

## Kesan Wap Air Terhadap Pengoksidaan Berkitar pada Aloi Fe-Cr (Water Vapour Effects of Cyclic Oxidation on Fe-Cr Alloys)

N.K. OTHMAN\*, N. OTHMAN, J. ZHANG & D.J. YOUNG

### ABSTRAK

Aloi Fe-Cr (Cr: 9-30 brt%) telah dikenakan pengoksidaan berkitar dalam Ar-20%O<sub>2</sub>, Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O dan Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O (tekanan separa oksigen,  $p_{O_2} = 1.1 \times 10^{-16}$  atm), pada suhu 950°C. Pengukuran perubahan berat pengoksidaan menunjukkan secara umumnya bahawa peningkatan kandungan Cr dalam aloi akan mengurangkan kadar pengoksidaan. Untuk aloi Cr ≤ 17%, 'pengoksidaan pemecahan' telah dapat diperhatikan. Untuk aloi Cr ≥ 25%, penambahan berat adalah sangat rendah disebabkan oleh pembentukan lapisan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Penambahan 5%H<sub>2</sub>O kepada Ar-20%O<sub>2</sub> dapat mempercepatkan lagi kadar pengoksidaan pada aloi yang mempunyai Cr ≤ 20%. Walau bagaimanapun, kesan pencepatan ini tidak berlaku pada aloi yang mempunyai kandungan Cr yang tinggi. Analisis XRD menunjukkan aloi yang mempunyai kandungan Cr ≤ 20%, wustit dan spinel terbentuk pada  $p_{O_2}$  yang rendah, manakala pada  $p_{O_2}$  yang tinggi, hematit, oksida besi dan spinel didapati terbentuk. Untuk aloi yang mempunyai kandungan Cr yang tinggi, hanya Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat dikesan. Analisis keratan rentas menunjukkan bahawa spinel terbentuk melalui pengoksidaan dalaman. Ketebalan dan saiz zon oksida dalaman bertambah dengan bertambahnya kandungan Cr. Lapisan kromium oksida tunggal yang tumpat dapat diperhatikan apabila kandungan Cr melebihi 25%. Kerak oksida yang terbentuk di dalam wap air adalah lebih porous dan kurang padat berbanding kerak yang terbentuk dalam keadaan oksigen kering. Kesan wap air ke atas peningkatan pengoksidaan aloi Fe-Cr telah dibincangkan daripada aspek interaksi gas-pepejal.

*Kata kunci:* Aloi Fe-Cr; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; pengoksidaan berkitar; wap air

### ABSTRACT

Fe-Cr alloys (Cr: 9-30 wt%) were subjected to cyclic oxidation in Ar-20%O<sub>2</sub>, Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O and Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O (partial pressure of oxygen,  $p_{O_2} = 1.1 \times 10^{-16}$  atm). Oxidation weight change measurement showed that in general, increasing Cr content reduced the oxidation rate. At Cr ≤ 17%Cr, breakaway oxidation was observed. However, for Cr ≥ 25%, the weight gain became very low due to formation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. Adding 5%H<sub>2</sub>O to Ar-20%O<sub>2</sub> accelerated the oxidation rate of alloys with Cr ≤ 20%. However, this accelerating effect did not appear in high chromium content alloys. XRD analysis showed that for alloys with Cr < 20%, wustite and spinel were formed at low  $p_{O_2}$ , while at high  $p_{O_2}$ , hematite, iron oxide and spinel were formed. For high Cr content alloy only Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was detected. Cross-section analysis showed that the spinel was formed by internal oxidation. The thickness and size of this internal oxide zone increased with increasing Cr content. A dense chromia layer was observed when the Cr content was above 25%. The oxides scales formed in water vapour were more porous and less compact than the scale formed in dry oxygen. The accelerating effect of water vapour on Fe-Cr oxidation is discussed in terms of gas-solid interactions.

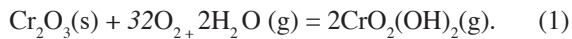
*Keywords:* Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; cyclic oxidation; Fe-Cr alloy; water vapour

### PENGENALAN

Aloi besi-kromium banyak digunakan dalam sektor industri yang melibatkan suhu tinggi seperti penukar haba yang digunakan di loji penghasilan kuasa kerana aloi besi kromium mempunyai sifat kakisan dan sifat mekanik yang baik (Jonsson et al. 2005). Kebolehtahanan sesuatu aloi daripada kesan kakisan biasanya disebabkan oleh pembentukan kerak kaya Cr yang tebal dengan perlahan, sekiranya paras kromium aloi melebihi nilai genting. Kebanyakan aloi mampu untuk membentuk kerak Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di bawah atmosfera yang kering dan dalam keadaan isoterma. Walau bagaimanapun, sifat ini hendaklah dikaji semula apabila wujud kehadiran air terutama untuk

uji kaji berkitar. Kehadiran molekul air atau keadaan yang lembap akan mempengaruhi sifat besi tahan karat, menggalakkan pengoksidaan yang cepat dan pembentukan kerak oksida kaya-Fe akan berlaku dan mengurangkan jangka hayat aloi (Monteiro 2006; Nickel et al. 1998; Rizzo 2006 and Zurek et al. 2005). Fuji dan Meusner (1964) mendapati pengoksidaan Fe di dalam campuran gas Ar/H<sub>2</sub>O adalah didominasi oleh kinetik tindak balas permukaan berbanding pembauran di dalam kerak, dan ia bergantung kepada komposisi gas dan suhu. Rahmel dan Tobolski (1965) menyatakan bahawa kehadiran wap air menyebabkan pembentukan campuran gas H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O di dalam lompong yang berada di dalam kerak, memudahkan

kemasukan oksigen di dalam rongga-rongga disebabkan oleh penguraian gas. Ikeda dan Nii (1978) juga menyatakan bahawa wap air menyebabkan pemisahan kerak yang cepat dan mencegah kerak daripada pulih di mana keadaan ini akan mempercepatkan lagi proses pengoksidaan. Surman dan Castle (1969) mencadangkan satu mekanisma yang dapat memperlihatkan hubungkait pembentukan oksida besi kromium dengan kehadiran wap air berdasarkan pembentukan dan pengewapan  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Merujuk kepada Asteman et al. (2002), pengewapan kromium oksida untuk membentuk kromium (IV) hidroksida akan meningkatkan kadar pengoksidaan aloi besi X20, 304L dan 310 dalam keadaan  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Mereka mendapati pada halaju gas yang rendah aloi X20 dan 310 menunjukkan sifat pelindung kakisan melalui pembentukan oksida ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Walau bagaimanapun, besi 304L tidak membentuk lapisan oksida pelindung secara keseluruhannya pada halaju gas yang rendah. Ini dapat disimpulkan bahawa spesies pengewapan ialah  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  (Asteman et al. 2002; Stanilowski et al. 2007).

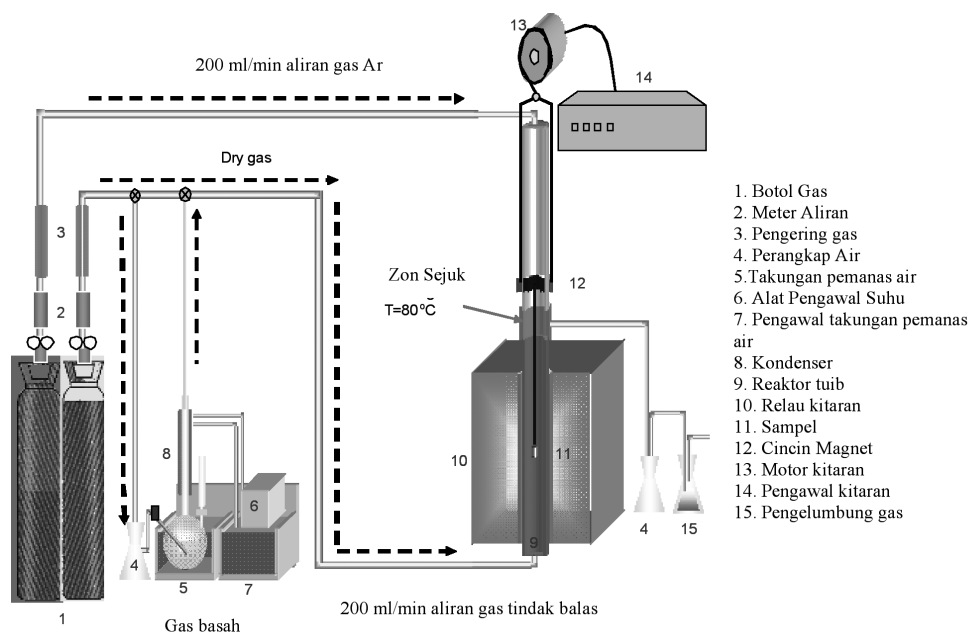


Penyejatan kromium menyebabkan pengurangan kromium bagi pembentukan oksida pelindung dan menyebabkan pembentukan kerak kaya-Fe yang lemah sifat pelindungnya dan menyebabkan kadar pembentukan oksida besi yang tinggi. Kadar pengoksidaan yang tinggi disebabkan oleh nisbah Cr/Fe yang rendah di dalam kerak akan mengakibatkan kadar peresapan keadaan pepejal adalah tinggi. Kajian pengoksidaan berkitar merupakan satu kaedah untuk melihat kesan rintangan bahan terhadap suhu tinggi. Terikan terma yang berlaku ketika pemanasan dan penyejukan merupakan penyebab utama penguraian oksida terhadap kerak luar yang sepatutnya mampu

