

## بررسی تاثیر پوشش آلومینایدی اعمال شده به روش سمنتاسیون بیرون از پودر بر رفتار خزشی دما بالای فولاد HP مورد استفاده در لوله‌های کراکینگ

عباس بهرامی، هدی پورمحمد، عبدالمجید اسلامی، علی ناظمی هرندی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۰۳ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۱۸)

### چکیده

فولادهای آستنیتی HP به دلیل مقاومت به اکسیداسیون، پایداری حرارتی و مقاومت خزشی به طور گسترده جهت ساخت لوله های کراکینگ در صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد که عمر لوله‌ها معمولاً کمتر از مدت زمان طراحی آنها است و یکی از مهم ترین مشکلات واحدهای صنعتی به شمار می‌رود. روش آلومینایزینگ نیز در سال های اخیر جهت محافظت از سوپرآلیاژها و فولادها در برابر محیط‌های اکسیدکننده و خوردنده مورد استفاده قرار می‌گیرد. از میان روش‌های مختلف آلومینایزینگ، روش سمنتاسیون بیرون از پودر به دلیل یکنواختی ضخامت و ارزان قیمت بودن ایده آل است. در این پژوهش، ابتدا قطعات خزشی براساس استاندارد ASTM E8/E8M آماده سازی شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۵۰ سانتی گراد پوشش داده شدند. سپس آزمون خزش در دمای ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، بر روی قطعات انجام شد. در نهایت میکروساختار پوشش و زمینه مورد مطالعه قرار گرفت و با بررسی نتایج آزمون خزش و مقایسه با قطعات بدون پوشش این نتیجه حاصل شد که عواملی نظیر عملیات حرارتی انجام شده بر روی قطعات در حین اعمال پوشش بر روی سطح و یا ایجاد لایه ی نفوذ درهم در ساختار می تواند منجر به کاهش عمر خزشی دما بالای قطعات شود.

واژه‌های کلیدی: فولادهای نسوز، کراکینگ، پوشش های نفوذی، آلومینایزینگ، خزش.

## Investigating the Effect of Aluminide Coating Applied by Out-of-Pack Cementation Method on the High-Temperature Creep Behavior of HP Steel Used in Cracking Tubes

Hoda Pourmohammad, Abbas Bahrami, Abdoulmajid Eslami, Ali Nazemi Harandi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

(Received 24 May 2021, accepted 18 June 2021)

### Abstract

HP austenitic steels are widely used to produce cracking tubes due to their oxidation resistance, thermal stability and high-temperature creep resistance. Operating life of these cracking tubes is usually less than their design life, which is one of the most important problems of industrial units. Aluminizing has also been used in recent years to protect superalloys and steels in oxidizing and corrosive environments. Among the various aluminizing methods, out-of-pack cementation is ideal due to its uniformity of thickness and low cost. In this study, creep samples were first prepared according to ASTM E8/E8M standard, coated for 4 hours at 1050°C. Then, creep tests were performed at 850°C, 900°C and 950°C. Finally, microstructure of the coating and substrate was studied and by examining the creep test results and comparing with the uncoated samples, it was concluded that factors such as heat treatment applied to the samples during coating process or creating an interdiffusion zone in the structure can lead to reduce the high-temperature creep life of the samples.

