

## رفتار اکسیداسیون فرسایشی آلیاژهای پایه نیکل حاوی مولیبدن در شرایط احتراق زباله در بستر سیال

محمد امامی<sup>۱\*</sup> و شیگه‌ناری هایاشی<sup>۲</sup>

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

۲- گروه مهندسی و علم مواد، دانشگاه هوکایدو، ساپورو، ژاپن

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۲/۱۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۷/۲۳)

چکیده- رفتار اکسیداسیون فرسایشی آلیاژهای پایه نیکل محتوی مقادیر ۷-۰ درصد وزنی عنصر مولیبدن در شرایط احتراق زباله با بستر سیال مطالعه شد. برای این منظور، هوای فشرده داغ با نرخ جریان ۲۵ لیتر بر دقیقه موجب برخورد ماسه سیلیسی داغ (۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) آغشته به ۰/۵ درصد وزنی نمک‌های کلریدی به نمونه‌ها به مدت ۲۵۰ ساعت شد. با حذف عامل ساینده، رفتار اکسیداسیون دما بالای این آلیاژها نیز در اتمسفرهای هوا و هوا+کلر به مدت ۱۰۰ ساعت در دماهای ۵۲۰ و ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. اندازه‌گیری افزایش وزن در اکسیداسیون و کاهش ضخامت در اکسیداسیون فرسایشی آلیاژها نشان داد که افزایش مقدار مولیبدن با کاهش سینتیک تشکیل لایه اکسیدی سطحی باعث بهبود مقاومت اکسیداسیون آلیاژ شد، اما در شرایط اکسیداسیون و سایش همزمان، نرخ اکسیداسیون کم آلیاژ حاوی ۷ درصد وزنی مولیبدن منجر به زدوده شدن سریع لایه اکسیدی محافظ و کاهش مقاومت اکسیداسیون فرسایشی آلیاژ شد. تحت این شرایط نمونه حاوی ۳ درصد وزنی مولیبدن کمترین نرخ زدایش را نشان داد. بررسی‌های میکروسکوپی و پراش پرتو ایکس تشکیل لایه‌های اکسیدی  $Cr_2O_3/NiCr_2O_4$  را نشان داد. نمونه فاقد مولیبدن با کمترین مقاومت اکسیداسیون، تحت شرایط اکسیداسیون فرسایشی مقاومت بهتری از آلیاژهای با مولیبدن بالا نشان داد. با این حال نرخ اکسیداسیون بالا در این آلیاژ منجر به فقیر شدن شدید ناحیه زیرسطحی از عنصر کروم و اکسیداسیون داخلی آلیاژ شد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون فرسایشی دما بالا، آلیاژ پایه نیکل، عنصر مولیبدن، احتراق در بستر سیال.

## High Temperature Erosion- Oxidation Behavior of Nickel- Based Alloys Containing Mo in Fluidized Bed Waste Incineration

M. Emami<sup>1\*</sup> and S. Hayashi<sup>2</sup>

1- Division of Materials Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran.

2- Division of Materials Science and Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

**Abstract:** High-temperature erosion-oxidation behavior of nickel-based alloys containing 0-7 wt.% Mo in fluidized bed waste incineration conditions was studied. A stream of hot condensed air with a flow rate of 25 L/min caused hot silica sand (700 °C) mixed with 0.5 wt.% of chloride salts to hit the specimens for 250 h. By removing the erosive factor, the high-temperature oxidation behavior of the alloys in air and air-chlorine atmospheres was studied at 520 and 560 °C for 100 h. Mass gain

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: memami@ubonab.ac.ir

*measurement due to oxidation followed by thickness loss measurement in the erosion-oxidation tests showed that an increased Mo content led to improved oxidation resistance as a result of reduced scaling rate. However, under simultaneous oxidation and erosion conditions, the lower oxidation rate of the alloy with 7 wt.% Mo caused rapid removal of the protective scale and a reduction in erosion-oxidation resistance of the alloy. Under these conditions, the alloy with 3 wt.% Mo showed the smallest removal rate. Microscopic observations and XRD analysis confirmed formation of  $Cr_2O_3/NiCr_2O_4$  scales on the surface. Mo-free alloy with lowest oxidation resistance showed a higher erosion-oxidation resistance. However, the high oxidation rate of this alloy led to a severe Cr-depletion and internal oxidation in subsurface region.*

**Keywords:** High-temperature erosion-oxidation, Ni-based alloy, Element molybdenum, Fluidized bed incineration.

## ۱- مقدمه

همکاران [۴]، ولمن و نیکولز [۶]، و چانگ و همکاران [۸] بررسی شده است. در مطالعات نورلینگ و اولفجورد [۱] روی رفتار آلیاژهای پایه نیکل و فولادهای فریتی و آستنیتی، مقاومت اکسیداسیون فرسایشی در آلیاژهای پایه نیکل و آستنیتی نسبت به نمونه‌های فریتی بالاتر شناخته شد. در ضمن، مشخص شد که نرخ تشکیل پوسته اکسیدی در شرایط اکسیداسیون فرسایشی نسبت به اکسیداسیون در هوا حدود ۳۰ برابر افزایش نشان می‌دهد. تیلزاک [۹] در بررسی رفتار اکسیداسیون فرسایشی دمابالای آلیاژهای پایه آهن و نیکل بر نقش مثبت کروم در بهبود مقاومت به اکسیداسیون آلیاژها اشاره کرد. در ضمن مشخص شد که رفتار اکسیداسیون فرسایشی آلیاژها در هوا حتماً تعیین کننده رفتار آنها در شرایط احتراقی حاوی عوامل سولفیدی و کلریدی نیست. هو و همکاران [۱۰] رفتار اکسیداسیون و سایش فولاد ۱۰۱۸ را تحت شرایط احتراق با بستر سیال در هوا به همراه ۵۰ ppm گاز هیدروکلریک اسید بررسی کردند. حضور مؤلفه کلریدی باعث افزایش چندین برابری نرخ آسیب ماده نسبت به محیط هوا شد. مشخص شد که عامل کلریدی بدون تغییر سازوکار آسیب و تنها با افزایش نرخ اکسیداسیون آلیاژ و کاهش چسبندگی پوسته اکسیدی موجب افزایش نرخ زدایش ماده شد.

یکی از راهکارهای افزایش عمر تجهیزات و کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری، استفاده از پوشش‌های محافظ سطحی بر لوله‌های مبدل‌های حرارتی است. اغلب پوشش‌های مورد استفاده از سوپرآلیاژهای پایه نیکل ساخته شده‌اند [۱۱] که در محیط‌های اکسید کننده دارای کارایی مطلوب و عمر بالایی هستند. اما با این حال تحت شرایط همزمان سایش و اکسیداسیون

در برخی از نیروگاه‌های بخار برای تولید انرژی برق، در تأمین انرژی لازم برای تبخیر آب درون لوله‌های مبدل‌های حرارتی از احتراق سوخت در بستر سیال استفاده می‌شود. تکنولوژی بستر سیال<sup>۱</sup> به دلیل انعطاف‌پذیری زیاد در سوخت مصرفی شامل سوخت‌های فسیلی جامد، زیست‌توده<sup>۲</sup>، زباله شهری و یا ترکیبی از اینها در حال یافتن جایگاه خود در تولید انرژی جهان است [۱]. در احتراق زباله با بستر سیال، سوختن زباله موجب داغ شدن بستری از ذرات جامد نظیر ماسه سیلیسی می‌شود و اختلاط بسیار خوب بین سوخت و ذرات جامد و برخورد مداوم این ذرات داغ با لوله‌های مبدل حرارتی توسط جریانی از هوای فشرده موجب افزایش دمای لوله‌ها و تشکیل بخار آب با دمای مطلوب می‌شود [۲]. برخورد ماسه داغ به سطح لوله به افزایش بازدهی حرارتی فرایند کمک می‌کند. اما مشکل عمده این روش این است که در اثر برخورد متناوب ذرات جامد حمل شونده توسط هوا زدایش مداوم ماده از سطح جداره خارجی لوله‌ها و در نتیجه کاهش عمر تجهیزات اتفاق می‌افتد [۳]. نرخ آسیب در دماهای بالا به علت برهم‌کنش پیچیده بین ایجاد لایه‌های اکسیدی در اثر واکنش ماده با گازهای اکسید کننده و زدایش این لایه‌ها در اثر برخورد مکانیکی ذرات تشدید می‌شود که از آن به اکسیداسیون فرسایشی دمابالای<sup>۳</sup> یاد می‌شود [۴-۶]. به علاوه، در استفاده از زیست‌توده و زباله شهری ایجاد مقادیر اندک از گازهای حاوی کلر در محیط اجتناب‌ناپذیر است که به نوبه خود موجب نرخ آسیب سریع‌تر لوله‌ها می‌شود [۷]. سازوکارهای مختلف اکسیداسیون فرسایشی دمابالا و اندرکنش اکسیداسیون و سایش تحت شرایط مختلف توسط کانگ و

