

بررسی تأثیر سیلیسیم بر رفتار اکسیداسیون و اکسیداسیون فرسایشی دمابالای آلیاژهای پایه نیکل

محمد امامی^{۱*}، شیگه‌ناری هایشی^۲

۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بناب، بناب، ایران

۲ دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه هوکایدو، ساپورو، ژاپن

* نویسنده مسئول: memami@ubonab.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۷

چکیده

در این مطالعه رفتار اکسیداسیون فرسایشی آلیاژهای Ni-20Cr-3Mo-4Fe حاوی مقادیر ۰، ۲ و ۴ درصد وزنی سیلیسیم مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۲۵۰ ساعت مورد برخورد ماسه داغ با دمای ۷۰۰ °C آغشته به ۵ wt.% مخلوط نمک‌های NaCl و KCl قرار گرفتند. میزان آسیب نمونه‌ها با اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها پیش و پس از آزمون مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه حاوی ۴ wt.% سیلیسیم کاهش ضخامتی حدود ۴۵٪/ بیشتر از نمونه فاقد سیلیسیم نشان داد. با توجه به زدوده شدن قسمت اعظم لایه اکسیدی در آزمون اکسیداسیون فرسایشی، برای شناسایی بهتر رفتار اکسیدهای سطحی، نمونه‌ها در یک کوره تیوبی در دمای ۵۲۰ °C، تحت محیط‌های هوا و هوا+کلر به مدت ۱۰۰ ساعت مورد آزمایش اکسیداسیون قرار گرفتند. نکته جالب توجه، مقاومت بالاتر نمونه‌های حاوی سیلیسیم بود. بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی نشان‌دهنده تأثیر سیلیسیم بر کاهش نرخ اکسیداسیون، کاهش مقاومت به پوسته‌شدن و افزایش ضریب نفوذ در هم کروم و در نتیجه ممانعت از ایجاد ناحیه فقیر از کروم در نمونه‌های حاوی سیلیسیم بود.

کلیدواژه: آلیاژ Ni-20Cr-3Mo-4Fe؛ اکسیداسیون فرسایشی؛ اکسیداسیون دمابالا؛ سیلیسیم

Effects of Silicon on High Temperature Oxidation and Erosion-Oxidation Behaviors of Nickel Alloys

M. Emami^{1*}, S. Hayashi²

1. Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran

2. Associate Professor, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

* **Corresponding Author:** memami@ubonab.ac.ir

Submission: 2015, 12, 09 **Acceptance:** 2019, 03, 16

Abstract

The high-temperature erosion-oxidation behavior of a Ni-20Cr-3Mo-4Fe alloy containing 0, 2, and 4 wt.% of Si was studied. The specimens were exposed to 700 °C silica sand mixed with 0.5 wt.% of NaCl-KCl salt for 250 h. The difference in the thickness of the samples before and after the erosion-oxidation test was the measure for the material loss. The sample comprising 4 wt.% of Si showed a thickness reduction of about 45 percent higher than the Si-free specimen. Since the oxide scale is mostly removed by the eroding particles, the specimens were oxidized in the atmospheres of moving air and air+chlorine in a tube furnace at 520 °C for 100h to better understand the behavior of oxide scales. The Si bearing alloys were interestingly of higher corrosion resistance. The results of microscopic evaluations were indicative of the effects of Si on the reduction of oxidation rate, deteriorating spalling resistance, and increasing the Cr interdiffusion coefficient in the alloy and a subsequent reduction in the Cr-depleted zone.

Keywords: Ni-20Cr-3Mo-4Fe alloy; Erosion-oxidation; high-temperature oxidation; silicon

۱- مقدمه

بسیاری از تجهیزات و قطعات صنعتی در معرض دمای بالا، محیط خورنده و برخورد ذرات جامد با ابعاد میکرومتری قرار دارند [۱]. این شرایط منجر به آسیبی جدی ناشی از هم افزایی آسیب شیمیایی (خوردگی/اکسیداسیون) و آسیب مکانیکی (فرسایش)^۱ می شود که به خوردگی فرسایشی^۲ و یا اکسیداسیون فرسایشی^۳ دما بالا موسوم است. انعطاف پذیری، چقرمگی، چسبندگی، مورفولوژی و ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده روی سطح از عوامل تأثیرگذار بر این مکانیسم آسیب هستند. این امر موجب اندرکنش های متفاوت بین مکانیسم های اکسیداسیون و سایش می شود. در نتیجه آن، رژیم های مختلف آسیب از جمله فرسایش اکسید، فرسایش فلز، اکسیداسیون تشدید شده با فرسایش^۴ و فرسایش متأثر از اکسیداسیون^۵ رقم می خورند [۲-۴]. یکی از راه های کاهش این آسیب استفاده از مواد و آلیاژهای مقاوم و یا پوشش دهی تجهیزات با این مواد مقاوم است [۵]. آلیاژهای پایه نیکل حاوی کروم به همراه عناصر آلیاژی تیتانیوم و تنگستن دارای مقاومت خوردگی و سایشی بالایی هستند. تشکیل اکسیدهای سطحی از جنس کرومیا و اسپینل نیکل-کروم موجب بهبود مقاومت به اکسیداسیون در این آلیاژها می گردد [۶]. سایر عناصر آلیاژی نظیر مولیبدن جهت افزایش استحکام مکانیکی به آلیاژ افزوده می شوند [۷]. پوشش دهی دولایه سطح چدن نشکن با NiCrAlY و اینکونل ۷۱۸ موجب افزایش قابل توجه عمر آلیاژ گردید. تشکیل اکسیدهای TiO_2 و Cr_2O_3 ، Al_2O_3 از عوامل تأثیرگذار بر این امر شناخته شدند [۸].

در زباله سوزهای با بسترسیال، پسماندهای جامد با استفاده ظرفیت حرارتی ماسه داغ شناور که توسط جریانی از هوا حمل می شود، به سرعت می سوزند و باعث حرارت دیدن و تبخیر آب درون لوله های بویلر می شوند. بازدهی حرارتی بالا و صرفه جویی در مصرف انرژی از جمله مزایای به کارگیری این روش در تولید انرژی هستند. با این وجود، مهم ترین عیب