**Keywords:** Steels, Cracking, Diffusion Coatings, Aluminizing, Creep.

**Email of Corresponding Author:** hodap92@yahoo.com

## مقدمه

در سال‌های اخیر از آلیاژهای آستنیتی مقاوم به حرارت که به روش ریخته‌گری گریز از مرکز تولید می‌شوند، در صنایع پتروشیمی برای ساخت لوله‌های کراکینگ استفاده می‌شود که در معرض شرایط بسیار سختی نظیر دمای بالا در محدوده  $800^{\circ}\text{C}$  -  $1150^{\circ}\text{C}$ ، تنش‌های ناگهانی و محیط خورنده قرار می‌گیرند. در نتیجه باید از خواصی نظیر استحکام بالا، مقاومت خزشی، مقاومت به کربوره شدن و مقاومت به خوردگی مناسبی برخوردار باشند [۲۱]. این آلیاژها از عناصر اصلی آهن، کروم (۲۵٪ وزنی) و نیکل (۳۵٪ وزنی) و ساختار آستنیتی تشکیل شده‌اند. میکروساختار آنها نیز از کاربیدهای اولیه ( $M_{23}C_6$ ) که در نواحی مرز دانه‌ای مشاهده می‌شوند، تشکیل شده است که وجود این کاربیدهای ریز و توزیع آنها در مرز دانه‌ها منجر به افزایش مقاومت خزشی این فولاد می‌شود. در مراحل اولیه قرارگیری در سرویس، رسوبات کاربیدی ثانویه ( $M_7C_3$ ) علاوه بر مرز دانه‌ها در زمینه‌ی آستنیتی نیز رسوب می‌کنند که به عنوان مانعی در برابر رشد ترک‌های خزشی به درون میکروساختار عمل می‌کنند. از طرفی با گذشت زمان کاربیدهای اولیه نیز به یکدیگر پیوسته و بزرگتر می‌شوند که تاثیر منفی بر خواص خزشی دارد [۳]. از مکانیزم‌های شکست این لوله‌ها می‌توان به مواردی نظیر شکست ناشی از خزش، خستگی حرارتی، شکست ترد، سایش، گرم شدن بیش از حد، کربوره شدن، اکسیداسیون و نیتريد شدن اشاره کرد که از بین موارد ذکر شده، شکست ناشی از خزش اصلی‌ترین دلیل شکست این لوله‌ها می‌باشد. شکست ناشی از خزش معمولاً در اثر ناپایداری ساختار اتفاق می‌افتد به گونه‌ای که در اثر بهم پیوستن کاربیدها و تشکیل حفرات خزشی و بهم پیوستن آنها، تغییر شکل خزشی ایجاد شده و عمر قطعات کاهش می‌یابد [۴-۶]. یکی از روش‌های پیشنهادی افزایش عمر لوله‌های کراکینگ استفاده از پوشش‌های نفوذی می‌باشد.

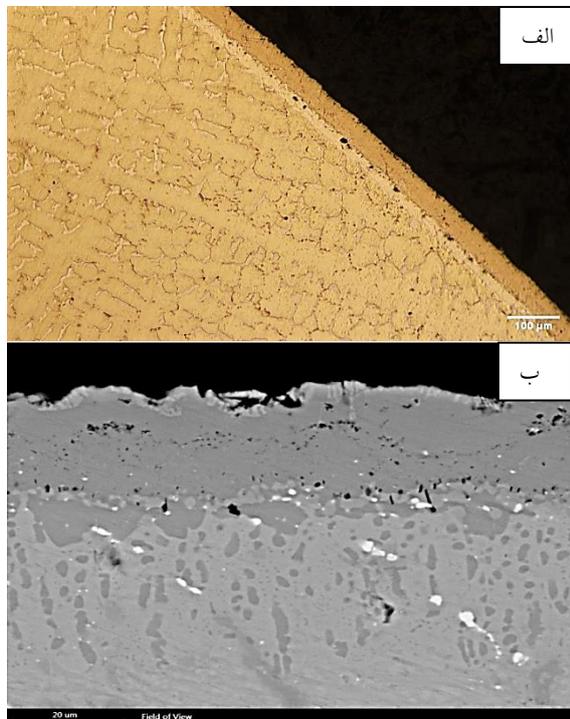
پوشش‌های آلومینایدی، در مصارف صنعتی جهت بهبود خواص سطح و محافظت از آن در برابر عوامل محیطی پرکاربرد هستند [۷]. در پژوهش‌های اخیر اعمال پوشش منجر به افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون فولادها نیز شده است. پوشش‌های نفوذی، ساختار، ترکیب شیمیایی و خواصی کاملاً متفاوت با زیرلایه دارند و به گونه‌ای انتخاب می‌شود که بیشترین تطابق ساختاری و مکانیکی با زیرلایه داشته باشد. در این روش جهت محافظت از سطح زیرلایه، از پوشش‌های آلومینایدی که بر مبنای ترکیبات بین فلزی  $Al-Ni$  بودند، استفاده می‌شود که با تشکیل لایه‌ای از  $Al_2O_3$  از زیرلایه محافظت می‌کنند. در بین روش‌های آلومینایزینگ، روش سمتماسیون جعبه‌ای (پودری) و روش سمتماسیون بیرون از پودر (روش گازی) کاربرد گسترده‌ای دارند. سمتماسیون پودری معمولاً برای پوشش دهی قطعات کوچک استفاده می‌شود که در این روش احتمال آلوده شدن پوشش توسط پودر وجود دارد. روش گازی به دلیل ارزان قیمت بودن و هم‌چنین سهولت پوشش دهی کانال‌های داخلی مورد استفاده قرار می‌گیرد و پوشش‌های اعمال شده به این روش، از یکنواختی ضخامت بسیار خوب و هم‌چنین تمیزی بیشتری نسبت به روش سمتماسیون پودری برخوردارند [۹، ۸]. در فرآیند آلومینایزینگ گازی، هالیدهای فرار آلومینیوم در دماهای بالا در مخلوط پودری که جدا از قطعات قرار گرفته‌اند، تولید می‌گردند. براساس پژوهش‌های انجام شده، قرار دادن قطعات در دماهای بالاتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  جهت دستیابی به پوششی با ضخامت بهینه الزامی است. سپس هالیدهای تولید شده به وسیله یک گاز حامل به سطح قطعه منتقل شده و در سطح قطعه مورد نظر واکنش انجام شده و یک لایه غنی از آلومینیوم تشکیل می‌شود. با نفوذ آلومینیوم به داخل زمینه و تشکیل پوشش مطلوب میزان فعالیت فرآیند کاهش می‌یابد [۱۰]. در مطالعات قبلی جهت کاهش تجمع کک و جلوگیری از پدیده کک‌گیری بر روی سطح داخلی لوله‌ها از پوشش‌های آلومینایدی استفاده شده بود و برخی

