اثر ناخالصی سوخت سنگین بر خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617

محسن آدابی[1]، مرتضی عابدینی[2]، محسن صارمی[3]*، احمد علی آماده[3]، ، حمیدرضا قاسمی منفرد راد[3]، مهدی کاظمی[3]، میثم خدابخشی[4]

[1]دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رودهن، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، رودهن، ایران
[2]دانشگاه کاشان، دانشکده فنی، گروه مهندسی متالورژی و مواد
[3]دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
[4]شرکت مهندسی و ساخت توربین مپنا، کرج، ایران

***نویسنده مسئول**: **saremi@ut.ac.ir**

تاریخ دریافت: 1397/08/29 **تاریخ پذیرش**:1398/01/10

چکیده

استفاده از سوخت‌های سنگین که حاوی ناخالصی‌هایی همچون گوگرد و وانادیم هستند می‌تواند از طریق مکانیزم خوردگی داغ منجر به تخریب قطعات بخش داغ توربین‌های گازی شود. در این تحقیق اثر ناخالصی‌های گوگرد، وانادیم، پتاسیم، کلسیم و سرب موجود در سوخت سنگین بر رفتار خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 بررسی شد. برای این منظور، آزمایش خوردگی داغ در دو دمای 700 و 1000°C در زمان‌های 8، 16، 24، 32 و40 ساعت توسط ترکیبات مختلف شامل $60\%Na_2SO_4+ 40\%V_2O_5$، $2\%K_2SO_4+ 58\%Na_2SO_4+40\%V_2O_5$، $1\% CaCl_2+ 2\% K_2SO_4+ 57\%Na_2SO_4+40\%V_2O_5$ و $0.2\% PbCl_2+ 1\% CaCl_2+ 2\% K_2SO_4+ 56.8\%Na_2SO_4+40\%V_2O_5$ انجام شد. ارزیابی به کمک اندازه‌گیری تغییرات وزن، مطالعه سطح و سطح مقطع نمونه‌ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیزور EDS و بررسی پراش پرتو ایکس (XRD) محصولات خوردگی انجام شد. نتایج حاکی از عدم تاثیرگذاری ناخالصی‌های پتاسیم، کلسیم و سرب بر خوردگی داغ آلیاژ 617 بود. همچنین مشاهده شد که با افزایش مدت زمان خوردگی، وزن نمونه‌ها در دمای 700°C افزایش یافت. در حالیکه تخریب شدید ناشی از خوردگی داغ منجر به کاهش وزن در نمونه‌های خورده شده در دمای 1000°C بعد از 8 ساعت شد. تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها در دمای 700°C دلالت بروجود دو لایه متشکل از ترکیبات نمک و اکسید کروم داشت. از طرفی بررسی سطح مقطع نمونه‌ها در دمای1000°C، بیانگر وجود محصولات خوردگی متخلخل و عدم تشکیل لایه اکسیدی پیوسته روی سطح بود. آنالیز XRD نشان داد که محصولات خوردگی بوجود آمده در دمای 1000°C شامل اکسید نیکل (NiO)، اکسید کروم (Cr_2O_3)، سولفید نیکل (NiS)، سولفات کروم ($Cr_2(SO_4)_2$) و اکسید کروم سدیم (Na_2CrO_4) است.

کلمات کلیدی: ناخالصی سوخت سنگین، خوردگی داغ، اینکونل 617

Effect of Heavy Fuel Impurities on Hot Corrosion of Inconel 617

***Corresponding Author: saremi@ut.ac.ir**

Submission: 2018, 11, 20 Acceptance: 2019, 03, 20

Abstract:

The use of heavy fuels containing impurities such as sulfur and vanadium can lead to the destruction of components gas turbine, exposed to combustion environments at high temperature, through hot corrosion. In this study, the effect of sulfur, vanadium, potassium, calcium and lead in heavy fuel oil on the hot corrosion behavior of Inconel 617 alloy were investigated. For this purpose, hot corrosion experiments were carried out in the presence of various corrosive compounds including 60%Na_2SO_4+ 40%V_2O_5, 2%K_2SO_4+ 58%Na_2SO_4+40%V_2O_5, 1% $CaCl_2$+ 2% K_2SO_4+ 57%Na_2SO_4+40%V_2O_5 and 0.2% $PbCl_2$+ 1% $CaCl_2$+ 2% K_2SO_4+ 56.8%Na_2SO_4+40%V_2O_5 salts at two temperatures of 700 °C and 1000 °C for 8, 16, 24, 32 and 40 hours. The exposed samples were investigated with measurement of weight changes, SEM, EDS and XRD analysis. The results showed that the impurities of potassium, calcium and lead did not have any remarkable effect on the hot corrosion of inconel 617. It was also observed that the weight of the specimens increased with increasing hot corrosion time at testing temperature of 700 °C. However, a decrease in the weight of specimens was observed after 8 h hot corrosion at 1000 °C that was due to severe destruction of the surface. The cross-sectional images of the samples corroded at 700 °C indicated that there were two layers containing chromium oxide and salt compounds. Nevertheless, the cross-sectional analysis of samples corroded at 1000 °C indicated that there were porous and non-continuous oxide scales on the surface. X-ray diffraction analysis of corrosion products, formed on the corroded specimens at 1000 °C, showed the presence nickel oxide (NiO), chromium oxide (Cr_2O_3), nickel sulfide (NiS), chromium sulfate ($Cr_2(SO_4)_2$), and sodium chromium oxide (Na_2CrO_4).

Keywords: Heavy fuel impurities, Hot corrosion, Inconel 617

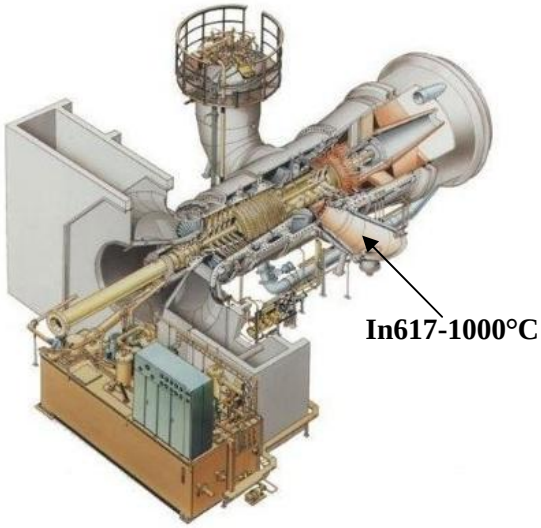
1ـ مقدمه

توربین‌های گازی یکی از تجهیزات مهم در تولید انرژی هستند که به دلیل سهولت عملکرد و ورود به شبکه تولید برق از اهمیت زیادی برخوردار می باشند. این توربین‌ها عمدتاً با گاز و در برخی موارد با سوخت‌های مایع مانند گازوئیل کار می‌کنند. اما در برخی موارد به دلیل در دسترس نبودن و یا هزینه بالا ممکن است از سوخت‌های سنگین دارای ناخالصی استفاده شود که در این صورت قطعات در معرض آسیب و شکست های جدی خواهد بود. پژوهش های وسیعی جهت افزایش عمر این قطعات از جمله پره‌های توربین های گازی انجام گرفته است. بنابراین بدلیل استفاده از سوخت‌های سنگین دارای ناخالصی، نیاز به بررسی تاثیر این ناخالصی‌ها از جمله گوگرد و وانادیم بر روی کارکرد قطعات بسیار ضروری است [1 و 2].

