترکیب شیمیایی آلیاژ و درجه حرارت معلوم باشد. مثلاً آلیاژ ۱۳٪ کرم و ۱۵٪ نیکل برای استفاده در هوای ۱۹۰۰ درجه فارنهایت، سرعت خوردگی بشرح زیر تخمین زده می‌شود: بوسیله خط راست درصد نیکل و درصد کرم را به یکدیگر متصل نمائید (خط ۱) و ادامه دهید تا خط مرجع را قطع کند (نقطه A) بعد از این نقطه خط راست دیگری رسم کنید که از درجه حرارت مورد نظر، ۱۹۰۰ درجه فارنهایت عبور کند (خط ۲) و سرعت خوردگی را بخوانید، در این حالت حدود (۰/۰۹) اینچ در سال می‌باشد. این عدد یک مقدار متوسط پس از ۱۰۰ ساعت آزمایش می‌باشد و برای زمانهای طولانی تخمین محافظه کارانه‌ای است. (۲) اگر درجه حرارت و سرعت خوردگی مجاز معلوم باشد، با انجام عکس مراحل فوق می‌توان آلیاژهای مختلفی که دارای سرعت خوردگی یکسان می‌باشند را بوسیله خطوطی که از نقطه‌ای شبیه نقطه A رسم شده‌اند پیدا نمود. این نمودگراف بر اساس آزمایشات ۱۰۰ ساعت harber, Gow, Brasunas قرار دارد.

از مرجع: (Proc.Am.Soc.Testing Mater., Vol.46, p.870 1946)

و سرعت خوردگی در هوا را بطور خلاصه و ساده‌ای نشان می‌دهد. با خلاصه کردن اطلاعات، دقت عمل کم می‌شود و چنانچه اطلاعات دقیقتر لازم باشد لازم است به مقاله اصلی رجوع شود.

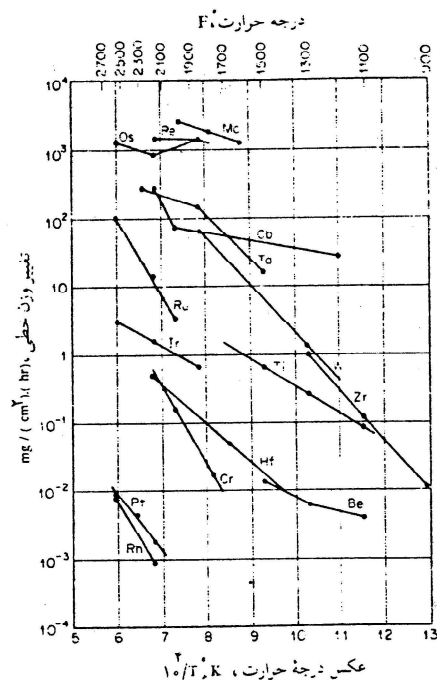
(Metal Progr. Datasheet, Dec., 1964, P.114 B.)

جدول ۱۱-۵ خلاصه درجه حرارت پوسته‌دار شدن در هوا

درجه حرارت پوسته‌دار شدن °F	ترکیب شیمیایی	علامت آلیاژ
۹۰۰	Fe - ۰/۱۰ % C	۱۰۱۰ فولاد
۱۱۵۰	۵Cr - ۰/۵ MO	۵۰۲ فولاد
۱۲۰۰	۷ Cr - ۰/۳ Mo	فولاد آلیاژی
۱۲۵۰	۹ Cr - ۱/۰ Mo	فولاد آلیاژی
۱۴۰۰	۱۲Cr	فولاد زنگ نزن نوع ۴۱۰
۱۵۵۰	۱۷Cr	فولاد زنگ نزن نوع ۴۳۰
۱۷۵۰	۲۱Cr	فولاد زنگ نزن نوع ۴۴۲
۱۹۰۰	۲۷Cr	فولاد زنگ نزن نوع ۴۴۶
۱۶۵۰	۱۸Cr - ۸ Ni	فولاد زنگ نزن ۳۰۲، ۳۰۴، ۳۲۱، ۳۴۷
۲۰۰۰	۲۲Cr - ۱۲ Ni	فولاد زنگ نزن نوع ۳۰۹
۲۱۰۰	۲۵Cr - ۲۰ Ni	فولاد زنگ نزن نوع ۳۱۰
۱۶۵۰	۱۸ Cr - ۲۰ Ni	فولاد زنگ نزن نوع ۳۱۶
۱۹۰۰	آلیاژ سوپر آهنی	N - ۱۵۵
۱۸۰۰	آلیاژ سوپر کبالتی	S - ۸۱۶
۱۸۰۰	آلیاژ سوپر نیکلی	M - ۲۵۲
۲۲۰۰	آلیاژ سوپر نیکلی	X هاستولی
۲۱۰۰	آلیاژ سوپر کبالتی	HS - ۲۱
۱۶۵۰	Cr	-
۱۴۵۰	Ni	-
۸۵۰	Cu	-
۱۳۰۰	۷۰ Cu - ۳۰ Zn	برنج
۱۴۰۰	-	هاستولی B
۲۱۰۰	-	هاستولی C
۲۰۵۰	۱۲Cr - ۶۰ Ni - bal Fe	HW
۲۱۰۰	۱۵ Cr - ۶۶ Ni - bal Fe	HT
۲۱۰۰	۱۷Cr - ۶۶ Ni - bal Fe	HX

* درجه حرارتی که کمتر از آن سرعت اکسیداسیون قابل ملاحظه نیست، بدین معنی که کمتر از ۰/۰۰۲ گرم افزایش وزن در اینچ مربع در ساعت است.

منبع: F. H. Clark, "Metals at High Temperatures", p.348 Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950; "Super Alloys", Universal Cyclops Steel Corp., Bridgeville, Pa.; and "Metals Handbook," Vol. 1, pp.405, 448, 449, 482, 486, 598, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1961.



شکل ۱۰-۱۱ اکسیداسیون فلزات دیرگداز (J.K.Campbell, DMIC)

اکسیداسیون لازم را حین وارد شدن مجدد به جو فراهم می‌کند. در جدول ۱۱-۶ خواص بعضی جامدات که در بالاتر از ۴۰۰۰ درجهٔ فارنهایت ذوب می‌شوند نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که تنها معدودی از فلزات در ۴۰۰۰ درجهٔ فارنهایت هنوز جامد هستند، و با در نظر گرفتن سرعت اکسیداسیون این فلزات، شکل ۱۰-۱۱ این فلزات در آتمسفرهای اکسیدان در حالت بدون پوشش محافظ بی‌فایده هستند.

ترکیبات غیر فلزی مثل بوریدها، کاربیدها و نیتريد‌ها دارای مقاومت اکسیداسیون متوسطی هستند و بعلاوه باندهای بین اتمی قوی دارای نطقه ذوب بسیار بالائی می‌باشند. بوریدها، کاربیدها، واکسیدها عمدتاً در درجه حرارتهای بسیار بالا بکار می‌روند. محدودیت اصلی این ترکیبات عدم انعطاف پذیری، کم بودن مقاومت آنها در مقابل شوکهای حرارتی، عدم توانائی آنها برای متصل شدن به یکدیگر و ناسازگاری با مواد دیگر می‌باشد^(۱).

1- E.L.Hall, Y.M.Kouh, M.R.Jack Son and R.L. Mehan, *Metall. Trans.*, 14A:781 (1983).

جدول ۶-۱۱ بعضی جامدات با نقطه ذوب بالاتر از ۴۰۰۰°F

نقطه ذوب °F	ترکیب شیمیایی	عنصر یا ترکیب
۶۱۷۰	W	تنگستن
۵۷۵۵	Re	رتیوم
۵۴۳۰	Ta	تانتالم
۴۸۹۰	Os	اسمیم
۴۷۵۰	Mo	مولیبدن
۴۵۳۰	Ru	روتنیوم
۴۵۵۰	Ir	ایریدیوم
۴۳۸۰	Cb	کلمبیم
۶۸۰۰	C	گرافیت (کربن)
تصعید می‌شود	بوریدها	
۴۱۱۰	BaB _۶	هگزaborیدباریم
۴۰۵۰	CaB _۶	هگزaborیدکلسیم
۴۰۵۰	SrB _۶	هگزaborیداسترونیم
۵۳۲۰	TiB _۲	دی بورید تیتانیم
۵۵۰۰	ZrB _۲	دی بورید زیرکونیم
	کاربیدها	
۴۴۰۰	B _۴ C	کاربیدبر
۳۷۲۰-۵۰۷۰	SiC	کاربیدسیلیسیم
۵۷۸۰	TiC	کاربید تیتانیم
۶۴۲۰	ZrC	کاربید زیرکونیم
	نیتريدها	
۴۹۵۰-۵۴۳۰	BN	نیتريدبر
تصعید می‌شود		
۴۰۵۰	AlN	نیتريد آلومینیم
۵۳۴۰	TiN	نیتريد تیتانیم
۵۴۰۰	ZrN	نیتريد زیرکونیم
۵۹۹۰	HfN	نیتريد هافنیم
	اکسیدها	
۵۱۲۰	MgO	اکسید منیزیم
۴۶۹۰	CaO	اکسید کلسیم
۴۳۹۰ و ۴۶۰۰	SrO	اکسید استرونیم
۵۰۱۰	ZrO _۲	اکسید زیرکونیم
۴۲۳۰	Cr _۲ O _۳	اکسید کروم