مختلف از سطح خارجی (پوشش) به سمت زیرلایه با بار اعمالی ۱۰۰ گرم و مدت زمان ۱۵ ثانیه انجام شد. آزمون خزش قطعه ی بدون پوشش به دلیل سرویس دهی لوله ها در محدوده ی دمایی  $800^{\circ}\text{C}$ – $1150^{\circ}\text{C}$  در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و قطعات پوشش داده شده در سه دمای  $850^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $950^{\circ}\text{C}$  و تنش  $75\text{ MPa}$  انجام شد. در نهایت نتایج آزمون خزش مورد بررسی قرار گرفت.

## نتایج و بحث

### بررسی های میکروسکوپی

با بررسی تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قطعه ی پوشش داده شده که در شکل ۱ نشان داده شده است، این نتیجه حاصل شد که پوشش تقریباً یکنواختی بر روی سطح تشکیل شده و فرآیند اعمال پوشش اثری بر میکروساختار زیرلایه نداشته است.



شکل ۱. تصاویر الف) میکروسکوپ نوری ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی قطعه ی پوشش داده شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت.

خواص آن ها نظیر اکسیداسیون و کربوره شدن بررسی شده است [۱۱]. علیرغم پژوهش های انجام شده، در رابطه با رفتار خزشی دما بالای فولاد مقاوم در برابر حرارت HP با اعمال پوشش آلومینیدی پژوهشی صورت نگرفته است. لذا هدف از پژوهش حاضر، بررسی مشاهدات میکروسکوپی و نتایج آزمون خزش قطعات پوشش داده شده در دماهای مختلف و مقایسه با قطعات بدون پوشش می باشد.

### مواد و روش تحقیق

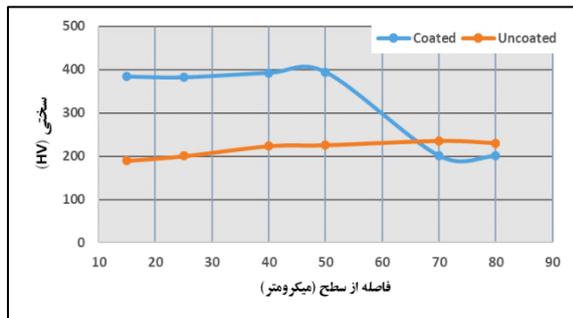
قطعات آزمون خزش به طول ۱۰ سانتی متر و طول میانه ۲۵ میلی متر براساس استاندارد ASTM E8/E8M از لوله ی ریخته گری شده HP-Nb که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است، بریده شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی لوله ی فولادی HP-Nb ریخته گری شده

عنصر	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Fe
درصد وزنی	۰٫۴۰	۱٫۸۴	۱٫۲۷	۲۵٫۲۳	۳۵٫۰۷	۱٫۰۷	Bal.

