

کاربرد آلیاژهای آهن – آلومینیوم در حضور گازهای گوگردی در دمای بالا

جهانبخش ساعدی^(۱) و مهدی دیوانداری^(۲)

(۱) پژوهشکده حفاظت صنعتی و محیط زیست، پژوهشگاه صنعت نفت

(۲) دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

(مقاله مروری)

چکیده

را در حد بسیاری از فولادهای فریتی و آستنیتی بهبود بخشید. استفاده از این آلیاژها به عنوان پوششهای نفوذی، یک راهکار بسیار مناسب برای دستیابی به مقاومت به سولفیداسیون عالی توأم با خواص مکانیکی مطلوب در دمای بالا می باشد. در این مقاله ابتدا تردی محیطی و خواص مکانیکی دمای محیط و دمای بالای این آلیاژها مورد بررسی قرار می گیرد و سپس علل مقاومت آنها در برابر سولفیداسیون و عوامل موثر بر آن تشریح خواهد شد و سپس به ویژگی کاربردی آنها به عنوان پوششهای نفوذی اشاره می شود.

آلیاژهای آهن – آلومینیوم، یکی از مقاومترین آلیاژهای فلزی در برابر سولفیداسیون حتی در فشارهای پایین اکسیژن می باشند. این آلیاژها به تردی هیدروژنی بسیار حساس بوده که این امر عامل اصلی پایین بودن داکتیلیته آنها در دمای محیط است. استحکام آنها در دماهای بالاتر از 600°C دچار افت قابل ملاحظه ای می شود و به علاوه مقاومت خزشی در آنها نسبتاً ضعیف می باشد. با کنترل میکروساختار و اضافات آلیاژی، می توان داکتیلیته آلومینایدهای آهن را تا ۱۵ درصد افزایش داد و به علاوه استحکام در دمای بالا و مقاومت خزشی

High Temperature Applications of Iron-Aluminum Alloys Exposed to Sulfur Gases

J. Saaedi and M. Divandari

Research Institute of Petroleum Industry

P.O.Box: 18745-4163, Tehran, Iran

ABSTRACT

Iron-Aluminum alloys are one of the most resistant alloys against sulfidation/oxidation environments with low oxygen partial pressures. The high sensitivity to hydrogen embrittlement is the main reason for decreasing of their room temperature ductility. There is a drop of strength above 600 C and their creep resistance is fairly weak. It is possible to increase ductility up to 15 percents and improve creep resistance as well as ferritic and austenitic steels through

microstructure control and alloy elements. The use of these alloys as diffusion coating is a good alternative to access simultaneously of excellent sulfidation and good mechanical properties in high temperature. In this paper, firstly, the environmental embrittlement and room & high temperature mechanical properties of these alloys are evaluated and then, their sulfidation resistance and the effective factors are explained. Moreover the paper points to usage of them as diffusion coatings.

آستنیتی، آلیاژی با مقدار نیکل بالا می باشند. در ترکیب شیمیایی این آلیاژها از عناصر مختلفی مانند کرم، کبالت، نیوبوم، تانتالم، تنگستن و مولیبدن استفاده شده تا ماده ای

مقدمه

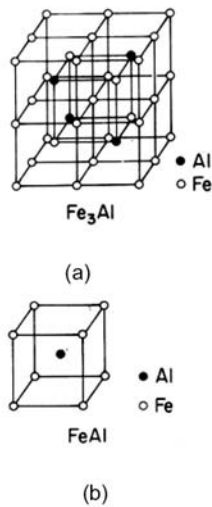
اکثر آلیاژهای مقاوم به حرارت که در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند، یا آلیاژهای پایه نیکل بوده و یا مانند فولادهای

آهن - آلومینیم است که بیشترین پتانسیل را در ساخت صنعتی دارند. این بخش شامل فازهای $FeAl$ ، Fe_3Al و محلول جامد نامنظم α می باشد. به علاوه آلومینیم یک عنصر پایدار کننده فریت بوده و فاز آستنیت را در غلظتهای بیش از حدود ۲ درصد اتمی، در تمام درجه حرارتهای ناپایدار می سازد. در سمت چپ دیاگرام، یک محلول جامد آلومینیم در آهن در غلظت های کمتر از ۱۸ درصد اتمی پایدار بوده و منطقه وسیعی از دیاگرام را به خود اختصاص داده است. این فاز دارای ساختمان کریستالی bcc نامنظم (disordered) می باشد که تا دماهای بالاتر از $1400^\circ C$ نیز پایدار است. در بالاتر از ۱۸ درصد اتمی آلومینیم، دو نقطه پایداری برای فازهای $FeAl$ و Fe_3Al وجود داشته که ترکیبات بین فلزی هستند و آلومیناید های آهن نامیده می شوند. در حد فاصل این مناطق فازی با فاز α ، دو منطقه نسبتاً کوچک وجود داشته که هر یک شامل دو فاز $\alpha + FeAl$ و $\alpha + Fe_3Al$ می باشند. Fe_3Al یک فاز (Ordered) با ساختار DO_3 از نوع BiF_3 بوده و $FeAl$ یک فاز نسبتاً منظم (Imperfectly ordered) با ساختار B2 از نوع CsCl می باشند. هر دو ساختار DO_3 و B2، انواع خاص (derivative) از ساختمان کریستالی bcc می باشند. B2 از داخل دو زیر شبکه مکعبی ساده به وجود آمده که یکی با اتمهای آهن و دیگری با اتمهای آلومینیم اشغال شده است و استیورکیومتری AB را با پارامتر شبکه a_0 به وجود می آورد (شکل ۲-ب). DO_3 سوپر شبکه ای است که از ۸ شبکه B2 تشکیل شده است. این ساختار را می توان به صورت ترکیبی از چهار زیر شبکه fcc غیر تعادلی با عامل شبکه $a'_0 = 2a_0$ که نسبت استیورکیومتری A_3B را ایجاد می کند نیز در نظر گرفت. علیرغم آنکه در قسمت عمده مناطق پایداری آلایزهای α و $FeAl$ تا دمای سالیدوس به جز تغییر رفتار مغناطیسی، تغییر حالتی دیده نمی شود، لیکن در خصوص فاز Fe_3Al در دمای $550^\circ C$ (دمای T_C) با تغییر فاز ناشی از DO_3 به B2 و سپس در حدود $850^\circ C$ با تغییر فاز B2 به α روبرو هستیم

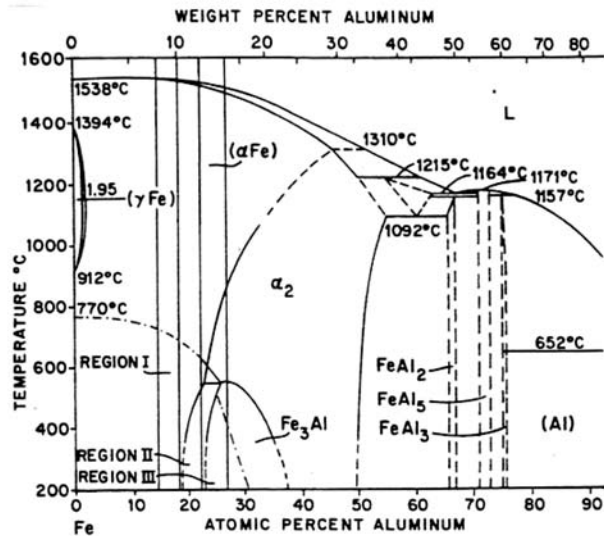
مستحکم در دمای بالا، همراه با داکتیلیته مناسب و مقاوم به خوردگی تولید شود. این آلایزها هر چند که به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند، لیکن در برخی کاربردها از جمله در سیستم های پیشرفته تبدیل انرژی فسیلی، نیازهای صنعت را تأمین نمی کنند. به عنوان مثال آلایزهای پایه نیکل در محیط های سولفیداسیون به علت تشکیل یوتکتیک نیکل/سولفید نیکل که نقطه ذوب پایینی دارد، عملاً در دماهای بالاتر از $631^\circ C$ قابل استفاده نمی باشند [۲۰]. آلایزهای آهن - آلومینیم به علت داشتن خواص ویژه ای مانند مقاومت به خوردگی دمای بالا، قیمت نسبتاً پایین، نسبت استحکام به وزن بالا و عدم استفاده زیاد از عناصر آلایزی استراتژیک از حدود ۸۰ سال پیش مورد توجه قرار گرفتند و از سال ۱۹۳۰ به بعد آلومیناید های آهن به علت مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون و سولفیداسیون، توجه برخی محققین را به سوی خود جلب کرد. با این وجود توسعه این آلایزها به دو دلیل، داکتیلیته کم در دمای محیط و افت استحکام در دمای بالاتر از $600^\circ C$ ، کاربرد این آلایزها را بسیار محدود و تا مدتها از قلمرو تولید قطعات صنعتی خارج کرد. به هر حال اگر این دو خاصیت، می توانست بهبود یابد، این آلایزها پتانسیل آنرا داشتند که جانشین مناسبی برای فولادها و آلایزهای پایه نیکلی در برخی کاربردها باشند. در دو دهه اخیر مجدداً تلاشهای گسترده ای بر روی این آلایزها آغاز شد تا با کسب آگاهی و بهبود خواص متالورژیکی، موادی مقاوم به خوردگی همراه با استحکام کافی در دمای بالا و انعطاف پذیری مناسب تولید شود. از کاربردهای این مواد در صنایع نفت، می توان به ساخت پوشش تیوبهای گرم کن و لوله های نگهدارنده در کوره های پالایشگاهی و راکتورهای پتروشیمی و همچنین فیلترهای گاز داغ اشاره کرد.