Data compiled by S. Sklarew and M.J. Albom, *Metal Progr.*, February, 1965:106 منبع

۱۱-۱۱ دکر بوره کردن^(۱) و خوردگی هیدروژنی^(۲)

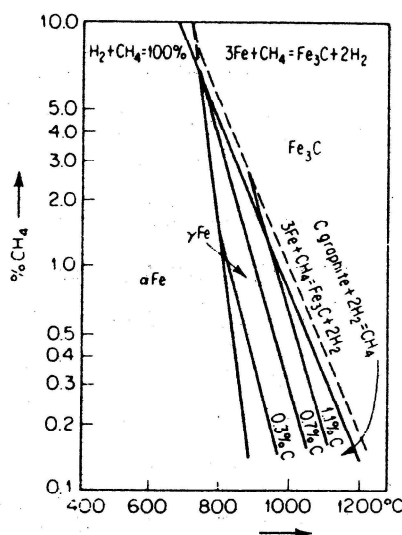
در فصل ۳ خسارات مکانیکی در اثر جذب هیدروژن در درجه حرارت‌های محیط بحث شد. در درجه حرارت‌های بالا، هیدروژن به روش‌های مختلفی بر خواص مکانیکی فلز تأثیر می‌گذارد، چون اکثر گازهای درجه حرارت بالا مخلوطی از چند گاز هستند، لازم است تأثیر هیدروژن را در حضور گازهای دیگر بررسی گردد. تأثیر عمده هیدروژن در درجه حرارت‌های بالا، دکر بوره کردن یا خارج کردن کربن آلیاژ می‌باشد. اگر استحکام آلیاژ در اثر کربن بین نشینی یا رسوبات کاربیدی باشد، دکر بوره شدن باعث کاهش استحکام و افزایش انعطاف پذیری و سرعت خزش خواهد شد. بدین ترتیب بعد از تماس طولانی با هیدروژن در درجه حرارت‌های بالا، استحکام فولاد کاهش می‌یابد. عکس این حالت یعنی کربوره شدن، در مخلوط‌های گازی هیدروژن-هیدروکربن که غالباً در عملیات تصفیه نفت وجود دارند نیز ممکن است اتفاق بیفتد. در فولادهای کم آلیاژ کربوره شدن نسبت به دکر بوره شدن کم خطرتر است اگر چه اضافه شدن کربن به یک آلیاژ باعث کاهش انعطاف پذیری آن می‌شود و ممکن است با تشکیل رسوبات، بعضی عناصر آلیاژی را از محلول جامد با فلز اصلی خارج نماید. همچنین همانطور که در فصل ۳ اشاره شد، نفوذ هیدروژن بداخل فلز در اثر تشکیل هیدروژن مولکولی در حفره‌های داخلی می‌تواند منجر به شکست یا پارگی فلز گردد.

گازهای هیدروژن و هیدروکربن

اگر فولاد در درجه حرارت‌های بالا در معرض هیدروژن قرار بگیرد، واکنش زیر می‌تواند انجام شود:



کاربیدها یا کربن حل شده (که بصورت $C(Fe)$ نشان داده شده)، با هیدروژن ترکیب شده و متان بوجود می‌آید. سرعت و جهت واکنش بستگی به مقدار هیدروژن و متان موجود در فاز گازی و مقدار کربن آلیاژ دارد. تعادل بین فولاد و مخلوط‌های گاز هیدروژن-متان در فشار یک اتمسفر را می‌توان از اطلاعات ترمودینامیکی بدست آورد. از شکل ۱۱-۱۱ می‌توان برای تخمین احتمال دکر بوره شدن فولادهای کربن در مخلوط‌های گاز هیدروژن-متان استفاده کرد. قبلاً اشاره شد که ترمودینامیک در مورد سرعت واکنشها



شکل ۱۱-۱۱ دیاگرام تعادلی سیستم $\text{Fe}-\text{CH}_4-\text{H}_2$ توجه شود که این شکل در مورد مخلوط خالص هیدروژن و متان است وجود گازهای خنثی (مثل نیتروژن) باعث تغییراتی در آن می‌گردد) از مرجع:

(W.D.Jones, "Fundamental Principles Of Powder Metallurgy".

Edward Arnold, 1960)

در درجه حرارتهای محیط اطلاعاتی بدست نمی‌دهد ولی در درجه حرارتهای بالا، تعادل بسرعت بوجود می‌آید و از اطلاعات ترمودینامیکی برای پیش بینی دقیق جهت یک واکنش می‌توان استفاده کرد.

چون هیدروژن اتمی بسرعت در فولاد نفوذ می‌کند، در اثر تشکیل متان در حفره‌های داخلی (معادله ۱۱-۱۰) ممکن است فلز ترک بخورد. کرم و مولیبدن باعث بهبود مقاومت فولاد در برابر ترک خوردن و دکربوره شدن در آتمسفرهای هیدروژن می‌گردند. این کار با تشکیل کاربیدهایی که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از کاربید آهن

هستند انجام می‌گیرد^(۱). در شکل ۱۱-۱۳ نتایج تماس با هیدروژن در شرایط صنعتی نشان داده شده است. شومن توجیه منطقی برای این حملات هیدروژنی را بیان نموده است^(۲).

در صنایع پتروشیمی برای تولید هیدروکربن، از بخار برای واکنش با (شکستن) نفت خام در کوره‌هایی که کوره‌های شکست اتیلن یا بخار نامیده می‌شوند استفاده می‌کنند.