به دلیل استفاده از روش آلومینایزینگ فاز گازی، آماده سازی اولیه نمونه ها ضروری است در نتیجه قطعات خزشی با استفاده از کاغذ سنباده های مختلف از ۸۰ تا ۶۰۰ سنباده زنی شدند و در اتانول، برای پاکسازی از هرگونه آلودگی، با استفاده از اولتراسونیک شست و شو داده شدند. جهت فعال سازی سطح، قطعات در محلول  $5\text{ HCl}$  مولار غوطه ور شدند و شسته شدند. مخلوط پودر پوشش دهی که شامل پودرهای آلومینا، آلومینیوم و آمونیوم کلرید می باشد، تهیه شد و قطعات به مدت ۴ ساعت در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند تا پوشش بر روی سطح تشکیل شود و در کوره تا دمای اتاق سرد شدند. سپس قطعاتی با ضخامت ۲ میلی متر جهت اطمینان از تشکیل پوشش بر روی سطح تحت بررسی ریزساختاری قرار گرفت. پروفیل سختی سنجی بر حسب مقیاس ویکرز به فاصله های

نتایج آزمون سختی سنجی بر روی سطح مقطع عرضی قطعه ی پوشش داده شده و بدون پوشش با بار اعمالی ۱۰۰ گرم در شکل ۲ نشان داده شده است. در قطعه ی پوشش داده شده در فاصله ی ۲۵ میکرون از سطح، پوشش آلومینایدی، سختی بسیار بالاتری نسبت به زیرلایه داشته است ولی در مقایسه با ناحیه ی نفوذ درهم و رسوبات تشکیل شده در این ناحیه، سختی کمتر بوده است. سختی بالاتر ناحیه ی نفوذ درهم را می توان به دلیل تبدیل فاز آستنیت به فریت و همچنین توزیع یکنواخت ذرات AINi در این ناحیه دانست [۱۰-۱۲]. در نهایت با حرکت به سمت زیرلایه سختی کاهش یافته است.



شکل ۲: پروفیل سختی سنجی از سطح خارجی قطعه ی پوشش داده شده و بدون پوشش.

#### رفتار خزشی نمونه ی پوشش داده شده و بدون پوشش

جهت بررسی تاثیر پوشش بر رفتار خزشی و مقایسه ی بهتر دو قطعه ی پوشش داده شده و بدون پوشش هر دو در دمای ۸۵۰°C و تنش ۷۵ MPa مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آن در جدول ۳ ذکر شده است. همانطور که مشاهده می شود زمان از هم گسیختگی نمونه ی پوشش داده شده، حدود ۷۵ درصد کاهش پیدا کرده است و نشان دهنده ی این است که اعمال پوشش بر روی قطعات منجر به افت رفتار خزشی این آلیاژ شده است و تاثیر منفی بر عمر قطعات داشته است. علاوه بر آن، افزایش طول قطعه ی پوشش داده شده در حین انجام آزمون خزش برابر با ۵/۲٪ و نمونه ی بدون پوشش برابر با ۹٪ گزارش شده است. پس از آن تاثیر دما بر رفتار خزشی قطعه ی