untuk menghalang daripada pengoksidaan seterusnya (Moon & Lee 1993; Poquillon & Monceau 2003). Kertas ini membentangkan hasil uji kaji kesan wap air terhadap pengoksidaan berkitar aloi kromium dalam Ar-20% $\text{O}_2$  (oksigen kering), Ar-20% $\text{O}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$  (oksigen lembap) dan Ar-10% $\text{H}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$  pada suhu 950°C.

## BAHAN DAN KAEDAH

Aloi Fe-Cr dengan komposisi Cr yang berbeza iaitu 9, 12, 17, 20, 25 dan 30 bt% telah disediakan melalui teknik peleburan arka argon menggunakan elektrod yang tidak boleh diguna semula. Aloi-aloi tersebut disepuh lindapkan pada suhu 1050°C dalam aliran Ar-5% $\text{H}_2$  selama 100 jam. Sampel kupon dipotong segi empat tepat 15 mm × 10 mm × 2 mm, dicanai kepada saiz 1200 grit kemudiannya dibersihkan dengan etanol menggunakan pembersih ultrasonik dengan segera sebelum dilakukan ujian pengoksidaan berkitar. Kupon aloi kemudiannya didedahkan kepada keadaan pengoksidaan berkitar pada gas Ar-10% $\text{H}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$  ( $p_{\text{O}_2}$   $1.1 \times 10^{-16}$  atm), Ar-20% $\text{O}_2$  dan Ar-20% $\text{O}_2$ -5% $\text{H}_2\text{O}$  pada kadar aliran gas 200ml/min pada suhu 950°C. 5%  $\text{H}_2\text{O}$  dihasilkan apabila gas melalui kondenser yang bersuhu 33°C (Lide 1997). Pengoksidaan berkitar akan berlaku secara automatik di dalam tiub tegak relau dengan menggerakkan sampel ke zon panas sehingga ke zon sejuk. Kitaran terdiri daripada 1 jam di bahagian suhu tindak balas dan 10 minit lagi pada keadaan suhu bilik. Rajah 1 menunjukkan rajah skematik eksperimen pengoksidaan berkitar yang di jalankan. Kesemua enam aloi dianalisis menggunakan XRD untuk menentukan fasa-fasa oksidanya. Morfologi kerak akan dicirikan dengan menggunakan Mikroskop Metalurgi, Mikroskop Imbasan Elektron (SEM) dan Spektrosopi Penyerakan Tenaga Sinar-X (EDS).



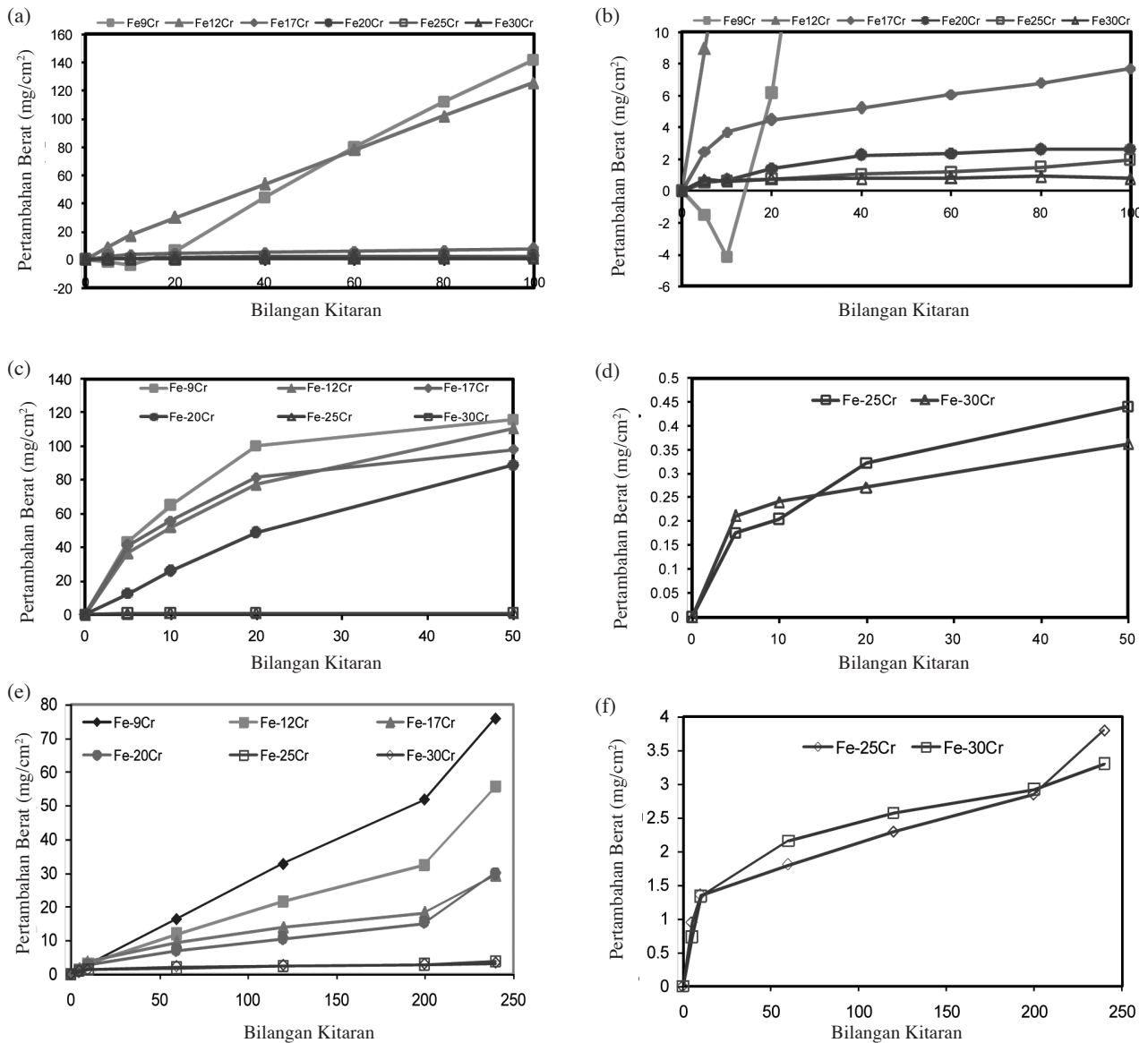
RAJAH 1. Skematik peralatan pengoksidaan berkitar