این روش این است که در اثر برخورد ذرات ماسه و زدایش سریع ماده از سطح خارجی لوله ها، عمر تجهیزات به شدت کاهش می یابد. از آنجا که سوختن پسماندها با تولید مقادیر اندک گازهای حاوی کلر همراه است، زدایش ماده در اثر اکسیداسیون و سایش تشدید می شود [۹]. نورلینگ و نایلوند [۱۰] رفتار اکسیداسیون فرسایشی فولادهای مختلف فریتی و آستنیتی و اینکونل ۶۲۵ را در محیط هوا در دماهای مختلف مورد بررسی قرار دادند. با وجود رفتار مشابه این آلیاژها در دمای محیط، در دمای 700°C نرخ فرسایش اینکونل ۶۲۵ به علت تشکیل لایه اکسیدی غیر چسبنده با افزایش فزاینده ای روبرو شد. رفتار اکسیداسیون فرسایشی سوپر آلیاژهای پایه آهن و نیکل در محیط بویلر توسط میثرا و همکاران [۱۱] مورد مطالعه قرار گرفت. سوپر آلیاژهای پایه نیکل با درصد کروم بالاتر مانند اینکونل ۷۱۸ و نیمونیک ۷۵ نرخ فرسایش کمتری را از خود نشان دادند. مکانیسم های بهبود مقاومت به اکسیداسیون فرسایشی سوپر آلیاژهای پایه نیکل توسط ری [۱۲] مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس این مطالعه، در زمانی که سطح آلیاژ مستقیماً مورد برخورد ذرات ساینده قرار می گیرد، بالاتر بودن دمای ذوب و نرخ کرنش سختی آلیاژ بر کاهش نرخ زدایش مؤثر است. در برخورد ذرات ساینده به پوشش اکسیدی (رژیم متأثر از اکسیداسیون) نوع لایه اکسیدی بر بهبود مقاومت اکسیداسیون فرسایشی تأثیر بیشتری دارد و اکسیدهای با نرخ رشد کمتر مقاومت بالاتری به فرسایش از خود نشان می دهند. در مطالعه من و همکاران [۱۳] نیز اعمال پوشش های پایه نیکل حاوی Co ، Fe ، Cr و Si منجر به افزایش عمر زیر لایه فولادی گردید. پوشش های متعددی که برای محافظت این تجهیزات مورد استفاده قرار گرفته اند عمدتاً از جنس سوپر آلیاژهای گران قیمت پایه نیکل هستند [۱۱، ۱۴، ۱۵]. با این حال، مطالعه جامع سینگ و همکاران [۱۶] بر پوشش های مورد استفاده در لوله های بویلر نشان داد که پوشش های Ni-Cr ساده و یا همراه با ذرات

۴ - Erosion-enhanced oxidation

۵ - Oxidation-affected erosion

۱ - Erosion

۲ - Erosion-corrosion

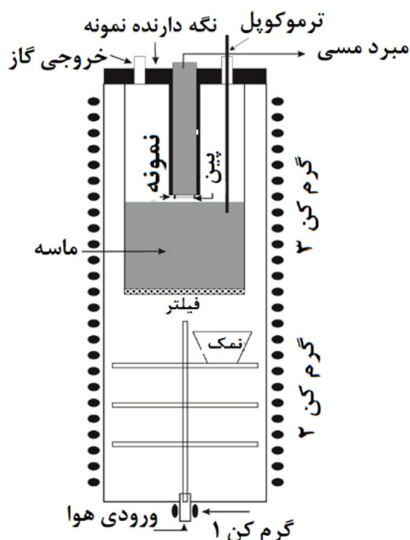
۳ - Erosion-oxidation

استحکام‌دهنده جایگاه مناسبی را در تحقیقات اخیر داشته‌اند. اعمال پوشش‌های پاشش پلاسمایی از جنس Ni-20Cr منجر به افزایش عمر اکسیداسیون فرسایشی فولادهای بویلر مانند T91 [۱۷] و T11 و T22 [۱۸] گشته است. اعمال پوشش $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ بر فولاد T22 توسط کار و همکاران [۱۹] منجر به بهبود عمر کاری این لوله‌ها گردید. چسبندگی بسیار خوب پوشش به زیرلایه و تشکیل لایه اکسید کروم بر سطح پوشش از عوامل تأثیرگذار بر کاهش نرخ زدایش معرفی شد. تحقیقات یوسیتالو و همکاران [۲۰] ضمن تأیید مطالعات پیشین، تأکید نمود که در حضور مقادیر اندک کلر در محیط، پوشش‌های حاوی کاربید کروم کارایی خود را در محافظت از زیرلایه کاملاً از دست می‌دهند. پوشش‌های پایه نیکل خودگداز به دلیل قیمت مناسب، استفاده از عناصر آلیاژی کمتر و قابلیت پوشش دهی سطوح وسیعی از ماده کاربرد گسترده‌ای در تولید پوشش‌های پاششی یافته‌اند. در تحقیق حاضر، یک آلیاژ مدل Ni-20Cr-3Mo-4Fe با مقادیر مختلف سیلیسیم با هدف استفاده پودر آن در پوشش‌های خودگداز برای پاشش شعله‌ای رولوله‌های بویلر مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. در این آلیاژها سیلیسیم خودگدازی را بهبود می‌بخشد [۶]. با وجودی که به لحاظ عملی استفاده از این عنصر ناگزیر می‌نماید، اما تأثیر آن روی رفتار و نرخ زدایش آلیاژ در شرایط کاری زباله سوزهای با بسترسیال ناشناخته است. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر، بررسی تأثیر عنصر سیلیسیم روی رفتار اکسیداسیون و اکسیداسیون فرسایشی آلیاژ مذکور در شرایط مشابه‌سازی شده صنعتی است.

۲- روش تحقیق

آلیاژهای مدل Ni-20Cr-3Mo-4Fe با مقادیر اسمی ۰، ۲ و ۴ درصد وزنی عنصر سیلیسیم در یک کوره ذوب قوس الکتریکی در خلأ آماده شدند و به مدت ۴۸ ساعت در دمای 1200°C مورد عملیات همگن‌سازی در خلأ قرار گرفتند. پیش از آزمون‌های اکسیداسیون فرسایشی و اکسیداسیون دما بالا، نمونه‌ها به ابعاد مناسب بریده شدند و کلیه سطوح