پوشش نفوذی از دو لایه تشکیل شده است: یک لایه ی خارجی و یک لایه ی نفوذ درهم. با توجه به جدول ۲ در لایه ی خارجی، به دلیل اینکه نرخ نفوذ نیکل از زیرلایه به خارج بیشتر از نرخ قرارگیری آلومینیوم بر روی سطح می باشد، لایه ی آلومینایدی تشکیل شده روی سطح، نیکل بیشتری را در ترکیب خود دارد. لایه ی خارجی تشکیل شده بر روی سطح ضخامت در محدوده ی ۱۶-۲۴ میکرون دارد و ناحیه ی نفوذ درهم نیز ضخامت برابر با ۱۸-۳۳ میکرون به خود اختصاص داده است. تشکیل لایه ی نفوذ درهم با ضخامت بالا، نشان دهنده ی نفوذ مقدار زیادی آلومینیوم به داخل و نفوذ عناصر آلیاژی به سمت لایه ی خارجی می باشد. همچنین با توجه به نتایج EDX با حرکت از لایه ی خارجی به سمت لایه ی نفوذ درهم مقدار آلومینیوم و نیکل موجود در ساختار کاهش یافته و در همسایگی رسوبات آلومینایدی در ناحیه ی نفوذ درهم، مقدار کروم بیشتر است که به دلیل خالی شدن اطراف این رسوبات از عنصر نیکل می باشد. در فصل مشترک لایه خارجی و ناحیه نفوذ درهم، در اثر نفوذ عناصر زیرلایه به سمت سطح مقدار زیادی عناصر نیکل، کروم، نیوبیوم و آهن دیده می شود. همچنین در فصل مشترک این دولایه توزیع رسوبات تیره رنگ AIN نیز دیده می شود که در اثر واکنش بین نیتروژن بین نشین و آلومینیوم نفوذی در دمای بالا تشکیل شده اند.

جدول ۲. نتایج EDS از قسمت های مختلف پوشش و زیرلایه.

عنصر (Wt.%)	Al	Cr	Fe	Ni	Nb	N
لایه ی خارجی	۱۴٫۶	۲٫۷	۱۴٫۴	۶۸٫۳	-	-
ناحیه نفوذ درهم	۱٫۲	۶۹٫۸	۱۵٫۸	۱۳٫۳	-	-
فصل مشترک	۴٫۰	۱۳٫۴	۲۰٫۶	۳۱٫۹	۳۰٫۲	-
رسوبات AIN	۴۷٫۰	۱۴٫۳	۲۴٫۰	۸٫۰	-	۷٫۰

۳) با مقایسه ی قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش این نتیجه حاصل شد که وجود پوشش بر روی سطح منجر به کاهش عمر قطعات خزشی در دمای ۸۵۰°C تا ۷۵ درصد می شود و با افزایش دما به ۹۰۰°C و ۹۵۰°C عمر خزشی نمونه های مورد بررسی به ترتیب تا حدود ۹۰ درصد و ۹۵ درصد کاهش پیدا کرد.

جدول ۳: نتایج آزمون خزش در تنش ۷۵MPa و دماهای مختلف بر روی قطعات بدون پوشش و پوشش داده شده.

نام قطعه	تنش آزمون (MPa)	دمای آزمون (°C)	ازدیاد طول نسبی (%)	کمترین نرخ خزش (h <sup>-1</sup> )	زمان پایان آزمون (h)
بدون پوشش	۷۵	۸۵۰	۹	۰,۰۰۱۲	۱۴۸
پوشش داده شده	۷۵	۸۵۰	۵,۳	۰,۰۰۴۷	۳۷,۶
پوشش داده شده	۷۵	۹۰۰	۱۳/۱	۰,۰۰۷۱۹	۳,۳
پوشش داده شده	۷۵	۹۵۰	۱۴,۲	۰,۲۳۸۵	۰,۸۶

### مراجع

1. A. Goswami and S. Kumar. *Failure of pyrolysis coils coated with anti-coking film in an ethylene cracking plant*. Engineering Failure Analysis 39 (2014): 181-187.
2. H. Pourmohammad, A. Bahrami, A. Eslami, and M. Taghipour. *Failure investigation on a radiant tube in an ethylene cracking unit*, Engineering Failure Analysis 104 (2019): 216-226.
3. M. Santos, M. Guedes, R. Baptista, V. Infante, R.A. Cláudio, *Effect of severe operation conditions on the degradation state*