اجزاء توربین‌های گازی به دلیل وجود ناخالصی در سوخت، به شدت مستعد به خوردگی داغ و اکسیداسیون می باشند. سوخت‌های هیدروکربنی مثل نفت خام، گاز و زغال سنگ دارای ناخالصی‌هایی همچون گوگرد یا کلر هستند که میزان این ناخالصی‌ها به ماده اولیه و نحوه تولید آن بستگی دارد. تخریب فلزات توسط محیط‌های گازی می‌تواند از طریق اکسیداسیو ن[1] ،کربوریزاسیو ن[2] ، سولفیداسیون[3]، کلریداسیون[4] و نیتریداسیون[5] صورت گیرد. همچنین خوردگی داغ در جائیکه پوسته‌های اکسیدی غیر محافظ و متخلخل تشکیل شده اند نیز رخ می‌دهد [3]. ضمن آنکه در شرایط خاصی که محیط گازی با درجه حرارت بالا و با سرعت زیاد در حال حرکت است، ذرات جامد موجود در جریان گاز می توانند باعث ایجاد سایش رفتگی[6] در دمای بالا شوند [4-6].

عناصر اصلی مخرب در سوخت‌های سنگین گوگرد و وانادیوم است. وانادیوم موجود در سوخت در حین احتراق به پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) تبدیل می‌شود. همچنین گوگرد موجود در سوخت در دمای بالا با سدیم هوای ورودی ترکیب شده و تولید نمک سولفات سدیم (Na_2SO_4) می‌نماید. مخلوط نمک های V_2O_5 و Na_2SO_4 سبب تشکیل یوتکتیک در دمای حدود 600°C می‌شود. رسوب این مخلوط یوتکتیک روی قطعات داغ توربین می‌تواند منجر به خوردگی داغ پره‌ها و کاهش عمر آنها شود [7]. سایر ناخالصی‌های موجود در سوخت شامل عناصر پتاسیم، سرب و کلسیم هستند که به مقدار خیلی کمی در سوخت‌های سنگین وجود دارند [8 و 9].

هدف از تحقیق حاضر، بررسی رفتار خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 می باشد. این سوپرآلیاژ پایه نیکلی دارای کروم بسیار بالا برای مقاومت در برابر خوردگی داغ است [10]. درشکل 1 محل کاربرد و حداکثر دمای کاری آلیاژ اینکونل 617 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این آلیاژ در بدنه بخش داغ توربین به کار می‌رود و تحت حداکثر دمای کاری 1000 °C قرار می گیرد [11].



شکل1 ـ محل کاربرد آلیاژ اینکونل 617 در توربین V94.2 [11].

2ـ مواد و روش انجام آزمایش

2 ـ1ـ مواد

در این تحقیق نمونه‌های خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 به صورت بلوک‌هایی با ابعاد $10 \times 30 \times 30\ mm^3$ مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی حاصل از روش طیف سنج نشری در جدول 1 آورده شده است.

2ـ2ـ طراحی آزمون خوردگی داغ

2ـ2ـ1ـ ترکیب شیمیایی و مقدار نمک

آزمون‌های خوردگی داغ با استفاده از پنج نمک با ترکیب مختلف انجام شد. ترکیب شیمیایی این نمک‌ها در جدول 2 ارائه شده است. با توجه به اینکه تشکیل ترکیبات یوتکتیک

[1] Oxidation
[2] Carburization
[3] Sulphidation
[4] Chloridation
[5] Nitridation
[6] Erosion

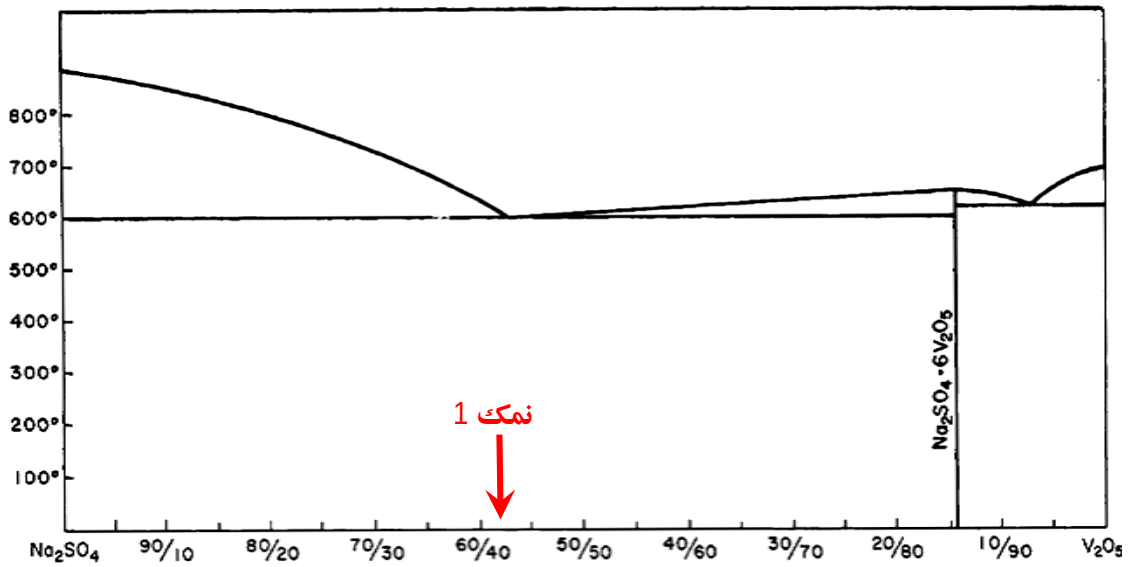
با نقطه ذوب پایین می‌تواند منجر به افزایش نرخ تخریب خوردگی داغ ناشی از نمک‌ها شود، نمک 1 نزدیک ترکیب یوتکتیک انتخاب شد (شکل 2). در نمک 2 به منظور بررسی اثر پتاسیم، 2% نمک K_2SO_4 جایگزین نمک Na_2SO_4 شده است. به منظور بررسی اثر وجود کلسیم در سوخت سنگین بر رفتار خوردگی داغ، از 1% نمک $CaCl_2$ در نمک 3 استفاده شده است. همچنین در نمک 4 با اضافه نمودن 0/2% نمک $PbCl_2$ تاثیر وجود سرب بر رفتار خوردگی داغ سوپرآلیاژ مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به وجود مقدار خیلی کم (کمتر از 2 ppm) سرب در ترکیب شیمیایی سوخت سنگین، مقدار نمک $PbCl_2$ استفاده شده در نمک 4 نیز در حد پایین 0/2% در نظر گرفته شد.