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

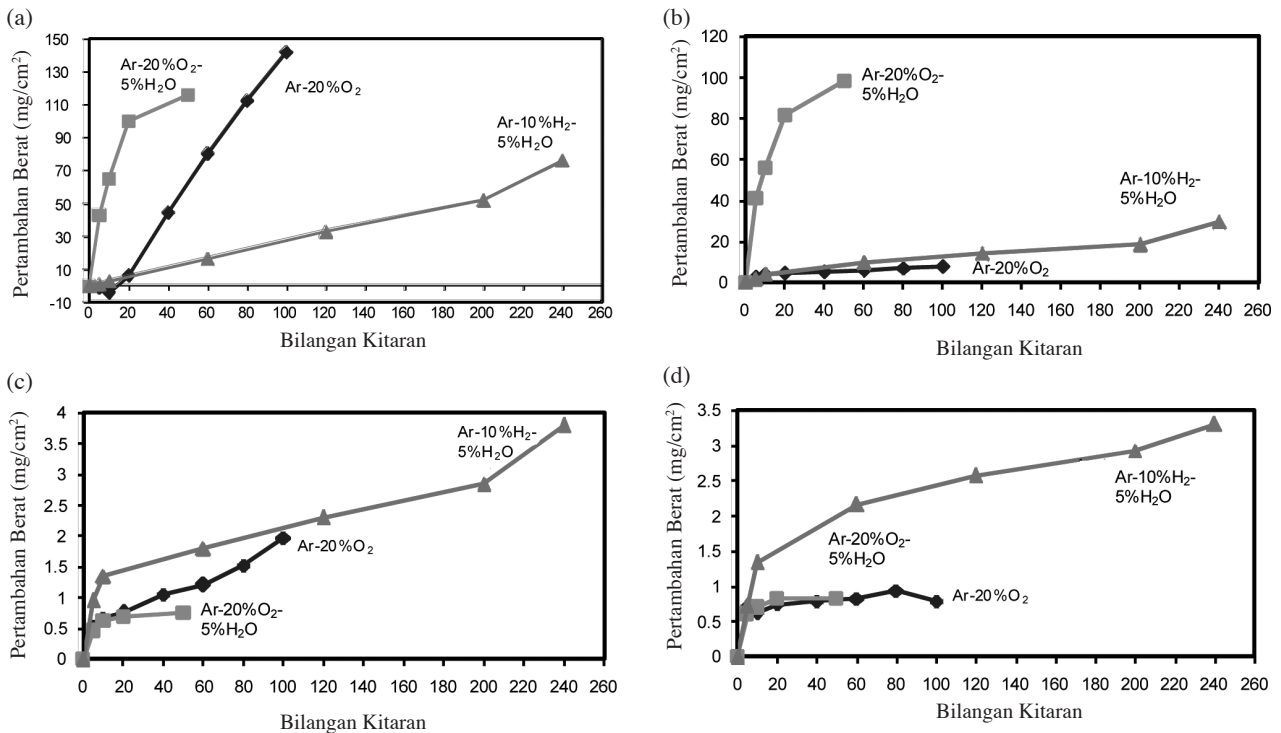
KINETIK DAN PENGOKSIDAAN

Rajah 2 menunjukkan kinetik pengoksidaan berkitar aloi Fe-Cr dalam Ar-20%O<sub>2</sub>, Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O dan Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O. Rajah 2 menunjukkan perbandingan tindak balas kinetik untuk tiga keadaan yang berbeza untuk aloi terpilih. Secara keseluruhannya, peningkatan kandungan Cr akan mengurangkan kadar pengoksidaan aloi untuk semua keadaan uji kaji (Rajah 2). Untuk keadaan oksigen kering, pengurangan berat dapat direkodkan untuk Fe-9Cr untuk kitar ke 10 yang menunjukkan kewujudan serpihan kerak. Selepas kitaran yang ke-10 di dapati penambahan berat berlaku dengan cepat (Rajah 2a). Tiada kehilangan berat dilihat terhadap sampel aloi yang lain. Untuk aloi Cr $\geq$ 17%, penambahan berat adalah rendah (Rajah 2b).

Penambahan 5% wap air kepada Ar-20%O<sub>2</sub> menyebabkan penambahan berat aloi terhadap Cr $\leq$ 20% (Rajah 3a dan 3b). Penambahan ini sangat bererti kepada Fe17Cr dan Fe20Cr yang mempunyai penambahan berat yang rendah dalam keadaan oksigen kering (Rajah 2b, 2c dan 3b). Walau bagaimanapun, kesan ini tidak begitu ketara terhadap aloi yang mempunyai kandungan kromium yang tinggi iaitu Fe25Cr dan Fe30Cr (Rajah 2d, 3c dan 3d). Untuk Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O gas, penambahan berat pengoksidaan adalah rendah daripada p<sub>O<sub>2</sub></sub> yang tinggi (Rajah 2, 3a dan 3b). Untuk Cr $\leq$ 20%, penambahan berat bertambah dan berkadar langsung dengan masa sehingga kitaran ke-200, kemudian memecut secara dramatik yang menunjukkan bermula berlakunya 'pengoksidaan pemecahan'. Untuk kandungan kromium yang tinggi, Cr $\geq$ 25%, penambahan berat yang diperolehi adalah sangat rendah (Rajah 2e, 3c dan 3d) tetapi tinggi sedikit daripada Ar-20%O<sub>2</sub> dan Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O.



RAJAH 2. Graf kinetik pengoksidaan berkitar ke atas model aloi Fe-Cr pada suhu 950°C; (a) dalam gas Ar-20%O<sub>2</sub>, (c) gas Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O, (e) gas Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O. (b, d dan f adalah pembesaran paksi Y untuk a, c dan e)



RAJAH 3. Graf pertambahan berat melawan bilangan kitaran bagi aloi Fe-Cr dalam keadaan gas yang berbeza. (a) Fe9Cr, (b) Fe17Cr, (c) Fe25Cr and (d) Fe30Cr

#### MORFOLOGI PERMUKAAN DAN ANALISIS XRD

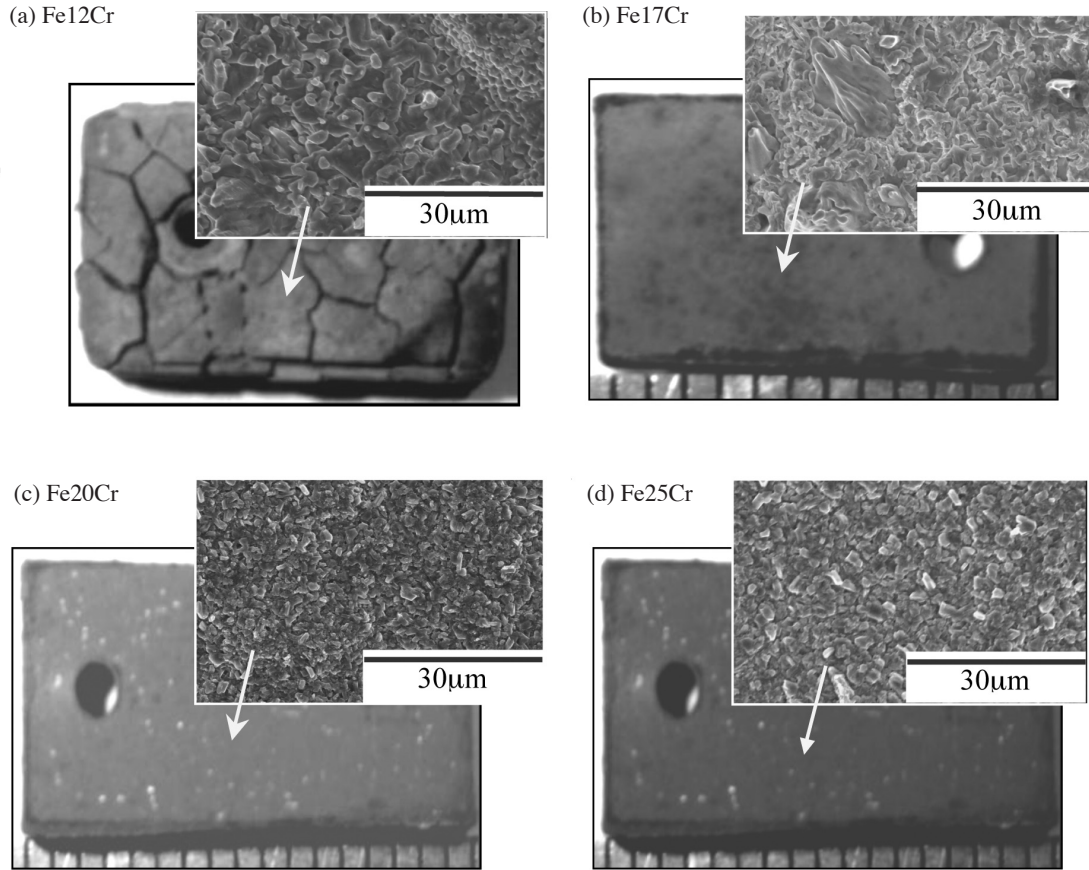
Pengoksidaan terhadap permukaan kerak aloi ditunjukkan dalam Rajah 4-6. Untuk Ar-20%O<sub>2</sub>, peningkatan Cr di dalam aloi akan menyebabkan saiz butiran oksida menjadi halus (Rajah 4). Fe12Cr menunjukkan banyak rekahan yang diperhatikan pada kerak, namun tiada rekahan yang dapat diperhatikan untuk aloi lain yang mempunyai Cr $\geq$ 17%.