جدول ۱- درصد وزنی اسمی آلیاژهای نیکل مورد استفاده در

پژوهش				
	نیکل	کروم	آهن	مولیبدن
0Mo	۷۷	۲۰	۳	۰
3Mo	۷۴	۲۰	۳	۳
5Mo	۷۲	۲۰	۳	۵
7Mo	۷۰	۲۰	۳	۷

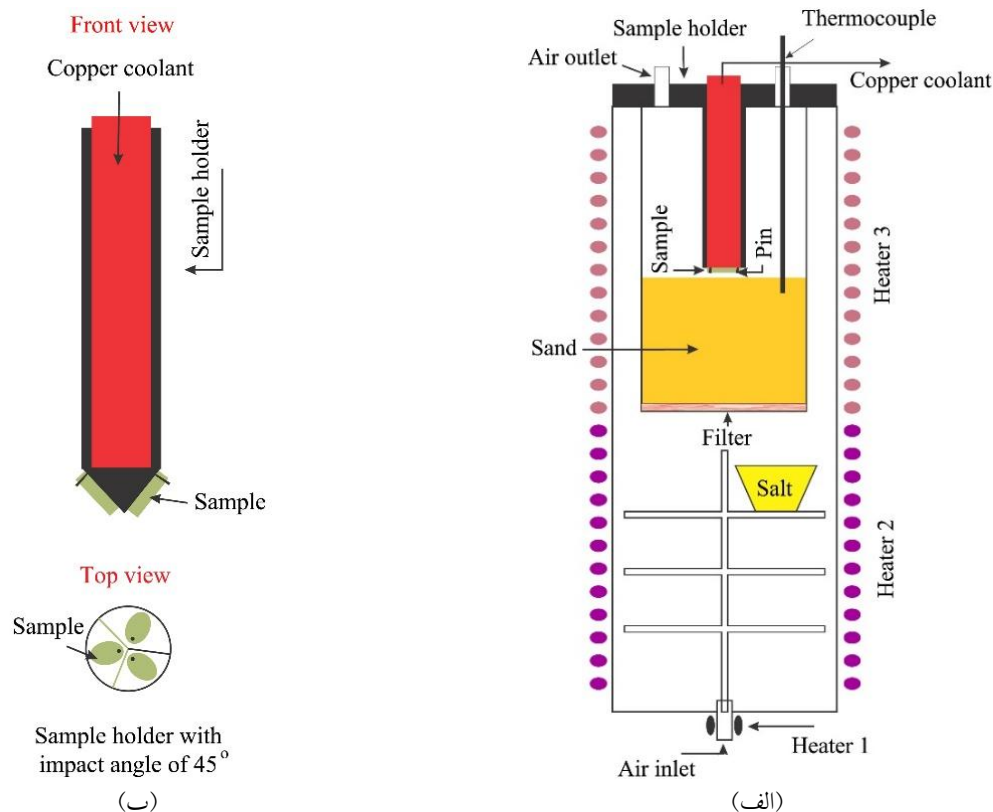
بنابراین در تحقیق حاضر، تأثیر افزودن مولیبدن بر نرخ زدایش آلیاژ پایه نیکل مذکور در شرایط مشابه سازی شده احتراق زباله با بستر سیال برای ارزیابی و امکان سنجی استفاده از آن در پوشش های مقاوم به خوردگی فرسایشی مطالعه می شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

چهار آلیاژ پایه نیکل با مقادیر مختلف عنصر آلیاژی مولیبدن در کوره ذوب قوس الکتریکی در خلأ آماده شدند و سپس به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد مورد عملیات همگن سازی در خلأ قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی اسمی آلیاژهای گفته شده در جدول (۱) آمده است. پس از بریده شدن به صورت نمونه هایی بیضی شکل با قطر بزرگ ۱۲ میلی متر و قطر کوچک ۶ میلی متر و ضخامت ۱/۵ میلی متر، سطوح نمونه ها پیش از آزمون های اکسیداسیون فرسایشی و اکسیداسیون دمابالا توسط خمیر الماس ۰/۱ میکرومتر آماده سازی سطحی شد.

به منظور مطالعه رفتار آلیاژها دستگاهی مطابق طرح واره شکل (۱- الف) طراحی و ساخته شد و پارامترهای بهینه فرایند طبق مرجع [۲۰] برای دستیابی به شرایط واقعی صنعتی به دست آمد. ماسه سیلیسی با میانگین قطر ۴۵۰ میکرومتر در داخل محفظه واکنش از جنس کوارتز ریخته شد. برای عبور هوا از محفظه واکنش و ایجاد یک بستر سیال از ذرات ساینده، فیلتری از جنس کوارتز در انتهای این محفظه تعبیه شد.

(اکسیداسیون فرسایشی) دمابالا عملکرد مناسبی ندارند [۱۲]. بنابراین به عنوان یک نیاز اساسی، پژوهش حاضر استفاده از آلیاژهای پایه نیکل اقتصادی با عناصر آلیاژی محدودتر را برای کاربرد در محیط های احتراق زباله<sup>۴</sup> با بستر سیال مدنظر قرار داده است. برای این منظور آلیاژهای مدل Ni-20Cr-4Fe-xMo با مقادیر ۰، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی عنصر مولیبدن ارزیابی شدند. نقش کروم در تشکیل لایه های اکسیدی محافظ در آلیاژهای دمابالا کاملاً شناخته شده است [۱۳]. آهن به طور همزمان موجب ایجاد خواص استحکامی و کاهش قیمت آلیاژ می شود، اما استفاده از آن به دلیل احتمال تشکیل کلریدهای فرآر در حضور عوامل کلریدی با محدودیت روبرو است [۱۴]. مولیبدن به منظور افزایش سختی و استحکام و بهبود مقاومت سایشی در آلیاژهای پایه نیکل مورد استفاده قرار می گیرد [۱۵]. گزارش شده است که مولیبدن با سازوکار محلول جامد موجب افزایش استحکام آلیاژهای نیکل می شود [۱۶]. تأثیر این عنصر بر رفتار اکسیداسیون آلیاژهای پایه نیکل بسته به شرایط محیطی و سیستم آلیاژی متفاوت گزارش شده است. لیوت و هامپتون [۱۷] تأثیر مولیبدن را بر رفتار اکسیداسیون چرخه ای آلیاژهای نیکل - کروم در دماهای بالای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به دلیل تشکیل اکسیدهای مولیبدن فرآر و تشدید پوسته شدن لایه اکسیدی، مخرب ارزیابی کردند. نتیجه ای مشابه توسط پیترز و همکاران [۱۸] بر نقش مولیبدن بر تسریع واکنش های اکسیداسیون در اتمسفر هوای ساکن گزارش شد. مطالعات میزوتانی [۱۹] بر تأثیر مثبت افزودن مقادیر تا ۹ درصد وزنی مولیبدن بر مقاومت اکسیداسیون آلیاژهای نیکل - کروم در محیط هوا و دامنه دمایی ۱۰۰۰-۸۰۰ درجه سانتی گراد اشاره دارد. در مطالعه چن و همکاران [۱۶] نیز افزایش مقدار مولیبدن تأثیر مثبتی بر رفتار خوردگی داغ آلیاژهای پایه نیکل در حضور بخار سدیم کلرید در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد نشان داد. با وجود مطالعاتی که در زمینه تأثیر مولیبدن بر رفتار مکانیکی و اکسیداسیون آلیاژهای پایه نیکل انجام شده است، نقش این عنصر در محیط پیچیده گازی حاوی بخارهای کلر و تحت سازوکارهای اکسیداسیون و سایش همزمان شناخته شده نیست.