جدول 1 ـ ترکیب شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) آلیاژ اینکونل 617 حاصل از روش طیف سنج نشری

Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
Base	0.0663	0.109	0.0256	0.0044	< 0.0011	21.99	8.43	1.4
W	V	Al	Co	Cu	Nb	Sn	Ta	Ti
0.0988	0.0064	0.976	11.86	0.0293	0.0317	< 0.0005	0.0418	0.375
B	Mg	Zr	As	Sb	Zn	-	-	-
0.00097	0.0171	0.0023	0.004	< 0.0015	0.0011	-	-	-

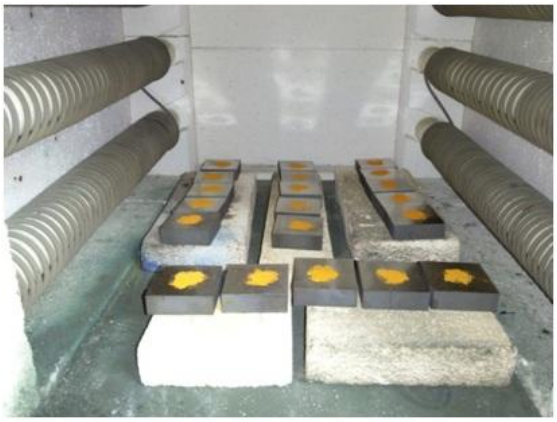
جدول 2 ـ ترکیب نمک‌ها (بر حسب درصد وزنی) در آزمون‌های خوردگی داغ

نمک	ترکیب
1	$60\%Na_2SO_4 + 40\%V_2O_5$
2	$2\%K_2SO_4 + 58\%Na_2SO_4 + 40\%V_2O_5$
3	$1\%\ CaCl_2 + 2\%\ K_2SO_4 + 57\%Na_2SO_4 + 40\%V_2O_5$
4	$0.2\%\ PbCl_2 + 1\%\ CaCl_2 + 2\%\ K_2SO_4 + 56.8\%Na_2SO_4 + 40\%V_2O_5$



شکل 2 ـ دیاگرام فازی Na_2SO_4-wt.% V_2O_5[12].

با توجه به اینکه در بسیاری از موارد، توربین‌های گازی در زمان اوج مصرف برق وارد سیستم می‌شوند و بنابراین ممکن است دوره‌های خاموش ـ روشن شدن متوالی را تجربه کنند، آزمون‌های خوردگی داغ در بازه‌های زمانی 8 ساعتی انجام گرفت و نمونه‌ها در کوره سرد شدند. انتخاب این بازه زمانی به دلیل نزدیک شدن آزمایش‌ها به شرایط کاری توربین از جهت بازه‌های گرم و سرد شدن نمونه‌ها بوده است. بعد از وزن کردن نمونه‌ها، نمک‌ها به مقدار مورد نظر روی نمونه‌ها قرار داده شد. سپس نمونه‌ها را داخل کوره قرار داده تا به دمای مورد نظر برسد. درشکل 3 قرارگیری نمونه‌ها داخل کوره همراه با نمک نشان داده شده است. بعد از اینکه نمونه‌ها به مدت 8 ساعت در دمای مورد نظر قرار داشت، با خاموش نمودن کوره، نمونه به آهستگی در کوره سرد شده تا شرایط نزدیک به شرایط کاری در توربین باشد. بعد از خنک شدن نمونه‌ها و تمیز کردن سطح آنها از نمک‌ها، نمونه‌ها توزین شده تا تغییرات وزن آن‌ها بدست آید. بعد از توزین، دوباره نمک‌های مورد نظر روی نمونه ها قرار داده شده و سیکل قبلی ادامه یافت. این آزمون‌ها در پنج سیکل 8 ساعتی جمعا به مدت 40 ساعت انجام گرفت. در بسیاری از تحقیقات انجام شده در زمینه خوردگی داغ سوپرآلیاژها، نمک‌های مورد نظر به میزان 2-10 mg/cm^2 روی سطح نمونه قرار داده شده است [13-17]. در این تحقیق نیز مقدار نمکی که در آزمون‌های خوردگی داغ روی سطح نمونه‌ها قرار گرفت برابر 5 mg/cm^2 بود.



شکل3 ـ نحوه قرارگیری نمونه های آلیاژ اینکونل 617 با مقدار نمک 5 mg/cm^2 (حدود 12 میلی‌گرم) داخل کوره.

2 ـ2ـ دمای آزمون خوردگی داغ

خوردگی داغ به دو نوع تقسیم می شود: خوردگی داغ دما بالا [7] (خوردگی نوع I) و خوردگی داغ دما پایین [8] (خوردگی نوع II). خوردگی نوع I در دماهای بالاتر از نقطه ذوب سولفات سدیم رخ می‌دهد. محدوده دمایی این خوردگی بطور متوسط 800-1000°C است. ولی در خوردگی نوع II، دما زیر نقطه ذوب سولفات سدیم و محدوده دمایی آن 600 -800°C می‌باشد [17]. با توجه به دمای کاری آلیاژ اینکونل 617 (1000°C) احتمال وقوع هر دو نوع خوردگی I و II وجود دارد. از این رو، برای این آلیاژ دمای آزمون‌های خوردگی داغ شامل دو دمای 700°C (محدوده خوردگی نوع I) و 1000°C (محدوده خوردگی نوع II) انتخاب شد.

2 ـ3 ـ بررسی‌های میکروسکوپی

به منظور بررسی سطح و سطح مقطع نمونه‌ها بعد از خوردگی داغ از میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام تجاری VegaTescan استفاده شد. تهیه تصویر از طریق الکترون‌های ثانویه و برگشتی انجام گرفت. میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم طیف سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS) بود و از این رو امکان بررسی ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی نیز فراهم شد. نتایج ترکیب شیمیایی بصورت میانگینی از سه اندازه‌گیری روی هر نمونه ارایه شد.

2 ـ4 ـ بررسی‌های ساختار فازی

از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس با نام تجاری Philips X'PERT PRO، جهت بررسی ساختار فازی محصولات خوردگی استفاده شد. در این تحقیق از پرتو ایکس CuK_α (با طول موج 1/542 A^o) استفاده شد. همچنین ولتاژ کاری و شدت جریان بکار گرفته شده در این دستگاه به ترتیب 40kV و 100 mA بود.

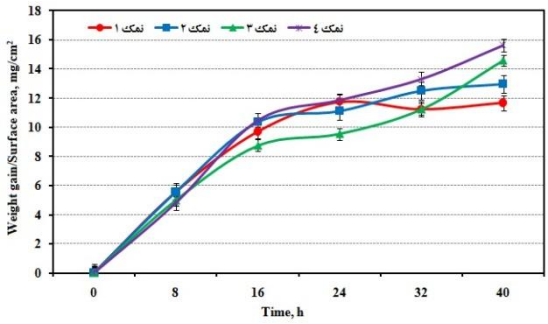
3 ـ نتایج و بحث

3 ـ1ـ خوردگی داغ در دمای 700 °C

اثر زمان بر تغییرات وزن نمونه‌های خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 که در معرض نمک‌های مختلف به میزان 5 mg/cm^2 در دمای 700°C قرار گرفته‌اند درشکل 4 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش

[7] High temperature Hot Corrosion
[8] Low temperature Hot Corrosion

زمان، نمونه‌ها به طور کلی افزایش وزن نشان داده اند. این موضوع می‌تواند بدلیل وجود نمک‌ها باشد که منجر به واکنش نمک ذوب شده با سطح نمونه و در نتیجه افزایش وزن بیشتری شده است که در ادامه با استفاده از تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. به هر حال روند تغییرات وزن برای نمک‌های مختلف مشابه است. این موضوع نشان می دهد که وجود پتاسیم، کلسیم و سرب در مقادیر اضافه شده نمی تواند تاثیر چندانی در روند تخریب آلیاژ اینکونل 617 در دمای 700°C ایجاد نماید. به منظور بررسی مکانیزم خوردگی آلیاژ اینکونل 617 در این دما، سطح مقطع نمونه های خورده شده در زمان های 8 و 40 ساعت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه نتایج آن ارائه می شود.