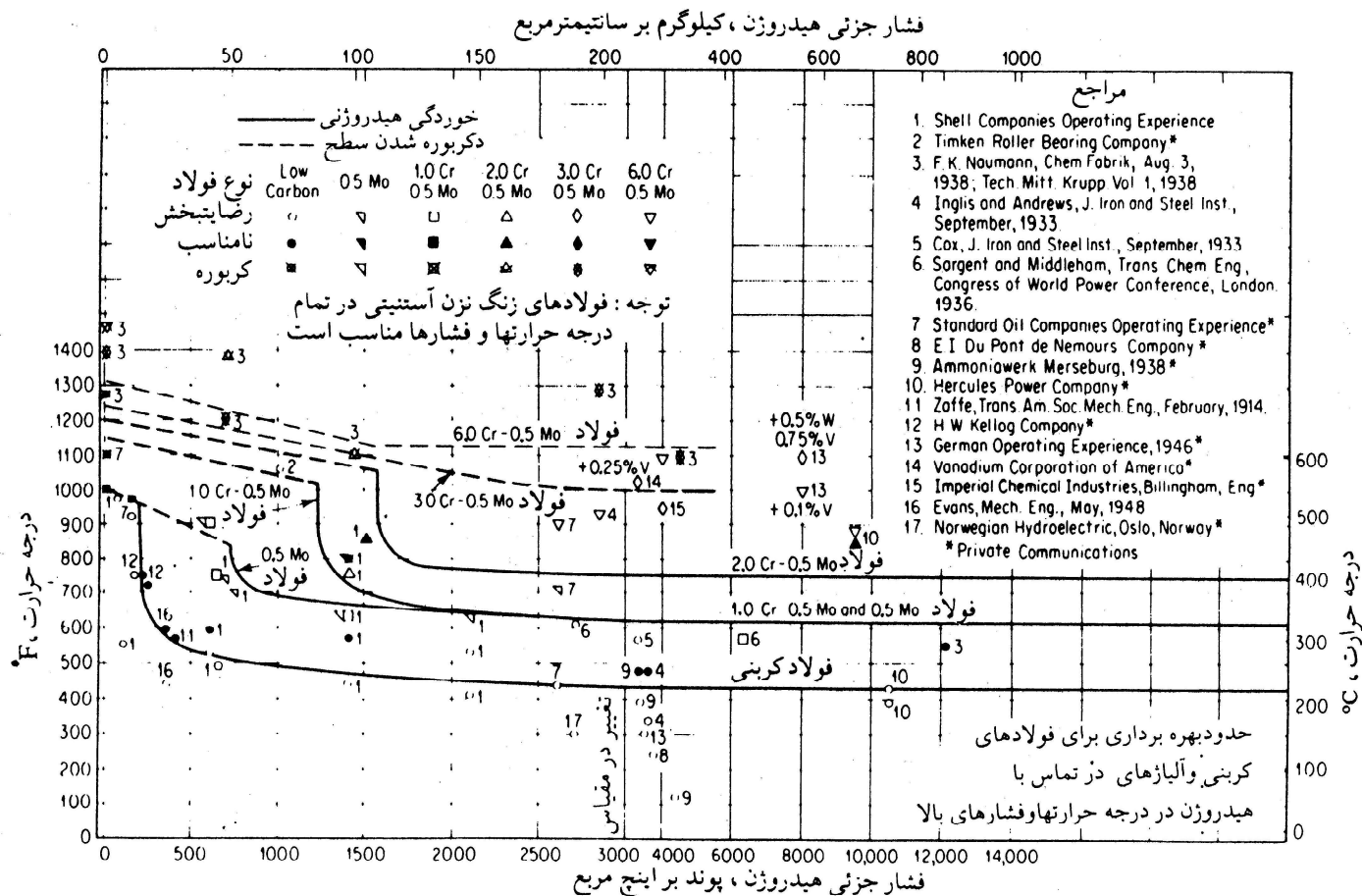
این کوره‌ها تشکیل شده‌اند از لوله‌های ریختگی با ترکیبی مشابه آلیاژ HK-40 از جدول ۵-۳^(۳)، که در قسمت بیرونی حرارت می‌بینند. حین انجام فرآیند در دمای ۱۸۰۰ درجه فارنهایت (ماکزیمم دما)، لوله‌های فلزی بوسیله کربن پوشیده می‌شوند. این پوشش کربنی بوسیله سیکل دکوکینگ (کک زدایی) اکسیداسیون بوسیله بخار- هوا زدوده می‌شود. حفاظت بهینه موقعی صورت می‌گیرد که پوسته خابرجی Cr_2O_3 روی لایه پیوسته نازک SiO_2 در فصل مشترک فلز- پوسته تشکیل گردد. لکن این روش کک زدایی که متناوباً صورت می‌گیرد ممکن است این پوسته‌های محافظ را پاره کند، و تنها یک آلیاژ خوب می‌تواند لایه‌های Cr_2O_3 و SiO_2 را مجدداً تشکیل دهد. در نتیجه موقعی که مقادیر بالایی کرم در آلیاژ بصورت کاربیدها راسب می‌شود و اکسیداسیون آلیاژ متعاقباً صورت می‌گیرد، لوله‌های آلیاژی از بین می‌روند.

هیدروژن و بخار آب

در بسیاری موارد، گاز هیدروژن ممکن است حاوی بخار آب باشد و واکنشهای دیگری اتفاق بیفتند. مثلاً هیدروژن مرطوب می‌تواند فولاد را بوسیله واکنش زیر دکربوره نماید:



- 1- R.D.Piltchie, E.R.Parker, P.N.Spencer, J.A.Todd. "A new Series of Advanced 3 Cr-Mo-Ni Steels for thick section Pressure vessels in High temperature and Pressure Hydrogen service." *Materials for energy systems*, 5, 1984
- 2- P.G.Shewmon. *Metall.Trans.*, 7A, 279 (1976); M.Natan and H.H Johnson, *Metall.Trans.*, 14A, 963).
- 3- K. Ledjeff, A. Rahmel, and M. Schorr, *Werkst. Korros.* 31:83 (1980).



شکل ۱۱-۱۲ حدود مجاز برای کار فولادهای کربنی و آلیاژهای در تماس با هیدروژن در درجه حرارتها و فشارهای بالا.

(C.A.Nelson.Petrol.Refiner,Vol.29,P.104,1950>

کاربیدها و کربن با آب ترکیب شده و تشکیل هیدروژن و منوکسید کربن می‌دهند، سرعت و جهت این واکنش بستگی به اکتیویته کربن در آلیاژ و مقادیر نسبی بخار آب، منوکسید کربن، و هیدروژن موجود در گاز دارد. همچنین اگر آهن در معرض بخار آب در درجه حرارت بالا قرار گیرد، می‌تواند واکنش زیر را انجام دهد:



بدین ترتیب، در محیطهای هیدروژن - بخار آب، دکربوره شدن و اکسیداسیون امکان پذیر می‌باشند. اگر چه واکنش معادله (۱۱-۱۰) را بخاطر متغیرهای مستقل زیاد در این سیستم چهارتایی نمی‌توان به سهولت بطریق ترسیمی نشان داد، ولی تعادل در سیستم Fe-O-H در شکل ۱۱-۱۳ نشان داده شده است. بخاطر درجه حرارت‌های بالا، از این منحنی می‌توان با دقت معقولی جهت واکنش را پیش بینی نمود. شکل ۱۱-۱۳ نشان می‌دهد که در ۱۰۰ درجه فارنهایت، آهن در مخلوط گازی هیدروژن با ۲۰ درصد بخار آب اکسید می‌شود. در عمل ترکیب شیمیائی گازهای حاوی کربن، هیدروژن و اکسیژن ثابت نمی‌ماند بطوری که یک آلیاژ ممکن است بطور متناوب در معرض شرایط اکسید کننده و احیاء کننده قرار بگیرد، در نتیجه این تغییرات معمولاً فلز بسرعت از بین می‌رود.

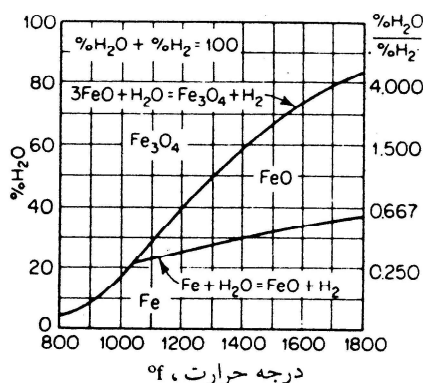
مخلوطهای منوکسید کربن - دی اکسید کربن

غالباً در تصفیه نفت و حین احتراق سوختها، دی اکسید کربن و گازهای کربنی دیگر وجود دارند. یک آتمسفر $\text{CO}-\text{CO}_2$ می‌تواند فولادها و (آلیاژهای دیگر) را بر طبق تعادل زیر دکربوره یا کربوره کند:



همچنین آتمسفر $\text{CO}-\text{CO}_2$ ممکن است فولاد را مستقیماً اکسید کرده یا اکسید آهن را احیاء نماید. طبق تعادل زیر:





شکل ۱۱-۱۳ دیاگرام تعادلی سیستم $\text{Fe-H}_2\text{-H}_2\text{O}$. (توجه شود که

این شکل در مورد مخلوطهای خالص $\text{H}_2\text{O-H}_2$ صادق است.)

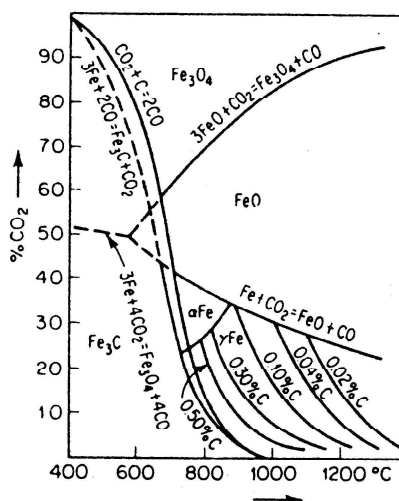
از مرجع: ("Metals Handbook," Vol, 2, p.68, American Society for

Metals, Metals Park, Ohio, 1964.)

معادلات (۱۱-۱۲) و (۱۱-۱۳) در شکل ۱۱-۱۴ بطور ترسیمی نشان داده شده اند و مناطق پایداری فازهای مختلف را نشان می دهند. این شکل، مثل شکل های قبلی، برای پیش بینی واکنشهای آهن در حضور مخلوطهای منوکسیدکربن - دی اکسیدکربن می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۱۱-۱۲ خوردگی فلزات بوسیله ترکیبات گوگرد در درجه حرارت های بالا

باافزایش نیاز برای تمیز کردن سوخت های فسیلی گوگرددار و محصولات احتراق آنها در زمینه های تبدیل انرژی و حفاظت محیط زیست، خوردگی فلزات بوسیله



شکل ۱۱-۱۴ دیاگرام تعادلی سیستم Fe-CO-CO₂ از مرجع:

[W.D.Jones, "Fundamental Principles of Powder Metallurgy," P. 537,

Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1960.]