ساختارهای تعادلی در دیاگرام دوتائی Fe-Al

دیاگرام فازی Fe-Al در شکل ۱ نشان داده شده است. بخش غنی از آهن دیاگرام، شامل مهمترین فازها در سیستم



شکل ۲- سل های واحد آلومینیدهای آهن. $Fe_3Al(a)$ و $FeAl(b)$ با ساختار B2 [۴]



شکل ۱- دیاگرام تعادلی آهن - آلومینیم [۳] با ساختار DO_3 و

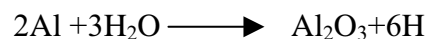
تردی محیطی

(α)، بسته به درصد آلومینیم، بالاتر از ۱۵ درصد، در خصوص آلومینیدهای Fe_3Al و $FeAl$ به ترتیب کمتر از ۸ و ۴ درصد می باشد.

از آنجایی که دیفوزیون هیدروژن به درون آلیاژ، تابع زمان می باشد، می توان انتظار داشت که داکتیلیته به دست آمده تا حد قابل ملاحظه ای وابسته به نرخ کرنش باشد. ثابت شده است که برای آلیاژ $Fe-45Al$ ، میزان ازدیاد طول نسبی در نرخ کرنش $S^{-1} \times 10^{-2}$ برابر با ۳ درصد می باشد. در حالی که با افزایش نرخ کرنش به S^{-1} ، این مقدار ۹ درصد اندازه گیری شده است [۵]. تحقیقات زیادی در جهت کاهش تردی محیطی آلومینیدهای آلومینیم انجام شده است [۴]. نتایج نشان می دهد که داکتیلیته دمای محیط، می تواند با کنترل عوامل اتمسفر، ترکیب شیمیایی، میکروساختار (اندازه و شکل دانه، مشخصات نابجایی ها)، ساختمان کریستالی و شرایط سطحی بهبود یابد.

جدول ۱ اثر کنترل اتمسفر و کنترل میکروساختار را بر ازدیاد طول نسبی آلومینیدهای $FeAl$ و Fe_3Al نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود استفاده از محیط خلاء یا اکسیژن

همانگونه که در مقدمه اشاره شد، بزرگترین عامل در جلوگیری از توسعه آلیاژهای آهن-آلومینیم، داکتیلیته پایین آنها در دمای محیط بوده است. مطالعات انجام شده نشان داده است که تردی محیطی (Environmental Embrittlement) یکی از علل اصلی کم بودن داکتیلیته آلیاژهایی است که دارای مقادیر زیاد عناصر فعال مانند آلومینیم، سیلیسیوم و تیتانیوم می باشند [۴]. برای مدت بیش از ۴۵ سال، آلومینیدهای Fe_3Al به عنوان موادی با داکتیلیته ضعیف شناخته می شدند. لیکن اخیراً ثابت شده است که این مواد ذاتاً ترد نیستند. علت کم بودن داکتیلیته این قبیل آلیاژها در دمای محیط، به واکنش آلومینیم آلیاژ با رطوبت هوا و تولید هیدروژن مربوط می شود. واکنش انجام شده به صورت زیر است:

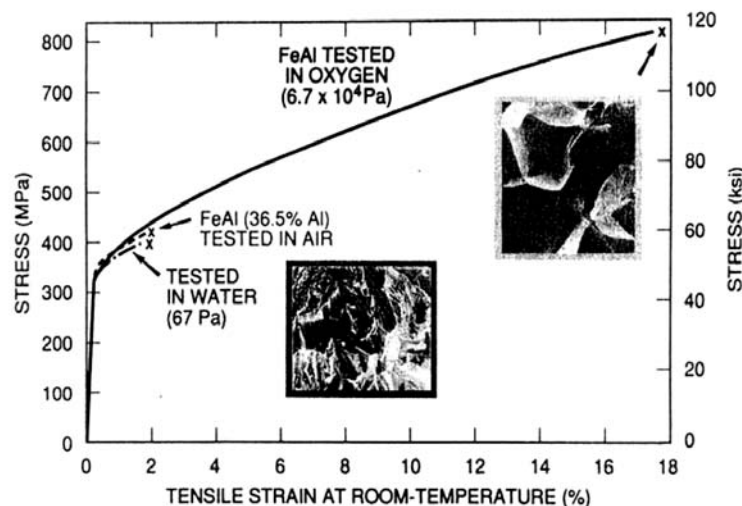


تولید هیدروژن اتمی و نفوذ آن از نوک ترک و در جایی که سطوح تازه (fresh) در حین تغییر فرم ایجاد می شود [۵]، سبب تردی هیدروژنی آلیاژ شده و تنش لازم برای شکست را کاهش می دهد (شکل ۳). داکتیلیته دمای محیط آلیاژها

شکست، نفوذ هیدروژن به درون ساختار را مشکل تر می سازد [۴]. هر یک از عوامل ذکر شده فوق کم و بیش می توانند در کاهش تردی محیطی نقش داشته باشند لیکن شاید موثرترین راه تغییر ترکیب شیمیایی و استفاده از عناصر آلیاژی باشد. افزایش درصد آلومینیم، اکتیویته آنرا برای واکنش با بخار آب افزایش می دهد، و لذا از این نظر می توان انتظار داشت که هرچه آلومینیم آلیاژ کمتر باشد، حساسیت به تردی کمتر است. بنابراین در کاربردهایی که لازم است داکتیلیته را به قیمت از دست دادن تا حدودی مقاومت به خوردگی، افزایش دهیم، می توان از آلیاژهایی با حدود ۱۶ درصد اتمی آلومینیم استفاده کرد. علاوه بر آلومینیم، مهمترین عنصر آلیاژی در کاهش تردی محیطی کروم می باشد. مکانیزم تأثیر کروم بر داکتیلیته، تاکنون به طور دقیق شناخته نشده و مدل های مختلفی ارائه شده است [۷]. به هر حال کاهش نسبی از تمایل به شکست کیلواژ، یکی از دلایل گزارش شده می باشد هر چند که اثر آن بر واکنش بخار آب / آلومینیم و تبدیل مجدد هیدروژن اتمی به ملکولی، محتمل تر به نظر می رسد [۴].

خشک، سبب افزایش قابل ملاحظه داکتیلیته اندازه گیری شده، می شود. استفاده از روغن در هنگام آزمایش کشش (یا روغن بجا مانده در حین عملیات حرارتی بر سطح) (کونچینگ) سبب جلوگیری از تماس رطوبت با سطح نمونه شده و ازدیاد طول نسبی را افزایش می دهد [۴]. در جدول ۱، اثر کنترل میکروساختار از طریق عملیات حرارتی های مختلف، بر میزان داکتیلیته آلیاژهای Fe_3Al نیز قابل مشاهده می باشد. آزمایشات نشان داده اند که با کاهش اندازه دانه، میزان تردی نیز کاهش می یابد. به علاوه کنترل میکروساختار از طریق مورفولوژی دانه ها نیز یکی از عوامل کاهش تردی محیطی است (شکل ۴). بررسیها نشان داده اند که ساختارهایی با دانه های کاملاً جهت دار، نسبت به نفوذ هیدروژن در مقایسه با دانه های هم محور حساسیت کمتری دارند [۴ و ۷].