آن‌ها توسط خمیر الماس $0.1\ \mu\text{m}$ مورد آماده‌سازی قرار گرفت. برای ارزیابی رفتار اکسیداسیون فرسایشی دما بالای نمونه‌ها، دستگاهی طراحی و ساخته شد که بتواند با ایجاد جریانی سیال از ذرات ساینده داغ و برخورد آن‌ها با سطح نمونه، موجب فرسایش نمونه‌ها گردد. جزئیات دستگاه و نحوه بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند در منبع [۲۱] آمده است. طرح‌واره این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. هوای فشرده پیش گرم شده با نرخ جریان $25\ \text{L/min}$ به ماسه داغ موجود در محفظه واکنش با دمای 700°C برخورد کرد و باعث ایجاد بستری سیال از ذرات ساینده گردید. پایه نگه‌دارنده نمونه طوری طراحی شد که زاویه برخورد ماسه با نمونه 45° باشد. در ضمن، یک میله آبگرد مسی با ورود به پایه نگه‌دارنده، دمای سطح پشتی نمونه را در $300 \pm 20^\circ\text{C}$ نگه می‌داشت. به منظور ورود عامل خورنده کلر به محیط، مخلوط نمک NaCl-KCl به میزان $0.5\ \text{wt}\%$ در مقدار مناسب آب حل شد و ماسه به آن اضافه و مخلوط شد. سپس، این مخلوط به مدت ۱۰ ساعت در دمای 250°C حرارت داده شد تا رطوبت آن کاملاً خارج گردد. برای اطمینان از تأمین پیوسته عامل خورنده به محیط، مخلوط نمک کلریدی با نقطه ذوب 546°C در یک بوته در مسیر عبور هوا در منطقه داغ کوره با دمای 550°C قرار داده شد. سه نمونه به‌طور هم‌زمان به مدت ۲۵۰ ساعت مورد آزمایش‌های اکسیداسیون فرسایشی قرار گرفتند. بررسی کمی مقاومت به اکسیداسیون فرسایشی نمونه‌ها با اندازه‌گیری ضخامت پیش و پس از آزمون انجام شد. برای این منظور، ضخامت چندین نقطه مختلف روی نمونه با استفاده از یک ضخامت سنج لیزری با دقت بالا اندازه‌گیری و میانگین آن گزارش شد. رفتار اکسیداسیون آلیاژها در دو محیط هوا و هوا+ کلر در دمای 520°C به مدت ۱۰۰ ساعت در یک کوره تیوبی افقی مورد بررسی قرار گرفت. قرار دادن نمک کلریدی در ناحیه داغ کوره باعث ورود عامل کلردار به محیط آزمایش گردید. شایان‌ذکر است که تعیین دقیق دمای اکسیداسیون برای حصول شرایط یکسان با اکسیداسیون فرسایشی ناممکن است. اما با توجه به آزمایش‌های متعددی که در دماهای



شکل ۱- طرحواره دستگاه آزمون اکسیداسیون فرسایشی دما بالا

EDS امکان پذیر نیست. بررسی سطح نمونه های حاوی سیلیسیم در شکل ۲ (ب) و (ج) نشان می دهد که افزایش میزان سیلیسیم به آلیاژ با افزایش آسیب سطحی شامل خراش و کندگی همراه گشته است. در اکسیداسیون فرسایشی، بخشی از لایه اکسیدی ایجاد شده در حین اکسیداسیون آلیاژ در طی برخورد ذرات ساینده از روی سطح زدوده می شود. بنابراین، آماده سازی مقطع عرضی با استفاده از پرتو یونی متمرکز (FIB) صورت گرفت تا بالاترین دقت ممکن برای مشاهده مقطع عرضی نمونه ها حاصل شود. شکل ۳ تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه ها را پس از آزمون اکسیداسیون فرسایشی نشان می دهد. در شکل ۳ (الف) مربوط به نمونه 0Si مشاهده می شود که لایه اکسیدی به ضخامت حدودی ۱۰۰ nm روی سطح باقی مانده است. در مورد نمونه 2Si (شکل ۳ (ب)) لایه اکسیدی غالباً از تمام سطح زدوده شده است. در شکل ۳ (ج) مربوط به مقطع عرضی نمونه 4Si مشاهده می شود که پس از ۲۵۰ ساعت اکسیداسیون فرسایشی لایه اکسیدی به طور کامل از بین رفته است. به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر آلیاژی در مناطق نزدیک به سطوح ساییده شده، چندین نقطه مطابق شکل ۳ مورد آنالیز نقطه ای EDS قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۱ مشاهده می شود. آنالیز نقاط A و B در لایه نزدیک سطحی نمونه 0Si مقدار کروم

$^{\circ}\text{C}$ ۷۰۰-۴۵۰ صورت گرفت، دماهای $^{\circ}\text{C}$ ۵۶۰-۵۰۰ از حیث میزان اکسیداسیون و شرایط عملی مناسب تشخیص داده شدند. بنابراین دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۲۰ در این مطالعه به عنوان دمای بررسی رفتار اکسیداسیون مدنظر قرار گرفت. به منظور ایجاد شرایط پایدار، هوا با سرعت خطی ۱ mm/s از روی نمونه ها عبور داده شد [۲۲]. پس از آزمون های اکسیداسیون و اکسیداسیون فرسایشی دما بالا، نمونه ها مورد بررسی های FESEM و EDS قرار گرفتند. آماده سازی مقطع عرضی نمونه ها برای مشاهدات میکروسکوپی به روش پرتو یونی متمرکز (FIB) انجام گرفت.

۳- نتایج

۳-۱- اکسیداسیون فرسایشی نمونه ها

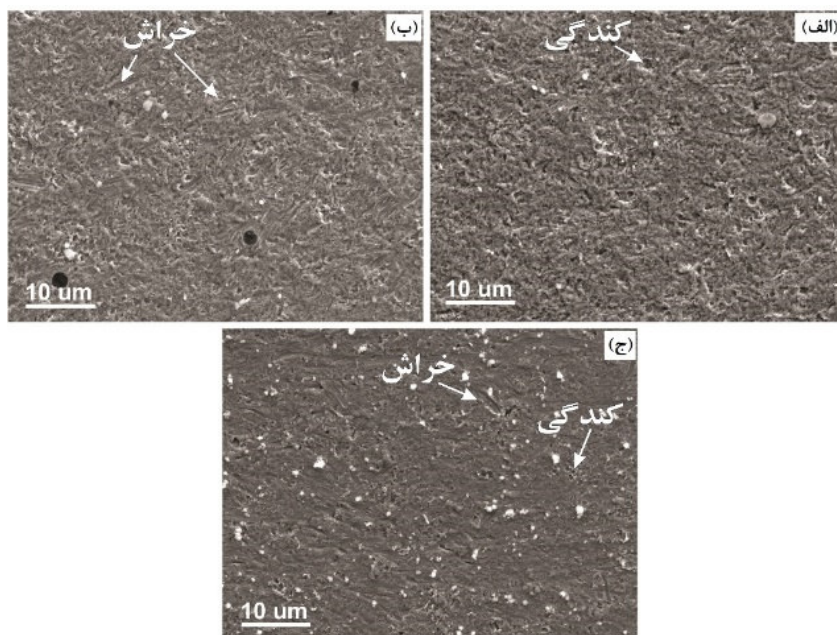
تصویر SEM از سطح نمونه های 0Si، 2Si و 4Si پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ (الف) مربوط به نمونه فاقد سیلیسیم، نشان دهنده سطحی نسبتاً محافظت شده با آثاری از کندگی های سطحی است. آنالیز EDS از سطح این نمونه نشان دهنده حضور یک لایه اکسیدی با ترکیب احتمالی اسپینل نیکل-کروم (NiCr_2O_4) بود. به دلیل ضخامت نانومتری لایه سطحی تعیین دقیق ترکیب شیمیایی آن به روش

پس از ۲۵۰ ساعت اکسیداسیون فرسایشی $15/7 \mu\text{m}$ به دست آمد. تحت شرایط آزمایشی مشابه، نمونه‌های حاوی ۲ و ۴ درصد وزنی سیلیسیم به ترتیب کاهش ضخامت حدود ۲۰ و ۴۵ درصد بیشتر از نمونه فاقد سیلیسیم نشان دادند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن سیلیسیم به آلیاژ پایه نیکل مورد مطالعه باعث کاهش مقاومت به اکسیداسیون فرسایشی در شرایط آزمایش حاضر گشته است.