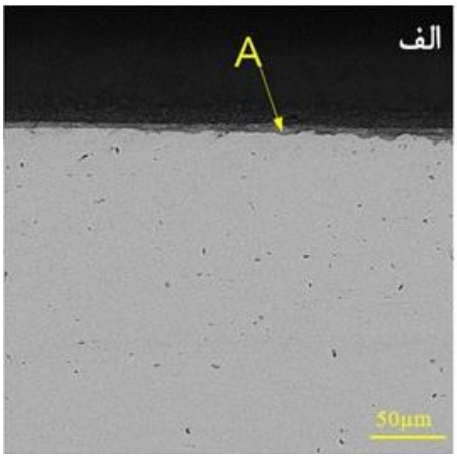


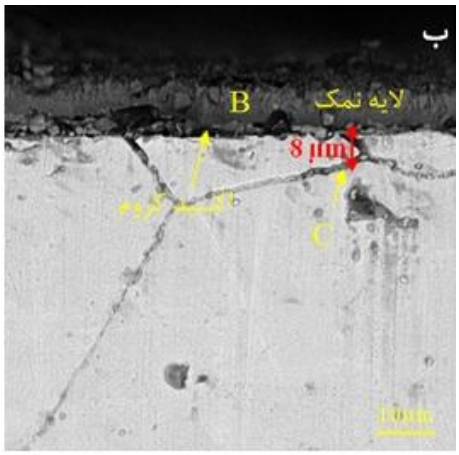
شکل 4 ـ تغییرات وزن/ سطح نمونه‌های آلیاژ اینکونل 617 با زمان در آزمون خوردگی داغ در دمای 700°C.

در شکل 5 تصاویر سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 که تحت آزمون خوردگی داغ نمک 1 ($60\%Na_2SO_4+40\%V_2O_5$) در دمای 700 درجه سانتیگراد به مدت 8 ساعت قرار گرفته است نشان داده شده است. مشخصه این تصاویر وجود یک لایه روی سطح و مرزدانه‌های تیره در نزدیکی سطح است. آنالیز شیمیایی نقاط نشان داده شده در شکل 5 در جدول 3 ارائه شده است.

وجود 45% کروم به همراه 24% اکسیژن در آنالیز نقطه A در جدول 3 نشان می‌دهد که روی سطح و زیر لایه نمکی، یک لایه حاوی اکسید کروم تشکیل شده است. این لایه اکسید کروم که از مهاجرت کروم از نواحی داخلی به منطقه زیر سطح ناشی می‌شود می تواند به عنوان یک لایه محافظ در برابر خوردگی داغ عمل نماید.

همچنین وجود مقدار زیاد وانادیم در آنالیز لایه سطحی نقطه B دلالت بر وجود محصولات ناشی از ذوب نمک‌های سطحی دارد. وجود این لایه نمک ذوب شده روی سطح می‌تواند دلیلی برای افزایش قابل توجه وزن نمونه‌ها مطابق شکل 4 باشد.آنالیز مرزدانه (نقطه C) بیانگر وجود کربن بالا است که مربوط به کاربیدهای مرزدانه‌ای می‌باشد. همچنین وجود 1/8% گوگرد در آنالیز نقطه C را می‌توان به نفوذ گوگرد از طریق مرزدانه ها به زیر سطح نسبت داد. عمق نفوذ گوگرد در این نمونه حدود 8 میکرومتر است. شایان ذکر است که عمق نفوذ گوگرد در نمونه‌های مختلف بر اساس آنالیز EDS و تیره‌تر شدن رنگ مرزدانه‌ها در اثر نفوذ گوگرد بدست آمده است.



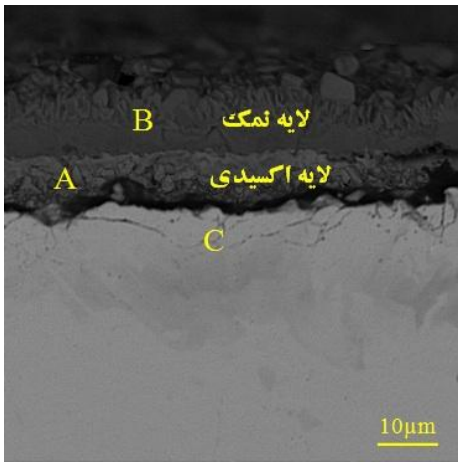


شکل5 ـ سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C، زمان 8 ساعت، نمک 1 به میزان 5 mg/cm² در بزرگنمایی‌های: الف) 500X و ب) 2000X.

تصاویر سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از 40 ساعت خوردگی داغ در دمای 700°C در شکل 6 نشان داده شده است. مشخصات کلی تصاویر شبیه نمونه های خوردگی داغ در زمان 8 ساعت می باشد. در این تصاویر وجود دو

جدول 3 ـ آنالیز شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) نقاط نشان داده شده در شکل 5 و 6

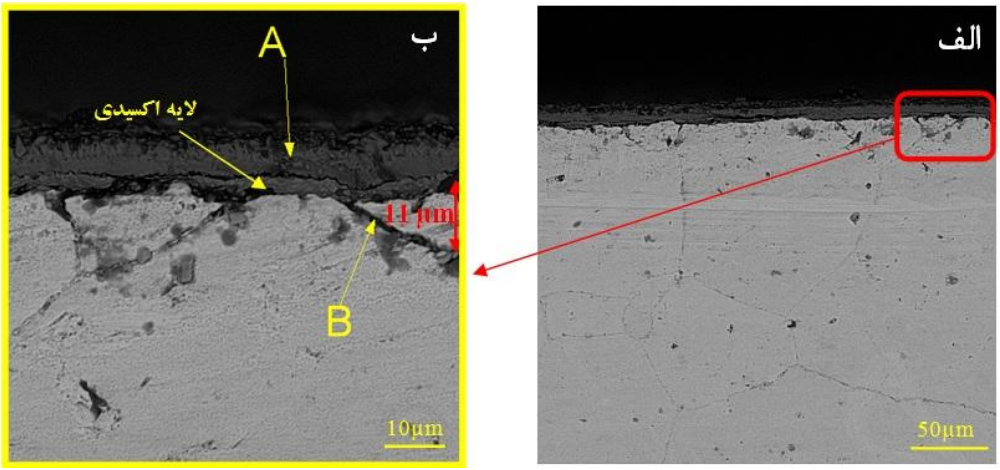
Figure	Region	Ni	Cr	Co	Fe	Al	Ti	Mo	V	S	C	O	Na
5	A	17.5	45.0	2.4	1.2	2.0	0.5	-	3.9	3.8	-	23.7	-
	B	39.8	21.3	8.6	0.5	1.2	-	-	15.8	1.4	-	11.1	0.3
	C	38.8	24.7	7.5	0.2	0.1	-	5.1	-	4.8	16.9	1.9	-
6	A	18.1	42.3	2.7	0.9	2.2	0.6	-	4.4	4.1	-	24.7	-
	B	36.87	26.36	10.8	1.07	0.9	-	-	9.65	1.37	-	12.48	0.5
	C	44.44	22.50	10.56	1.0	0.44	-	-	-	5.96	14.24	1.36	-



شکل6 ـ سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C، زمان 40 ساعت، نمک 1 به میزان $5\ mg/cm^2$.