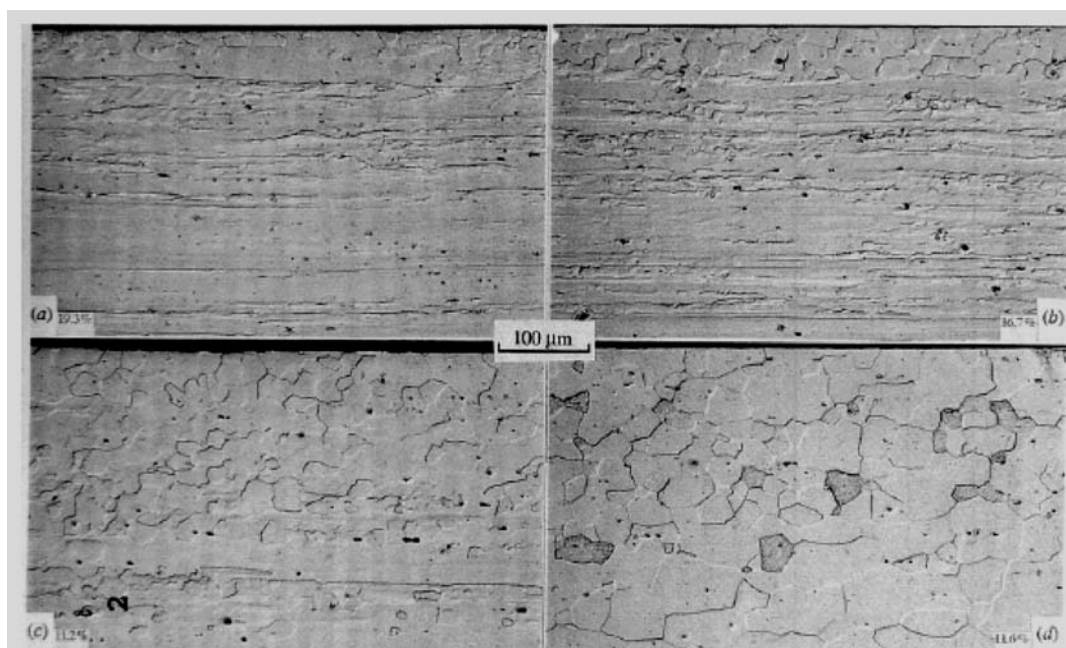
Stoloff و Castagna از طریق آزمایش های کشش و خستگی نشان داده اند که ساختمانهای کریستالی منظم (ordered) و خصوصاً DO_3 حساسترین نوع ساختار به این نوع تردی محیطی می باشند [۴]. عملیات حرارتی، سبب کاهش صفحات کلیواژ عرضی شده و با منقطع کردن مسیر



شکل ۳- اثر محیط آزمایش بر داکتیلیته دمای محیط و رفتار شکست FeAl (۵)
۳۶ درصد اتمی آلومینیم (۴ و ۶)

جدول ۱- اثر محیط آزمایش و شرایط عملیات حرارتی بر خواص کششی FeAl و Fe₃Al [۴]

Test Environment (Gas pressure)	Elongation (%)	Yield Strength (MPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)
ANNEALED IN / 900°C + 2h / 700°C			
FeAl			
Air	2.2	360	412
Vacuum (~ 1×10 ⁻⁴ Pa)	5.4	352	501
Oxygen (6.7×10 ⁴ Pa)	17.6	360	805
Ar +4% H ₂ (6.7×10 ⁴ Pa)	6.2	379	579
H ₂ O Vapor (67 Pa)	2.4	368	430
Fe ₃ Al			
Air	4.1	387	559
Vacuum (-1×10 ⁻⁴ Pa)	12.8	387	851
Ar +4% H ₂ (6.7×10 ⁴ Pa)	8.4	385	731
Oxygen (6.7×10 ⁴ Pa)	12.0	392	867
H ₂ O Vapor (1.3×10 ³ Pa)	2.1	387	475
ANNEALED IN / 850°C + 5h / 500°C			
Fe ₃ Al			
Air	3.7	279	514
Vacuum (~ 1×10 ⁻⁴ Pa)	12.4	316	813
Oxygen (6.7×10 ⁴ Pa)	11.7	298	888
H ₂ O Vapor	2.1	322	439



شکل ۴- اثر مورفولوژی دانه ها بر داکتیلیته دمای محیط آلومیناید آهن FeAl. مقادیر داکتیلیته

در گوشه هر تصویر مشخص شده است [۴]

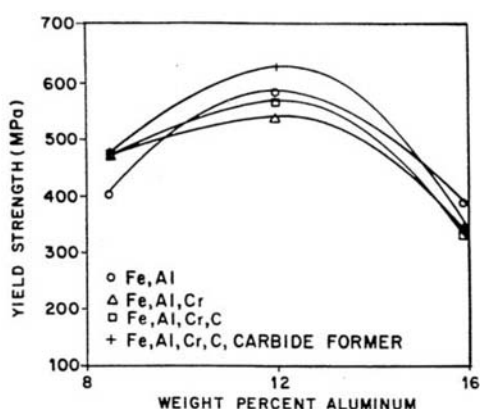
خواص کششی و خزشی

مشاهده می شود، لیکن آنچه مسلم است در تمام آلیاژها افت قابل ملاحظه ای در استحکام آلیاژ در دماهای بالاتر از 600°C وجود دارد و این امر یکی از مهمترین عوامل محدود کننده در کاربرد آلیاژهای آهن - آلومینیم است.

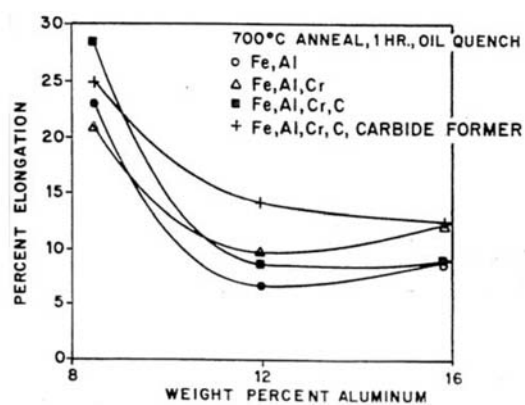
شکل ۶ نشان می دهد که آلیاژهای با پایه FeAl بالاترین استحکام دمای بالا را در میان آلیاژهای آهن - آلومینیم دارند. این روند در خصوص استحکام دمای محیط متفاوت بود. با وجود این خواص، چنین استنباط می شود که به طور کلی آلیاژهای دو تایی Fe-Al برای کاربرد در دماهای بالاتر از حدود 700°C مناسب نیستند. این موضوع به خصوص در مورد آلیاژهای پایه Fe₃Al که دارای نقاط تحول فازی در دماهای 550°C و بالاتر از 800°C هستند عامل محدود کننده تری است.

تغییرات استحکام تسلیم و داکتیلیته دمای محیط آلیاژهای Fe-Al با تغییرات درصد آلومینیم در اشکال ۵ مشاهده می شود، که با افزایش درصد آلومینیم، داکتیلیته کاهش می یابد. آلیاژهایی با کمتر از ۱۸ درصد اتمی آلومینیم، داکتیلیته مناسبی دارند. استحکام تسلیم این آلیاژها، ابتدا با افزایش درصد آلومینیم، افزایش یافته و به یک ماکزیمم (در حدود ۱۲ درصد وزنی) می رسد و پس از آن با افزایش درصد آلومینیم کاهش می یابد. این موضوع نشان می دهد که آلیاژهای پایه Fe₃Al بالاترین استحکام دمای محیط را دارند هر چند که این روند در دمای بالا متفاوت است.