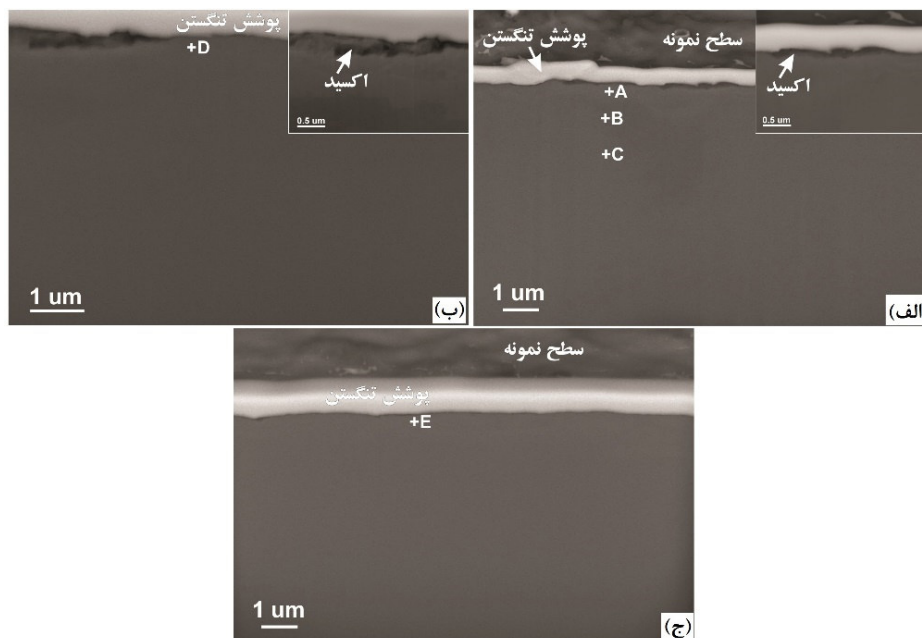
۳-۲- اکسیداسیون نمونه‌ها در هوا و هوا + کلر

برای بررسی دقیق‌تر ماهیت لایه‌های اکسیدی و رفتار آلیاژهای مورد مطالعه، هر سه آلیاژ در دمای 520°C در دو محیط هوا و هوا + کلر به مدت ۱۰۰ ساعت مورد اکسیداسیون قرار گرفتند. میزان افزایش وزن نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مقاومت اکسیداسیون نمونه‌ها با افزایش مقدار سیلیسیم آلیاژ روند افزایشی یافته است به طوری که نمونه ۰Si بیشترین میزان افزایش وزن را طی ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در هر دو محیط نشان می‌دهد.

را به ترتیب ۹/۹ و ۱۱/۲ درصد وزنی نشان می‌دهد. این در حالی است که مقدار کروم در فاصله حدود ۲/۵ میکرومتری از سطح (نقطه C) با مقدار پایه آلیاژ برابر است. بنابراین در این آلیاژ فقیرشدگی کروم تا عمق حدود $2/5 \mu\text{m}$ رخ داده است. آنالیز نمونه‌های ۲Si و ۴Si (نقاط D و E) فقیرشدگی ناحیه زیرسطحی آلیاژ از کروم را تأیید نکرد. شکل ۴ توزیع کاهش ضخامت نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که کمترین میزان کاهش ضخامت به نمونه فاقد سیلیسیم مربوط می‌شود و دو نمونه دیگر با کاهش ضخامت بیشتری مواجه گشته‌اند. مقایسه شکل‌های ۴ (ب-د) نشان می‌دهد که الگوی مشخصی در کاهش ضخامت نقاط مختلف در نمونه‌های متفاوت وجود ندارد. بنابراین، برای ارزیابی دقیق‌تر میزان نرخ آسیب نمونه‌ها، میانگین کاهش ضخامت به دست آمده در هشت نقطه مختلف نشان داده در شکل ۴ (الف) به عنوان میزان کاهش ضخامت منظور شد. میزان کاهش ضخامت متوسط نمونه‌های مختلف پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی دما بالا در شکل ۵ نشان داده شده است. میزان کاهش ضخامت نمونه فاقد سیلیسیم



شکل ۲- تصویر SEM از سطح نمونه پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی دما بالا
(الف) نمونه ۰Si، (ب) نمونه ۲Si، (ج) نمونه ۴Si



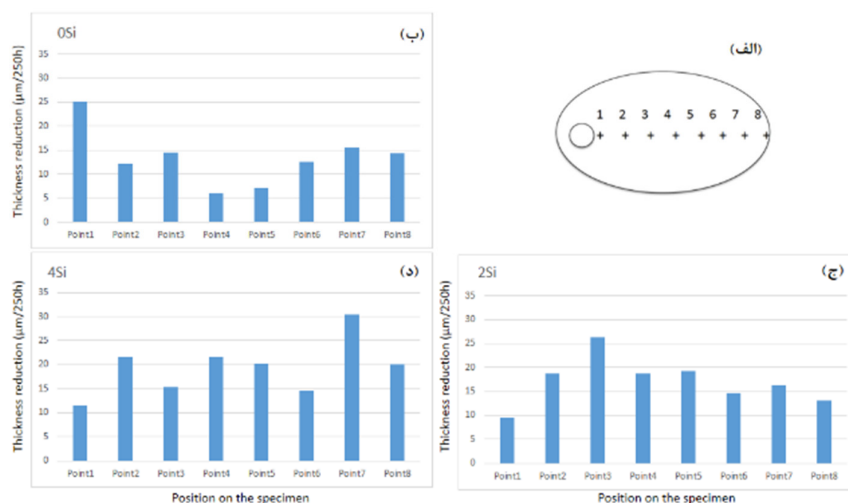
شکل ۳- تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی دما بالا
 (الف) نمونه 0Si، (ب) نمونه 2Si، (ج) نمونه 4Si

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نقاط مختلف نشان داده در شکل ۳ (wt.%)