Penambahan wap air kepada gas Ar-20%O<sub>2</sub> menyebabkan aloi yang mempunyai Cr $\leq$ 20% membentuk kerak oksida dengan rekahan dan mempunyai nodul oksida yang besar (Rajah 5a, 5b dan 5c). Walau bagaimanapun, aloi yang mempunyai Cr $\geq$ 25%, tidak menghasilkan rekahan dan mempunyai oksida berwarna hijau pekat (Rajah 5d). Tindak balas pada gas Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O menunjukkan pembentukan gabungan butiran bersaiz besar dan kecil pada permukaan aloi Cr $\leq$ 17% selepas pendedahan kitaran pada 240 kali (Rajah 6a dan 6b). Serpihan dan saiz butiran oksida yang besar dapat dilihat dengan jelas untuk Fe20Cr. (Rajah 6c). Walau bagaimanapun, untuk aloi dengan kandungan Cr $\geq$ 25%, saiz butiran yang halus terbentuk (Rajah 6d). Jadual 1 menunjukkan ringkasan hasil tindak balas yang terdapat di setiap permukaan aloi yang telah dikenal pasti oleh XRD untuk ketiga-tiga keadaan. Analisis XRD menunjukkan hasil tindak balas yang diperolehi terhadap permukaan kerak bagi aloi dengan kandungan Cr $\leq$ 17% pada keadaan oksigen kering dan lembap ialah hematit. Manakala untuk pO<sub>2</sub> yang rendah, fasa wustit telah dikenal pasti untuk aloi ini.

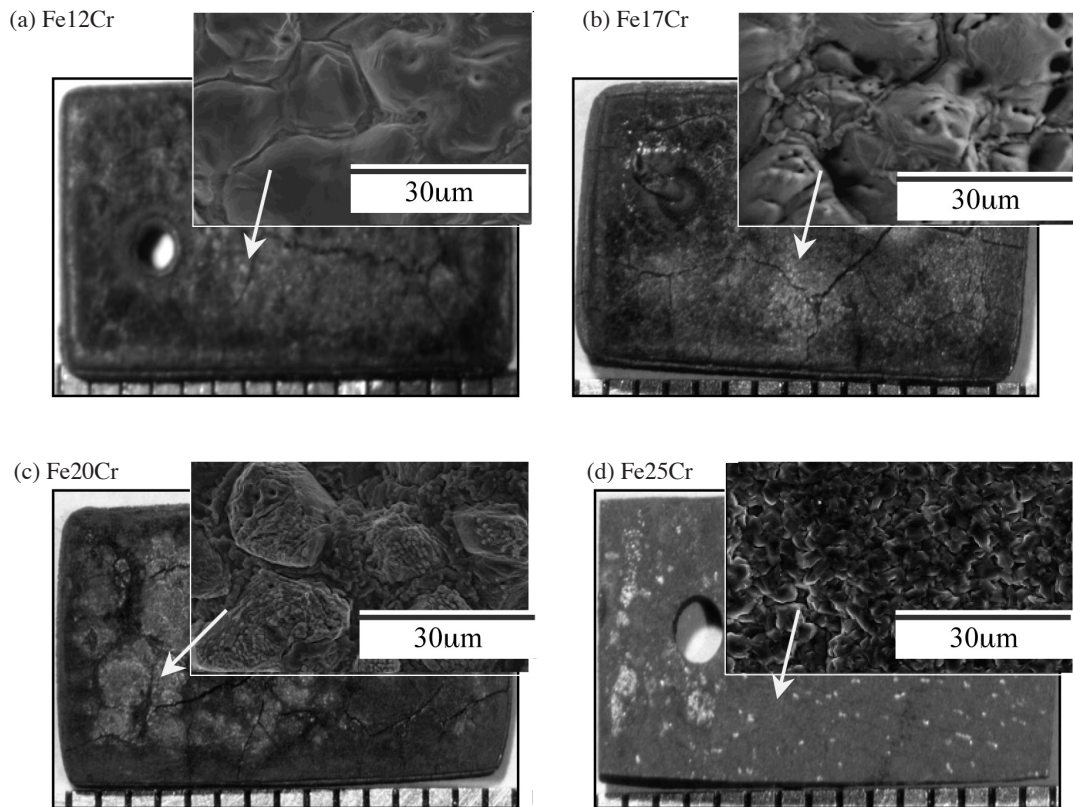
Untuk Fe-20%Cr yang bertindak balas dalam oksigen kering membentuk oksida kromium dan spinel. Walau bagaimanapun, hanya oksida hematit diperolehi selepas tindak balas dalam keadaan oksigen lembap. Tindak balas dalam Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O menghasilkan kerak oksida wustit dan FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel di permukaan aloi. Untuk aloi yang mengandungi Cr $\geq$ 25%, oksida kromium merupakan satu-satunya fasa yang dapat dikesan selepas tindak balas pengoksidaan berkitar untuk kesemua keadaan gas.

#### METALOGRAFI

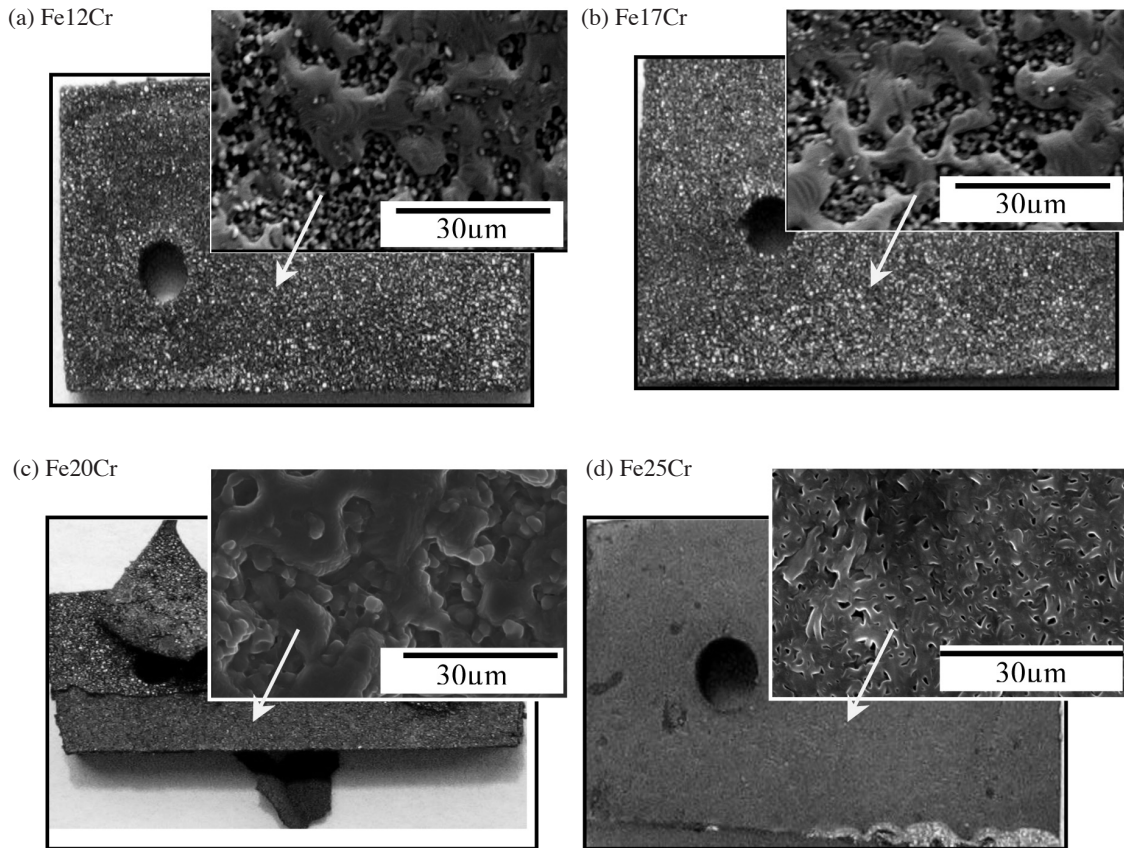
Rajah 7-9 menunjukkan morfologi keratan rentas terhadap kerak bagi aloi dengan kandungan 9%Cr, 12%Cr, 17%Cr dan 20%Cr yang dioksidakan di dalam Ar-20%O<sub>2</sub>, Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O dan Ar-10%H<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O. Untuk Ar-20%O<sub>2</sub>, kerak oksida yang tebal telah terbentuk di atas aloi yang mempunyai kandungan kromium yang rendah (Fe12Cr) iaitu 800 $\mu$ m untuk kitaran ke-100. Manakala, kerak oksida yang nipis diperolehi untuk aloi yang mempunyai kandungan kromium yang tinggi (Fe20Cr) iaitu 8 $\mu$ m selepas kitaran ke-100. Lapisan oksida yang pelbagai dapat diperolehi untuk Fe9Cr (Rajah 7a) selepas kitaran ke-100 yang terdiri daripada hematit di lapisan atas, lapisan besi oksida yang tebal di lapisan tengah dan terdapat dua fasa di lapisan dalaman. Fasa kedua di lapisan yang terakhir di dapati telah sebati apabila kerak aloi asal telah menyelaputi oksida dalaman (Rajah 7a-pembesaran). Lapisan nipis yang jelas kelihatan pada Fe17Cr dan Fe20Cr ialah kromium oksida (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) selepas dilakukan ujian XRD.