ترکیبات گوگرد در درجه حرارت‌های بالا مسئله خوردگی مهمی شده است. در یک سمپوزیوم این مسئله بررسی شده است^(۱). متأسفانه اصطلاح سولفیداسیون هم در مورد خوردگی گازی فلزات بوسیله SO_2 , S_2 , H_2S و گازهای گوگردی دیگر و هم در مورد خوردگی فلزات بوسیله نمک‌های داغ یعنی وقتی که مذاب Na_2SO_4 روی سطح فلز کندانس می‌شود بکار رفته است. اخیراً خوردگی فلزات بوسیله نمک‌های داغ را "خوردگی داغ"^(۲) نامیده‌اند. برای اجتناب از اشتباه در اثر نامگذاری فوق، این دو نوع خوردگی گوگردی که در درجه حرارت‌های بالا اصولاً متفاوت هستند، در اینجا بطور

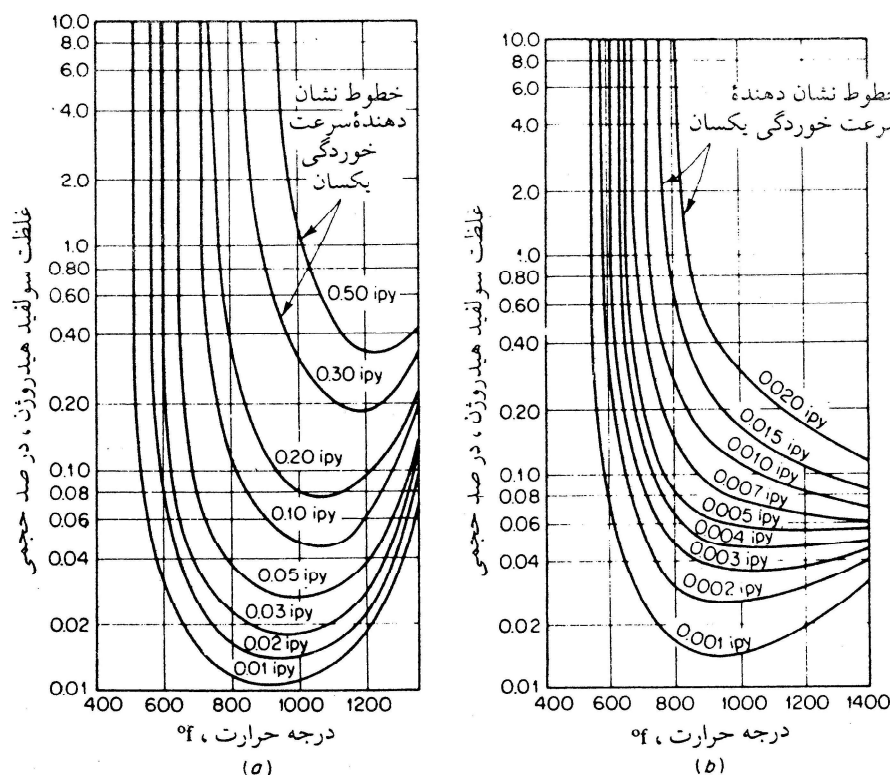
1- Z.A.Foroulis, ed., "High-Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and Its Compounds" The Electrochem. Society, Princeton. N.J (1970).

2- Hot Corrosion

جداگانه بحث شده‌اند.

در رابطه با خوردگی گوگرد در حالت گاز، بخارهای در حال تعادل با گوگرد مذاب شامل S_2 , S_4 , S_6 و S_8 می‌باشند، و S_2 جزء اصلی است. در درجه حرارت‌های بالا و اکتیویته‌های پائین گوگرد، در گازهای احیاء کننده حاوی هیدروژن، مثل گاز ذغال سنگ، فضولات هیدرولیز شده، یا مواد نفتی تصفیه شده، H_2S جزء اصلی گاز می‌باشد. در گازهای اکسیدکننده، مثل محصولات احتراق سوخته‌های فسیلی (دود آگروز اتومبیل، گازهای کوره‌های زیاله سوزی، گازهای دودکش‌ها)، مقدار SO_2 مولکولی از یکدهم تا چندین درصد می‌تواند باشد. اگر چه در حضور اکسیژن اضافی مقدار قابل ملاحظه‌ای SO_2 از نظر ترمودینامیکی پایدار خواهد بود، ولی در صورت عدم وجود سطوح کاتالیزوری سرعت تشکیل SO_2 معمولاً خیلی کم است. هر کدام از این گازهای گوگرددار می‌توانند منجر به پوسته‌دار شدن شدید فلز و راسب شدن سولفیدهای پایدار در داخل فلز، حتی وقتی که یک پوسته پایدارتر و محافظ اکسیدی روی سطح فلز وجود دارد بشوند. نقاط یوتکتیک^(۱) پائین‌ترین سولفیدها Ni_3S_2 (درجه سانتیگراد) و CoS (۸۸۰ درجه سانتیگراد) آنقدر پائین است که در اثر راسب شدن این ترکیبات سولفیدی، در درجه حرارت‌های بالا خواص آلیاژها در معرض خطر قرار می‌گیرند. در درجه حرارت‌های بالا، سولفید هیدروژن می‌تواند مثل یک عامل اکسید کننده عمل نموده و پوسته‌های سولفیدی روی سطح فلز بوجود آورد. بطور کلی نیکل و آلیاژهای نیکل در حضور سولفید هیدروژن و گازهای گوگرددار دیگر سرعت خورده می‌شوند. واکنش سریع آلیاژهای سوپر بر پایه نیکل با محصولات احتراق سوخته‌های جت باعث افزایش تمایل به آلیاژهای سوپر کبالتی و پوششهای محافظ برای کار در توربینهای گازی شده است. چون دمای یوتکتیک در سیستم دوتایی Ni-S برابر با ۶۴۵ درجه سانتیگراد است، غالباً خوردگی ناگهانی بوده و سولفیدهای حاصل بصورت مذاب بسرعت از طریق مرزخانه‌ها بداخل فلز نفوذ کرده و باعث تخریب فلز می‌شوند. اغلب برای نگهداری سولفید هیدروژن از آلیاژهای آهن استفاده می‌کنند زیرا قیمت آنها پائین بوده و مقاومت شیمیائی خوبی در این محیط دارند. در شکل ۱۵-۱۱ نتایج حاصل با فولادهای زنگ نزن کرم دار و کرم نیکل دار نشان داده شده است.

1- R.Y. Lin, D.C. Hu, and Y.A. Chang, *Metall. Trans.*, 9B:489(1978); Y.D. Chen and Y.A. Chang, *Metall. Trans.*, 9B:61(1978).



شکل ۱۱-۱۵ مقاومت فولادهای کرم دار و کرم-نیکل دار در سولفید هیدروژن در درجه حرارت های بالا.

(a) تاثیر درجه حرارت و غلظت سولفید هیدروژن بر سرعت خوردگی فولادهای صفر تا ۵٪ کرم. منحنی براساس نتایج آزمایشگاهی در فشار هیدروژن ۱۷۵ تا ۵۰۰ Psig رسم شده است. (b) تاثیر درجه حرارت و غلظت سولفید هیدروژن بر سرعت خوردگی فولادهای آستنیتی کرم-نیکل. منحنی براساس نتایج آزمایشگاهی در فشار هیدروژن ۱۷۵ تا ۵۰۰ Psig قرار دارد. از مرجع:

(Technical Committee Report 59-10, Corrosion, Vol. 15, P. 125t 1959).

جالب توجه است که افزودن مقادیر کم نیکل به مواد آهنی باعث افزایش مقاومت آلیاژ در برابر سولفید می شود. در جدول ۷-۱۱ مقاومت کیفی مواد مختلف در برابر سولفید هیدروژن، بخارهای گوگرد در درجه حرارت های بالا، و گاز دی اکسید گوگرد آورده شده است. توجه شود که در هر حالت نیکل در گازهای گوگرد دار کمترین مقاومت را دارد، و

افزودن کرم معمولاً مفید است. سرعت خوردگی شدید در درجه حرارت‌های پائین‌تر قابل توجه می‌باشد.