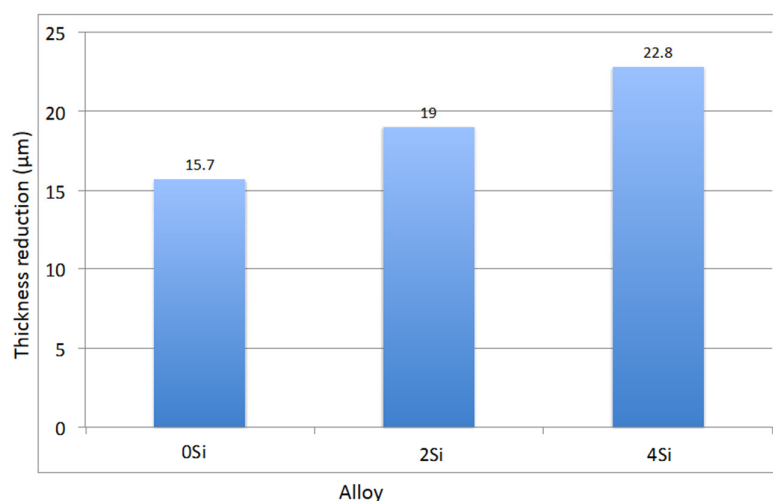
	Cl	O	Si	Fe	Mo	Cr	Ni
نقطه A	۰	۰/۲	۰	۲/۷	۲/۵	۹/۹	۸۴/۷
نقطه B	۰/۱	۰/۱	۰	۲/۹	۲/۷	۱۱/۲	۸۳
نقطه C	۰	۰	۰	۴	۲/۹	۲۲/۶	۷۰/۵
نقطه D	۰	۰/۲	۲/۱	۴/۱	۳/۱	۲۲/۲	۶۸/۳
نقطه E	۰/۱	۰/۱	۳/۷	۴/۱	۳	۲۲/۱	۶۶/۹

از نمونه 4Si نشان داده شده‌اند. تصویر سمت راست بیانگر ضخامت نایکناخت پوسته اکسیدی و تصویر سمت چپ نشان‌دهنده پوسته شدن موضعی لایه اکسیدی است که به‌منظور وضوح بهتر با کنتراست الکترون‌های ثانویه نمایش داده شده است. تصاویر مقطع عرضی این دو نمونه در شکل‌های ۷ (ج) و (د) نایکناختی ضخامت لایه اکسیدی را تأیید می‌نماید. در نمونه 0Si ضخامت لایه اکسیدی در برخی

با این وجود، مقاومت خوردگی نمونه‌ها در محیط حاوی عامل کلریدی با کاهش مواجه شد. تصویر SEM از سطح و مقطع عرضی نمونه‌های 0Si و 4Si پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در محیط هوا+کلر در دمای ۵۲۰ °C در شکل ۷ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپی شکل ۷ (الف) تشکیل لایه اکسیدی با ضخامت متفاوت در نواحی مختلف نمونه 0Si را القا می‌کند. در شکل ۷ (ب) دو منطقه متفاوت



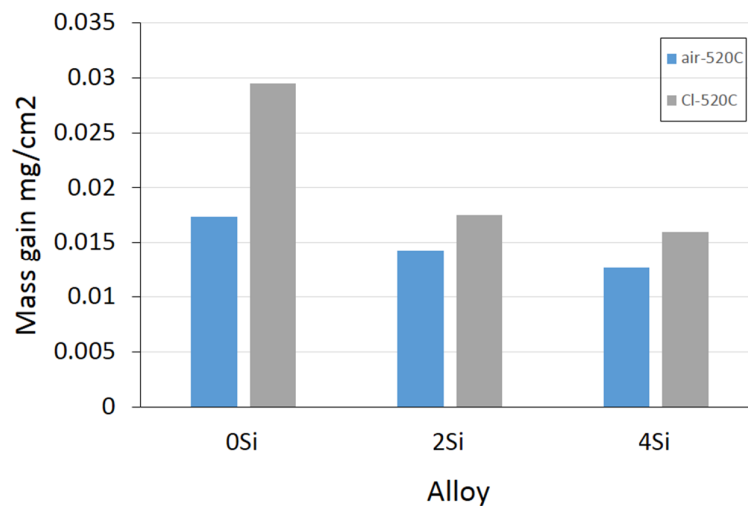
شکل ۴- (الف) طرح‌واره نمونه، (ب)، (ج) و (د) نمودار کاهش ضخامت نقاط مختلف نمونه پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی دما بالا (ب) نمونه 0Si، (ج) نمونه 2Si، (د) نمونه 4Si



شکل ۵- میزان کاهش ضخامت متوسط نمونه‌های مختلف پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی دما بالا

اسپینل نیکل- کروم و با ضخامت کمتر حدود ۵۰۰ nm ایجاد شده است که در توافق با نتایج کاهش وزن نمونه‌ها در شکل ۶ است. آنالیز EDS سطح نمونه 4Si با مورفولوژی هرمی شکل، ترکیبی با نسبت تقریبی Ni: Cr: O معادل با ۴۰:۳۰:۲۰ به همراه سایر عناصر را نشان داد. بنابراین به نظر می‌رسد که ترکیب اسپینل نیکل- کروم در مورد این لایه سطحی محتمل تر است. با توجه به ضخامت کم این لایه‌ها تعیین دقیق ترکیب شیمیایی با استفاده از تجهیزات مورد کاربرد در این

نواحی حدود $1\ \mu\text{m}$ و در برخی نواحی بیشتر است و در فصل مشترک لایه اکسیدی با زمینه حفراتی مشاهده می‌شود. بررسی آنالیز EDS از نقاط مختلف مشخص شده در این شکل در جدول ۲ نشان می‌دهد که لایه سطحی تشکیل شده احتمالاً ترکیبی مانند اکسید کروم یا اسپینل نیکل-کروم دارد. در ضمن یک ناحیه فقیر شده از کروم در ناحیه زیرسطحی به عمق حدود $2/5\ \mu\text{m}$ ایجاد شده است. در مورد نمونه 4Si نیز لایه اکسیدی با ترکیب احتمالی اکسید کروم یا



شکل ۶- نرخ اکسیداسیون نمونه‌ها پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۵۲۰ °C تحت محیط‌های هوا و هوا+کلر

سایش آلیاژ ($\frac{dw}{dt}$) از نرخ اکسیداسیون بیشتر باشد آلیاژ با مکانیسم سایش زدوده می‌شود. اما اگر نرخ سایش آلیاژ کمتر از نرخ اکسیداسیون باشد، آلیاژ با نرخی برابر با نرخ اکسیداسیون دچار زدایش خواهد شد [۹]. با توجه به اینکه وجود لایه اکسیدی در نمونه‌های حاوی Si و به‌ویژه نمونه 4Si پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی مشهود نبود، و به دلیل نرخ اکسیداسیون کم این آلیاژ، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم فوق‌الذکر غالب بوده است. با توجه به عدم وجود ناحیه فقیر از کروم در ناحیه زیرسطحی این نمونه (جدول ۱)، به احتمال قوی اکسیداسیون وارد مرحله پایدار نشده و اکسیدهای انتقالی به سرعت توسط ذرات ساینده زدوده می‌شوند. تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌های حاوی Si در شکل ۳ (ب) و (ج) نیز آسیب سطحی شدیدتر این آلیاژ را تأیید می‌کند.

