

ABSTRACT

High temperature oxidation has been an important scientific and technological subject for many years, since it is a life-limiting factor in most equipment operating at high temperature.

In this work the oxidation behavior of both inconel alloy 600 and coated system (Pt-modified aluminide coating) was investigated in three different environments (air, high purity Carbon dioxide CO₂ gas, and pure water vapor H₂O) at temperatures between 700 and 1000 °C. Identification of oxidation kinetics was carried out by using weight gain measurements, while scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction analysis (XRD) were used for microstructural morphologies and phase identification of the oxide scales.

The weight gain measurements results suggest that the oxidation kinetic of inconel alloy 600 and its coated system follows the parabolic law in most experimental tests under the different environments. Only in one case, where the oxidation kinetic follows a linear rate law, which was clearly noticed for the oxidation of inconel alloy 600 which was carried out under CO₂ gas at 700 °C for up to 50 hours. The linear rate constant obtained for this case is $k_l = 2.67 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

In case of inconel alloy 600, the parabolic rate constant (k_p) values obtained at 900 °C in air, CO₂, and water vapor are: 1.16×10^{-6} , 1.72×10^{-4} , and $2.1 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectively. In other word, the oxidation behavior of this alloy is similar in both CO₂ and water vapor environments, and the k_p values was approximately two orders of magnitude larger than that viewed in air. Inconel alloy 600 is a chromia former, so that, the inconel alloy 600 is less aggravated under these environments at temperatures lower than 900 °C. High purity CO₂ gas

environment shows the more aggravated effect, which was strongly attributed to the presence of chromium and iron carbides that are less protective, so that spalling of oxide scales at higher temperatures was taken place in this case.

At 700 °C, water vapor does not have a significant effect on the spalling of oxide scales from this chromia former alloy. The major effect of water vapor at this temperature was exhibited as a selective oxidation of chromium of inconel alloy 600.

At 900 °C, water vapor causes spalling of the oxide scales during isothermal oxidation of inconel alloy 600. The amount of degradation is much lower than that obtained in the case of CO₂ gas. Therefore, it is concluded that this alloy should not be used above 900 °C in CO₂ and water vapor environments.

An attempt was carried out to study the effect of the above-mentioned environments on void formation in inconel alloy 600. Large voids were found at the oxide scales-substrate interface and at grains or at grains boundaries. Their presence seems to be the consequence of depletion of elements such as chromium in the alloy due to the outward diffusion toward the oxide scales. This will lead to the formation of vacancies. The mechanism of void formation has often been attributed to the vacancy condensation. The results strongly suggest that the high oxidation rate under the water vapor or CO₂ gas was due to gaseous transport across voids and pores as carrier of gases that are formed at oxide scales-substrate.

Pt-modified aluminide coating was applied to Ni-based superalloy (inconel alloy 600) by using single-step high activity pack cementation method. Isothermal oxidation at 800 and 900 °C of the coated system has been carried out in air, CO₂, and water vapor. The weight gains during oxidation of coated system follows the parabolic kinetics in all

environments. At 900 °C, the parabolic rate constant for the coated system was found to be nearly one order of magnitude lower than that for inconel alloy 600 oxidized in these environments.

The platinum- modified aluminide coating is much more effective in inhibiting the adverse effect of environments on spalling of oxide scales. The oxide scale growth does not appear to be strongly affected compared with that obtained in the case of inconel alloy 600, it was concluded that, water vapor and CO₂ gas exhibit little effect on the Pt-modified aluminide coating. Oxide phases that formed on coated system during most of the oxidation exposure conditions are: Al₂O₃, NiAl₂O₄, Cr₂O₃, and NiFe₂O₄.

المستخلص

لسنوات عديدة، تعد الأكسدة في درجات الحرارة العالية من المواضيع التي تكتسب أهمية عالية في المجالات البحثية والتطبيقية، إذ تعد إحدى طرق تقدير عمر أغلب أجزاء الماكائن التي تعمل في درجات الحرارة العالية.

يسلط موضوع البحث الحالي الضوء على هذا المفهوم، إذ تم دراسة سلوك الأكسدة للسبائك الفائقة Superalloys (سبيكة انكونل 600 600 inconel alloy) ذات الأساس من النيكل Ni. بالإضافة إلى ذلك، درس سلوك التآكسد لنظام الطلاء Coating System المؤلف من سبيكة الانكونل 600 كأساس substrate وطبقة من البلاتين Pt Layer بسمك $2.5 \sim$ مايكرومتر رسبت فوق سطح الأساس بتقنية الطلاء الكهروكيميائي Electrochemical ثم عوملت بالانتشار الحراري ليتم أخيراً ترسيب الألومنيوم عليها باستخدام تقنية الطلاء بالسمنتنة Pack Cementation Technique في درجة حرارة 1034°C . تم دراسة سلوك الأكسدة للأنظمة أعلاه في أوساط أكسدة مختلفة هي: الهواء، ثاني أكسيد لكاربون CO_2 Gas، وبخار الماء H_2O ، عند درجات حرارة هي $700, 800, 900, 1000^\circ\text{C}$.

تم تحليل النتائج باستخدام أسلوب الوزن لمكتسب (Weight Gain) لتقييم السلوك الكيناتيكي للأكسدة، كذلك تم استخدام كلا من المجهر اللالكتروني الماسح Scanning Electronic Microscope وحيود الأشعة السينية XRD، لتقييم وتحديد الأكاسيد الناتجة.