استحکام تسلیم دمای بالا در آلیاژهایی با درصد های مختلف آلومینیم در شکل ۶ مشاهده می شود. علیرغم آنکه رفتار متفاوتی در خواص کششی دمای بالا برای آلیاژهای مختلف



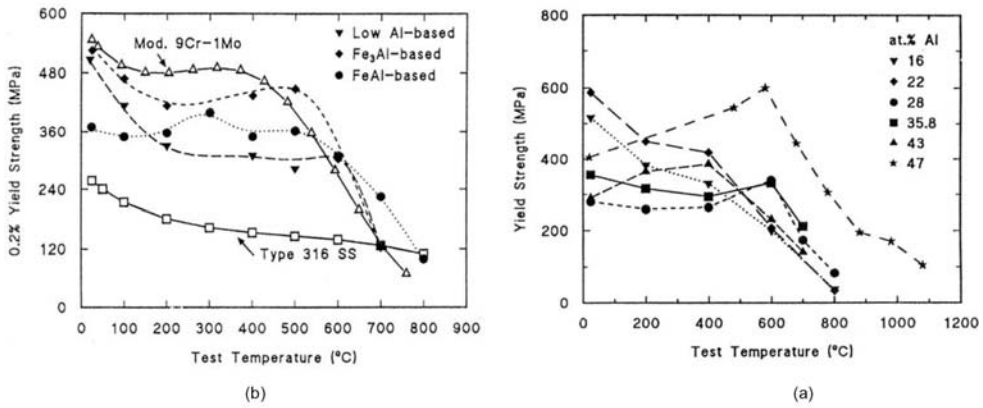
(b)



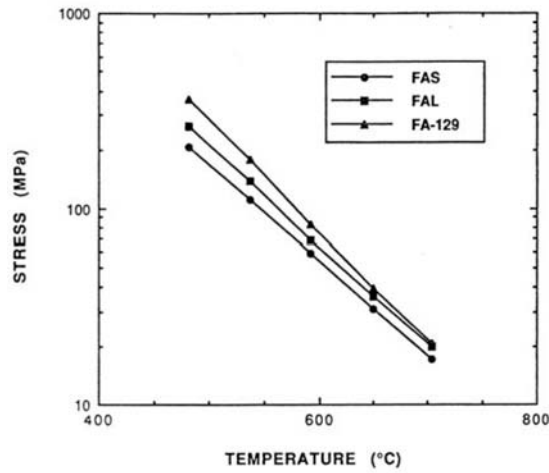
(a)

شکل ۵- اثر افزایش درصد آلومینیم بر (a) داکتیلیته دمای محیط و

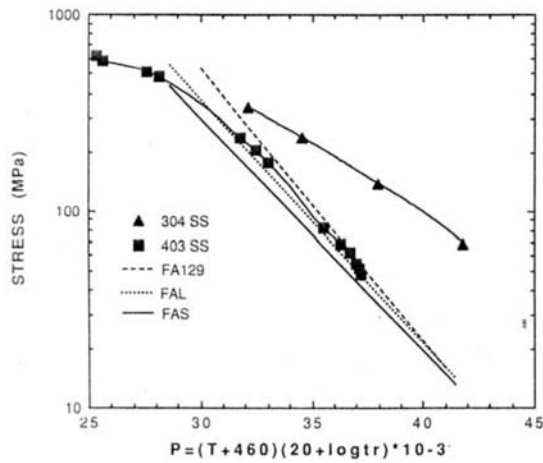
(b) استحکام تسلیم دمای محیط آلیاژهای مختلف [۵]



شکل ۶ - استحکام تسلیم دمای بالا آلیاژهای آهن - آلومینیم : (a) با افزایش درصد آلومینیم آلیاژ و (b) در مقایسه با فولادهای فریتی و آستنیتی [۴].



نمودار ۷ - خواص خزشی چند آلیاژ آهن - آلومینیم به صورت منحنی تنش پارگی لارسون میلر در مقایسه با یک آلیاژ فریتی و یک آلیاژ آستنیتی [۷]



نمودار ۸ - خواص خزشی چند آلیاژ آهن - آلومینیم به صورت منحنی تنش - پارامتر ۱۰۰۰ ساعت بر حسب درجه حرارت [۴]

عمر خزشی یک آلیاژ پایه Fe_3Al نشان می دهد. این آلیاژ ابتدا در دماهای مختلف حرارت داده شده و پس از سرد شدن مجدداً در دمای $750^\circ C$ ، پیر شده است. بررسیهای TEM نشان داده است که توزیع مناسب رسوبات پایه زیر کونیم که با عملیات حرارتی در $1150^\circ C$ و سپس در $750^\circ C$ به دست آمده است، عمر خزشی را تا حد قابل ملاحظه ای افزایش داده است. عناصر Ti ، Cr ، Mn ، Ni ، Mo و Si سبب افزایش T_C آلیاژهای پایه Fe_3Al نیز می شوند که در این میان نقش Ti و Si بیشتر است [۸].

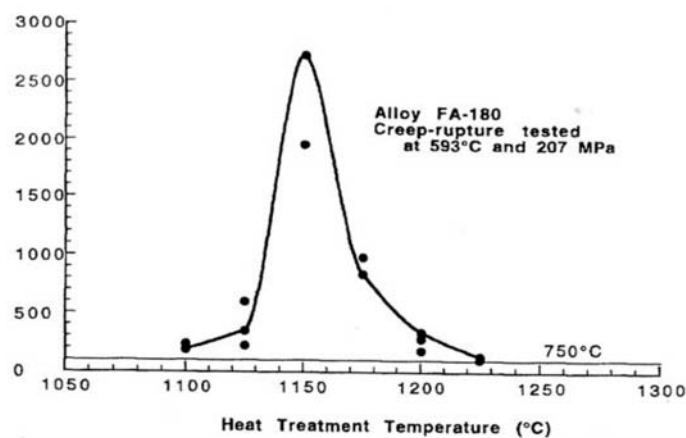
در تحقیقات اخیر ثابت شد که داکتیلیته مهندسی تا حدود ۱۵ درصد برای آلومینایدهای آهن از طریق کنترل میکروساختار و اضافات آلیاژی قابل دسترسی است. همچنین استحکام دمای بالا و مقاومت خزشی این آلیاژها به کمک عناصر آلیاژی از خواص بسیاری فولادهای آستنیتی و فریتی کم آلیاژ فراتر رفته است.

مقاومت به خوردگی

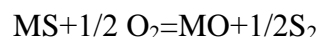
محیطهای گازی شامل گوگردی

بسته به شرایط فرایند یا احتراق، گوگرد می تواند در جریان گاز به صورت SO_2 ، SO_3 یا H_2S وجود داشته باشد. معمولاً هنگامی که احتراق شامل هوا با اکسیژن اضافی است،

خواص خزشی برخی آلیاژهای Fe_3Al در اشکال ۷ و ۸ دیده می شود. بررسیها نشان می دهند که این آلیاژها در دماهای بالاتر از $700^\circ C$ مقاومت خزشی بسیار ضعیفی دارند. بالابودن غلظت جاهای خالی (Vacancy) در این آلیاژها از عوامل مهم در فرایندهای نفوذی دمای بالا می باشد. گزارش شده است که در دماهای $800^\circ C$ غلظت جاهای خالی در آلومینایدها ۱۰ درصد بوده که حدود ۴۰ برابر غلظت جاهای خالی فلزات معمولی در دمای نزدیک به ذوب است [۸]. استفاده از عناصر آلیاژی، نقش مهمی در افزایش خواص مکانیکی دمای بالا از طریق مکانیزم های محلول جامد و ذرات رسوبی یا تصفیه دانه ها دارد. عناصری مانند Ti ، Cr ، V ، Ni ، W ، Hf و Ce از طریق محلول جامد سبب افزایش استحکام می شوند در حالیکه عناصر Nb ، Mo ، Zr و Ta استحکام را از طریق ذرات رسوبی بهبود می بخشند [۴]. کربن، بسته به غلظت آن می تواند هم از طریق محلول جامد (اتمهای بین نشین) و هم ذرات رسوبی استحکام آلومینایدهای آهن را افزایش دهد. افزودن عناصر Y و Ce به آلیاژ سبب کاهش اندازه دانه ها می شود. موثرترین عناصر در افزایش مقاومت خزشی این آلیاژها Zr و B می باشند. ولی نقش مثبت عناصر C ، Mo و Nb نیز ثابت شده است [۹]. شکل ۹ نقش رسوبات پایه زیر کونیم یا اکسید زیر کونیم را بر



نمودار ۹- اثر عنصر آلیاژی Zr و عملیات حرارتی بر عمر خزشی آلیاژی با پایه Fe_3Al [۹]



۳- در هنگامی که رسوبات سولفات به همراه سولفیدها و یا بدون سولفیدها بر روی سطح تشکیل می شوند و بعضاً به صورت مذاب در می آیند، معمولاً اصطلاح خوردگی داغ (Hot Corrosion) به کار می رود.