در نمونه فاقد سیلیسیم به نظر می‌رسد که به دلیل نرخ اکسیداسیون بیشتر نمونه (شکل ۶)، نرخ ایجاد لایه اکسیدی بر نرخ زدایش آن پیشی گرفته است. زمانی که نرخ اکسیداسیون به اندازه کافی سریع باشد و ضخامت لایه اکسیدی در حدی باشد که سطح فلزی در معرض ذرات ساینده قرار نگیرد، از یک سو لایه اکسیدی در اثر

مطالعه امکان‌پذیر نیست. ناحیه فقیر شده از کروم در این نمونه با عمق کمتر از ۱ μm مشاهده می‌شود.

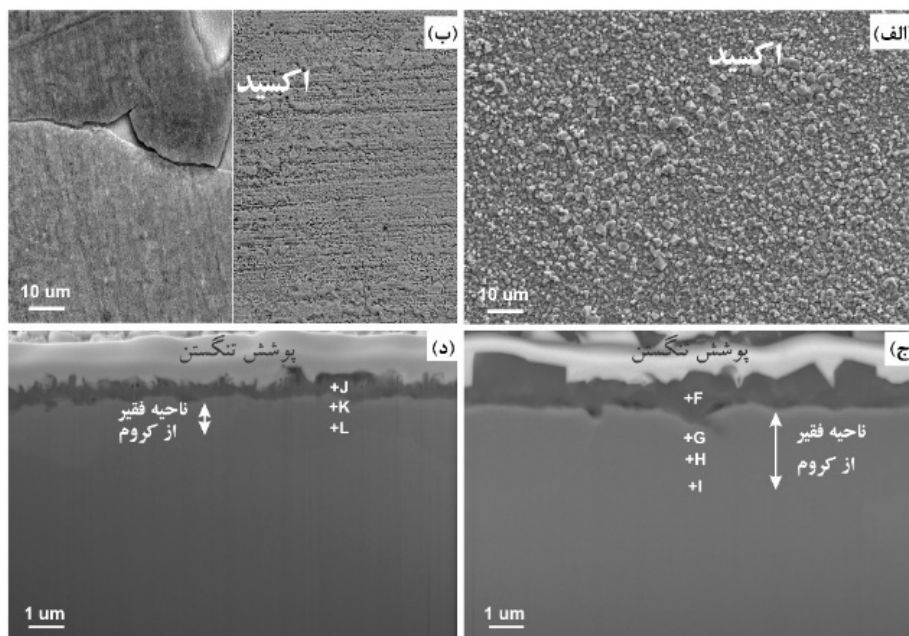
۴- بحث

۴-۱- نقش سیلیسیم در سینتیک اکسیداسیون و اکسیداسیون فرسایشی آلیاژها

در خصوص اکسیداسیون فرسایشی نمونه‌ها، مشاهده شد که نمونه 0Si با کمترین مقاومت اکسیداسیون، کمترین نرخ اکسیداسیون فرسایشی را از خود نشان داد. در مقابل، نمونه 4Si با کمترین نرخ اکسیداسیون، در شرایط اکسیداسیون فرسایشی بیشترین میزان آسیب را متحمل شد. در اکسیداسیون فرسایشی، تشکیل لایه اکسیدی و زدایش مکانیکی آن توسط ذرات ساینده به‌طور مداوم صورت می‌گیرد. اگر میزان رشد لایه با اکسیداسیون (x_0) و میزان زدایش توسط سایش (x_w) باشد ضخامت لایه اکسیدی در این فرآیند با رابطه (۱) مشخص می‌شود:

$$x = x_0 - x_w \quad \text{رابطه (۱)}$$

اگر نرخ رشد لایه اکسیدی ($\frac{dx_0}{dt}$) کمتر از نرخ سایش لایه ($\frac{dx_w}{dt}$) باشد آنگاه لایه اکسیدی از سطح فلز در برابر برخورد ذرات ساینده محافظت نمی‌کند. بنابراین در ادامه اگر نرخ



شکل ۷- تصویر SEM از نمونه‌ها پس از ۱۰۰ ساعت آزمون اکسیداسیون در دمای ۵۲۰ °C تحت محیط هوا+کلر، (الف) سطح نمونه 0Si، (ب) سطح نمونه 4Si، (ج) مقطع عرضی نمونه 0Si، (د) مقطع عرضی نمونه 4Si

جدول ۲- ترکیب شیمیایی نقاط مختلف نشان داده شده در شکل ۷ (wt.%)

	Cl	O	Si	Fe	Mo	Cr	Ni	
نقطه F	۰/۱	۶/۳	-	۵/۶	۲/۲	۵۵/۶	۳۰/۲	
نقطه G	۰/۱	۰/۵	-	۳/۳	۵	۱۲/۴	۷۸/۷	
نقطه H	-	۰/۲	-	۳/۸	۲/۹	۱۹/۴	۷۳/۷	
نقطه I	-	۰/۱	-	۴/۴	۲/۵	۲۲/۲	۷۰/۸	
نقطه J	۰/۳	۷/۹	۵/۱	۱۱/۳	۳	۴۴/۷	۲۷/۷	
نقطه K	-	۰/۲	۲/۲	۳/۸	۲/۸	۱۷/۹	۷۳/۱	
نقطه L	-	-	۲/۹	۴/۳	۲/۸	۲۲/۸	۶۷/۲	

عنصر در تشکیل لایه سطحی محافظ را تأیید می‌کند. در هر حال، نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که حضور یک لایه اکسیدی روی سطح آلیاژ از عوامل مؤثر بر کاهش نرخ زدایش کلی آلیاژ است که در تحقیقات گذشته نیز به آن اشاره شده است [۹].

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که افزودن Si به آلیاژ Ni-20Cr-4Fe-3Mo موجب شد که مقاومت به اکسیداسیون آلیاژ افزایش یابد. نرخ اکسیداسیون کمتر آلیاژهای حاوی سیلیسیم

اکسیداسیون رشد می‌کند و از سوی دیگر ضخامت آن توسط برخورد ذرات کاهش می‌یابد. در نتیجه، نرخ فرسایش ماده نسبت به حالتی که هر یک از مکانیسم‌ها به تنهایی عمل کنند، افزایش می‌یابد که به آن رژیم فرسایش متأثر از اکسیداسیون می‌گویند [۲۳ و ۲۴]. در این شرایط با توجه به آنالیز EDS لایه سطحی (جدول ۱) اکسیدی با نرخ رشد پایدار و متشکل از عناصر با اکسیدهای پایدار ترمودینامیکی (Cr و Ni) شکل می‌گیرد. فقیر شدن لایه زیرسطحی از کروم نیز نقش این

برخورد مداوم ذرات ساینده قرار دارد چسبندگی لایه اکسیدی به زیر لایه بسیار اهمیت دارد.