لایه متفاوت بر روی سطح کاملا مشخص است. تفاوت عمده زمان 40 ساعت با زمان 8 ساعت در ضخیم شدن لایه اکسیدی است، بطوریکه ضخامت لایه اکسید کروم بعد از 40 ساعت به حدود 10µm رسیده است.

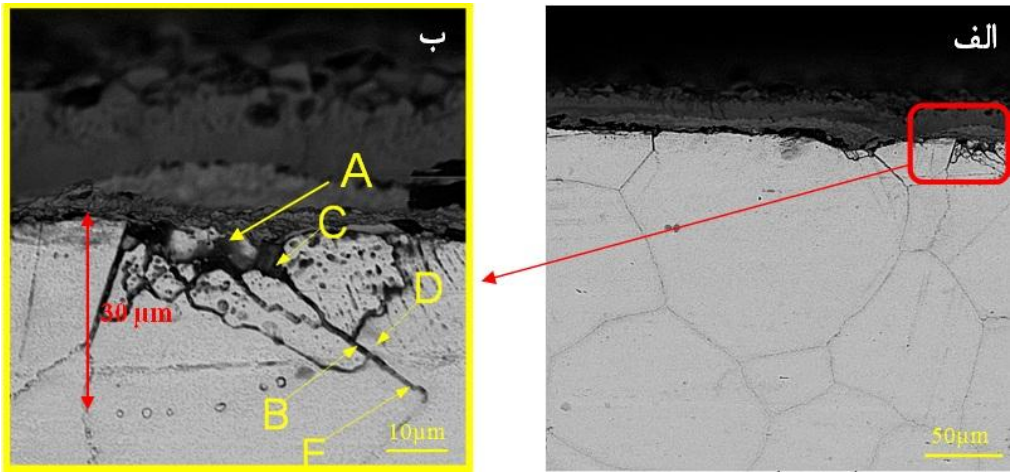
در شکل‌های 7 و 8 تصاویر سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C در معرض نمک 4 به میزان $5\ mg/cm^2$ در زمان‌های 8 و 40 ساعت نشان داده شده است. آنالیز مربوطه نیز در جدول‌های 4 و 5 ارائه شده است.آنالیز لایه A در جدول 4 بیانگر مقدار قابل توجهی وانادیم و سرب در این لایه است که ناشی نمک‌های مذاب باقیمانده روی سطح است. همچنین مقدار زیاد کروم و اکسیژن بیانگر تشکیل اکسید کروم در این ناحیه است. به طور مشابه ناحیه A در شکل 8- ب که آنالیز آن در جدول 5 ارائه شده است حاوی مقادیر زیادی وانادیم و سرب از نمک‌های استفاده شده است. در این ناحیه نیز وجود کروم و اکسیژن زیاد نشان دهنده تشکیل اکسید کروم روی سطح است. آنالیز نواحی مرزدانه (نقاط B در شکل 7ـ ب و 8 ـ ب) بیانگر نفوذ سرب از طریق مرزدانه‌ها است. همچنین وجود مقدار قابل توجهی گوگرد در آنالیز مرزدانه‌ها (نقطه B در شکل 7-ب و نقاط B، C و E در شکل 8- ب) نشان دهنده نفوذ گوگرد از سطح به عمق نمونه از مسیر مرزدانه می باشد. نفوذ گوگرد در مرزدانه‌های نزدیک سطح سبب تیره‌تر شدن مرزدانه در نواحی نزدیک سطح در شکل‌های 7 و 8 شده است. از طرفی آنالیز نقطه D در شکل 8 ـ ب که مربوط به داخل دانه است تقریبا مشابه آنالیز کلی آلیاژ است. این موضوع بیانگر تاثیر زیاد مرزدانه‌ها در خوردگی داغ این آلیاژ است. همچنین مقایسه مقدار گوگرد در نقاط A، C، B و E نشان دهنده افزایش مقدار گوگرد در مرزدانه با فاصله گرفتن از سطح است. این موضوع شاید بیانگر تمایل زیاد گوگرد به نفوذ در نواحی داخلی قطعه از طریق مرزدانه باشد. به طور کلی از اثرات تخریبی نمک 4 می‌توان به وجود یک لایه محصولات خوردگی به همراه نمک روی سطح، یک لایه اکسیدی در زیر آن و نفوذ گوگرد از طریق مرزدانه ها اشاره کرد. به نظر می‌رسد تفاوت اصلی این نمک با نمک 1، وجود عنصر سرب در مرزدانه‌های نزدیک سطح می باشد (نقاط B در جدول 4 و جدول 5). با وجود این تفاوت چندانی در میزان تخریب در این نمک با نمک 1 مشاهده نمی‌شود. افزایش زمان آزمون از 8 ساعت به 40 ساعت منجر به عمق نفوذ بیشتر گوگرد به داخل مرزدانه‌ها شده است (از 11 میکرومتر در زمان 8 ساعت به 30 میکرومتر درزمان 40ساعت).



شکل 7 ـ سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C، زمان 8 ساعت، نمک 4 به میزان $5\ mg/cm^2$ در بزرگنمایی‌های: الف) 500X وب) 2000X.

جدول4 ـ آنالیز شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) نقاط نشان داده شده در شکل7

Region	Ni	Cr	Co	Al	Mo	V	Fe	S	O	Ti	Pb	Cl	Ca	K	Na
A	25.2	28.4	10.2	2.0	-	10.6	1.5	1.0	16.5	0.6	2.4	0.3	0.3	0.4	0.6
B	48.7	22.4	9.8	5.7	2.0	0.3	1.3	4.4	3.2	0.5	1.9	0.1	0.3	0.4	-



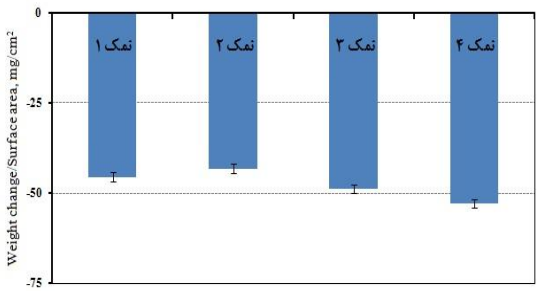
شکل 8 ـ سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C، زمان 40 ساعت، نمک 4 به میزان $5\ mg/cm^2$.