آلیاژهای مورد استفاده در راکتورهای درجه حرارت بالا معمولاً حاوی آهن، نیکل (یا کبالت) و کرم بعنوان اجزاء اصلی هستند و آلومینیم، منگنز، سیلیسیم، مولیبدن و کربن بعنوان اجزاء فرعی مهم می‌باشند. مقاومت در برابر اکسیداسیون در درجه حرارت‌های بالا معمولاً با تشکیل و نگهداری یک لایه محافظ با سرعت رشد آهسته مثل Al_2O_3 و Cr_2O_3 تامین می‌گردد. سرعت رشد دیفوزیونی سولفیدهای نیکل، آهن، کبالت، و کرم بالا و غیر قابل قبول می‌باشند. تنها شرط لازم برای عمر طولانی در

جدول ۷-۱۱ مقاومت فلزات و آلیاژهای مختلف در گازهای گوگرددار

به ترتیب افزایش مقاومت در برابر خوردگی

H_2S	S	SO_2
Ni, Co	Ni, Cu	Ni
فولاد کم کربن	فولاد کم کربن	Fe
Fe	Fe	Cu-۱۰Mg
Fe-Mn	Fe-۱۴Cr	Fe-۱۵Cr
اینکونل	Cu-Mn	Ta
Cu	۸۰Ni-۱۳Cr-۶/۵Fe	مس و برنج
Fe-۱۵Cr	Mn	آلیاژهای Al
Fe-۲۵Cr	Cr	Mo, W
Cr	Fe-۱۷Cr	Fe-۳۰Cr
Fe-۱۸Cr-۸Ni	Fe-۱۸Cr-۸Ni	Fe-۱۸Cr-۸Ni
Fe-۲۲Cr-۱۰Al	هاستولی	اینکونل
Cu-۱۰Mg	Al, Mg	Cu-۱۲Al
Fe-۱۲Al, Ni-۱۵Al		Zr
Ta, Mo, W		
Al, Mg		

منبع: O.Kubaschewski and B.E.Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys," P.277, Butterworth & Co.(Publishers), Ltd., London, 1962.

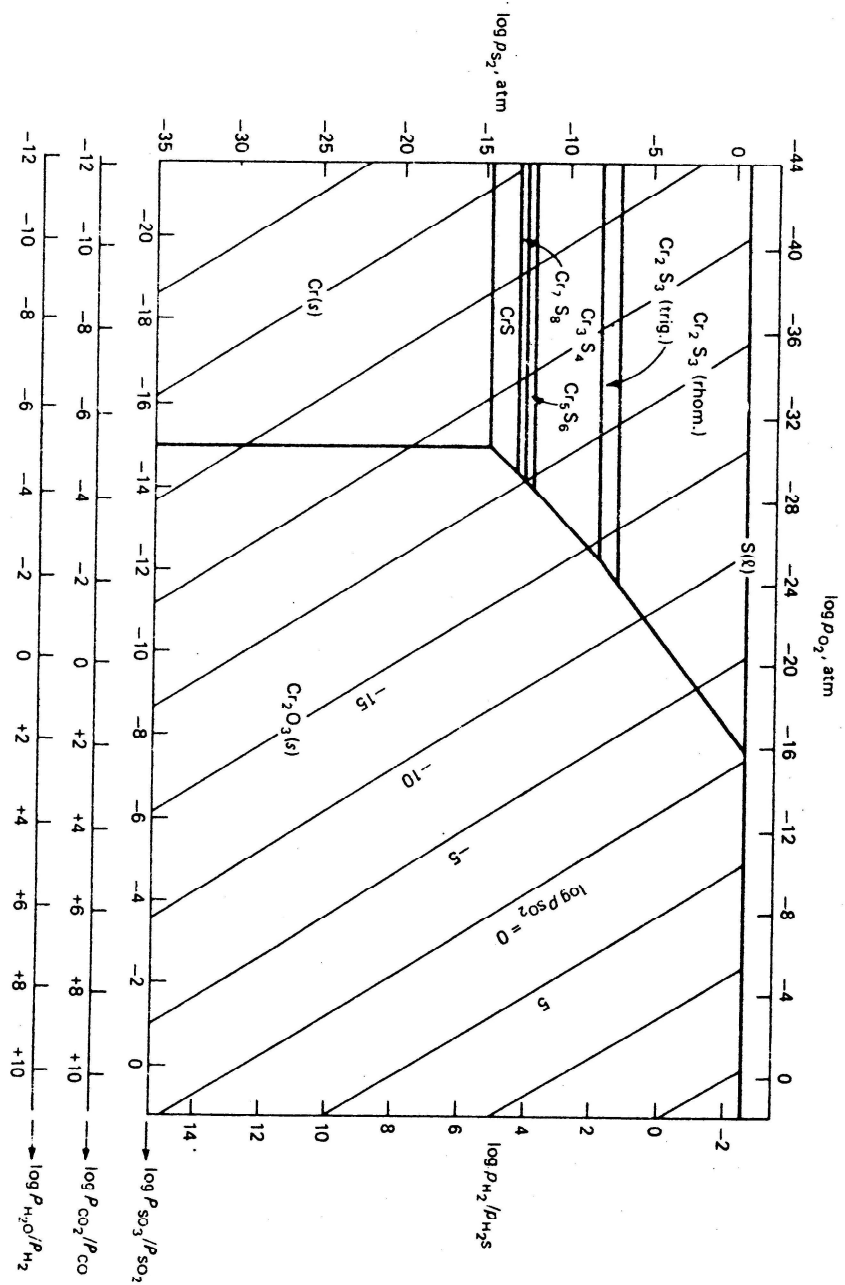
قطعاتی که در معرض مخلوطهای اکسید کننده گوگرد بعلاوه اکسیژن، یا گوگرد بعلاوه کربن بعلاوه اکسیژن قرار دارند، جلوگیری از تشکیل سولفید می باشد.

ترمودینامیک فازهای پایدار یک فلز خالص در مخلوطهای اکسید کننده در مختصات لگاریتم - لگاریتم (که گاهی اوقات دیاگرامهای الینگهام نامیده می شوند) برحسب دو جزء گازی اصلی شبیه شکل ۱۶-۱۱ در مورد سیستم Cr-O-S و شکل ۱۷-۱۱ در مورد سیستم Ni-O-S و در شکل ۱۸-۱۱ برای سیستم Fe-O-S در ۱۰۰۰ درجه کلوین نشان داده می شود. در این منحنی ها فرض شده است که فاز گازی در حال تعادل داخلی با اجزاء گازی می باشد. واضح است که هم اکسید و هم پائین ترین سولفید کرم، پایدارتر از نیکل می باشند. فقط نیکل توانایی تشکیل سولفات در PO_2 بالا و PS_2 بالا را دارد. فازهای پایدار سیستم آلیاژی Ni-Cr را سهولت با رویهم قرار دادن آن دو منحنی می توان دید، با صرف نظر کردن از تشکیل ترکیبات سه تایی و تغیر جزئی در اکتیوته اجزاء تشکیل دهنده آلیاژ. رویهم قرار دادن دو منحنی نشان خواهد داد که غالباً در مخلوطهای گازی متداول، Cr_2O_3 پایدارترین فاز است مگر در محیطهای خیلی احیاء کننده با نسبت بالای PH_2/PH_2S و نسبت پائین PH_2O/PH_2 . بعضی محیطهای تبدیل ذغال سنگ به گاز در این محدوده های پایداری قرار دارند.