شکل ۱- الف) طرحواره دستگاه آزمون اکسیداسیون سایشی دمابالا و ب) نمایش نحوه قرارگیری نمونه‌ها روی پایه نگه‌دارنده

مخلوط نمک کلریدی با نقطه ذوب ۵۴۶ درجه سانتی‌گراد در یک بوته در مسیر عبور هوا در منطقه داغ کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. آزمایش‌های اکسیداسیون فرسایشی دمابالا به مدت ۲۵۰ ساعت روی هر نمونه انجام گرفت. برای بررسی کمی میزان مقاومت به اکسیداسیون فرسایشی نمونه‌ها، از اندازه‌گیری کاهش ضخامت نمونه‌ها پس از آزمون استفاده شد. برای این منظور، یک ضخامت‌سنج لیزری با دقت ۰/۱ میکرومتر مبتنی بر سازوکار سرعت بازگشت نور از فاصله مشخص برای تعیین ضخامت به کار گرفته شد. اختلاف ضخامت نمونه‌ها پیش و پس از آزمون اکسیداسیون فرسایشی در ۸ نقطه با فاصله مساوی روی قطر بزرگ بیضی اندازه‌گیری و میانگین آن به عنوان میزان زدایش نمونه گزارش شد. برای بررسی سازوکار سرعت واکنش‌های اکسیداسیون فرسایشی، تعدادی از نمونه‌ها به روش وزن‌سنجی ناپیوسته بررسی شدند. برای این منظور، نمونه‌ها در مدت ۲۵۰ ساعت آزمون

هوای فشرده با نرخ جریان ۲۵ لیتر بر دقیقه از انتهای کوره و پس از دو مرحله گرمایش با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، از مسیر فیلتر وارد محفظه واکنش شد و باعث تلاطم و جابه‌جایی ماسه داغ با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و برخورد آن به نمونه قرار گرفته در بالای سر ماسه شد. دمای ماسه توسط یک ترموکوپل نوع K مستقل قرار گرفته در ماسه با دقت  $\pm 2$  درجه سانتی‌گراد کنترل شد. پایه نگه‌دارنده استوانه‌ای طوری طراحی شد که زاویه برخورد ماسه با نمونه ۴۵ درجه باشد (شکل ۱- ب). با توجه به اینکه در شرایط واقعی درون لوله‌های مبدل حرارتی آب با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار بالا جریان دارد، یک میله آبگرد مسی با ورود به پایه نگه‌دارنده، دمای سطح پستی نمونه را در  $20 \pm 30$  درجه سانتی‌گراد نگه می‌داشت. به منظور اعمال عامل خورنده کلر به ماسه، ۵ درصد وزنی مخلوط نمک NaCl-KCl با نسبت مولی برابر با ماسه مخلوط شد. برای اطمینان از تأمین پیوسته عامل خورنده به محیط،

اکسیداسیون فرسایشی در فواصل ۵۰ ساعت از دستگاه خارج و توزین شدند.

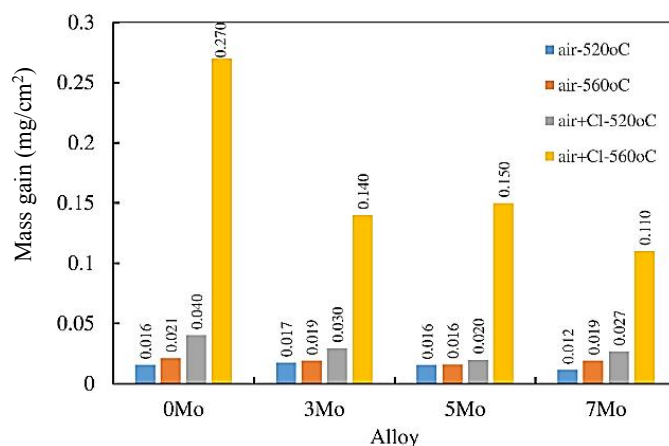
به منظور ارزیابی رفتار اکسیداسیون آلیاژها، نمونه‌ها در دو محیط هوا و هوا+کلر در دماهای ۵۲۰ و ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ ساعت در یک کوره تیوبی افقی اکسیداسیون شدند. گفتنی است که تعیین دقیق دمای اکسیداسیون برای حصول شرایط کاملاً یکسان با اکسیداسیون فرسایشی به دلیل تفاوت اساسی در شرایط دو آزمون ناممکن است. اما با توجه به آزمایش‌های متعددی که در دامنه دمایی ۴۵۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برای شناسایی رفتار پوسته‌گذاری<sup>۵</sup> آلیاژها صورت گرفت، دماهای ۵۰۰-۵۶۰ درجه سانتی‌گراد از لحاظ میزان اکسیداسیون و شرایط عملی مناسب تشخیص داده شدند. بنابراین، دو دمای ۵۲۰ و ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد در این مطالعه به عنوان دماهای بررسی رفتار اکسیداسیون مدنظر قرار گرفتند. برای ورود عامل کلردار به محیط، بوتله حاوی نمک در آزمایش‌های اکسیداسیون فرسایشی دمابالا در ناحیه داغ کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. با توجه به اینکه کوره مورد استفاده از دو ناحیه داغ با کنترل دمایی مجزا بهره می‌برد، کنترل دمای نمونه و نمک به طور جداگانه امکان‌پذیر بود. به منظور ایجاد شرایط پایدار، هوا با سرعت خطی یک میلی‌متر بر ثانیه از روی نمونه‌ها عبور داده شد. نرخ اکسیداسیون نمونه‌ها در این حالت از محاسبه تغییرات وزن نمونه پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون با استفاده از ترازوی با دقت میکروگرم به دست آمد. پس از آزمون‌های اکسیداسیون و اکسیداسیون فرسایشی دمابالا، بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> (FESEM)، آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۷</sup> (EDS) و آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۸</sup> (XRD) بر نمونه‌ها انجام شدند. مشاهده لایه‌های اکسیدی و اندازه‌گیری ضخامت آنها به دلیل ضخامت بسیار کم لایه‌ها با استفاده از روش‌های متداول متالوگرافی امکان‌پذیر نبود. بنابراین، به منظور افزایش دقت بررسی‌ها، آماده‌سازی مقطع عرضی نمونه‌ها برای مشاهدات میکروسکوپی به روش پرتو یونی متمرکز<sup>۹</sup> (FIB) انجام گرفت. از

یک دستگاه آنالیز FIB-FESEM مجهز به تفنگ الکترونی گسیل میدانی و پرتو یونی متمرکز استفاده شد. پیش از شیارزنی و پرداخت کاری مقطع عرضی نمونه با یون گالیم پرانرژی، سطح بالایی نمونه در ناحیه‌ای به ابعاد ۲×۱۰ میکرومتر توسط لایه‌ای از جنس تنگستن با ضخامت حدود ۵۰۰ نانومتر محافظت شد. پس از اتمام پرداخت کاری، مقطع عرضی نمونه با چرخش نگاه‌دارنده نمونه، در مقابل پرتو الکترونی قرار گرفته و تصویربرداری از آن انجام شد.