مکانیزم سولفیداسیون و نقش لایه های اکسیدی

محافظت مواد فلزی که شامل مقادیر کافی از عناصر فعالی مانند Al، Cr، Si و Ti بوده و در محیطی شامل اکسیژن قرار می گیرند، به شدت به تشکیل یک لایه اکسید پایدار که به آهستگی رشد می کند، وابسته است. برخی لایه های اکسید در اثر عوامل مختلف شامل عیوبی (نظیر ترکها، مرزخانه ها) می شوند که این عیوب می توانند مسیرهای نفوذی مناسبی برای عوامل خوردنده ایجاد کنند. شکل ۱۰ به طور شماتیک مراحل خوردگی و تشکیل سولفیدها را بر لایه های اکسید نشان می دهد. هنگامی که عیوبی در لایه اکسید به وجود آید، ترکیبات (Species) شامل گوگرد از محیط گازی و از طریق عیوب به فصل مشترک اکسید / آلیاژ نفوذ کرده و اگر اکتیویته نسبی گوگرد، اکسیژن و عناصر فلزی در آنجا مناسب باشد، ذرات بسیار ریز (duct) سولفیدی در این فصل مشترک و یا نزدیک به آن تشکیل می شوند. با ورود این ذرات سولفیدی که ترکیبات شیمیایی آنها نسبتاً غیراستوکیومتری هستند، به درون لایه اکسیدی، مسیرهای آسانی برای نفوذ یون های فلزی به طرف خارج، فراهم می شود. واکنش بین این یونها و ترکیبات شامل گوگرد (Species)، سبب گسترش ذرات ریز سولفیدی در عرض لایه اکسید می شود.

این ذرات ریز، مسیرهای نفوذی آسانی را برای حرکت یونهای فلزی از آلیاژ به فصل مشترک اکسید / گاز فراهم آورده، سبب تشکیل ذرات نسبتاً درشت (nodules) سولفیدی (از عناصر آلیاژی فلز پایه) بر روی سطح می شوند. تشکیل و گسترش این سولفیدها که بسته به شرایط می تواند

گوگرد به SO_2 و SO_3 تبدیل می شود. اتمسفری از این نوع فوق العاده اکسید کننده است. در چنین شرایطی ممکن است در نواحی خاص مانند نواحی زیر رسوبات سطحی، به طور موضعی پتانسیل اکسیژن بسیار پایین باشد [۲].

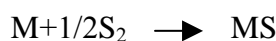
زمانی که احتراق استوکیومتری غالب است، گوگرد در جریان گاز فرایند معمولاً به صورت H_2S است. اتمسفری از این نوع معمولاً احیایی و پتانسیل شیمیایی اکسیژن بسیار پایین (کمتر از 10^{-18} اتمسفر) است. جریانهای گازی که در اکثر فرایندهای صنعتی دمای بالا تولید می شوند، از این نوع هستند. چنین جریانهایی، علاوه بر H_2S ، ممکن است شامل مقادیر مختلفی از گازهای H_2 ، H_2O ، CO ، CO_2 و COS باشند [۲].

انواع پدیده های خوردگی دمای بالا در حضور

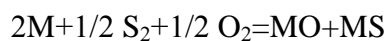
ترکیبات گوگردی

سولفیداسیون (Sulfidation)، اصطلاحی است که در برخی موارد به صورت عام برای انواع خوردگی دمای بالا، ناشی از ترکیبات گوگردی به کار برده می شود. به منظور تفکیک شکل های مختلف خوردگی دمای بالا، سه نوع را در نظر می گیریم [۱۰]:

۱- هنگامی که آلیاژها به وسیله گازی شامل بخار گوگرد یا H_2S خورده می شوند و محصولات خوردگی، فازهای سولفیدی می باشند، اصطلاح سولفیدیزاسیون (Sulfidization) مورد استفاده قرار می گیرد.



۲- اگر محیط گازی شامل گوگرد و اکسیژن بوده و محصولات خوردگی مخلوطی از سولفیدها و اکسیدها باشند، اصطلاح سولفیداسیون مورد استفاده قرار می گیرد. در این شرایط که در بسیاری از فرایندهای صنعتی با آن روبرو هستیم، بعضاً محصولات اکسیدی مانند Al_2O_3 ، Cr_2O_3 یا SiO_2 مانعی برای جلوگیری از خوردگی می باشند.



در آلیاژهایی با غلظت کم آلومینیم، اکسیدهای Fe_2O_3 و Fe_3O_4 در سطح خارجی تشکیل شده و اکسیداسیون داخلی نیز به وجود می آید. در غلظتهای تا حدود ۱۶ درصد اتمی آلومینیم، فیلم های آلومینا تشکیل می شود لیکن به صورت پیوسته نمی باشند و سولفیدهای آهن بوجود آمده، سبب از بین رفتن آنها به صورت موضعی می شوند. در غلظتهای بیش از ۱۶ درصد اتمی، لایه های اکسیدی تشکیل شده بسته به میزان آلومینیم، مقاومت مناسب را در برابر خوردگی فراهم می آورند. آلومینیدهای آهن به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد عنصر آلومینیم، مقاومت بالایی در برابر سولفیداسیون از خود نشان می دهند و آزمایشات نشان داده اند که نرخ خوردگی آلومینیدهای آهن در محیط سولفیداسیون بسیار خورنده و در دمای $800^{\circ}C$ ، در حدود دو برابر کمتر از مقاومترین آلیاژهای پایه آهنی است [۶].

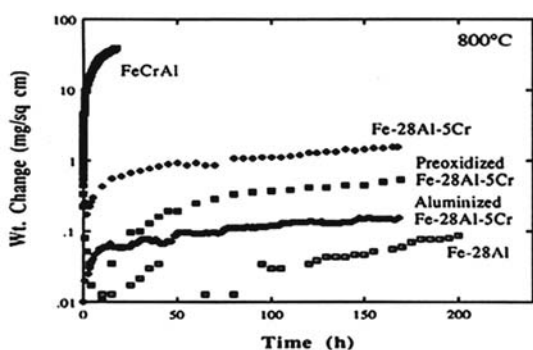
افزودن کروم به عنوان عنصر آلیاژی، سبب تسریع در تشکیل اکسید آلومینیم شده و لذا آلومینیم مورد نیاز برای ایجاد لایه محافظ پیوسته را کاهش می دهد. با این وجود علیرغم آنکه وجود عنصر کروم در بسیاری از موارد (خصوصاً در مورد آلیاژهایی با درصد آلومینیم کمتر از ۱۶ درصد اتمی) می تواند مفید باشد، لیکن به علت تمایل این عنصر برای تشکیل سولفیدها در محیطهای گازی حاوی اکسیژن و

سولفیدهای کروم، آهن، نیکل و آلومینیم باشند، سبب از بین رفتن لایه اکسید محافظ شده و سولفیداسیون به وجود می آید. در هر صورت بررسیهای بیشتری برای تشخیص ماهیت ترکیبات شامل گوگرد که احتمالاً گازی هستند مورد نیاز می باشد [۱۱]. طول عمر لایه اکسید محافظ، به وسیله موثر بودن این لایه در جلوگیری از نفوذ ترکیبات شامل گوگرد از مسیرهای موضعی و دسترسی آنها به فصل مشترک اکسید/آلیاژ تعیین می شود. بررسیها نشان داده اند که از این نظر Al_2O_3 بسیار موثرتر از Cr_2O_3 عمل می کند [۱۱].

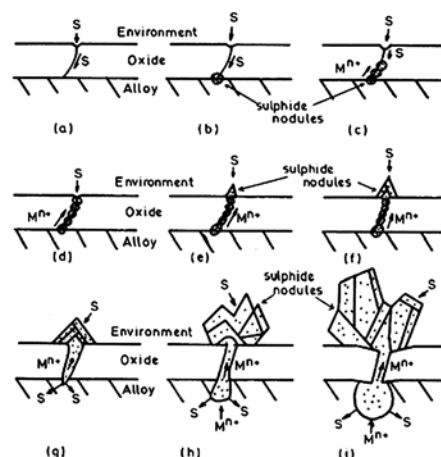
عوامل موثر بر مقاومت به خوردگی

مهمترین عوامل موثر بر خوردگی آلیاژهای آهن - آلومینیم را می توان به پنج مورد خلاصه کرد: ترکیب شیمیایی آلیاژ، درجه حرارت، ترکیب شیمیایی گاز، عملیات تثبیت کردن لایه اکسید (Preoxidation) و عوامل منجر به پوسته شدن (Spallation).