RAJAH 4. Analisis permukaan sampel selepas tindak balas dalam gas Ar-20%O<sub>2</sub> untuk 100 kitaran



RAJAH 5. Analisis permukaan sampel selepas tindak balas dalam gas Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O untuk 50 kitaran



RAJAH 6. Analisis permukaan sampel selepas tindak balas dalam Ar-10% $H_2$ -5% $H_2O$  untuk 240 kitaran

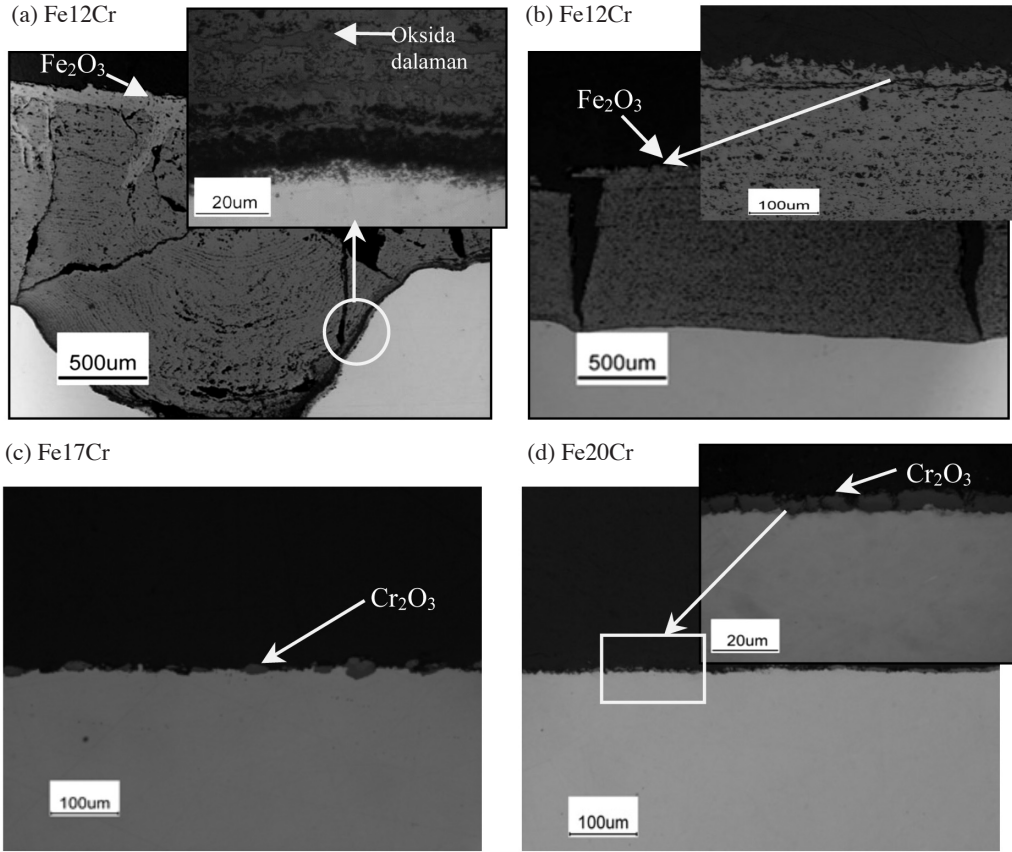
JADUAL 1. Analisis XRD pada permukaan aloi yang telah bertindak balas

Aloi/ Gas	Produk Permukaan		
	Ar-20% $O_2$ (100 kitaran)	Ar-20% $O_2$ -5% $H_2O$ (50 kitaran)	Ar-10% $H_2$ -5% $H_2O$ (240 kitaran)
Fe9Cr	$Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO
Fe12Cr	$Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO
Fe17Cr	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO
Fe20Cr	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO, $FeCr_2O_4$
Fe25Cr	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3$
Fe30Cr	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3$	$Cr_2O_3$

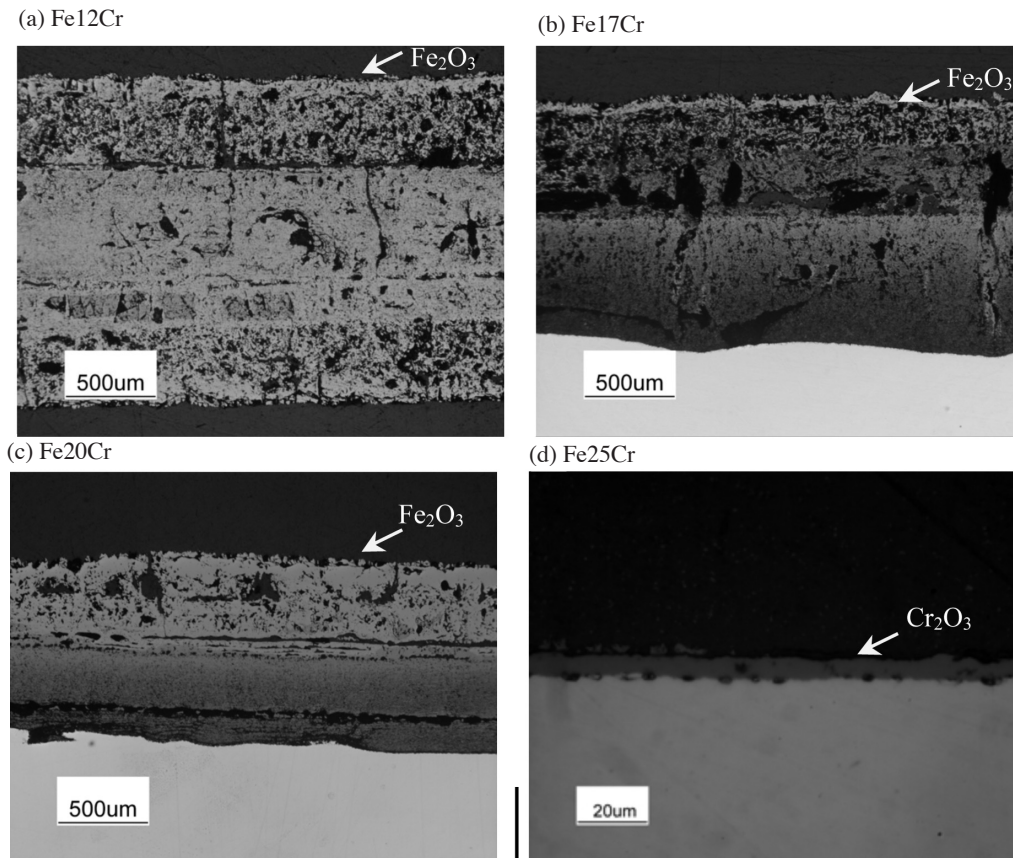
Bagi Ar-20% $O_2$ -5% $H_2O$ , selepas pendedahan sebanyak 50 kitaran, Fe9Cr di dapati teroksida sepenuhnya (Rajah 8a). Fe12Cr, Fe17Cr dan Fe20Cr membentuk kerak yang terdiri daripada tiga bahagian pada keadaan oksigen lembap (Rajah 8b dan 8c): lapisan  $Fe_2O_3$  yang nipis, lapisan oksida kaya-Fe dan lapisan dalaman yang terdiri daripada besi oksida dan spinel. Kerak oksida di dalam oksigen lembap di dapati lebih porous dan mudah retak daripada kerak oksida dalam keadaan oksigen kering. Perbandingan di antara Rajah 7 dan 8 dapat diperhatikan bahawa aloi dalam keadaan oksigen lembap teroksida lebih teruk berbanding dengan keadaan oksigen kering di mana keputusan ini selari dengan pengukuran perubahan berat.