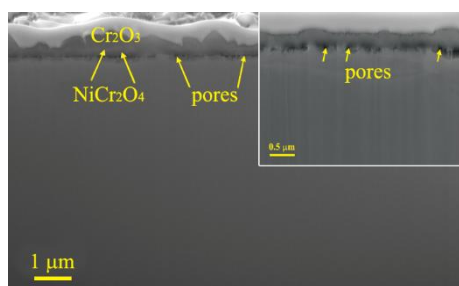
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- رفتار اکسیداسیون دمابالا

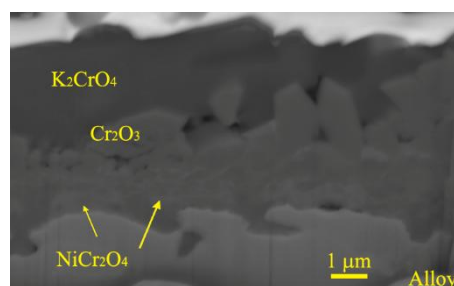
به منظور درک بهتر رفتار یک ماده در شرایط اکسیداسیون فرسایشی دمابالا، شناخت رفتار آن ماده در محیط اکسیدی و بدون برخورد ذرات جامد ضرورت دارد [۶]. نمودار افزایش وزن نمونه‌ها پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در محیط‌های هوا و هوای حاوی مقادیر اندک بخار نمک‌های سدیم کلرید و پتاسیم کلرید در دماهای ۵۲۰ و ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۲) نشان داده شده است. در محیط هوا در هر دو دمای ۵۲۰ و ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد نرخ اکسیداسیون آلیاژها ناچیز و کمتر از ۰/۰۳ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع است. روند کلی نرخ اکسیداسیون نمونه‌ها نشان می‌دهد که افزودن مولیبدن به آلیاژ پایه موجب تغییر وزن کمتر نمونه‌ها می‌شود. با ورود عامل کلردار به محیط در اثر تبخیر مخلوط نمک و حمل آن توسط هوا نرخ اکسیداسیون همه نمونه‌ها افزایش می‌یابد که این افزایش در نمونه‌های حاوی مولیبدن کمتر و در نمونه فاقد مولیبدن بیشترین مقدار (۲/۷ برابر بیشتر از نمونه اکسید شده در هوا) را داراست. با این حال ملاحظه می‌شود که نرخ اکسیداسیون، مقادیر کمتر از ۰/۰۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد. افزایش دما به ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد برای محیط خورنده هوا + کلر، منجر به افزایش چشمگیر سینتیک اکسیداسیون شد. نرخ اکسیداسیون نمونه OMo در حضور کلر به میزان ۱۳ برابر نسبت به نمونه مشابه اکسید شده در هوا افزایش یافت.



شکل ۲- مقایسه افزایش وزن نمونه‌های مختلف پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در هوا و هوا+کلر در دماهای ۵۲۰ و ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد



(ب)



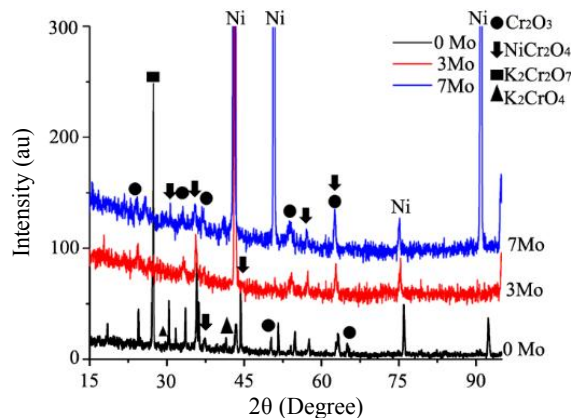
(ف)

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی نمونه‌ها بعد از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد و محیط هوا+کلر: (الف) 0Mo و (ب) 7Mo

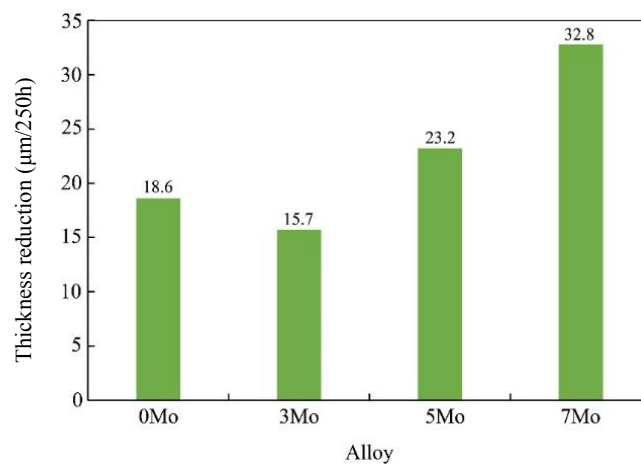
شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی نمونه‌های 0Mo و 7Mo را در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد و محیط هوا+کلر نشان می‌دهد. شکل (۳- الف) نشان می‌دهد که یک پوسته سه‌لایه  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ،  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  و  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  به ضخامت میانگین حدود شش میکرومتر پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون روی سطح نمونه 0Mo ایجاد شده است. در مقابل، درباره نمونه 7Mo (شکل ۳- ب) یک لایه اکسیدی شامل  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  با ضخامت میانگین ۵۰۰ نانومتر حاصل شد که در توافق با نتایج تغییر وزن نشان داده شده در شکل (۲) است. همچنین در شکل (۳- ب) حفراتی بین پوسته اکسیدی و زیرلایه دیده می‌شود که می‌تواند کاهش چسبندگی بین لایه اکسیدی و زیرلایه را به دنبال داشته باشد [۲۱ و ۲۲].

درباره نمونه‌های حاوی مولیبدن این افزایش به مراتب کمتر بود به طوری که درباره آلیاژ 7Mo نرخ اکسیداسیون در حضور کلر تنها به میزان ۵/۵ برابر افزایش یافت. بنابراین مشاهده می‌شود که درباره آلیاژهای مورد مطالعه، افزایش همزمان دما و شدت خوردندگی محیط موجب تشدید نرخ اکسیداسیون دما بالا می‌شود. نتایج گفته شده نشان‌دهنده تأثیر مثبت مولیبدن در بهبود مقاومت اکسیداسیون آلیاژهای پایه نیکل مطالعه شده در پژوهش حاضر است.

مقطع عرضی دو نمونه 0Mo و 7Mo که به ترتیب کمترین و بیشترین مقاومت اکسیداسیون را در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد و محیط هوا+کلر از خود نشان دادند به روش پرتو یونی متمرکز آماده‌سازی و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های 0Mo، 3Mo و 7Mo پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد و محیط هوا+کلر



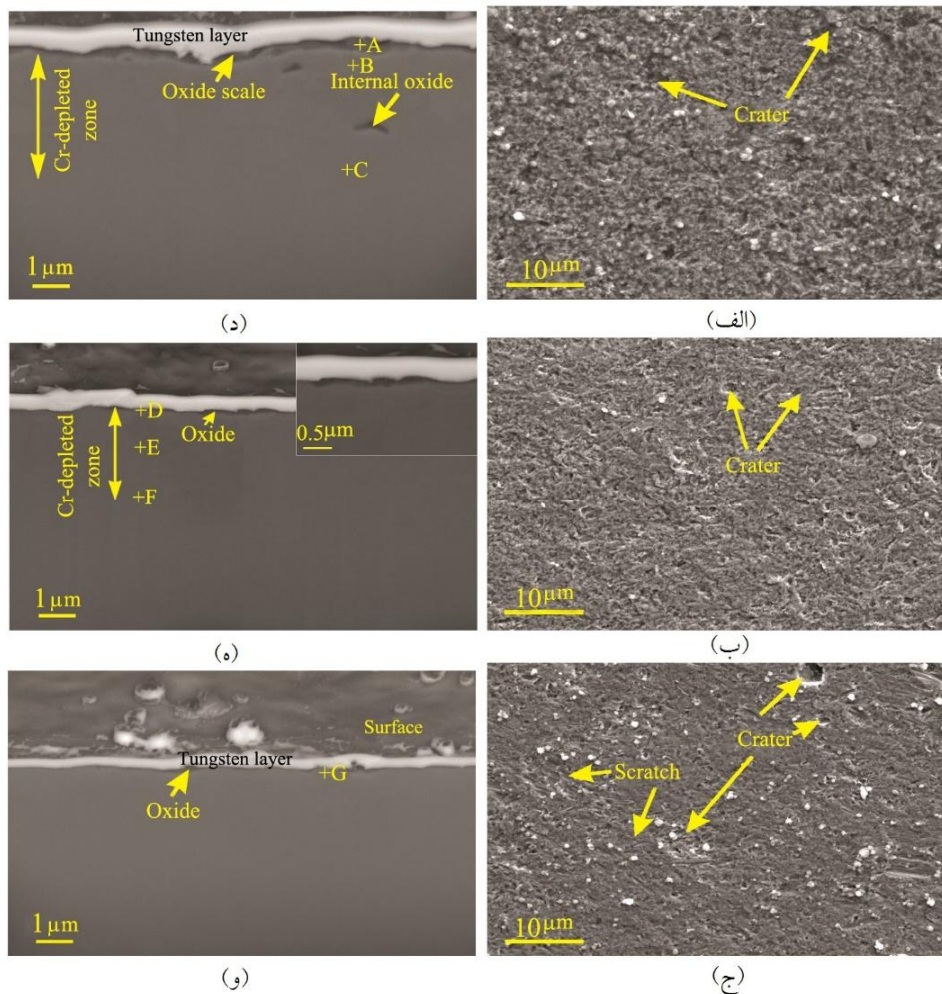
شکل ۵- مقایسه کاهش ضخامت نمونه‌ها پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی دمابالا در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