جدول 5 ـ آنالیز شیمیایی(بر حسب درصد وزنی) نقاط نشان داده شده در شکل 8

Region	Ni	Cr	Co	Al	Mo	V	Fe	S	Si	Ti	O	C	Pb	Cl	Ca	K	Na
A	20.1	32.7	10.3	1.8		7.0	1.7	.10		.30	22.0		2.5	.20	0	o.1	1.0
B	39.8	19.7	8.8	8.8	2.0	0.3	1.1	4.3	-	1.0	4.5	5.7	2.1	0.3	0.9	0.4	-
C	35.6	15.9	7.3	3.6	-	0.2	2.0	3.0	3.9	0.2	10.4	4.	-	6.1	0.5	2	5.4
D	56.9	21.	11.3	1.	4.2	-	0.6	1.5	-	-	0.4	3.0	-	-	-	-	-
E	49.7	21.5	9.2	0.2	0.1	-	0.6	5.0	-	0.2	1.4	11.9	-	-	-	-	-

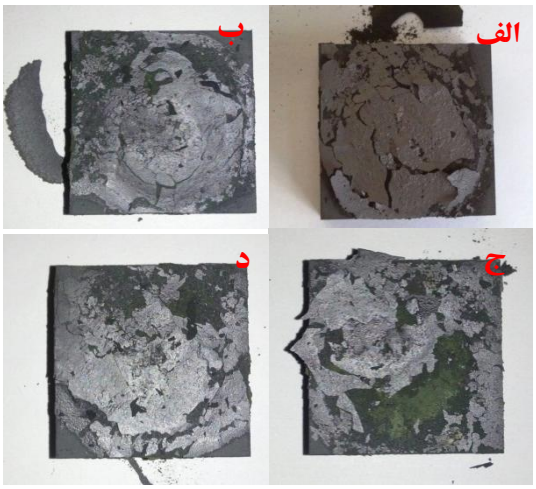
3 ـ2ـ خوردگی داغ در دمای 1000 °C

تغییرات وزن نمونه‌های خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 که در معرض نمک‌های مختلف به میزان 5 mg/cm^2 در دمای 1000°C قرار گرفته‌اند درشکل 9 نشان داده شده است. در این دما بدلیل تخریب شدید نمونه‌ها، خوردگی داغ بعد از 8 ساعت متوقف شد. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان 8 ساعت کاهش وزن زیادی در حدود 400 میلی‌گرم در نمونه‌های خوردگی داغ ایجاد می شود. مقایسه تغییرات وزن نمونه‌ها در دو دمای 700 و 1000 درجه سانتیگراد (شکل‌های 4 و 9) بیانگر تاثیر زیاد دما بر رفتار خوردگی داغ این آلیاژ است. در دمای 700 درجه سانتیگراد تا زمان 40 ساعت نمونه ها افزایش وزن نشان می‌دهند که بیانگر حفاظت سطح توسط لایه اکسیدی است. اما در دمای 1000 درجه سانتیگراد کاهش وزن شدید نمونه ها بیانگر تخریب لایه اکسیدی می‌باشد. مشاهدات حین آزمون نشان داد که بعد از 8 ساعت خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد برای هر چهار نوع نمک 1 تا 4، پوسته های نسبتا ضخیمی بر روی سطح تشکیل می شوند که براحتی از سطح جدا می‌شوند.

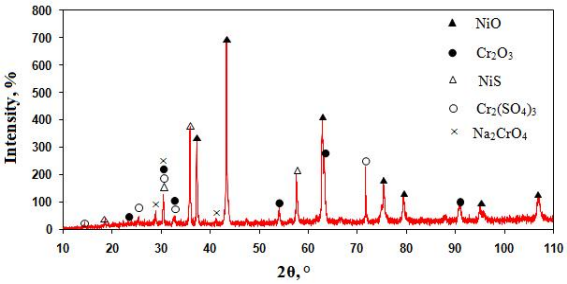


شکل 9 ـ تغییرات وزن/سطح نمونه های آلیاژ اینکونل 617 بعد از 8 ساعت خوردگی داغ در دمای1000°C.

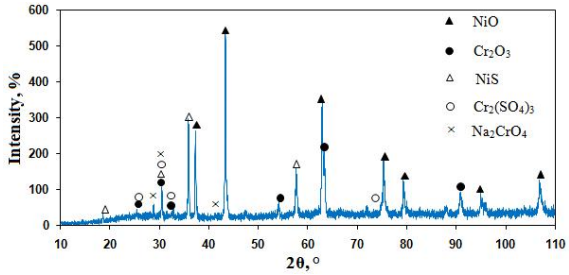
تصاویر نمونه‌های اینکونل 617 بعد از 8 ساعت خوردگی داغ در دمای 1000°C در شکل 10 نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود در هر چهار نوع نمونه (نمک‌های 1 تا 4) تخریب شدید در سطح و حتی کناره‌های نمونه‌ها رخ داده است. به منظور بررسی نوع محصولات خوردگی و پوسته‌های تشکیل شده روی آلیاژ اینکونل 617 در دمای 1000 درجه سانتیگراد، پوسته های تشکیل شده روی نمونه‌ها از هر چهار نوع نمک توسط تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش این پودرها در شکل 11 تا شکل 14 نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به ترکیبات اکسید نیکل (NiO) و اکسید کروم (Cr_2O_3) در هر چهار نمونه قابل مشاهده است. همچنین الگوهای پراش نشان می‌دهد که سولفید نیکل (NiS)، سولفات کروم ($Cr_2(SO_4)_3$) و اکسید کروم سدیم (Na_2CrO_4) از دیگر محصولات خوردگی است که در دمای 1000 درجه سانتیگراد تشکیل شده است. نکته مهم دیگر در الگوهای پراش، عدم تفاوت محسوس در الگوهای پراش محصولات خوردگی نمک های مختلف است. این موضوع شاید بیانگر این موضوع باشد که اضافه نمودن پتاسیم، کلسیم و سرب به نمک‌ها در مقادیر اضافه شده نمی تواند تاثیری در نوع محصولات خوردگی ایجاد نماید. بررسی سطح مقطع نمونه‌ها در این دما نیز بیانگر عدم تفاوت در خوردگی داغ ناشی از نمک های مختلف بود.



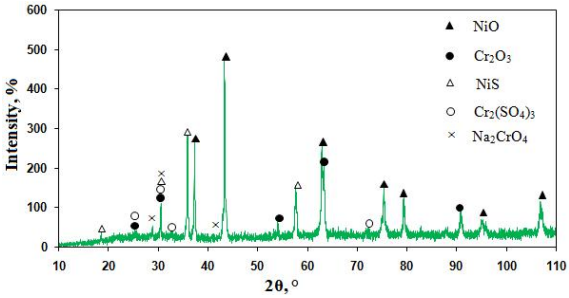
شکل10 ـ تصویر سطح آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، مقدار نمک 5 mg/cm^2 : الف) نمک 1، ب) نمک 2، ج) نمک 3 و د) نمک 4.



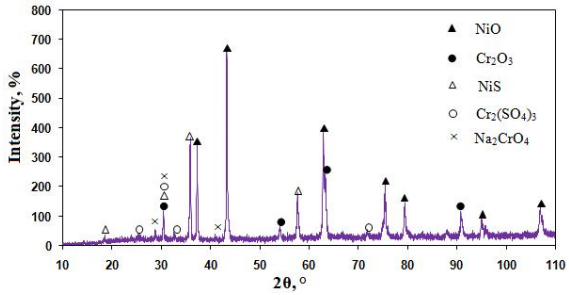
شکل 11 ـ الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، نمک 1.