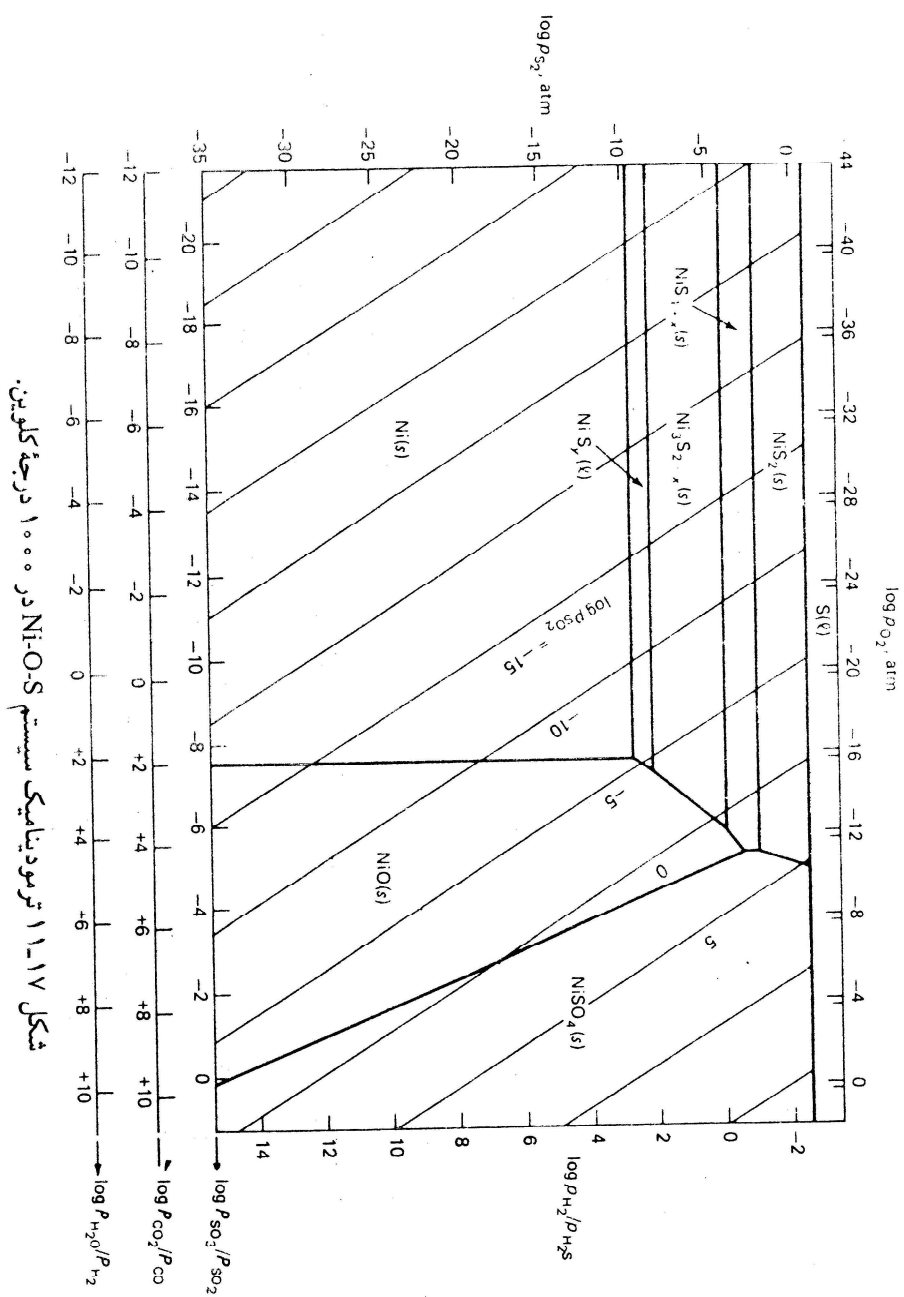
در حالی که دیاگرامهای ترمودینامیکی الینگهام فازهای پایدار در تماس با مخلوطهای گازی را نشان می دهند، در حقیقت در فصل مشترک فلز-پوسته، اکتیوته جزء غیر فلزی تشکیل دهنده پوسته آنقدر پائین است که ترکیب با عامل اکسید کننده دوم نیز پایدار خواهد بود^(۱). بنابراین، در مورد آلیاژ Fe-۲۵Cr یا Ni-۲۰Cr تشکیل پوسته چسبنده Cr_2O_3 لزوماً مانع تشکیل CrS در زیر پوسته نخواهد شد. ولی گوگرد حل شده می تواند سرعت رشد Cr_2O_3 را افزایش دهد^(۲). از قرار معلوم، گوگرد یا از طریق شبکه یا از طریق مرز دانه ها و یا از طریق نفوذ گازهای گوگرد دار به داخل ترکهای پوسته محافظ، به داخل فلز نفوذ می کند. به مجرد اینکه گوگرد وارد آلیاژ شد، تشکیل بیشتر پوسته اکسیدی باعث خارج کردن گوگرد نمی شود، بلکه آنرا بداخل آلیاژ هدایت می کند. چون کرم تشکیل سولفیدهای (و همچنین کاربیدهای) خیلی پایداری می دهد. آلیاژهایی که

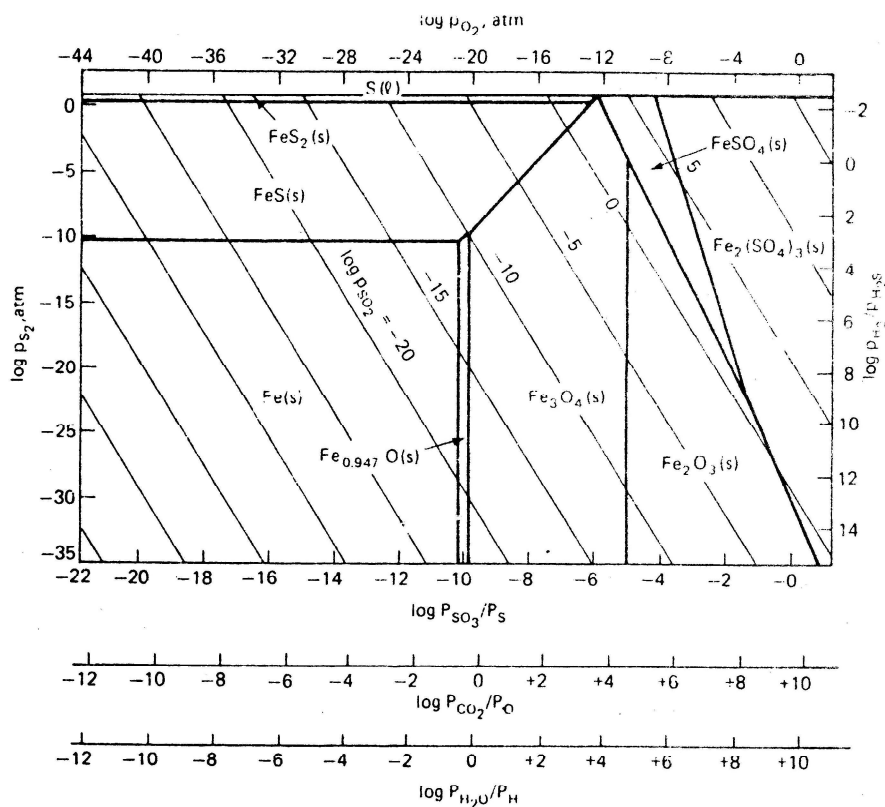
1- F. S. Pettite, J. A. Goebel and G. W. Goward, *Corr. Sci.* 9:903-913(1969)

2- G. Romeo, H. S. Spacil, and J. W. Pasko, *J. Electrochem. Soc.*, 122 : 1329-1333 (1975).



شکل ۱۱-۱۶ ترمودینامیک سیستم Cr-O-S در ۱۰۰۰ درجه کلوین.





شکل ۱۸-۱۱ ترمودینامیک سیستم Fe-O-S در ۱۰۰۰ درجه کلوین

بوسیله پوسته های Cr_2O_3 محافظت می شوند ممکن است در محیط های حاوی چند عامل اکسید کننده، محصولات چند جزئی تشکیل داده و سرعت خوردگی بالایی نیز داشته باشند.

به ویژه در محیطهای گاز ذغال سنگ، آلیاژهای تجارتي با پایه آهن، نیکل یا کبالت که Cr_2O_3 تشکیل می دهند، تنها وقتی حفاظت می شوند که آتمسفر ۲ تا ۳ واحد Log PO_2 اکسید کننده تر از مرز ترمودینامیکی بین سولفیدهای کرم و Cr_2O_3 در شکل ۱۶-۱۱ باشد. این شرط تجربی مرز آستانه یا مرز سینتیکی نامیده شده است^(۱). برای آتمسفرهای گاز ذغال سنگ سولفیدی تر و قابلیت اکسید کنندگی کمتر، تشکیل سولفید سریعتر صورت می گیرد.

آلومینیم تشکیل سولفید پایداری می دهد، در حالی که کاربید آلومینیم پایدار نیست و اخیراً آلیاژهایی که بوسیله Al_2O_3 محافظت می شوند دارای بهترین مقاومت از نظر پوسته دار شدن در گازهای حاوی اکسیژن - گوگرد می باشند. البته مقدار بالایی آلومینیم از نظر تولیدی و انعطاف پذیری آلیاژهای آهنی یا نیکلی نامطلوب می باشد. در این حالت، قطعات را می توان بوسیله لایه هایی از NiAl یا Fe-Cr-Al-Y یا Co-Cr-Al-Y یا Ni-Cr-Al-Y که بوسیله روشهای دیفوزیونی یا پاشیدنی روی سطح فلز ایجاد می شوند محافظت نمود. این پوششهای محافظ باعث افزایش قیمت و پیچیدگی قطعات می گردند.

در گازهای حاوی گوگرد که بطور کامل محترق می شوند یک مشکل خاص وجود دارد که پیش بینی های ترمودینامیکی شکل ۱۷-۱۱ و ۱۸-۱۱ را نقض می کند. یک محیط از SO_2 خالص یا SO_2 با O_2 اضافی (گوشه سمت راست و پائین دیاگرامها) به نظر می رسد که خیلی از تشکیل سولفید دور باشد (گوشه سمت چپ و بالایی دیاگرامها). لکن، حتی در حضور مقداری O_2 اضافی، واکنشهای فلزی با SO_2 باعث ایجاد محصولات اکسیدی با سرعت رشد کم و محصولات سولفیدی با سرعت رشد سریع می گردد. برای واکنشهای Fe و Ni با SO_2 ، سولفید بصورت یک فاز قلیل ولی پیوسته که دانه ها اکسیدی را در برگرفته تشکیل می شود و نفوذ سریع کاتیونها از این پوسته دوپلکس باعث سرعتهای سریع واکنش می شود. در 604°C موقعی که سولفید نیکل هنوز جامد است، نسبت ثابت سهمی واکنش نیکل خالص در SO_2 خالص حدوداً ۱۰ برابر بیشتر از ثابت سرعت برای اکسیداسیون نیکل در هوا است^(۲). در واکنشهای

1- M.Danielewski and K.Nateson, *Oxid. Metals*, 12:227(1978); K.Nateson, NACE

Reprint 72. Corrosion 84 (1984).