### ۳-۲- رفتار اکسیداسیون فرسایشی دمابالا

میزان کاهش ضخامت نمونه‌ها پس از ۲۵۰ ساعت اکسیداسیون فرسایشی دمابالا در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، در شکل (۵) نشان داده است. آلیاژ 3Mo با ۱۵/۷ میکرومتر و پس از آن آلیاژ پایه 0Mo با ۱۸/۶ میکرومتر کمترین میزان کاهش ضخامت را نشان دادند. افزایش بیش از ۳ درصد وزنی مولیبدن به آلیاژ باعث افزایش نرخ زدایش ماده شد به طوری که آلیاژهای 5Mo و 7Mo به ترتیب با افزایش حدود ۱/۵ و ۲ برابری نرخ آسیب نسبت به آلیاژ 3Mo روبه‌رو شدند. بنابراین در شرایط اکسیداسیون فرسایشی افزایش مولیبدن به آلیاژ به مقادیری حدود ۳ درصد وزنی محدود می‌شود.

تصویر کوچک‌تر در گوشه سمت راست شکل (۳-ب)، وجود حفرات بین پوسته اکسیدی و زیرلایه را با بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های 0Mo، 3Mo و 7Mo پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در محیط هوا+کلر در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۴) نشان داده شده است. در این الگوها قله‌های اصلی مربوط به عنصر نیکل هستند. در نمونه فاقد مولیبدن 0Mo تشکیل فازهای کرومات پتاسیم به همراه کرومیا و اسپینل نیکل-کروم به‌عنوان محصولات اکسیداسیون مشاهده می‌شود. اما درباره آلیاژهای حاوی مولیبدن پوسته اکسیدی ایجادشده اغلب از کرومیا و اسپینل<sup>۱</sup> کروم-نیکل تشکیل شده‌اند.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی و سطح نمونه‌ها پس از ۲۵۰ ساعت اکسیداسیون فرسایشی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد: الف و د) 0Mo، ب و ه) 3Mo، ج و و) 7Mo

(۶-د) تا (۶-و) نشان داده شده است. آنالیز عنصری نواحی مشخص شده روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی شکل (۶) در جدول (۲) نمایش داده شده است. بررسی میکروسکوپی سطح نمونه‌های 0Mo و 3Mo نشان می‌دهد که ظاهراً یک لایه اکسیدی روی سطح نمونه تشکیل شده است که در اثر برخورد ذرات ساییده اثرات کندگی روی آن مشاهده می‌شود. تصویر سطح نمونه 7Mo (شکل ۶-ج) آثار آسیب سطحی شامل خراش‌ها و کندگی‌های بیشتری را نسبت به دو نمونه دیگر نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه 0Mo پس از اتمام آزمون از یک لایه اکسیدی با ضخامت حدود ۳۰۰ نانومتر پوشیده شده است (شکل ۶-د).

ملاحظه می‌شود که با وجود افزایش مقاومت اکسیداسیون دما بالای آلیاژها با مولیبدن (شکل ۲)، رفتار اکسیداسیون فرسایشی این آلیاژها از مقاومت اکسیداسیون آنها تبعیت نمی‌کند. این بدین معنی است که آلیاژهای مقاوم به اکسیداسیون دما بالا لزوماً در شرایط اکسیداسیون و سایش همزمان عملکرد مطلوبی نخواهند داشت.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های 0Mo، 3Mo و 7Mo پس از ۲۵۰ ساعت آزمون اکسیداسیون فرسایشی در شکل‌های (۶-الف) تا (۶-ج) و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی همان نمونه‌ها که به روش پرتو یونی متمرکز آماده‌سازی شده‌اند، در شکل‌های



جدول ۲- آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نقاط مختلف نشان داده شده در شکل (۶) (درصد وزنی)

نیکل	کروم	آهن	مولیبدن	اکسیژن	کلر
نقطه A ۶۴/۳	۳۰/۳	۱/۹	۰	۳/۵	۰
نقطه B ۹۲/۷	۵/۴	۱/۳	۰	۰/۵	۰/۱
نقطه C ۷۵/۵	۲۰/۳	۴/۱	۰	۰/۱	۰
نقطه D ۸۴/۷	۹/۹	۲/۵	۲/۷	۰/۲	۰
نقطه E ۸۳	۱۱/۲	۲/۷	۲/۹	۰/۱	۰/۱
نقطه F ۷۰/۵	۲۲/۶	۲/۹	۴	۰	۰
نقطه G ۶۸/۴	۲۰	۴/۲	۶/۸	۰/۳	۰/۳

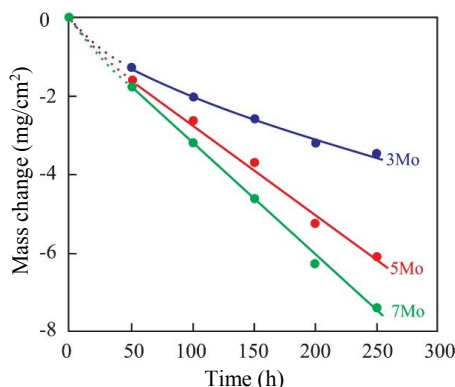
کروم و حذف اکسیداسیون داخلی کمک کرده است. با افزایش مقدار مولیبدن به ۷ درصد وزنی لایه اکسید سطحی یکنواخت و ناحیه فقیر شده از کروم مشاهده نمی‌شود (شکل ۶- و). لایه اکسید سطحی در این نمونه در صورت وجود به‌حدی نازک است که قابل تشخیص با روش آنالیز آزمایش حاضر نیست.

به‌منظور درک بهتر رفتار اکسیداسیون فرسایشی نمونه‌ها در محیط خورنده دمابالا، نرخ تغییرات وزن نمونه‌های 3Mo، 5Mo و 7Mo در مقاطع ۵۰ ساعته رسم و در شکل (۷) نشان داده شد. مشاهده می‌شود که نرخ کاهش وزن نمونه‌های 5Mo و 7Mo پس از یک رفتار احتمالاً سهمی‌گون<sup>۱۴</sup> در ۵۰ ساعت اول، رفتار خطی<sup>۱۵</sup> از خود نشان می‌دهند که بیانگر رفتار شبه خطی<sup>۱۶</sup> این دو نمونه است. درباره نمونه 3Mo با وجود اینکه رفتار شبه خطی غالب است اما نرخ کاهش وزن نمونه نسبت به دو نمونه دیگر شیب کمتری دارد و به حالت سهمی میل می‌کند. این نتیجه در توافق با نرخ کاهش ضخامت نمونه‌ها در شکل (۲) است.

### ۳-۳- تحلیل نتایج

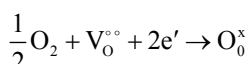
پژوهش‌های پیشین، تأثیر مولیبدن را به‌علت نقش آن در کمک به اکسیداسیون انتخابی کروم، مثبت [۲۳] و یا به‌دلیل تشکیل ترکیبات اکسیدی فرار منفی ارزیابی کرده‌اند [۱۸]. علت این تضاد به پیچیدگی مطالعات اکسیداسیون دمابالا و وابستگی نتایج به شرایط آزمایش از جمله ترکیب شیمیایی آلیاژ، دما و فشار جزئی اکسیژن در محیط ارتباط دارد.