برای دستیابی به آلیاژهایی که مقاومت به خوردگی کافی را در برابر سولفیداسیون یا اکسیداسیون دارا باشند، لازم است که ترکیب شیمیایی آنها بگونه ای باشد که بتوانند لایه های محافظ اکسیدی را تشکیل دهند. مقاومت به خوردگی آلیاژهای آهن - آلومینیم به تشکیل فیلم آلومینا وابسته است.



شکل ۱۱ - اثرات افزایش ۵ درصد کروم و عملیات تثبیت کردن بر مقاومت به سولفیداسیون یک آلیاژ Fe_3Al (۲۸ درصد اتمی Al) در دمای $800^{\circ}C$ [۱۲]



شکل ۱۰ - نمایش شماتیک از تشکیل سولفیدهای فلزی بر لایه اکسید محافظ در دمای بالا [۱۱]

سولفیداسیون بسیار خوبی از خود نشان می دهند. این مقاومت عالی در مورد برخی آلیاژهای پایه Fe_3Al در اکتیویته اکسیژن بسیار کمتر ($10^{-21} atm$) نیز دیده شده است [۱]. علاوه بر H_2O و O_2 ، جریان گازی در فرایندهای صنعتی شامل ترکیبات دیگری مثل CO ، CO_2 ، H_2O ، H_2 و COS نیز می باشند. H_2O و CO_2 نرخ سولفیداسیون را کاهش می دهند لیکن H_2 سبب افزایش آن می شود [۱].

چهارمین عامل موثر در مقاومت به خوردگی، نقش عملیات حرارتی، تثبیت کردن (Preoxidation) لایه اکسید قبل از کاربرد آن در محیطهای خورنده می باشد. انجام این عملیات تمامیت (integrity) لایه محافظ را تا حد قابل ملاحظه ای افزایش داده و مقاومت به خوردگی را بهبود می بخشد. شکل ۱۱ تأثیر انجام این عملیات را بر مقاومت به سولفیداسیون در دمای $800^\circ C$ نشان می دهد.

عامل پنجم که می تواند نقش مهمی در سولفیداسیون آلیاژها در دماهای بسیار بالا (بالا تر از $800^\circ C$) داشته باشد، مقاومت آلیاژ به پدیده پوسته شدن (Spallation) می باشد. به منظور ایجاد محافظت در برابر خوردگی دمای بالا، تنها لازم نیست که اکسید محافظ تشکیل شود، بلکه این لایه بایستی اتصال و پایداری خود را دراز مدت حفظ کند. لایه اکسید تشکیل شده بر سطح به دلیل اختلاف ضریب انبساط آن با فلز پایه، در حین سرد شدن قطعه، تمایل به جدا شدن یا پوسته شدن دارد و این امر در شرایطی که محیط به طور مداوم و توأم با چرخه های حرارتی (thermal cycling) است، تشدید می شود. میزان آلومینیم آلیاژ، نوع، مقدار و توزیع عناصر میکروآلیاژی و استحکام آلیاژ از مهمترین عوامل موثر بر مقاومت به پوسته شدن در برابر سولفیداسیون می باشند [۱۳]. افزایش مقاومت به پوسته شدن را کاهش می دهد و به طور کلی آلومینایدهای آهن از این نظر مقاومت کمتری نسبت به آلیاژهای با ساختار α و بخصوص در دماهای بالاتر از $1100^\circ C$ دارند [۱۳]. گزارش شده است که مقاومت آلیاژهای Fe_3Al در برابر پوسته شدن، در دماهای کمتر از

کاربرد آلیاژهای آهن - آلومینیم در حضور گازهای گوگردی

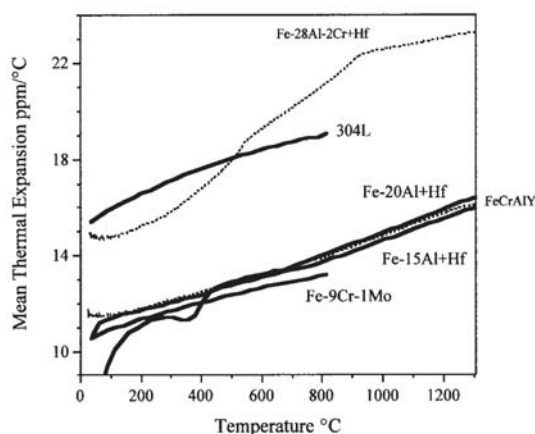
گوگرد، مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. آزمایش ها نشان داده اند که برای آلیاژهای پایه Fe_3Al ، حضور بیش از ۲ درصد اتمی کروم سبب افزایش نرخ سولفیداسیون می شود [۱۲]. شکل ۱۱ تغییرات مقاومت به خوردگی آلیاژ $Fe-28Al$ را در دمای $800^\circ C$ با افزایش درصد کروم نشان می دهد. نیکل عنصری است که با افزایش آن، میزان آلومینیم مورد نیاز برای جلوگیری از تشکیل سولفیدهای آهن که می توانند سبب از بین بردن لایه اکسید محافظ شوند، افزایش می یابد. سایر عناصر آلیاژی به جز Zr تأثیر مستقیم قابل توجه ای بر مقاومت به سولفیداسیون آلیاژهای آهن - آلومینیم ندارند [۴].

دومین عامل موثر بر مقاومت به سولفیداسیون، درجه حرارت است. نقش درجه حرارت در اکثر فرایندهای شیمیایی و فیزیکی انکارناپذیر است. بالا رفتن دما، سبب افزایش سرعت نفوذ یونهای فلزی و اکتیویته اجزای مختلف شده و نرخ سولفیداسیون را بالا می برد. به طور کلی بروز پدیده سولفیداسیون در محیطهای حاوی گاز H_2S با غلظت بیش از ۱ ppm، معمولاً در دماهای بالاتر از $204^\circ C$ محتمل می باشد. به طور کلی افزایش حدود ۵۰ تا ۶۰ درجه ای دما، نرخ سولفیداسیون را دو برابر می کند [۱].

عامل سوم موثر بر مقاومت به سولفیداسیون، ترکیب شیمیایی گاز است. نقش ترکیب شیمیایی گاز بسیار کمتر از نقش درجه حرارت است. آزمایش ها نشان داده اند که اگر غلظت H_2S ده برابر شود، نرخ سولفیداسیون دو برابر می شود [۱]. معمولاً در محیطهای سولفیداسیون بسیار خورنده، میزان H_2S بیش از ۳۵۰۰ ppm است. از آنجایی که مقاومت به خوردگی آلیاژهای آهن - آلومینیم به تشکیل لایه اکسیدی وابسته است، لذا نقش پتانسیل اکسیژن در فرایند سولفیداسیون بسیار مهم است. هنگامی که لایه اکسید آسیب ببیند، با وجود پتانسیل بالای اکسیژن، لایه اکسیدی مجدداً می تواند تشکیل شوند. گزارش شده است که آلومینایدهای آهن در محیطهایی که شامل گازهایی با اکتیویته کم اکسیژن ($10^{-19} atm$) و اکتیویته بالای گوگرد ($10^{-8} atm$) هستند، مقاومت به

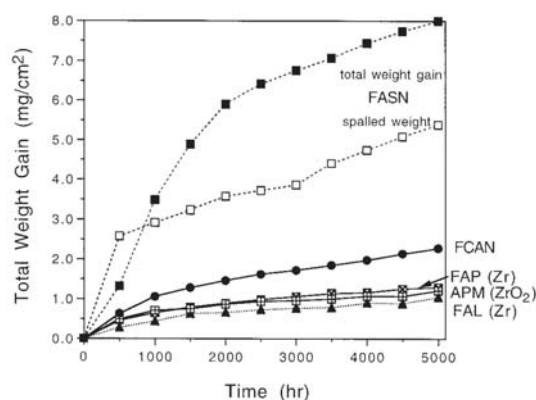
پوششهای نفوذی

به علت مقاومت عالی آلومینایدهای آهن در برابر محیط های خورنده در دمای بالا، این امکان وجود دارد که چنین ترکیباتی را به صورت پوششهای نفوذی بر روی موادی با استحکام بالاتر و مقاومت به خوردگی کمتر، اعمال کنیم. چنین ماده کمپلکسی در مقایسه با آلیاژهای آهن - آلومینیم، علاوه بر آنکه دارای خواص مکانیکی بهتری در دمای محیط و دمای بالا می باشد، مقاومت به خوردگی کافی را دارا بوده و در اکثر موارد از نظر اقتصادی با صرفه تر می باشد. در محیط سولفیداسیون بسیار خورنده که لازم است از آلومینایدهای آهن استفاده شود و همچنین به دلایلی داکتیلیته بالا مورد نیاز می باشد، افزودن عنصر کروم به آلیاژ Fe-28Al در مقادیر حدود ۵ درصد می تواند از یک طرف داکتیلیته مطلوب را تأمین کند ولی از سوی دیگر همانگونه که در بخشهای قبلی اشاره شد، مقاومت به سولفیداسیون کاهش می یابد. در چنین مواردی می توان یک پوشش نفوذی از آلومینایدهای آهن (مثلاً Fe-28Al) را بر آلیاژ Fe-28Al-5Cr ایجاد کرد.