شکل 12 ـ الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، نمک 2.



شکل 13 ـ الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، نمک 3.



شکل 14 ـ الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، نمک 4.

به منظور بررسی مکانیزم خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 در دمای 1000 درجه سانتیگراد، سطح مقطع نمونه‌های خوردگی داغ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل های 15 و 16 سطح مقطع نمونه بعد از خوردگی داغ در دمای 1000°C در زمان 8 ساعت به ترتیب در تماس با نمک‌های 1 و 4 نشان داده شده است. مقایسه این تصاویر با سطح مقطع نمونه‌ها در دمای 700°C نشان می‌دهد که در دمای 1000°C لایه‌های اکسیدی پیوسته روی سطح دیده نمی‌شوند. در واقع همانطور که در شکل 10 نشان داده شده است در این دما تخریب به حدی شدید است که اجازه تشکیل این لایه‌ها را نمی‌دهد یا در صورت تشکیل از سطح جدا شده اند. رحمان و همکارانش[9] [18] علت این امر را به واکنش میان Na_2SO_4 و V_2O_5 در دمای 900 °C نسبت داده‌اند. در این دما طبق واکنش (1)، $NaVO_3$ تولید می شود.

$$Na_2SO_4 + V_2O_5 \rightarrow 2NaVO_3(l) + {}^1/_2\, O_2 + SO_2 \qquad (1)$$

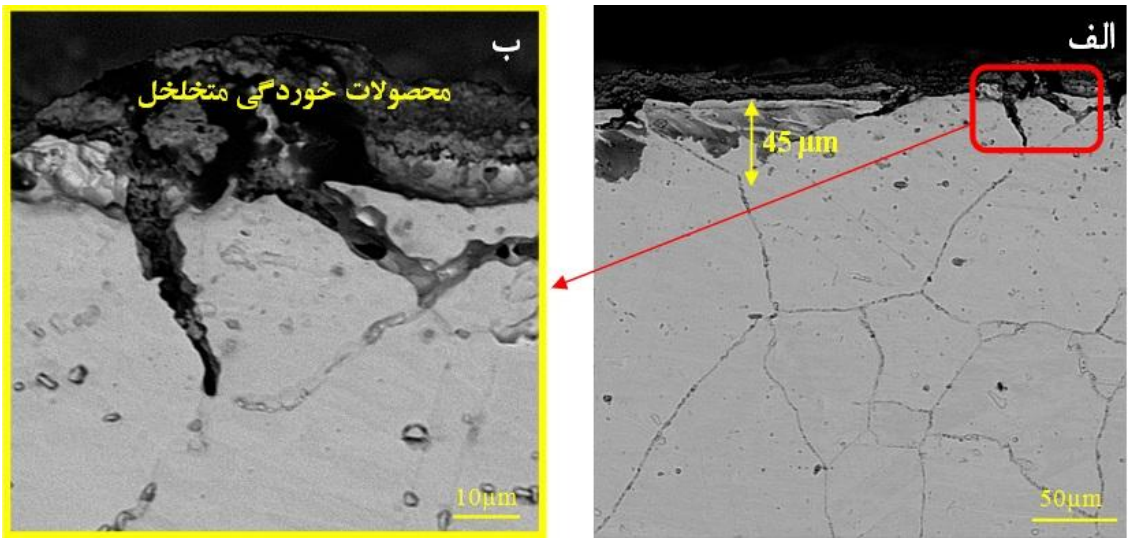
$NaVO_3$مذاب سبب رسیدن اکسیژن به سطح اینکونل از طریق تخلخل‌های باز و در نتیجه اکسیداسیون سریع عناصر آلیاژی و تشکیل پوسته‌های غیر محافظ می‌شود. علاوه بر این، پوسته اکسیدی Cr_2O_3می‌تواند توسط نمک مذاب و از طریق واکنش (2)حل گردد.

$$Cr_2O_3 + 4NaVO_3 + {}^3/_2\, O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 2V_2O_5 \qquad (2)$$

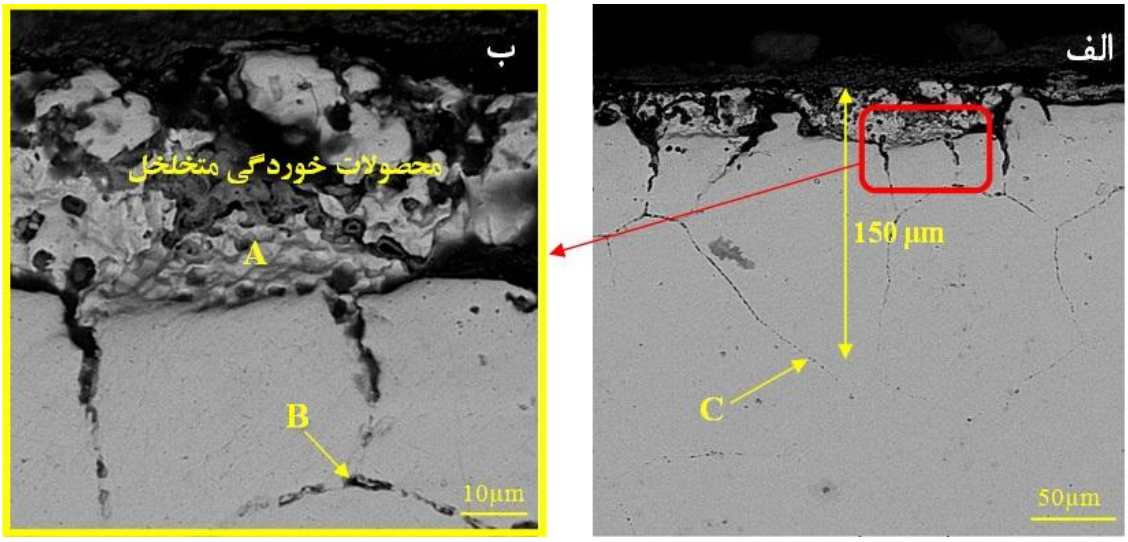
بنابراین در دمای 1000°C بر خلاف دمای 700°C اثری از پوسته پیوسته اکسید کروم وجود ندارد و به جای آن محصولات خوردگی که به راحتی پوسته شده و از سطح جدا می شوند تشکیل می‌شود. این موضوع باعث کاهش وزن زیاد نمونه‌ها در دمای 1000°C حتی پس از 8 ساعت آزمون مطابق شکل 9 می‌شود.

نکته قابل توجه دیگر در شکل‌های 15و 16 نفوذ زیاد گوگرد از طریق مرزدانه‌ها در دمای 1000°C است. آنالیز نقاط مختلف از شکل 16 در جدول 6 ارائه شده است. به عنوان مثال در آنالیز نقطه C در شکل 16ـ الف حدود 5/5 درصد وزنی گوگرد وجود دارد که نشان دهنده نفوذ قابل توجه گوگرد از سطح به داخل مرزدانه‌ها است. این موضوع می‌تواند منجر به تضعیف خواص مکانیکی در مرزدانه و در نتیجه تضعیف خواص آلیاژ شود. عدم وجود عناصر مخرب دیگر همانند سرب، پتاسیم و کلسیم در آنالیز مرزدانه‌ها نشان می‌دهد که این عناصر به مقدار اضافه شده نمی‌توانند نقش تخریبی چندانی در خوردگی داغ دما بالای آلیاژ اینکونل 617 داشته باشند.