Untuk kandungan kromium yang tinggi ( $Cr \geq 25\%$ ), kerak kromium oksida pelindung yang terhasil adalah nipis.

Fe-Cr dengan  $Cr \leq 17\%$  membentuk dua lapisan kerak dan zon pengoksidaan dalaman selepas tindak balas bagi gas Ar-10% $H_2$ -5% $H_2O$  untuk 240 kitaran. Lapisan paling luar adalah wustit, lapisan tengah terdiri daripada gabungan wustit dan spinel manakala spinel  $FeCr_2O_4$  didapati termendak di dalam zon pengoksidaan dalaman (Rajah 9a-d). Spinel dalaman telah dipastikan oleh corak sinar-X selepas kerak oksida paling atas dibuang. Kerak oksida paling luar dibuang dengan menggosok permukaan atas aloi yang telah bertindak balas dengan menggunakan kertas pasir 4000 grit SiC dan menggunakan kerosin



RAJAH 7. Keratan rentas mikrostruktur sampel selepas tindak balas dalam Ar-20%O<sub>2</sub> untuk 100 kitaran



RAJAH 8. Keratan rentas mikrostruktur sampel selepas tindak balas dalam gas Ar-20%O<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>O untuk 50 kitaran

sebagai pelincir untuk mengelakkan pengoksidaan. Rajah 10 menunjukkan keratan rentas selepas rawatan ini dan juga keputusan permukaan menggunakan XRD. Corak pembelauan (Rajah 10b) memperlihatkan wujud fasa  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  dan Fe-Cr. Kerak oksida Fe17Cr adalah kurang padat dan mengandungi beberapa kecacatan mikrostruktur. Sela atau celah yang selanjut dapat diperhatikan pada antaramuka kerak-aloi (Rajah 9d). Permukaan FeO yang nipis dapat diperhatikan pada Fe20Cr berbanding aloi yang mempunyai kandungan kromium yang rendah. Zon spinel dalam adalah lebih tebal dan mengandungi pecahan oksida yang tinggi. Tiada rekahan diperhatikan tetapi terdapat beberapa liang di dalam kerak pada aloi ini (Rajah 9e). Alo yang mempunyai kandungan kromium yang tinggi ( $\text{Cr} \geq 25\%$ ) menghasilkan hanya lapisan pelindung kerak,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### KESAN Cr KE ATAS PENGOKSIDAAN ALOI Fe-Cr

Keputusan hasil kajian yang diperolehi adalah selari dengan keputusan terdahulu (Henry et al. 2001; Peraldi & Pint 2004). Peningkatan Cr di dalam aloi akan mengurangkan kadar pengoksidaan untuk keadaan separa tekanan oksigen yang tinggi dan rendah (Rajah 2). Apabila kuantiti Cr melebihi nilai genting, pembentukan oksida kaya-Cr akan terbentuk secara perlahan. Paras Cr akan berkurangan ketika pengoksidaan berkisar pada aloi dengan kandungan Cr yang rendah, menyebabkan penukleusan dan pembentukan oksida kaya-Fe boleh berlaku. Tambahan pula, pengaruh kecacatan kerak secara mekanik akan menyebabkan kegagalan kimia berlaku apabila tapak permukaan aloi terdedah kerana rekahan dan/atau kerak oksida terkupas ketika penyejukan disebabkan oleh perbezaan pengembangan terma antara logam dan oksida (Poquillon & Monceau 2003). Keadaan pengaruh kecacatan retak yang sama berulang kali menyebabkan permukaan aloi tidak dapat membentuk lapisan oksida pelindung yang kaya-Cr (Evans 1999). Penambahan Cr di dalam aloi dapat mengurangkan penipisan Cr di dalam antara-muka aloi semasa pendedahan.

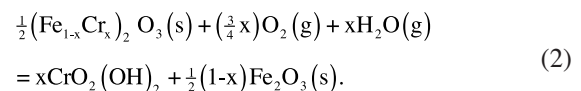
#### KESAN WAP AIR KE ATAS PENGOKSIDAAN ALOI Fe-Cr

Kehadiran wap air telah mempercepatkan lagi pengoksidaan aloi Fe-Cr, dan menggalakkan kepada 'pengoksidaan pemecahan'. 'Pengoksidaan pemecahan' merujuk kepada penukleusan dan pertumbuhan nodul besi oksida di atas permukaan dan kehilangan sifat perlindungan oleh permulaan oksida kaya-Cr. Keputusan kajian ini bersetuju dengan hasil kajian terdahulu (Henry et al. 2001; Peraldi & Pint 2004). Beberapa penulis telah menunjukkan bahawa wap air akan meningkatkan pengoksidaan ketika pendedahan isoterma (Monteiro & Rizzo 2006; Asteman et al. 2002; Asteman et al. 1999, 2000, 2001). Hasil kajian menunjukkan penambahan  $5\% \text{H}_2\text{O}$  menyebabkan 'pengoksidaan pemecahan' berlaku untuk aloi yang mengandungi  $\text{Cr} \leq 20\%$  (Rajah 2c, d & 3). Pengoksidaan pemecahan menunjukkan hubungan dengan kepekatan

kromium di antara muka kerak/logam. Apabila kepekatan Cr berkurangan ketika pengoksidaan, penukleusan dan pertumbuhan oksida kaya-besi akan terbentuk. Pemecahan yang berlaku menyerupai hasil pengewapan sebahagian daripada spesies Cr. Diketahui bahawa wap air akan mempercepatkan pembentukan spesies yang boleh meruap seperti  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})$  atau terutamanya  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  (Asteman 1999) yang boleh mengubah kerak  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$  daripada oksida kaya-Cr kepada kerak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang bersifat bukan pelindung (Asteman 2001). Oleh itu, dijangkakan penambahan  $5\%$  wap air pada  $p_{\text{O}_2}$  akan menyebabkan sifat kurang rintangan pengoksidaan bagi aloi Fe-Cr.

Kadar pemeruapan bergantung kepada tekanan separa oksigen, wap air, suhu dan juga pengangkutan oksigen di dalam fasa gas. Apabila kadar pemeruapan perlahan kerana aliran gas yang rendah atau suhu yang rendah, kehadiran kromium kerana resapan adalah mencukupi untuk oksida bersifat pelindung terbentuk, walaupun permukaan kerak paling luar semakin nipis. Kesan ini juga bergantung kepada kemampuan aloi untuk menyediakan lapisan oksida yang cukup kromium, sebagai contoh kepekatan kromium dan sifat keboleherapan di dalam aloi.