شکل ۱۳- ضریب انبساط حرارتی متوسط بر حسب درجه حرارت برای دو پوشش متفاوت از آلیاژهای آهن - آلومینیم و تطابق هر یک با آلیاژهای فریتی و آستنیتی [۱۷]

۹۰۰ °C و در شرایط چرخه های حرارتی مناسب است [۱۳]. بهبود مقاومت به پوسته شدن آلیاژهای آهن - آلومینیم موضوعی است که به طور گسترده ای به وسیله محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. این بررسی ها عمدتاً در شرایط چرخه های حرارتی انجام شده و توجه کمی به مطالعه این آلیاژها در آزمایشات ایزوترمال شده است [۱۴]. در واقع نیازی به انجام بررسیها در محیط ایزوترمال احساس نشده است زیرا اکثر آلیاژهای آهن - آلومینیم، در این شرایط توانایی ترمیم عیوبهای ایجاد شده در اکسید را دارند. بیشتر بررسی ها با هدف بالا بردن مقاومت به پوسته شدن، به افزایش ناخالصیهای اتمی (dopants) مانند Zr و Hf معطوف شده است [۱۵]. این آزمایشات نشان داده اند که اضافات اتمی، تأثیر کمتری بر مقاومت به پوسته شدن آلومینایدهای Fe₃Al دارند، لیکن تأثیر آنها بر آلیاژهای FeCrAl بیشتر است (شکل ۱۲). همچنین گزارش شده که میزان گوگرد آلیاژ و توانایی آن به جدایش در فصل مشترک اکسید / آلیاژ می تواند مقاومت به پوسته شدن را تحت تأثیر قرار دهد [۱۳].



شکل ۱۲- اثر ناخالصیهای اتمی Zr بر مقاومت به پوسته شدن در شرایط سیکلهای ۵۰۰ ساعته در ۱۰۰۰ °C. آلیاژ Fe-(FASN) 28Al-2Cr افزایش وزن بالایی را نشان می دهد. افزایش Zr مقاومت به پوسته شدن آلیاژهای Fe₃Al (FAL) و FeCrAl (APM) را بهبود داده است [۱۵]

برابر پدیده هایی مانند سولفیداسیون ، اکسیداسیون ، کربوراسیون و کک گرفتگی بسیار مناسب می باشد [۱۸].

نتیجه گیری

بخش غنی از آهن دیاگرام آهن - آلومینیم بیشترین پتانسیل را برای کاربرد در قطعات صنعتی دارد. این ناحیه را می توان به سه بخش کلی تقسیم کرد. آلیاژهایی با غلظت کمتر از ۱۸ درصد اتمی با ساختار نامنظم α ، آلیاژهایی با پایه Fe_3Al از غلظت ۱۸ تا ۳۷ درصد اتمی و آلیاژهایی با غلظت ۳۵ تا ۵۰ درصد اتمی با پایه $FeAl$ و Fe_3Al که هر دو، ترکیبات بین فلزی با ساختمانهای کریستالی متفاوت DO_3 و B_2 می باشند که آلومینیدهای آهن نامیده می شوند. غلظت بالای آلومینیم که یک عنصر بسیار فعال می باشد ، سبب کاهش قابل ملاحظه داکتیلیته دمای محیط این آلیاژها می شود مطالعات و آزمایش های انجام شده نشان داده که پایین بودن داکتیلیته دمای محیط عمدتاً به دلیل تردی محیطی یا تردی هیدروژنی ناشی از واکنش آلومینیم با رطوبت هوا می باشد . با کنترل اتمسفر، ترکیب شیمیایی ، میکروساختار، ساختمان کریستالی و شرایط سطحی می توان تردی محیطی را کاهش داد. در این میان کنترل ترکیب شیمیایی از طریق افزودن عناصری مانند Cr عملی ترین راه بالا بردن داکتیلیته قطعات صنعتی است. آلیاژهای پایه Fe_3Cl بیشترین استحکام دمای محیط را در بین آلیاژهای آهن - آلومینیم دارند. در دمای بالا ، بیشترین استحکام مربوط به آلیاژهای پایه $FeAl$ می باشد. استحکام آلومینیدهای آهن در دماهای کمتر از $600^{\circ}C$ بالاتر از برخی فولادهای زنگ نزن آستنیتی است لیکن افت قابل ملاحظه ای در استحکام از دمای $600^{\circ}C$ به بعد مشاهده می شود. مقاومت خزشی آلیاژهای دوتایی آهن - آلومینیم نیز در مقایسه با اکثر فولادها ، ضعیف می باشد. افزودن عناصر آلیاژی Cr ، Ti ، V ، Ni ، C ، Si ، W و ناخالیهای اتمی Hf و Ce سبب افزایش استحکام از طریق محلول جامد می شود که در این میان نقش Ti و Si بیشتر

علیرغم خواص مطلوبی که در یک سازه با پوشش نفوذی قابل دستیابی است ، با دو مشکل اصلی در کاربرد این مواد روبرو هستیم . اولین پدیده ، نفوذ درهم (Interdiffusion) عناصر از پوشش به فلز پایه و یا به عکس است . برای مثال، نفوذ آلومینیم از پوشش به درون فلز پایه، غلظت و اکتیویته آلومینیم را در سطح کاهش داده و از قابلیت خود ترمیمی لایه اکسید آلومینا کاسته می شود. به علاوه افزایش آلومینیم در فلزات آستنیتی ، پایداری آستنیت را به شدت کاهش می دهد . از سوی دیگر نفوذ عنصر نیکل از فلزات پایه حاوی نیکل به درون پوشش ، مقاومت به سولفیداسیون را می تواند کاهش دهد. ترکیب شیمیایی پوشش و فلز پایه و همچنین درجه حرارت عوامل موثر در نفوذ درهم می باشند. تحقیقات انجام شده در خصوص نرخ نفوذ درهم برای پوششهای آلیاژهای آلومینیم بسیار محدود می باشد [۱۶].

عامل موثر دیگر در مقاومت به خوردگی این نوع سازه ها ، پدیده پوسته شدن (Spallation) می باشد. در بخش قبل در خصوص آلیاژهای آهن - آلومینیم اشاره شد که اختلاف ضریب انبساط فلز پایه و لایه اکسید محافظ ، در حین سرد شدن سبب ایجاد تنش شده که منجر به پوسته شدن فیلم اکسید می شود. درمورد پوششهای دیفوزیونی ، این اختلاف بین فلز پایه ، پوشش و لایه اکسید محافظ وجود دارد. در واقع اختلاف ضریب انبساط حرارتی (CTE) عامل تعیین کننده در ترکیب شیمیایی پوشش و مقدار آلومینیم آن می باشد. همان گونه که در شکل ۱۳ مشاهده می شود، CTE بالای فولاد آستنیتی 304L با پوششهای Fe_3Al سازگاری دارد ولی در خصوص آلیاژ فریتی $9Cr$ نمی توان از ترکیب بین فلزی استفاده کرد.