تعیین دقیق ماهیت لایه اکسیدی به‌دلیل ضخامت لایه اکسیدی ناممکن است اما با توجه به آنالیز نقطه‌های A و B این لایه احتمالاً اسپینل کروم-نیکل ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ) است. در ضمن، اکسیداسیون داخلی که به‌عنوان عاملی نامطلوب در فرایندهای اکسیداسیون دمابالا شناخته شده در این نمونه مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز عنصری نقاط B و C نشان‌دهنده ایجاد یک ناحیه فقیر شده از عنصر کروم به عمق بیش از ۳ میکرومتر است. مقدار ۶ درصد وزنی کروم در نقطه B در لایه زیرسطحی فقیر شدن شدید آلیاژ از کروم در اثر مصرف این عنصر در نرخ سریع اکسیداسیون است که خود دلیلی بر اکسیداسیون داخلی آلیاژ است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی نمونه 3Mo (شکل ۶- ه) حضور لایه اکسیدی تقریباً پیوسته با ضخامت حدود ۱۰۰ نانومتر را روی سطح این نمونه را تأیید می‌کند. آنالیز نقاط D و E در لایه نزدیک سطحی این نمونه مقدار کروم را به‌ترتیب حدود ۱۰ و ۱۱ درصد وزنی نشان می‌دهد. اما در فاصله حدود ۲/۵ میکرومتری از سطح (نقطه F) با مقدار پایه آلیاژ برابر است. بنابراین در آلیاژ 3Mo فقیرشدگی<sup>۱۲</sup> کروم تا این عمق رخ داده است. بعلاوه، برخلاف نمونه فاقد Mo اکسیداسیون داخلی<sup>۱۳</sup> مشاهده نمی‌شود که به‌علت وجود مقدار کروم در حدود دو برابر بیش از نمونه 0Mo در لایه فقیر از کروم است. به‌نظر می‌رسد که افزودن مولیبدن به آلیاژ پایه 0Mo علاوه بر بهبود مقاومت اکسیداسیون فرسایشی به نرخ کمتر مصرف کروم، کاهش عمق ناحیه فقیر از

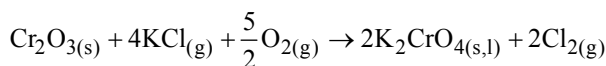


شکل ۷- نرخ کاهش وزن نمونه‌های 3Mo، 5Mo و 7Mo در ۲۵۰ ساعت اکسیداسیون فرسایشی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

طبق روابط زیر باعث می‌شود که دو فضای کاتیونی کروم توسط مولیبدن اشغال شود و با توجه به اینکه تنها سه فضای آنیونی برای اکسیژن وجود دارد  $\frac{1}{2}O_2$  آزاد شود. واکنش گاز اکسیژن با جای خالی آنیونی اکسیژن با قطبیت مثبت منجر به حذف جای خالی آنیونی، تشکیل یک فضای آنیونی و در نتیجه کاهش هدایت یونی آن می‌شود. تبدیل مولیبدن چهار ظرفیتی به ظرفیت‌های بالاتر موجب ایجاد الکترون در باند هدایت و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی اکسید می‌شود.

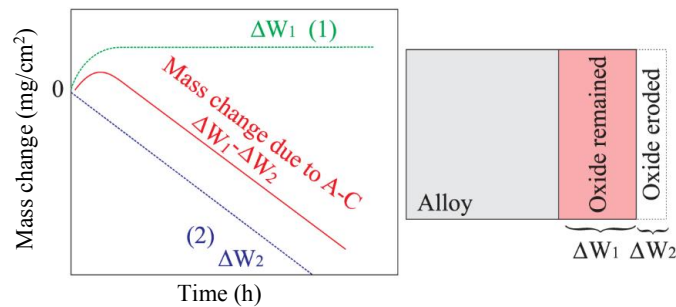


با افزودن بخار نمک به محیط هوا نرخ اکسیداسیون آلیاژها چندین برابر افزایش یافت. درباره نقش کلر در رفتار اکسیداسیون نمونه‌های حاوی مولیبدن داده‌های مستقیمی از آنالیز کمی و فازی نمونه‌ها حاصل نشد. اما درباره نمونه 0Mo ترکیب کرومات پتاسیم در اثر تبخیر نمک و واکنش آن با لایه کرومیا سطحی طی واکنش زیر صورت می‌گیرد [۲۶]:



لایه کرومات پتاسیم سطحی لایه‌ای غیرمحافظ است که با مصرف کروم آلیاژ موجب افزایش نرخ آسیب به ماده می‌شود که به نظر می‌رسد این عامل سبب افزایش چند برابری نرخ اکسیداسیون نمونه در مقایسه با اکسیداسیون در هوا می‌شود.

وجود عامل خوردنده دوم نظیر کلر، به پیچیدگی موضوع خواهد افزود. بر اساس نتایج پژوهش حاضر افزودن مولیبدن به آلیاژهای پایه نیکل موجب کاهش نرخ تشکیل لایه‌های اکسیدی می‌شود. در مطالعات طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نیز تشکیل اکسید کروم (کرومیا<sup>۱۷</sup>) و فاز اسپینل در نمونه‌ها تأیید شد، با این تفاوت که در آلیاژ با میزان مولیبدن بیشتر لایه اکسیدی با نرخ کندتری تشکیل شد. در این پژوهش، به علت وجود ۲۰ درصد وزنی کروم در آلیاژ، تحت شرایط حالت پایدار انتظار اکسیداسیون انتخابی کروم و ایجاد لایه سطحی از جنس کرومیا در محیط اکسیدی می‌رود [۲۴]، اما به نظر می‌رسد که مولیبدن نقش مهمی در سینتیک اکسیداسیون ایفا کرده است. در مطالعات یو و همکاران [۲۲] مشخص شد که مولیبدن در لحظات اولیه اکسیداسیون در ساختار کوراندوم<sup>۱۸</sup> اکسید کروم حل می‌شود و به علت تأثیرگذاری بر ساختار نقص آن تشکیل کرومیا را ترغیب می‌کند. مطالعات یون و همکاران [۲۵] نشان داده است که با توجه به اینکه نقایص ذاتی در اکسید کروم بسیار اندک است مقادیر کم عناصر آلاینده مانند مولیبدن می‌تواند انتقال یونی را تحت تأثیر قرار دهد. افزودن مولیبدن به آلیاژ سبب حل شدن این عنصر در لایه اکسیدی کرومیا می‌شود و بدین طریق با تحت تأثیر قرار دادن ساختار نقص اکسید کروم و کاهش دادن چگالی عیوب اکسیژن، نفوذ رو به داخل اکسیژن و در نتیجه نرخ رشد اکسید را کاهش می‌دهد. سازوکار زیر برای نحوه تأثیر مولیبدن بر حذف جاهای خالی آنیونی (اکسیژن) پیشنهاد شده است: انحلال اکسید مولیبدن در شبکه اکسید کروم



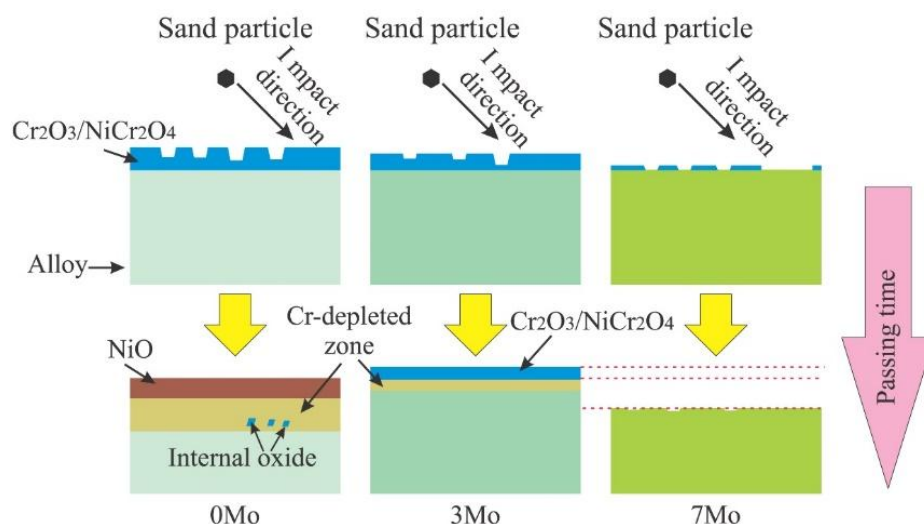
شکل ۸- نحوه تغییرات کاهش وزن (ضخامت) در فرایند اکسیداسیون فرسایشی دمابالا