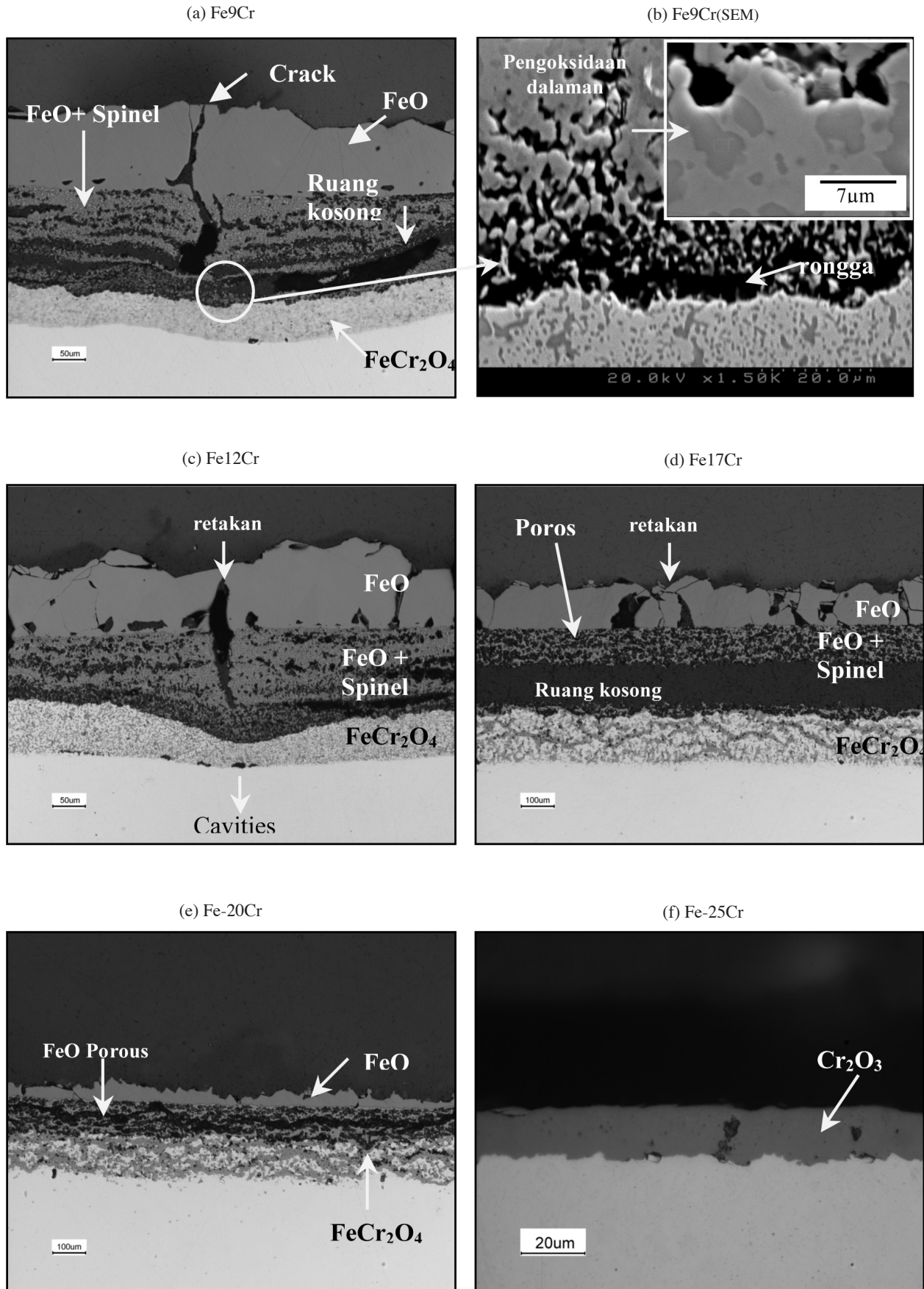
Untuk keadaan oksigen kering, aloi dengan kandungan  $\text{Cr} \geq 17\%$ , akan membentuk  $8\mu\text{m}$  oksida kaya-Cr yang tebal  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ , di mana ia memberikan sifat kerak pelindung (Rajah 7c dan d). Walau bagaimanapun, penambahan  $5\% \text{H}_2\text{O}$  mengubah sifat aloi secara dramatik. Alo  $\text{Cr} \leq 20\%$  membentuk kerak oksida yang lebih tebal, lebih kurang  $1400\mu\text{m}$  selepas kitaran ke-50. Pemecahan pengoksidaan berlaku disebabkan oleh kehilangan Cr daripada kerak pelindung dan juga pembentukan oksida kaya-Fe dengan cepat (Rajah 8c & d). Ini dapat dijelaskan oleh pengewapan Cr apabila terdapat kehadiran wap air. Kromium akan termuap dan menipiskan oksida kromium (Stanilowski et al. 2007). Proses ini boleh dijelaskan berpandukan tindak balas berikut:



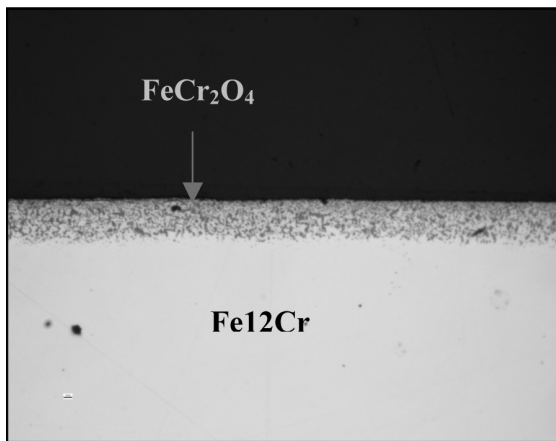
Kehilangan kromium yang berterusan menyebabkan aloi tidak mampu untuk mempertahankan kepekatan kromium yang secukupnya pada oksida. Pada ketika ini  $(\text{CrFe})_2\text{O}_3$  ditukarkan daripada pelindung oksida kaya-Cr kepada oksida kaya-Fe yang tidak bersifat pelindung dengan sifat yang sama seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Asteman 1999, 2000, 2001). Apabila ini berlaku, kadar pengoksidaan meningkat dengan cepat kerana pekali serapan di dalam oksida kaya-Fe adalah lebih tinggi daripada oksida kaya-Cr (Asteman 2001). Ini menunjukkan apabila kerak  $(\text{CrFe})_2\text{O}_3$  menjadi nipis, pelindung oksida kaya-Cr tidak boleh terbentuk.

Ciri-ciri tambahan utama ketika pemecahan kerak ialah bukti keliangan yang banyak seperti dalam Rajah 8b dan 8c. Liang-liang yang halus dapat dilihat di lapisan paling dalam, rongga yang besar dapat diperhatikan di lapisan tengah kerak. Keadaan ini menyebabkan pembentukan

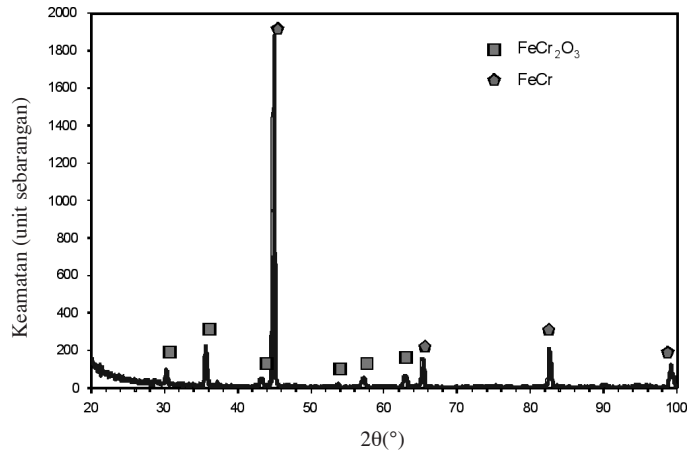




RAJAH 9. Keratan rentas mikrostruktur sampel selepas tindak balas dalam gas Ar-10% $H_2$ -5% $H_2O$  untuk 260 kitaran



(a)



(b)

RAJAH 10. (a) Keratan rentas mikrostruktur sampel Fe12Cr selepas membuang kerak oksida dengan menggunakan kertas pasir dan (b) corak pembelauan sinar-X

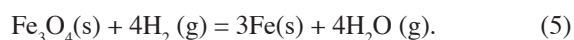
hela atau lompong yang berterusan disebabkan kehadiran wap air. Walau bagaimanapun, dalam keadaan oksigen yang lembap, pengangkutan jisim melalui hela/lompong ini akan terus berlaku melalui pengangkutan jisim gas (Ehlers et al. 2006). Tiada penjelasan diperolehi mengenai pengangkutan jisim gas merentas lompong di dalam udara kering (Young & Pint 2006). Jika molekul wap air boleh memasuki kerak, ia akan membebaskan oksigen melalui tindak balas:



Wap air boleh mengoksidakan permukaan dalaman sesuatu lompong:



Manakala hidrogen yang terhasil akan bertindak balas dengan permukaan luar sesuatu lompong:



Oleh itu kitaran gandingan  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  akan memberikan pengangkutan fasa gas oksigen secara berterusan.