2- K. L. Luthra and W. L. Worell, *Metall. Trans.*, 9A: 1055(1978); 10A : 621(1979).

آلیاژها، جزء SO_2 ممکن است از طریق نواقص یا ترکهای پوسته محافظ Cr_2O_3 یا Al_2O_3 نفوذ نماید تا در فصل مشترک پوسته - گاز تشکیل سولفید دهد. واضح است که توجه خاصی بایستی به گازهای SO_2 حتی در حضور O_2 اضافی معطوف شود.

۱۱-۱۳ خوردگی داغ^(۱) آلیاژها

نیاز افزاینده به احتراق سوخت‌های ناخالص، باعث شده که توجه زیادی به اکسیداسیون سریع ترکیبات آلیاژی در زیر یک پوشش سطحی نازک از فاز نمک مذاب معطوف گردد. خوردگی داغ بوسیله نمک مذاب در درجه حرارت‌های بالاتر از نقطه جوش یا پائین‌تر از درجه حرارت لیکوئیدوس نمک (در فشار مورد نظر) مشاهده نمی‌شود، و بنابراین خوردگی معمولاً در درجه حرارت‌های میانی ماکزیمم می‌باشد^(۲).

در توربین‌های گازی کشتیها و هواپیماهای نزدیک اقیانوسها، Na_2SO_4 و NaCl حاصل از آب دریا باعث خوردگی سخت افزارهای توربین (پره‌ها و تیغه‌ها) می‌شوند. مشاهده سولفیدها در ریز ساختار آلیاژهای خورده شده منجر شد که محققین خوردگی اولیه شدید را ناشی از ترکیبات گوگردی گازی بدانند. لکن، اکسیداسیون آلیاژی که قبلاً سولفید شده بودند (که باعث ایجاد پوسته‌های محافظ Cr_2O_3 یا Al_2O_3 شده بود) چندان افزایش نمی‌یابد، و شرایط خوردگی داغ را بوجود نمی‌آورد^(۳). امروزه "خوردگی داغ" در برگیرنده مسئله تشدید اکسیداسیون بخاطر عوامل مختلف از جمله فقط Na_2SO_4 ، در توربین‌های گازی می‌باشد.

در راکتورهای (زنجیره‌ای) که در مرحله توسعه و اصلاح قرار دارند، محصولات انشقاق^(۴) سوخت اتمی روی روکش‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن، بصورت نمک‌های پیچیده‌ای بر پایه CsI و Cs_2O راسب شده و خوردگی داغ در مرزخانه‌ها بوجود می‌آید.

1- Hot Corrosion

2- M. A. De Crescente and N.S. Bornstein, formation and Reactivity Thermo dynamics of Sodium Sulfate with gas Turbine Alloys, *Corrosion*, 24: 127-123 (1968)

3- J. A. Goebel and F. S. Pettit, The Influence of Sulfides on the Oxidation Behavior of Nickel-Base Alloys, *Met. Trans.*, 1, 3121-3129 (1970)

N. S. Bornstein and M. A. De Crescent, The Role of Sodium and Sulfur in the Accelerated Oxidation Phenomena - Sulfidation, *Corrosion*, 26:209-214(1970).

4-Fission

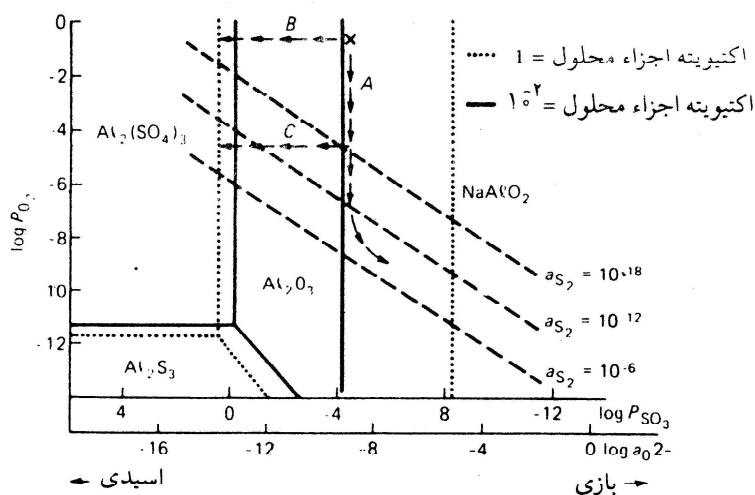
در دیگهای بخار و توربینهایی که با ذغال سنگ با خاکستر بالا یا نفتهای سنگین کار می‌کنند، نمکهای مذاب کندانس شده و اکسیداسیون آلیاژها را تشدید می‌کنند. در مبدل‌های حرارتی، مواد کندانس شده باعث خوردگی "در طرف آتش" می‌شوند: مخصوصاً وانادات سدیم با نقطه ذوب پائین (570°C درجه سانتیگراد) مخرب است. در توسعه باطریهای سوختی^(۱) از نوع حاوی کربنات قلیایی مذاب، و سیستمهای آبی ذخیره انرژی کربناتی، خوردگی داغ مسئله است. در واحدهای تبدیل ذغال سنگ، قسمت‌های داخلی بوسیله کندانس سرباره‌ها تهدید می‌شوند. در کانالهای مگنتویدرودینامیک (MHD)^(۲) بعدی، نمکهای مذاب باعث خوردگی شدید مواد نسوز خواهند گردید. بدین ترتیب، محدوده و مکانیزمهای خوردگی داغ بوسیله نمکهای مذاب خیلی فراتر از خوردگی شدیدی که در ابتدا تصور می‌شد ناشی از گوگرد است، می‌باشد.

مکانیزم جامعی از خوردگی داغ هنوز بدست نیامده است، ولی ترکیب شیمیایی نمک^(۳) و الکتروشیمی^(۴) نقش مهمی دارند. ترمودینامیک و کینتیک خوردگی داغ در یک ورقه نازک الکترولیت نمکی دارای ویژگیهای مشترک زیادی با سیستمهای محلولهای آبی هستند. بویژه، یک دیاگرام نوع پوربه در درجه حرارت‌های بالا که در شکل ۱۹-۱۱ آمده است نشان دهنده تعادل‌های فازی در سیستم Al-S-O است که روی قسمتی از سیستم Na-S-O که در آن Na_2SO_4 پایدار است، می‌باشد. محور عمودی پتانسیل الکتروود یا پتانسیل اکسیداسیون و احیاء نسبت به یک الکتروود استاندارد اکسیژن می‌باشد، و SO_2 جزء اسیدی و یونهای اکسیژن جزء بازی نمک در نظر گرفته می‌شوند. در مورد یک نمک کربناتی قلیایی، CO_2 جزء اسیدی محسوب می‌شود. اکسیدی مثل Al_2SO_3 در یک نمک مذاب، مثل Na_2SO_4 یا Na_2CO_3 بصورت‌های زیر ممکن است حل شود:

1- Fuel cells

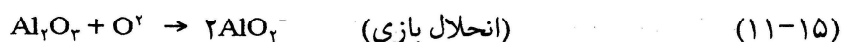
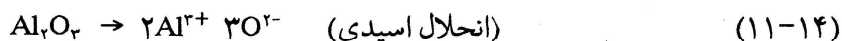
2- Magnetohydrodynamic

3- D. Inman and N. S. Wrench, Corrosion in Fused Salts, *Brit. Corr. J.*, 1: 246-250(1966). J. A. Goebel, F. S. Pettit, and G. W. Goward, *Metal. Trans* 4: 261 (1973)4- A. Rahmel and E. Tatar - Moisescu, Electrochemical Behavior of Alkali and Alkali Earth Sulfates at 800°C , *Electrochem. Acta*, 20 : 479 - 484 (1975); D. A. Shores, use of Anodic Polarization in Fused Na_2SO_4 for Estimating Hot Corrosion rates, *Corrosion*, 24: 434 - 440 (1975)