محاسبات انجام شده نشان داد که تبخیر مخلوط نمک‌های NaCl-KCl منجر به ایجاد گاز کلر با فشار بخار حدود atm 3×10^{-6} گردید. اضافه شدن این مقدار کلر به محیط اکسید کننده هوا، گرچه تأثیر مشخصی بر محصولات واکنش اکسیداسیون نداشت، اما باعث افزایش سینتیک اکسیداسیون گردید. تشدید سینتیک اکسیداسیون در غلظت‌های بسیار کم عوامل کلیدی در مطالعات صادقی و همکاران [۳۲] نیز تأیید شده است. علت این امر، با توجه به آنالیز محصولات و نواحی زیرسطحی دقیقاً مشخص نیست اما به نظر می‌رسد که با تشکیل محصولات فرار و یا تأثیر بر ساختار نقص اکسیدها موجب افزایش نرخ ایجاد لایه‌های اکسیدی می‌شود.

۴-۲- نقش سیلیسیم در فقیرشدگی ناحیه زیرسطحی از کروم

در اکسیداسیون دما بالا با پیشرفت واکنش انتظار می‌رود که در اثر اکسید شدن انتخابی عنصر کروم، ناحیه زیرسطحی از این عنصر فقیر شود [۳۳]. علت این امر این است که با مصرف شدن کروم در لایه‌های نزدیک سطح، کروم باید از مناطق عمیق‌تر نفوذ کند و به نواحی سطحی برسد. هر چه ضریب نفوذ در هم کروم در آلیاژ بیشتر باشد سرعت ملحق شدن این اتم‌ها به نواحی سطحی افزایش می‌یابد. عمق کمتر ناحیه فقیر شده از کروم در آلیاژهای حاوی Si می‌تواند به دو عامل نسبت داده شود: ضخامت کمتر لایه اکسیدی در نتیجه حضور سیلیسیم خود به معنای نرخ کمتر مصرف کروم از لایه‌های نزدیک به سطح است. همچنین، در مطالعه لی و گلیسون [۲۹] روی رفتار اکسیداسیون دما بالای آلیاژهای NiCr و NiCrFe و NiCrCo افزودن ۲/۷ wt.% سیلیسیم موجب افزایش حدود ۱۰ برابری ضریب نفوذ کروم گردید. این بدین معنی است که در آلیاژهای حاوی سیلیسیم سرعت نفوذ کروم به نواحی فقیر شده سطحی افزایش و عمق این ناحیه کاهش می‌یابد.

(2Si و 4Si) نسبت به نمونه 0Si می‌تواند به صورت زیر توضیح داده شود: در این آلیاژها به علت وجود مقدار کافی از عنصر Cr که قابلیت اکسیداسیون انتخابی دارد، امکان ایجاد لایه Cr_2O_3 یکنواخت روی سطح وجود دارد [۲۵]. فرآیند اکسیداسیون دما بالا با یک مرحله اکسیداسیون حالت گذار آغاز می‌گردد که طی آن تمام عناصر آلیاژی موجود در آلیاژ شروع به اکسید شدن می‌کنند [۲۶]. پس از این مرحله عنصری که اکسید آن پایداری ترمودینامیکی بیشتری دارد با تشکیل یک لایه اکسیدی پایدار و فشرده سطحی، نرخ اکسیداسیون را کاهش می‌دهد. اکسید سیلیسیم از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از اکسید کروم است [۲۷]. در آلیاژهای پایه نیکل حاوی کروم و سیلیسیم امکان ایجاد یک لایه اکسید سیلیسیم نازک در مرحله گذار وجود دارد. حضور این لایه اکسیدی در آلیاژهای آستنیتی حاوی حدود ۰/۵ wt.% سیلیسیم نیز گزارش شده است [۲۸]. ضخامت این لایه در برخی تحقیقات حدود ۳ nm گزارش شده است [۲۹]. این لایه نقش به سزایی در جلوگیری از نفوذ رو به بیرون کاتیون‌های کروم و کاهش نرخ اکسیداسیون آلیاژ ایفا می‌کند. اما با این حال، مطالعات نشان داده‌اند که لایه اکسید سیلیسیم داخلی مقاومت آلیاژ در برابر پوسته شدن را به شدت تخریب می‌کند [۲۸ و ۲۹]. علت مشاهده پوسته اکسیدی روی نمونه 4Si در شکل ۷ (ب) می‌تواند به این اثر نسبت داده شود. با توجه به ظاهر پوسته اکسیدی، نرخ اکسیداسیون کمتر نمونه 4Si (شکل ۶) تا حدودی می‌تواند به زدایش پوسته اکسیدی نیز نسبت داده شود. ضریب انبساط حرارتی اکسید سیلیسیم حدود $10^{-6} K^{-1}$ و در مورد اکسید کروم حدود $10^{-6} K^{-1}$ $10^{-6} K^{-1}$ است [۳۰]. این مقدار برای نیکل حدود $10^{-6} K^{-1}$ $10^{-6} K^{-1}$ گزارش شده است [۳۱]. اختلاف زیاد بین ضریب انبساط حرارتی اکسید سیلیسیم با زمینه و لایه اکسید کروم می‌تواند دلیلی بر توجیه پوسته شدن لایه اکسیدی باشد. شایان ذکر است که در شرایط اکسیداسیون هم‌دما مسئله پوسته شدن لایه اکسیدی چندان با اهمیت نیست. اما در شرایط اکسیداسیون فرسایشی که لایه اکسیدی در معرض

نتیجه گیری

رفتار آلیاژهای Ni-Cr حاوی مقادیر ۰، ۲ و ۴ درصد وزنی سیلیسیم تحت شرایط اکسیداسیون و اکسیداسیون فرسایشی دما بالا، به منظور امکان سنجی استفاده از این ترکیبات در پوشش دهی لوله های بویلر مورد استفاده در شرایط بسترسیال، مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت.

- افزودن سیلیسیم به آلیاژ، موجب کاهش نرخ اکسیداسیون آلیاژ در شرایط آزمایش گردید. با این حال، نرخ اکسیداسیون کم این آلیاژ و در نتیجه ضخامت کم لایه اکسیدی موجب شد که در شرایط اکسیداسیون فرسایشی نرخ سایش اکسید بر نرخ تشکیل آن پیشی بگیرد. در نتیجه، سطح آلیاژ با برخورد مستقیم ذرات ساینده دچار آسیب بیشتر نسبت به نمونه های فاقد سیلیسیم گردید.
- در نمونه های فاقد سیلیسیم، نرخ بالای اکسیداسیون موجب شد که اکسید سطحی در برخورد ذرات ساینده به طور کامل زدوده نشود و نرخ آسیب آلیاژ کاهش یابد.
- با توجه به عدم امکان حذف سیلیسیم از آلیاژهای خود گداز به دلیل نقش مهم آن در کاهش دمای ذوب آلیاژ، و از سوی دیگر نقش این عنصر در کاهش مقاومت به اکسیداسیون فرسایشی، مقادیر کمتر این عنصر آلیاژی ترجیح داده می شود.

تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر با حمایت مالی و فنی شرکت ابارا (Ebara Environmental Plants)، فوجی ساوا، ژاپن به انجام رسیده است.