[9] Rahman and et al.



شکل 15 ـ سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 1000°C، زمان 8 ساعت، نمک 1 به میزان $5\ mg/cm^2$ در دو بزرگنمایی: الف) X 500 و ب) 2000X.



شکل16 ـ سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 1000°C، زمان 8 ساعت، نمک 4 به میزان $5\ mg/cm^2$ در دو بزرگنمایی: الف) X 500 و ب) 2000X.

جدول 6 ـ آنالیز شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) نقاط نشان داده شده در شکل 16

Region	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Fe	S	O	C	Cl	K	Na
A	54.3	15.1	10.4	4.5	2.7	0.6	0.6	3.2	7.1	-	0.5	0	0.4
B	24.2	45.1	5.0	0	3.6	0	0.3	8.8	12.3	-	-	0	0
C	50.9	27.4	9.9	1.0	1.0	0	0.3	5.5	3.6	0	0	0	0

4 ـ نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، اثر ترکیب شیمیایی نمک، دما و زمان روی خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 مورد بحث و بررسی قرار گرفت. ارزیابی نمونه‌ها به کمک اندازه‌گیری تغییرات وزن، آنالیز سطح، سطح مقطع و محصولات خوردگی از طریق SEM/EDS و XRD انجام شد. نتایج بدست آمده به طور خلاصه در ذیل آورده شده‌اند.

1- در هر دو دمای 700 و 1000°C، اضافه نمودن نمک پتاسیم، کلسیم و سرب به نمک پایه ($60\%Na_2SO_4+ 40\%V_2O_5$) تاثیری بسزایی روی خوردگی داغ و محصولات خوردگی نداشت.

2- در دمای 700°C، با افزایش زمان آزمون خوردگی وزن نمونه‌ها افزایش یافت. با این وجود، در دمای 1000°C وزن نمونه‌ها کاهش یافت.

3- عمق نفوذ گوگرد از سطح به داخل نمونه‌ها از طریق مرزدانه‌ها، با افزایش دما و زمان افزایش یافت.

4- لایه اکسید کروم (Cr_2O_3) در دمای 700°C در سطح مقطع نمونه‌ها مشاهده گردید، در حالیکه در دمای 1000°C اثری از لایه اکسیدی پیوسته نبود و بجای آن محصولات خوردگی متخلخل مشاهده شد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از معاونت تحقیق و توسعه مپنا جهت حمایت‌های مالی قرارداد RD-RPE-91-15 تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] R. Pettersson, F. Karlsson, J. Flyg, Hot corrosion of two nickel-base superalloys under alkali sulfate deposition conditions, Materials at High Temperatures, Vol. 26, 2009, Pp. 251-257.

[2] A. Ajay, V. Raja, G. Sivakumar, S.V. Joshi, Hot corrosion behavior ofsolution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings, Corrosion Science, Vol. 98, 2015, Pp. 271-279.

[3] G. El-Awadi, S. Abdel-Samad, E.S. Elshazly, Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys, Applied surface science, Vol. 378, 2016, Pp. 224-230.

[4] D. Chellaganesh, M.A. Khan, J.W. Jappes, S. Sathiyanarayanan, Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Nickel–Iron-Based Superalloy, High Temperature Materials and Processes, Vol. 37, 2018,Pp.173-180.

[5] D. Deb, S.R. Iyer ,V. Radhakrishnan, A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments, Materials Letters, Vol. 29, 1996, Pp. 19-23.

[6] F. Pettit, G. Meier, M. Gell, C. Kartovich, R. Bricknel, W. Kent, J. Radovich, Oxidation and hot corrosion of superalloys, Superalloys, Vol. 85, 1984, Pp. 651-687.

[7] D. Chellaganesh, M.A. Khan, J.W. Jappes, Hot corrosion behaviour of nickel–iron-based superalloy in gas turbine application, International Journal of Ambient Energy, published online, 2018, doi.org/10.1080/01430750.2018.1492446.

[8] M.P. Boyce, Gas turbine engineering handbook, Elsevier, 2011.

[9] M.S. Doolabi, B. Ghasemi, S. Sadrnezhaad, A. Habibollahzadeh, K. Jafarzadeh, Hot corrosion behavior and near-surface microstructure of a “low-temperature high-activity Cr-aluminide “coating on inconel 738LC exposed to Na_2SO_4, Na_2SO_4+ V_2O_5 and Na_2SO_4+ V_2O_5+ NaCl at 900°C, Corrosion Science, Vol. 128,2017,Pp. 42-53.

[10] N. Arivazhagan, P. Hari, M.N. Rao, A. Pavan, Hot Corrosion of Alloy 617 OCC in Simulated USC Power Plant Environment, Materials Science Forum, Vol. 941, 2018, Pp. 1748-1753.

[11] F. Richter, A. Lebedev, G. Bohrenkamper, STG5-2000E Gas Turbine-Reliable, Safe, and Flexible Power Generation, Russia Power Paper, Moscow, 2012, Pp. 1-16.

[12]W.R. May, M.J. Zetlmeisl, L. Bsharah, High-Temperature Corrosionin Gas Turbines and Steam Boilers by Fuel Impurities. II. The Sodium Sulfate-Magnesium Sulfate-Vanadium Pentoxide System, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, Vol. 12, 1973, Pp. 140-145.

[13] T. Sidhu, S. Prakash, R. Agrawal, Hot corrosion studies of HVOF sprayed Cr_3C_2–NiCr and Ni–20Cr coatings on nickel-based superalloy at 900 °C, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 792-800.

[14]X. Ren, F. Wang, X. Wang, High-temperature oxidation and hot corrosion behaviors of the NiCr–CrAl coating on a nickel-based superalloy, Surface and coatings Technology, Vol. 198, 2005, Pp. 425-431.

[15] G. Jianting, D. Ranucci, E. Picco, Effect of environment on low-cycle fatigue behaviour of cast nickel-base superalloy IN738LC, International Journal of Fatigue, Vol. 6, 1984, Pp. 95-99.

[16] S. Prakash, D. Puri, H. Singh, Hot corrosion behaviour of plasma sprayed coatings on a Ni-based superalloy in Na2SO4-60% V2O5 environment, ISIJ international, Vol. 45, 2005, Pp. 886-895.

[17] S. Zhao, X. Xie, G.D. Smith, The oxidation behaviorof the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na_2SO_4 deposit, Surface and coatings technology, Vol. 185, 2004, Pp. 178-183.

[18] A. Rahman, R. Jayaganthan, R. Chandra, R. Ambardar, Microstructural Characterization and Cyclic Hot Corrosion Behaviour of Sputtered Co–Al Nanostructured Coatings on Superalloy, Oxidation of metals, Vol. 76, 2011, Pp. 307-330.