در رابطه (۱)  $\frac{dx}{dt}$  نرخ رشد لایه اکسیدی،  $k_p$  ثابت رشد سهمی،  $k_e$  ثابت نرخ سایش و  $x$  ضخامت لایه اکسیدی است [۱۲]. اکسیداسیون انتخابی معمولاً پس از یک مرحله اکسیداسیون سریع موسوم به حالت گذار<sup>۲۰</sup> اتفاق می‌افتد که طی آن تمام عناصر موجود در آلیاژ اکسید می‌شوند [۲۸]. به نظر می‌رسد در نمونه 7Mo نرخ زدایش پوسته اکسیدی پایدار به علت سرعت رشد بسیار کم ناشی از وجود مولیبدن از نرخ زدایش آن در برخورد ذرات ساینده کمتر است و به حالت پایدار نمی‌رسد. بنابراین، این احتمال وجود دارد که با زدوده شدن مداوم لایه سطحی و در معرض قرار گرفتن سطح فلزی در مقابل عوامل اکسید کننده، اکسیداسیون با تشکیل سریع در حالت گذار ادامه یابد. وقتی که سطح نمونه به طور مستقیم مورد اصابت ذرات ماسه قرار می‌گیرد با سایش شدیدتری مواجه می‌شود که در شکل (۶-ج) مشاهده شد و در شکل (۹) به صورت ترسیمی نشان داده می‌شود. درباره نمونه 3Mo سرعت اکسیداسیون تا حدودی بیشتر از نمونه 7Mo است. به نظر می‌رسد همین امر باعث شده است که سرعت تشکیل لایه اکسیدی نسبت به سرعت زدایش آن پیشی بگیرد و در انتهای آزمون یک لایه نسبتاً یکنواخت اکسیدی روی سطح باقی بماند. با توجه به مقدار حدود ۱۱ درصد وزنی عنصر کروم در لایه زیرسطحی امکان تشکیل لایه کرومیا و یا فاز اسپینل روی سطح وجود دارد. در مقابل نرخ اکسیداسیون سریع تر نمونه 0Mo به این نمونه کمک می‌کند که پس از مدتی به اکسیداسیون حالت پایدار برسد و فرسایش با سازوکار اکسیداسیون شتاب گرفته با سایش ادامه یابد.

سازوکار گفته شده در خوردگی آلیاژ Ni-Cr-Al در هوای حاوی ۵۰۰ ppmv بخار کلرید سدیم مشاهده شده است. حضور همین مقدار اندک عامل کلریدی موجب شدت گرفتن اکسیداسیون نسبت به هوای خالص در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد شد. علت این امر نقش بخار نمک در شکست<sup>۱۹</sup> لایه‌های محافظ اکسیدی معرفی شد [۷]. درباره نمونه‌های حاوی مولیبدن تشکیل ترکیبات کرومات پتاسیم در بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس مشاهده نشد و درک سازوکار دقیق آن نیاز به بررسی‌ها و آنالیزهای بیشتر دارد.

در اکسیداسیون فرسایشی دمابالا نرخ اتلاف نمونه از دو عامل تأثیر می‌پذیرد: افزایش وزن ناشی از ایجاد لایه اکسیدی و کاهش وزن ناشی از زدوده شدن لایه [۲۷]. در چنین حالتی میزان اتلاف ماده از حالتی که ماده به تنهایی اکسیداسیون و یا سایش شود بیشتر خواهد بود. در اکسیداسیون ضخامت لایه اکسیدی با تبعیت از قانون سهمی (رشد کنترل شونده با نفوذ) افزایش می‌یابد. اما در عین حال این لایه اکسیدی در اثر برخورد ذرات ساینده با سرعتی ثابت زدوده می‌شود. رشد لایه اکسیدی ادامه می‌یابد تا به ضخامتی برسد که در آن نرخ ایجاد و نرخ برداشت لایه توسط ذرات برابر شود. هرچه نرخ برداشت لایه بیشتر باشد ضخامت لایه اکسیدی در زمان رسیدن به این حالت پایدار کمتر خواهد بود. طرح‌واره چنین سازوکاری در شکل (۸) آورده شده و با رابطه (۱) نشان داده می‌شود:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} - k_e \quad (1)$$



شکل ۹- نمایش ترسیمی میزان و نحوه آسیب در اکسیداسیون فرسایشی دمابالا با تغییر مقدار مولیبدن آلیاژ

فرسایشی دمابالای آلیاژ پایه Ni-20Cr-3Fe تحت شرایط احتراق در بستر سیال مطالعه و بررسی شد.

۱- مقاومت اکسیداسیون آلیاژهای پایه نیکل با افزودن عنصر مولیبدن افزایش یافت. اما در شرایط اکسیداسیون و سایش همزمان، افزودن مولیبدن موجب افزایش نرخ فرسایش نمونه‌ها شد. افزودن مولیبدن به آلیاژ احتمالاً با تأثیرگذاری بر ساختار نقص اکسید کروم محافظت کننده موجب شد که نرخ رشد اکسید و در نتیجه نرخ اکسیداسیون آلیاژ کاهش یابد. در برخورد ذرات ساینده به آلیاژها، لایه محافظ اکسیدی به صورت مکانیکی زدوده می‌شود. نرخ رشد سریع‌تر لایه اکسیدی در آلیاژ فاقد Mo منجر شد که نرخ تشکیل لایه اکسیدی بر نرخ زدایش آن پیشی بگیرد و در نهایت یک نرخ زدایش پایدار حاصل شود. اما با افزایش مقدار مولیبدن در آلیاژ پس از زدایش مکانیکی لایه اکسیدی، لایه محافظ اکسیدی امکان تشکیل نمی‌یابد و فرسایش با نرخ بالایی ادامه می‌یابد.

۲- رفتار اکسیداسیون فرسایشی نمونه‌ها می‌تواند به وسیله سینتیک شبه خطی توضیح داده شود. اما در نمونه‌های با درصد‌های بالاتر مولیبدن، به علت تداوم اکسیداسیون در حالت گذرا و زدایش سریع اکسیدهای با محافظت کم، سینتیک فرسایش به صورت خطی تفسیر می‌شود.

فقر شدن شدید لایه زیرسطحی از کروم در مورد نمونه 0Mo بیانگر مصرف سریع کروم در اثر اکسیداسیون سریع است. با کاهش مقدار کروم در لایه‌های نزدیک به سطح، جزیره‌های اکسید داخلی مانند شکل (۶-ب) تشکیل می‌شود. با توجه به ضخامت کم پوسته اکسیدی امکان تعیین دقیق جنس پوسته از طریق آزمون‌های پرتو ایکس و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس ممکن نبود. اما با توجه به مقدار کروم حدود ۶ درصد وزنی به نظر می‌رسد که اکسید باقی مانده بر سطح این نمونه NiO با پایداری کمتر و نرخ رشد بیشتر باشد [۲۸]. درباره اکسیداسیون فرسایشی دمابالا مشخص شده است که ایجاد یک لایه اکسیدی پیوسته روی سطح نمونه عاملی کمک کننده در کاهش نرخ آسیب نمونه‌هاست [۲۹]. بنابراین مقاومت به اکسیداسیون فرسایشی بالاتر آلیاژهای 0Mo و 3Mo نسبت به 7Mo توجیه پذیر است. همچنین اکسیدهای پایدار با نرخ رشد کم نظیر آلومینا و کرومیا تأثیر بیشتری بر افزایش مقاومت اکسیداسیون فرسایشی آلیاژها دارند [۳۰] که این دلیلی بر مقاومت بالاتر نمونه 3Mo به 0Mo است.