مراجع

- [1] M. M. Stack, F. H. Stott, and G. C. Wood, Review of mechanisms of erosion-corrosion of alloys at elevated temperatures, *Wear*, Vol. 162-164, 1993, Pp. 706-712.
- [2] R. G. Wellman, Methods for studying erosion-corrosion, In: D. Landolt, and S. Mischler, *Tribocorrosion of passive metals and coatings*, Woodhead Publishing, 2011, Pp. 239-234.
- [3] M. Roy, K. K. Ray, and G. Sundararajan, Erosion-oxidation interaction in Ni and Ni-20Cr alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32, No. 6, 2001, Pp. 1431-1451.
- [4] R. G. Wellman and J. R. Nicholls, High temperature erosion-oxidation mechanisms, maps and models, *Wear*, Vol. 256, No. 9, 2004, Pp. 907-917.
- [5] T. Galiullin, B. Gobereit, D. Naumenko, R. Buck, L. Amsbeck, M. Neises-von Puttkamer, W.J. Quadackers, High temperature oxidation and erosion of candidate materials for particle receivers of concentrated solar power tower systems, *Solar Energy*, Vol. 188, 2019, Pp. 883-889.
- [6] T. S. Sidhu, S. Prakash, and R. D. Agrawal, Hot corrosion and performance of nickel-based coatings, *Current Science*, Vol. 90, No. 1, 2006, Pp. 41-47.
- [7] J. R. Davis, *Alloying: Understanding the Basics*, ASM International, 2001.
- [8] H. Vasudev, L. Thakur, A. Bansal, H. Singh, and S. Zafar, High temperature oxidation and erosion behaviour of HVOF sprayed bi-layer Alloy-718/NiCrAlY coating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 362, 2019, Pp. 366-380.
- [9] M. Noguchi, H. Yakuwa, M. Miyasaka, H. Sakamoto, Sh. Kosugi, and T. Narita, High temperature erosion-corrosion behavior of boiler tube materials in fluidized-bed waste incinerator conditions, *High temperature corrosion and protection 2000*, 2000, Pp. 573-578.
- [10] R. Norling and A. Nylund, The influence of temperature on oxide-scale formation during erosion-corrosion, *Oxidation of Metals*, Vol. 63, No. 1-2, 2005, Pp. 87-111.
- [11] S. B. Mishra, K. Chandra, and S. Prakash, Erosion-corrosion behaviour of nickel and iron based superalloys in boiler environment, *Oxidation of Metals*, Vol. 83, No. 1-2, 2014, Pp. 101-117.
- [12] M. Roy, Approaches to enhance elevated temperature erosion resistance of Ni-base superalloys, *Materials for High Temperatures*, Vol. 36, No. 2, 2019, Pp. 142-156.

- [13] X. Men, F. Tao, L. Gan, and F. Zhao, Erosion behavior of Ni-based coating under high-speed hot airflow," *Surface Engineering*, Vol. 35, No. 8, 2019, Pp. 710–718.
- [14] V. H. Hidalgo, J. B. Varela, A. C. Menéndez, and S. P. Martínez, High temperature erosion wear of flame and plasma-sprayed nickel-chromium coatings under simulated coal-fired boiler atmospheres, *Wear*, Vol. 247, No. 2, 2001, Pp. 214–222.
- [15] C. Tong, *Introduction to Materials for Advanced Energy Systems*. 2019.
- [16] J. Singh, H. Vasudev, and S. Singh, Performance of different coating materials against high temperature oxidation in boiler tubes – A review, *Materials Today Proceedings*, Vol. 26, 2020, Pp. 972–978.
- [17] S. S. Chatha, H. S. Sidhu, and B. S. Sidhu, High-temperature behavior of a NiCr-coated T91 boiler steel in the platen superheater of coal-fired boiler, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 22, No. 5, 2013, Pp. 838–847.
- [18] B. S. Sidhu and S. Prakash, Nickel-chromium plasma spray coatings: A way to enhance degradation resistance of boiler tube steels in boiler environment, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 15, No. 1, 2006, Pp. 131–140.
- [19] M. Kaur, H. Singh, and S. Prakash, Surface engineering analysis of detonation-gun sprayed Cr₃C₂-NiCr coating under high-temperature oxidation and oxidation-erosion environments, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 2–3, 2011, Pp. 530–541.
- [20] M. Uusitalo, M. Kaipainen, P. Vuoristo, and T. Mäntylä, High temperature erosion-corrosion of superheater materials and coatings in chlorine containing environments, *Materials Science Forum*, Vol. 369–372, 2001, Pp. 475–482.
- [21] M. Emami and S. Hayashi, A new method for the experimental evaluation of high-temperature erosion-corrosion in fluidized bed waste incineration conditions, *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 38, No.3, 2019, Pp. 101–113. (in Persian فارسی)
- [22] T. Gheno and B. Gleeson, On the Hot Corrosion of Nickel at 700 °C, *Oxidation of Metals*, Vol. 84, No. 5–6, 2015, Pp. 567–584.
- [23] X. Yu et al., In Situ Observations of Early Stage Oxidation of Ni-Cr and Ni-Cr-Mo Alloys, *Corrosion*, Vol. 74, No. 9, 2018, Pp. 939–946.
- [24] R. J. Link, N. Birks, F. S. Pettit, and F. Dethorey, The response of alloys to erosion-corrosion at high temperatures, *Oxidation of Metals*, Vol. 49, No. 3, 1998, Pp. 213–236.
- [25] A. Gil, O. Kryshal, T. Brylewski, and A. Czyrska-Filemonowicz, Characterization of a Cr₂O₃ scale formed on chromium with implanted yttrium ions by advanced electron microscopy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 368, 2019, Pp. 232–242.
- [26] F. S. P. Neil Birks, Gerald H. Meier, *Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals*, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2006.
- [27] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2008.
- [28] H. E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm, and S. J. Webster, Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel, *Oxidation of Metals*, Vol. 19, No. 1–2, 1983, Pp. 1–18.
- [29] B. Li and B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys, *Oxidation of Metals*, Vol. 65, No. 1–2, 2006, Pp. 101–122.
- [30] H. Warlimont, *Ceramics*, in: W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, Pp. 431–476.
- [31] P. Berthod and L. Aranda, Thermal expansion behaviour of ternary nickel-based, cobalt-based, and iron-based alloys containing very high fractions of carbides," *ISRN Metallurgy*, Vol. 2012, 2012, Pp. 1–9.
- [32] E. Sadeghi, N. Marcoksan, and S. Joshi, Advances in corrosion-resistant thermal spray coatings for renewable energy power plants: Part II—effect of environment and outlook, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 28, 2019, Pp. 1789–1850.
- [33] P. Huczowski et al., Effect of gas flow rate on oxidation behaviour of alloy 625 in wet air in the temperature range 900–1000 °C, *Materials and Corrosion*, Vol. 68, No. 2, 2017, Pp. 159–170.