Bagi kandungan Cr yang tinggi dalam aloi  $\text{Cr} \geq 25\%$ , kesan peningkatan pengoksidaan disebabkan kehadiran wap air adalah tidak signifikan. Ini kerana oksida masih bersifat pelindung, walaupun kerak luar menipis disebabkan bekalan kromium daripada aloi adalah mencukupi untuk membentuk kromium oksida yang tebal secara perlahan-lahan (Asteman 2004).

#### KESAN $p_{\text{O}_2}$ YANG RENDAH KE ATAS PENGOKSIDAAN ALOI Fe-Cr

Bagi gas  $\text{Ar}-10\%\text{H}_2-5\%\text{H}_2\text{O}$ , wustit akan membentuk lapisan tebal pada permukaan aloi dengan  $\text{Cr} \leq 17\%$ . Lapisan dalaman merupakan gabungan wustit dan spinel  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  yang termendak di dalam aloi. Fuji dan Meussner (1964)

mengkaji pengoksidaan aloi besi yang mengandungi 25% Cr di dalam gas  $\text{Ar}-10\%\text{H}_2\text{O}$  pada suhu  $700^\circ\text{C}$  dan  $1100^\circ\text{C}$  juga menyerupai dengan hasil kajian ini.

Kajian metalografi dan data XRD terhadap aloi yang mempunyai kromium pada  $p_{\text{O}_2}$  yang rendah juga menunjukkan berlaku perubahan terhadap struktur di dalam kerak dan sub-kerak. (Fuji & Meussner 1964). Penambahan Cr di dalam aloi akan mengurangkan ketebalan kerak wustit tetapi meningkatkan ketebalan zon oksida spinel (Rajah 9). Aloi yang mempunyai kandungan kromium yang tinggi memperlihatkan sifat pelindung untuk membentuk kerak oksida kaya-Cr.

#### KESIMPULAN

Sifat-sifat pengoksidaan aloi Fe-Cr dengan kandungan Cr diantara (9-30 bt%) di dalam  $\text{Ar}-20\%\text{O}_2$  (oksigen kering),  $\text{Ar}-20\%\text{O}_2-5\%\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Ar}-10\%\text{H}_2-5\%\text{H}_2\text{O}$  telah dikaji pada suhu  $950^\circ\text{C}$  ini dapat disimpulkan bahawa penambahan Cr di dalam aloi Fe-Cr akan mengurangkan kadar pengoksidaan pada sebarang nilai  $p_{\text{O}_2}$ . Wap air meningkatkan kinetik pengoksidaan untuk aloi  $\text{Cr} \leq 20\%$ . Kesan wap air adalah tidak signifikan pada aloi yang mengandungi Cr yang tinggi ( $\text{Cr} \geq 25\%$ ) disebabkan oleh pembentukan kerak oksida kaya-Cr yang tebal dan perlahan. Kehadiran wap air tanpa kehadiran oksigen akan menghasilkan tekanan separa oksigen yang rendah. Pembentukan FeO sangat cepat dapat diperhatikan untuk aloi  $\text{Cr} \leq 20\%$ . Lompong kerak, rekahan dan keliangan bertambah dengan kehadiran wap air.

#### RUJUKAN

- Asteman, H., Svensson, J.E., Johansson, L.G., & Norell, M. 1999. Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10% water vapor. *Oxidation of Metals* 52: 95-111.
- Asteman, H., Svensson, J.E., Norell, M., Johansson, L.G. 2000. Influence of water vapor and flow rate on the high-

- temperature oxidation of 304L; Effect of chromium oxide hydroxide evaporation. *Oxidation of Metals* 54: 11-26.
- Asteman, H., Segerdahl, K., Svensson, J.E. & Johansson, L. G. 2001. The influence of water vapour on the corrosion of chromia forming steels. *Materials Science Forum* 369-372: 277-286.
- Asteman, H., Svensson, J.E. & Johansson, L.G. 2004. Effect of Water-Vapor-Induced Cr Vaporization on the Oxidation of Austenitic Stainless Steels at 700 and 900°C. *Journal of the Electrochemical Society* 151(3): B141-B150
- Asteman, H., Svensson, J.E. & Johansson, L.G. 2002. Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: The effect of temperature and flow rate. *Oxidation of Metals* 57: 93-216.
- Ehlers, J., Young, D.J., Smaardijk, E.J., Tyagi, A.K., Penkalla, H.J., Singheiser, L. & Quaddakers, W.J. 2006. Enhanced oxidation of the 9% Cr steel P91 in water vapour containing environment *Corrosion Science* 48: 3428-3454.
- Evans, H.E., Donaldson, A.T. & Gilmour, T.C. 1999. Mechanisms of breakaway oxidation and application to a chromia-forming steel. *Oxidation of Metals* 52: 379-402.
- Fuji, C.T & Meussner, R.A. 1964. The mechanisms of the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys in water vapour. *Journal of the Electrochemical Society* 11: 1215-1218.
- Henry, S., Galerie, A. & Antoni, L. 2001. Abnormal oxidation of stabilized ferritic stainless steels in water vapour. *Materials Science Forum* 369-372: 353-360.
- Ikeda, Y. & Nii, K. 1978. Microcrack generation and its healing in the oxide scale formed on Fe-Cr alloys. *Oxidation of Metals* 12(6): 487-502.
- Jonsson, T., Canovic, S., Liu, F., Asteman, H., Svensson, J.E., Johansson, L.G. & Halvarsson, M. 2005. Microstructural investigation of the water vapour on the oxidation of alloy 353 MA in oxygen at 700 and 900°C. *Materials at High Temperature. Science Reviews* 22(3/4): 231-243.
- Lide, D.R. 1997. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 78<sup>th</sup> Florida: CRC Press
- Monteiro, M.J & Rizzo, F.C. 2006. Effect of chromium content on the oxidation behaviour of high-speed steels under dry and moist air environments. *Materials Science Forum* 522-523: 171-180.
- Moon, C.O & Lee, S.B. 1993. Analysis on failures of protective-oxide layers and cyclic oxidation. *Oxidation of Metals* 39: 1-13.
- Nickel, H., Wounters, Y., Thiele, M., Quadackers, W.J. & Fresenius. 1998. The effect of water vapor on the oxidation behavior of 9%Cr steels in simulated combustion gases. *J. Anal. Chem.* 361: 540-544.
- Peraldi, R. & Pint, B.A. 2004. Effect of Cr and Ni contents on the oxidation behavior of ferritic and austenitic model alloys in air with water vapor. *Oxidation of Metals* 61: 463-483.
- Poquillon, D. & Monceau, D. 2003. Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data. *Oxidation of Metals* 59: 409-431.
- Rahmel, A. & Tobolski, J. 1965. Influences of water vapor and carbon dioxide on the oxidation of iron in oxygen at high temperature. *Corrosion Science* 5: 333-346.
- Stanislawski, M., Wessel, E., Hilpert, K., Markus, T. & Singheiser, L. 2007. Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys I. Chromia-Forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers. *Journal of the Electrochemical Society* 154(4): 295-306.
- Surman, P.L. & Castle, J.E. 1969. Gas phase transport in the oxidation of Fe and steel. *Corrosion Science* 9: 771-777.
- Young, D.J & Pint, B.A. 2006. Chromium volatilization rates from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales into flowing gases containing water vapour. *Oxidation of Metals* 66: 137-153.
- Zurek, J., Michalik M., Schmitz, F., Kern, T.U., Singheiser, L. & Quadackers, W.J. 2005. The effect of water-vapor content and gas flow rate on the oxidation mechanism of a 10%Cr-Ferritic steel in Ar-H<sub>2</sub>O mixtures. *Oxidation of Metals* 63(5/6): 401-422.
- N.K. Othman\*  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia
- N. Othman  
Bahagian Teknologi Industri  
Agensi Nuklear Malaysia Bangi  
43000 Kajang, Selangor D.E.  
Malaysia
- J. Zhang & D.J. Young  
School of Materials Science & Engineering  
University of New South Wales, 2052, Sydney Australia
- \*Pengarang untuk surat-menyurat; email: insan@ukm.my
- Diserahkan: 28 Mei 2009  
Diterima: 25 Ogos 2009