#### ۴- نتیجه گیری

تأثیر افزودن مولیبدن بر رفتار اکسیداسیون دمابالا و اکسیداسیون

### تشکر و سپاسگزاری

مطالعه حاضر با حمایت مالی و فنی شرکت ابارا ( Ebara Environmental Plants)، فوجی ساوا، ژاپن به انجام رسیده است. بدین وسیله از مانابو نوگوچی بابت حمایت‌های فکری و فنی تقدیر و تشکر می‌شود.

۳- ضخامت لایه اکسیدی باقیمانده روی نمونه، پس از ۲۵۰ ساعت برخورد ذرات ساییده، و نرخ زدایش خطی با افزایش درصد Mo آلیاژ کاهش یافت. به طوری که درباره آلیاژ 7Mo عملاً لایه اکسیدی پیوسته مشاهده نشد. می‌توان نتیجه گرفت که لایه اکسیدی ایجاد شده در مقدار Mo بالاتر مقاومت کمتری نسبت به سایش دارد.

### واژه‌نامه

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. fluidized bed                               | 11. crater              |
| 2. biomass                                     | 12. depletion           |
| 3. high temperature erosion-oxidation          | 13. internal oxidation  |
| 4. waste incineration                          | 14. parabolic           |
| 5. scaling                                     | 15. linear              |
| 6. field emission scanning electron microscopy | 16. para-linear         |
| 7. energy dispersive X-ray spectroscopy        | 17. chromia             |
| 8. X-ray diffraction                           | 18. corundum            |
| 9. focused ion beam                            | 19. breakdown           |
| 10. spinel                                     | 20. transient oxidation |

### مراجع

- Norling, R., and Olefjord, I., "Erosion-Corrosion of Fe- and Ni-based Alloys at 550°C", *Wear*, Vol. 254, No. 1, pp. 173-184, 2003.
- Hou, P. Y., Niu, Y., Sum, T. J., and Stringer, J., "Effect of HCl on the Corrosion and Wear of In-bed Tubes in a Laboratory Simulated Bubbling Fluidized Bed", *Wear*, Vol. 233-235, pp. 635-646, 1999.
- Roy, M., Ray, K. K., and Sundararajan, G., "Erosion-Oxidation Interaction in Ni and Ni-20Cr Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32, No. 6, pp. 1431-1451, 2001.
- Kang, C. T., Pettit, F. S., and Birks, N., "Mechanisms in the Simultaneous Erosion-Oxidation Attack of Nickel and Cobalt at High Temperature", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 18, No. 10, pp. 1785-1803, 1987.
- Rishel, D. M., Pettit, F. S., and Birks, N., "Some Principal Mechanisms in the Simultaneous Erosion and Corrosion Attack of Metals at High Temperatures", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 143, No. 1, pp. 197-211, 1991.
- Wellman, R. G., and Nicholls, J. R., "High Temperature Erosion-Oxidation Mechanisms, Maps and Models", *Wear*, Vol. 256, No. 9, pp. 907-917, 2004.
- Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., and Baxter, L. L., "The Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26, No. 3, pp. 283-298, 2000.
- Chang, S. L., Pettit, F. S., and Birks, N., "Interaction between Erosion and High-Temperature Corrosion of Metals: The Erosion-Affected Oxidation Regime", *Oxidation of Metals*, Vol. 34, No. 1, pp. 23-45, 1990.
- Tylczak, J. H., "Erosion-Corrosion of Iron and Nickel Alloys at Elevated Temperature in a Combustion Gas Environment", *Wear*, Vol. 302, No. 1, pp. 1633-1641, 2013.
- Hou, P., MacAdam, S., Niu, Y., and Stringer, J., "High Temperature Degradation by Erosion-Corrosion in Bubbling Fluidized Bed Combustors", *Materials Research*, Vol. 7, No. 1, pp. 71-80, 2004.
- Tong, C., *Introduction to Materials for Advanced Energy Systems*, Springer, Switzerland, 2019.
- Mishra, S. B., Chandra, K., and Prakash, S., "Erosion-Corrosion Behaviour of Nickel and Iron Based Superalloys in Boiler Environment", *Oxidation of Metals*, Vol. 83, No. 1-2, pp. 101-117, 2014.
- Young, D. J., *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2nd ed. Elsevier Ltd, 2016.
- Lai, G. Y., *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. ASM International, 2007.

15. Davis, J. R., *Alloying: Understanding the Basics*, Vol. 3, ASM International, 2001.
16. Chen, L., Lan, H., Huang, C., Yang, B., Du, L., and Zhang, W., "Hot Corrosion Behavior of Porous Nickel-Based Alloys Containing Molybdenum in the Presence of NaCl at 750°C", *Engineering Failure Analysis*, Vol. 79, pp. 245-252, 2017.
17. Elliott, P., and Hampton, A. F., "The Influence of Ternary Additions of W, Mo, Ti, Ta, and Nb on the Isothermal and Cyclic Oxidation of Ni-10Cr Alloy", *Oxidation of Metals*, Vol. 14, No. 5, pp. 449-468, 1980.
18. Peters, K. R., Whittle, D. P., and Stringer, J., "Oxidation and Hot Corrosion of Nickel-Based Alloys Containing Molybdenum", *Corrosion Science*, Vol. 16, No. 11, pp. 791-804, 1976.
19. Mizutani, M., "Study on High Temperature Oxidation of Ni-Cr Ceramic Alloys. Effects of Cr and Mo", *Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai Shi*, Vol. 28, No. 1, pp. 59-78, 1990.
20. Emami, M., and Hayashi, S., "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, pp. 101-113, 2019. (In Farsi).
21. Schutze, M., *Protective Oxide Scales and Their Breakdown*, 1st ed. Wiley, 1997.
22. Yu, X., Gulec, A., Andolina, C. M., Zeitchick, E. J., Gusieva, K., Yang, J. C., Scully, J. R., Perepezko, J. H., and Marks, L. D., "In Situ Observations of Early Stage Oxidation of Ni-Cr and Ni-Cr-Mo Alloys", *Corrosion*, Vol. 74, No. 9, pp. 939-946, 2018.
23. Pettit, F., Design of Structural Alloys with High-Temperature Corrosion Resistance, PP. 597-621, In Robert B. A. W., and Jaffee, I., (Eds.), *Fundamental Aspects of Structural Alloy Design*, New York: Plenum Press, 1977.
24. Bataillou, L., Martinelli, L., Desgranges, C., Bosonnet, S., Ginestar, K., Miserque, F., Wouters, Y., Latu-Romain, L., Pugliara, A., Proietti, A., and Monceau, D., "Growth Kinetics and Characterization of Chromia Scales Formed on Ni-30Cr Alloy in Impure Argon at 700 °C", *Oxidation of Metals*, Vol. 93, pp. 329-353, 2020.
25. Yun, D. W., Seo, H. S., Jun, J. H., Lee, J. M., and Kim, K. Y., "Molybdenum Effect on Oxidation Resistance and Electric Conduction of Ferritic Stainless Steel for SOFC Interconnect", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 13, pp. 10328-10336, 2012.
26. Sadeghi, E., and Joshi, S., "Chlorine-Induced High-Temperature Corrosion and Erosion-Corrosion of HVOF and HVOF-sprayed Amorphous Fe-Based Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 371, pp. 20-35, 2019.
27. Link, R. J., Birks, N., Pettit, F. S., and Dethorey, F., "The Response of Alloys to Erosion-Corrosion at High Temperatures", *Oxidation of Metals*, Vol. 49, No. 3, pp. 213-236, 1998.
28. Birks, N., and Meier, G. H., *Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals*, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2006.
29. Noguchi, M., Yakuwa, H., Miyasaka, M., Sakamoto, H., Kosugi, Sh., and Narita, T., "High Temperature Erosion-Corrosion Behavior of Boiler Tube Materials in Fluidized-Bed Waste Incinerator Conditions", *Proceedings of High Temperature Corrosion and Protection 2000*, pp. 573-578, 2000.
30. Roy, M., "Approaches to Enhance Elevated Temperature Erosion Resistance of Ni-Base Superalloys", *Materials at High Temperature*, Vol. 36, No. 2, pp. 142-156, 2019.