پوشش داده شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آزمون خزش در دمای ۸۵۰°C، ۹۰۰°C و ۹۵۰°C در جدول ۳ دیده می شود. با ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش دما، عمر قطعات بیشتر از ۹۰٪ کاهش یافته و با ۱۰۰ درجه سانتی گراد افزایش دما تا حدود ۹۵٪ کاهش یافته که دلیل آن را می توان تخریب سریع تر میکروساختار در دمای بالا و تنش بالا دانست. اما با وجود ۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی گراد افزایش دما، افزایش طول در حین آزمون خزش، برابر با ۱۳/۱٪ و ۱۴/۲٪ گزارش شده است. کمترین نرخ خزش که مرتبط با مرحله ی دوم خزش در نمودار خزشی می باشد، در نمونه ی پوشش داده شده بیشتر بوده و برابر با  $0,0047 \text{ h}^{-1}$  می باشد، به گونه ای که کمترین نرخ خزش در نمونه ی بدون پوشش برابر با  $0,0012 \text{ h}^{-1}$  گزارش شده است. علاوه بر آن، کمترین نرخ خزش نمونه هایی که در ۹۰۰°C و ۹۵۰°C آزمون خزش بر روی آن ها انجام شده، به ترتیب برابر با  $0,0071 \text{ h}^{-1}$  و  $0,238 \text{ h}^{-1}$  به دست آمده است. به طور کلی یکی از دلایل احتمالی افت خواص مکانیکی قطعات پوشش داده شده را می توان عملیات حرارتی اعمال شده در اثر قرار گرفتن قطعات به مدت ۴ ساعت در دمای بسیار بالای ۱۰۵۰°C بیان کرد. به دنبال آن، تشکیل ناحیه ی نفوذ درهم همراه با رسوبات متعدد و فصل مشترک پوشش/ ناحیه ی نفوذ درهم نیز می تواند مکان مناسبی برای تشکیل میکرو حفرات در دمای بالا باشند. [۱۳].

### نتیجه گیری

- ۱) اعمال پوشش به روش گازی بر روی سطح قطعات فولاد آستنیتی منجر به تشکیل پوششی تقریباً یکنواخت شد.
- ۲) پوشش آلومیناییدی اعمال شده بر روی سطح، منجر به تشکیل ناحیه ی نفوذ درهم در ساختار شد که سختی بسیار بالاتری نسبت به زیرلایه دارد.

*of radiant coils in pyrolysis furnaces*, Engineering Failure Analysis 56 (2015) 194–203.

4. Kucora, Istvan, and L. Radovanovic. *Pyrolysis furnace tube damaging and inspection*. Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering 7, no. 3 (2014): 19.

5. R. I. Pankiw, D. P. Voke, G. Muralidharan, N. D. Evans, C. O. Stevens, K. C. Liu, M. L. Santella, P. J. Maziasz, and V. K. Sikka. *Precipitation and its effect on the design of cast heat resistant alloys*. Corrosion 2007. NACE International, 2007.

6. I. A. Shibli, S. R. Holdsworth, and G. Merckling. *Creep and fracture in high temperature components: design and life assessment issues*. DEStech Publications, Inc, 2005.

۷. شرفی، ش، اثر فرآیند آلومینایزینگ بر مقاومت به کربوریزاسیون فولاد زنگ نزن نسوز DIN 1.4837.

8. Z. D. Xiang, S. R. Rose, J. S. Burnell-Gray, and P. K. Datta. *Co-deposition of aluminide and silicide coatings on  $\gamma$ -TiAl by pack cementation process*. Journal of Materials Science 38, no. 1 (2003): 19-28.

9. A. B. Smith, A. Kempster, and J. Smith. *Vapour aluminide coating of internal cooling channels, in turbine blades and vanes*. Surface and Coatings Technology 120 (1999): 112-117.

10. J. E. Restall, and M. I. Wood. *Alternative processes and treatments*. Materials science and technology 2, no. 3 (1986): 225-231.

۱۱. تقی پور، م، اسلامی، صالحي، م، بهرامی، ع. بررسی اعمال

پوشش آلومینایدی به روش گازی بر فولاد HP-Micro جهت

مقابله با کربوریزاسیون و کک گیری، همایش ملی مهندسی

سطح، ۱۹، (۱۳۹۷).

12. M. Taghipour, A. Eslami, M. Salehi, and A. Bahrami. *An investigation on anti-coking behavior of gas phase aluminide coatings applied on a high-performance micro alloyed (HP-MA) steel*. Surface and Coatings Technology (2020): 125607.

13. H. J. Kolkman, *Creep, fatigue and their interaction in coated and uncoated rene 80*. Materials Science and Engineering 89 (1987): 81-91.