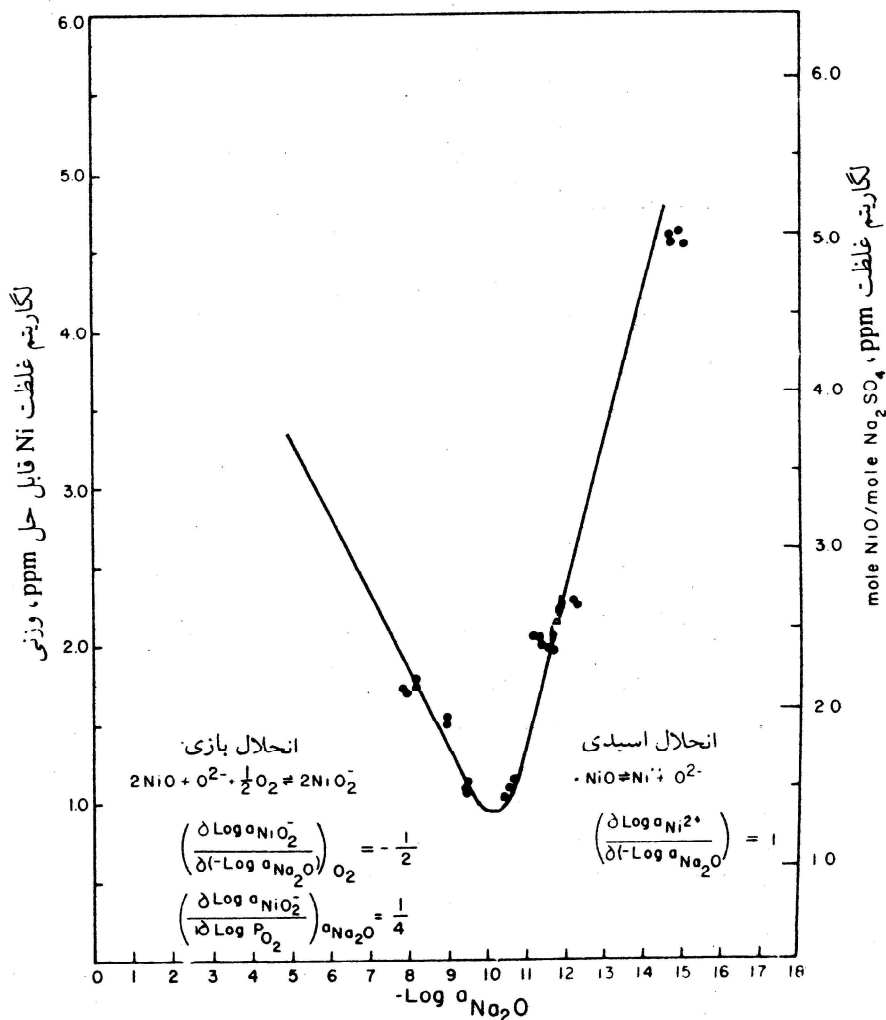
شکل ۱۹-۱۱ دیاگرام تعادل فازها برای AL در NO_3SO_3 در ۹۰۶ درجه سانتیگراد. ایزوبارهای گوگرد به صورت خطوط منقطع نشان داده شده است. قابلیت انحلال Al_2SO_3 در مورد اکتیویته اجزاء قابل حل برابر ۱/۰ با خط پرو با اکتیویته واحد با خط نقطه ای نشان داده شده است. از مرجع:

D. A. Shores, Use of Anodic Polarization in Fused Na_2SO_4 for Estimating Hot Corrosion Rates. Corrosion, 24: 434 - 440 (1975).



که بستگی به شیمی اسید - باز موضعی در فصل مشترک اکسید - نمک دارد. رفتار مشابه انحلال NiO در Na_2SO_4 برای تشکیل یک جزء حل شونده یونی

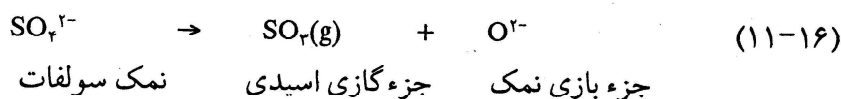
اسیدی و بازی، منحنی حلالیت شکل ۲۰-۱۱ را به وجود آورده است. وجود یک مینیم حلالیت در یک بازسسته معین مذاب، دقیقاً مشابه رفتار اکسیدها در محلولهای آبی است.



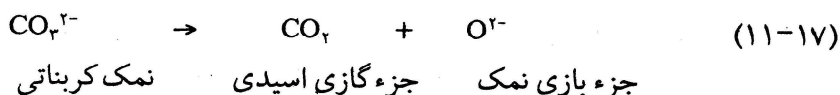
شکل ۲۰-۱۱ حلالیت NiO در Na_2SO_4 مذاب در 1200°C

از مرجع: [D. K. Gupta And R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc. 127:2194-2202 (1980)].

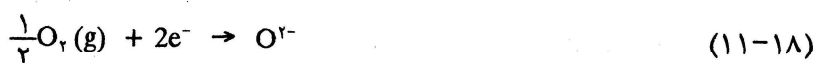
در همین موقع، شیمی نمک در فصل مشترک نمک - گاز بایستی دارای تعادل مشخصی باشد.



یا



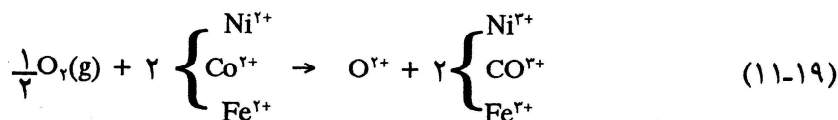
بعلاوه، اکتیویته موضعی یون اکسیژن روی سطح فلزی که در داخل نمک قرار دارد بوسیله تعادل زیر به اکتیویته موضعی اکسیژن مولکولی مرتبط می‌باشد:



به طوری که شبیه محلولهای آبی، احیاء اکسیژن مولکولی باعث بوجود آوردن شرایط بازی موضعی می‌شود و غیره. بنابراین الکتروشیمی و شیمی نمک به یکدیگر مرتبط می‌باشند.

برخلاف محلولهای آبی، قابلیت انحلال اکسیژن مولکولی در نمکهای مذاب در درجه حرارت‌های متوسط خیلی بالا نیست، به طوریکه احتمالاً احیاء اکسیژن در فصل مشترک نمک با فلز یا پوسته محافظ اتفاق نخواهد افتاد.

ولی احیاء اکسیژن مولکولی در فصل مشترک نمک - گاز می‌تواند با اکسیداسیون یکی از اجزاء حل شونده با ظرفیت پائین تر انجام شود. مثل:



در این حالت، دیفوزیون این اجزاء در نمک، به موازات دیفوزیون از طریق پوسته اکسیدی نازک و محافظ می‌تواند باعث محدود شدن سرعت یکنواخت واکنش گردد. لکن در اوایل خوردگی، فلز فعال ممکن است مستقیماً رادیکالهای SO_4^{2-} یا CO_3^{2-} نمک را احیاء نماید. و بدین وسیله اکتیویته موضعی گوگرد یا کربن را در فصل مشترک فلز با

نمک بالا ببرند. بر طبق مسیر A در دیاگرام پور به (شکل ۱۹-۱۱)، انتقال حاصل در اکتیویته موضعی می تواند باعث حل شدن بازی اکسید، یا راسب شدن سولفیدها در داخل فلز گردد. به واسطه این رفتار، خوردگی سولفاتی داغ قبلاً اشتباهاً خوردگی گوگرد گازی تلقی می شد.

سرعت خوردگی داغ موضعی ماکزیمم می شود که در یک زمان، یک نمک بازی در تماس با فلز و یک گاز اسیدی باشد یا برعکس. در چنین شرایطی، اجزاء اکسیدی که در فصل مشترک اکسید - گاز محلول بودند، غیر محلول خواهند شد و بایستی در فصل مشترک نمک - گاز راسب گردند. این عمل راسب شدن نه تنها باعث ایجاد یک پوسته متخلخل غیر محافظ با سرعت زیاد خواهد شد، بلکه شیب غلظتی لازم برای حل کردن اکسید محافظ را نیز بوجود می آورد. اکسید متخلخل غیر محافظ علامت اختصاصی خوردگی داغ است.

مکانیزمهایی که در اینجا پیشنهاد شدند کاملاً اثبات نشده اند و نبایستی کلی تلقی شوند. لکن، واضح است که کینتیک خوردگی داغ بستگی زیادی به قابلیت انحلال گازها در نمک، شیمی نمک و گاز، وجود یونهای اکسید - احیاء کننده دارد. به علاوه اگر انتقال از طریق پوسته نازک نمک کنترل کننده باشد، آزمایش در بوته های بزرگ نمک مذاب نمی تواند فرآیند خوردگی داغ را در عمل بوجود آورد.