CTE پوشش $FeCrAl$ تطابق بهتری با این آلیاژ فریتی دارد. پوششهای نفوذی آلیاژهای آهن - آلومینیم در ضخامتایی در حدود ۲۰۰ میکرون با روشهایی مانند CVD ، PVD و فلز پاشی بر آلیاژهای مختلف اعمال می شود و مقاومت آنها در

می کند. ترکیب شیمیایی آلیاژ، ترکیب شیمیایی گاز، درجه حرارت کاربردی آلیاژ، انجام یا عدم انجام عملیات تثبیت کردن لایه اکسید و مقاومت به پوسته شدن از مهمترین عوامل موثر بر مقاومت به سولفیداسیون می باشند. کرم، به عنوان عنصر آلیاژی در مقادیر بیش از ۲ درصد سبب کاهش مقاومت به سولفیداسیون آلومیناید آهن می شود هر چند که می تواند در کاهش تردی محیطی و افزایش استحکام موثر باشد. به علت مقاومت عالی آلومینیدهای آهن در برابر محیطهای سولفیداسیون بسیار خورنده، این پتانسیل وجود دارد که چنین ترکیباتی را به صورت پوشش های نفوذی بر روی موادی با استحکام و داکتیلیته بالاتر و مقاومت به خوردگی کمتر، اعمال کرد. مشکل اصلی در خصوص این پوششها، نفوذ درهم عناصر در دماهای بالاتر از 800°C از پوشش بدرون فلز پایه و برعکس می باشد که تحقیقاتی در زمینه کاهش این پدیده و استفاده از پوششهای چند لایه آغاز شده است. موضوع مهم دیگر در ارتباط با انتخاب نوع آلیاژ پوشش، تطابق ضریب انبساط حرارتی پوشش و فلز پایه می باشد که تعیین کننده میزان آلومینیم در پوشش است.

است. عناصر Nb، Mo، Ta، Zr و C (در مقادیر زیاد) استحکام را از طریق ذرات رسوبی بالا می برند. مقاومت به خزشی نیز عمدتاً به وسیله عناصر Zr و B بهبود می یابد. تحقیقات اخیر ثابت کرده اند که داکتیلیته مهندسی، ۱۵ درصد برای آلومینیدهای آهن از طریق کنترل میکروساختار و اضافات آلیاژی قابل دسترسی است. به علاوه استحکام دمای بالا و مقاومت خزشی آلیاژهای جدید به کمک عناصر آلیاژی از خواص بسیاری فولادهای آستنیتی و فریتی فراتر رفته است. مهمترین ویژگی آلیاژهای آهن - آلومینیم، مقاومت آنها در برابر محیطهای خورنده داغ حاوی گازهای گوگردی است و با افزایش درصد آلومینیم مقاومت به سولفیداسیون افزایش می یابد. مقاومت این آلیاژها حتی در محیطهایی که پتانسیل اکسیژن بسیار ناچیز (10^{-18} atm) است، حفظ می شود. محافظت در برابر خوردگی از طریق تشکیل لایه اکسید Al_2O_3 که بخوبی از نفوذ ترکیبات (Species) شامل گوگرد بدون لایه محافظ و تماس آن با فصل مشترک اکسید / آلیاژ جلوگیری می کند، به وجود می آید و از این نظر اکسید Al_2O_3 بسیار موثرتر از اکسید Cr_2O_3 عمل

- [1] R.C.John, "Exploitation of Data of Alloy Corrosion in High-Temperature Gases", Materials Science Forum Vols 369-372(2001) PP 881-922
- [2] G. Y. Lai, "Sulfidation Resistance of Various High-Temperature Alloys in Low Oxygen Potential Atmospheres", High Temperature Corrosion in Energy Systems.
- [3] V.K.Sikka et al. , "Iron-Aluminum Alloys Having High Room-Temperature and Method for making Same , US Patent 5238645,1993
- [4] Edited by N.S. Stoloff & V.K.Sikka,"Physical metallurgy and Processings of Intemetallic Compounds, 1996.
- [5] I. Baker & P. Nagpal , " A Review of the flow and fracture of FeAl ",Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics , TMS, 1993.
- [6] Edited by J.R.Davis, "Heat-Resistant Materials", ASM Specialty Handbook, 1997.
- [7] V.K. Sikka, S. Viswanathan and C.G. Mckamey, "Development and Commercialization Status of Fe3Al- Based Intermetallic Alloys, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, TMS, 1993.
- [8] Krishna Vedula , " Fe Al and Fe3Al", Intermetallic Structureal Applications of termetallic Compounds , Chapter 9, John wiley & sons, LTD, 2000.
- [9] C.G. Mckamey & P.J. Maziaz , " Heat Treatment Effects for Improved Creep – Rupture Resistance of a Fe3Al- Based Alloy", Intermetallics 6(1998) 303-314
- [10] G. H. Meier and F. S. Pettit, " Sulfidation and Hot Corrosion of Alloys at Elevated Temperatures", High Temperature Corrosion in Energy Systems,
- [11] F.H. Stott et al. " Preoxidation for the Protection of High-Temperature Alloys in Environments of High Sulphur and Low Oxygen Potentials Pertinent to Gasification Processes ", High Temperature Corrosion in Energy Systems,
- [12] P. F. Tortorelli and J. H. Devan, "Behavior of Iron aluminides in Oxidizing and Oxidizing / Sulfidizing Environments ", Materials Science and Engineering , A153 (1992) 573-577
- [13] P.F. Tortorelli & K. Natesan, " Critical Factors affecting the High-Temperature Corrosion Performance of Iron Aluminides ", Materials Science and Engineering A 258(1998) 115-125
- [14] T. T. Huang et al. , "High Temperature Oxidation of Fe-18Cr-6 Al Alloy in H₂/H₂O/H₂S Gaseous Environments ", High Temperature Corrosion in Energy Systems,
- [15] B. A. Pint & P. F. Tortorelli, " Long- term Oxidation Performance of Ingot-Produced Fe3Al Alloys ", Oak Ridge National Laboratory, USA, 1999
- [16] S. W. Green and F.H. Stott, " The Effectiveness of Aluminizing in Protecting Iron-Base Alloys in Sulphidizing Gases at High Temperature" , Oxidation of Metas, Vol. 36, NOS. ¾ 1991
- [17] B. A. Pint & P. F. Tortorelli & Y. Zhang, " Evaluation of Iron – Aluminide CVD Coatings for High Temperature Corrosion Protection", Metals an Ceramics Division , Oak Ridge National Laboratory , USA, 2001
- [18] Benno Ganser et al., "Operational Experience with Diffusion Coatings on Steam Cracker Tubes", Presented at the European Federation of Corrosion Workshop Coking and Decoking , May 1999, Porto , Portugal .
- [19] N.J. Simms, J.R. Nicholls and J.E. Oakey, Meterials Performance in Solid Fuel Gasification System, Materials Science forum Vols 369-372(2001), PP 947-954
- [20] P. F. Tortorelli et al. , "Oxide Defects and Damage Processes in Iron- Based Alumina-

- Formers. “ , Materials Science Forum Vols 369-372(2001) PP 337-344
- [21] H. J. Grabke , “ Mechanisms and Prevention of Corrosion in Carbonaceous Gases “ ,
Materials Science Forum Vols 369-372 (2001) PP 101-108
- [22] F.J. Perez et al. , “Cyclic Oxidation Performance of a CVD-FBR Aluminised 18 Cr-8Ni
Stainless Steel” , Materials Science Forum Vols 369-372(2001) PP 751-758
- [23] S. Osgerby et al. ,” Cracking and Spallation of Chromia and Alumina Scales during
Thermal Cycling “ , Materials Science forum Vols 369-372(2001) PP 491-498
- [24] B. A. Pint et al. ,”Optimizing the Imperfect Oxidation Performance of Iron Aluminides “ ,
Materials Science Forum Vols 369-372(2001) PP 411-418
- [25] Caminha et al. ,” Effect of Alumimum Thermal Spray Coating on the Corrosion
Resistance of a Steel Under Oxidant Atmosphere in a Flaid Catalytic Cracking
Regenerator “ , Materials Science Forum Vols 369-372(2001) PP 655-662
- [26] S. W. Banovic & J. N. Dupont, “ Experimental Evaluation of Fe-Al Claddings in High –
Temperature Sulfidizing Environments” , Supplement to the Welding Journal, march 2001
- [27] J. M. Cairney & P. R. Munroe, “ The effect of chromium on the B2-DO3
transformation in Fe3 Al” , Journal of Materials Science Letters 18 (1999) 449-452
- [28] S. W Banovic & A. R. Marder, “ Corrosion Behavior of Weldable Fe-Al Alloys in
Oxidizing – Sulfidizing Enviromments” , Energy Research Center, Lehigh University,
USA, 2000
- [29] Y. Zhang & B.A. Pint, “ Aluminide Coating for Power Generation Applications “ ,
Tennessee Technological University, USA, 2002
- [30] V. Shankar Rao & V.S. Raga , “ Long-Term Sulfidation Behavior of Fe3Al - Fe3Al C
0.69 Iron Aluminides “ , Intermetallics 11(2003) 119-128