تشير نتائج الدراسة الحالية إلى أن الفوارق ليست كبيرة من حيث السلوك الكيناتيكي العام للتآكسد و الذي يتبع تقريباً قانون القطع المكافئ k_p Parabolic، فقط حالة واحدة وجد فيها أن السلوك الكيناتيكي يتبع القانون الخطي k_l Linear وذلك عند أكسدة سبيكة الانكونل 600 في جو تآكسد من غاز ثاني أكسيد الكربون وفي درجة حرارة 700°C ولمدة أكسدة حوالي 50 ساعة وجد بأن قيمة معامل التآكسد الخطي k_l تساوي 2.67×10^{-5} (ملجرام / سم^2) لكل ثانية. في حين تشير النتائج إلى أن قيمة ثابت معدل التآكسد k_p عند درجة حرارة 900°C في أوساط التآكسد الأتية: الهواء، ثاني أكسيد الكربون، وبخار الماء هي على التوالي: 2.1×10^{-4} , 1.72×10^{-4} , 1.16×10^{-6} (ملجرام / سم^2) لكل ثانية، أي أن قيم k_p متساوية تقريباً في وسطي التآكسد (ثاني أكسيد الكربون، وبخار الماء) و أكبر بمقدار مرتبتين عشريتين عما هو للهواء كوسط تآكسد.

تعد سبيكة الانكونل 600 من السبائك التي تنتج الكرومياء Chromia كأوسيد حماية لسطح السبيكة في ظروف الأكسدة، لذلك تكون هذه السبيكة ملائمة للاستخدام في درجات حرارة أقل من 900°C وفي ظروف التآكسد المحددة في هذا البحث. في حين تشير النتائج إلى أن أقل مقاومة تآكسد

وجدت عند استخدام غاز ثاني أوكسيد الكربون، و يعزى ذلك الى تكون الكربيدات (كاربيدات الكروم، و كاربيدات الحديد) و التي تعتبر اقل حماية من أكاسيدها، كما أنها تزيد من تشظي الأكاسيد Spalling.

عند درجة حرارة 700 °م، وجد أن بخار الماء ليس له تأثير يذكر على تشظية الأكاسيد، و يقتصر تأثيره على تسريع تأكسد عنصر الكروم. بينما لوحظ أن تشظية الأكاسيد يكون أكثر وضوحا عند درجة الحرارة 900 °م. بشكل عام، تشير النتائج الى أن هذا التأثير يكون أكثر عند استخدام ثاني أوكسيد الكربون، وأقل وضوحا عند أكسدة سبيكة انكونل 600 في الهواء كوسط تأكسد، و يشير ذلك الى صعوبة استخدام هذه السبيكة في هذه الأوساط في درجة حرارة أعلى من 900 °م.

تأثير أوساط الأكسدة المذكورة أعلاه على تكون الفجوات Voids أثناء اكسدة سبيكة انكونل 600 تم دراسته. اذ تشير النتائج الى تكون فجوات كبيرة، تتكون هذه الفجوات كنتيجة لتجمع الفجوات الذرية في النسق البلوري vacancies و التي تنتج عن عملية التأكسد لعناصر السبيكة كالكروم. وجد أن عدد وحجم الفجوات المتكونة يزداد عند استخدام بخار الماء و ثاني أوكسيد الكربون كأوساط تأكسد، اذ تعمل الفجوات في هذه الأوساط كناقل لعامل التأكسد، يؤكد ذلك زيادة الوزن المكتسب في هذه الأوساط.

أخيرا، درس سلوك التأكسد لنظام الطلاء (سبيكة انكونل 600 /الألومينا المدعم بالبلاتينيوم) في الهواء عند درجات حرارة 800 و 900 °م لمدة 200 ساعة، و 50 ساعة في وسط التأكسد (غاز ثاني أوكسيد الكربون، وبخار الماء) و عند درجات الحرارة 800 و 900 °م، و تشير النتائج الى أن السلوك الكيناتيكي للتأكسد يتبع قانون القطع المكافئ k_p لكل أوساط التأكسد المستخدمة في الدراسة.

عند درجة حرارة 900 °م، وجد أن قيم k_p لنظام الطلاء تقل بمقدار مرتبة عشرية عن تلك التي وجدت لسبيكة انكونل 600 المؤكسدة في نفس الأوساط. تجدر الإشارة الى أن كلا من بخار الماء و ثاني أوكسيد الكربون يبدان تأثيرا أقل على نظام الطلاء مقارنة مع سبيكة الأنكونل 600، اذ يظهر نظام الطلاء تأثيرا أعلى في مقاومة التأكسد و تقليل تشظي الأوكسيد الناتج، ويرجع ذلك الى تكون الألومينا و التي تعرف بمعدل نمو قليل وتعطي التصاقية أعلى و لا تمر بمشكلة التبخر مقارنة مع أوكسيد الكروم.

تشير نتائج التحليل بالأشعة السينية الى ظهور أكاسيد الكروم و النيكل اضافة الى أكسيد الألومنيوم كما يلي : $NiAl_2O_4$, Cr_2O_3 , Al_2O_3 .