

اثر ناخالصی سوخت سنگین بر خوردگی داغ آلیاژ اینکونل ۶۱۷

محسن آدابی^۱، مرتضی عابدینی^۲، محسن صارمی^{۳*}، احمد علی آماده^۴، حمیدرضا قاسمی منفرد راد^۵، مهدی کاظمی^۶، میثم خدابخشی^۷

^۱دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رودهن، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، رودهن، ایران
^۲دکتری، دانشگاه کاشان، دانشکده فنی، گروه مهندسی متالورژی و مواد
^۳استاد، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
^۴استاد، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
^۵کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
^۶کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
^۷کارشناسی ارشد، شرکت مهندسی و ساخت توربین مپنا، کرج، ایران

*نویسنده مسئول: saremi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۱/۱۰

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 ۶۱۷ بررسی شد. برای این منظور، آزمایش خوردگی داغ در دو دمای ۷۰۰ و ۱۰۰۰°C در زمان‌های ۸، ۱۶، ۲۴، ۳۲ و ۴۰ ساعت توسط ترکیبات مختلف شامل 2%K₂SO₄+ 60%Na₂SO₄+ 40%V₂O₅، 2%K₂SO₄+ 57%Na₂SO₄+40%V₂O₅، 58%Na₂SO₄+40%V₂O₅، 2%K₂SO₄+ 56.8%Na₂SO₄+40%V₂O₅، 1%CaCl₂+ 2%K₂SO₄+ 57%Na₂SO₄+40%V₂O₅، 0.2%PbCl₂+ 1%CaCl₂+ 1%CaCl₂+ 2%K₂SO₄+ 57%Na₂SO₄+40%V₂O₅ 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 ۶۱۷ بود. همچنین مشاهده شد که با افزایش مدت زمان خوردگی، وزن نمونه‌ها در دمای ۷۰۰°C افزایش یافت. در حالیکه تخریب شدید ناشی از خوردگی داغ منجر به کاهش وزن در نمونه‌های خورده شده در دمای ۱۰۰۰°C بعد از ۸ ساعت شد. تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها در دمای ۷۰۰°C دلالت بر وجود دو لایه متشکل از ترکیبات نمک و اکسید کروم داشت. از طرفی بررسی سطح مقطع نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰°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 ۱۰۰۰°C شامل اکسید نیکل (NiO)، اکسید کروم (Cr₂O₃)، سولفید نیکل (NiS)، سولفات کروم (Cr₂(SO₄)₂) و اکسید کروم سدیم (Na₂CrO₄) است.

کلمات کلیدی: ناخالصی سوخت سنگین، خوردگی داغ، اینکونل ۶۱۷

Effect of Heavy Fuel Impurities on Hot Corrosion of Inconel 617

M. Adabi¹, M. Abedini², M. Saremi³, A. A. Amadeh⁴, H.R. Ghasemi monfared rad⁵, M. Kazemi⁶, M. Khodabakhshi⁷

¹Ph.D, Islamic Azad University, Roudhen Branch, Young and Elite Researchers Club, Roudhen, Iran

² Ph.D., University of Kashan, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering

³ Professor, University of Tehran, Technical Faculties Campus, Faculty of Metallurgical and Materials Engineering

⁴ Professor, University of Tehran, Technical Faculties Campus, Faculty of Metallurgical and Materials Engineering

⁵ M.Sc., University of Tehran, Technical Faculties Campus, Faculty of Metallurgical and Materials Engineering

⁶ M.Sc., University of Tehran, Technical Faculties Campus, Faculty of Metallurgical and Materials Engineering

⁷ M.Sc., Mapna Turbine Engineering and Manufacturing Company, Karaj, Iran

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

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

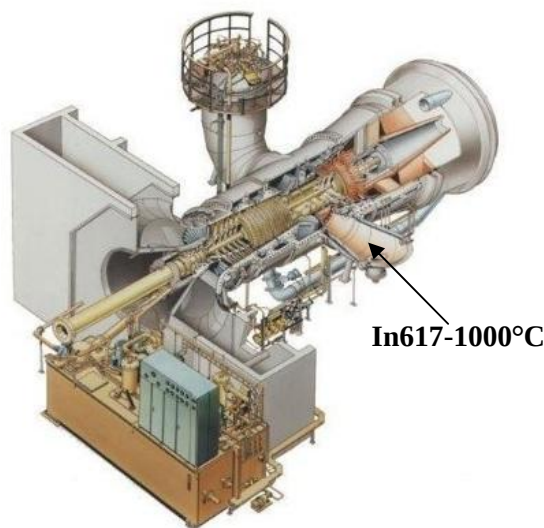
Abstract:

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%Na₂SO₄+40%V₂O₅, 2%K₂SO₄+ 58%Na₂SO₄+40%V₂O₅, 1% CaCl₂+ 2% K₂SO₄+ 57%Na₂SO₄+40%V₂O₅ and 0.2% PbCl₂+ 1% CaCl₂+ 2% K₂SO₄+ 56.8%Na₂SO₄+40%V₂O₅ 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 (Cr₂O₃), nickel sulfide (NiS), chromium sulfate (Cr₂(SO₄)₂), and sodium chromium oxide (Na₂CrO₄).

Keywords: Heavy fuel impurities, Hot corrosion, Inconel 617

1- مقدمه

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 می‌باشد. این سوپرآلیاژ پایه نیکلی دارای کروم بسیار بالا برای مقاومت در برابر خوردگی داغ است [10]. در شکل 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 می‌گیرد [11].



شکل 1- محل کاربرد آلیاژ اینکونل 617 در توربین V94.2 [11].

2- مواد و روش انجام آزمایش

2-1- مواد

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

2-2- طراحی آزمون خوردگی داغ

2-2-1- 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

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 می‌باشند. 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 شکست‌های جدی خواهد بود. پژوهش‌های وسیعی جهت افزایش عمر این قطعات از جمله پره‌های توربین‌های 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 می‌باشند. 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 اکسیداسیون¹، کربوریزاسیون²، سولفیداسیون³، کلریداسیون⁴ و نیتريداسیون⁵ 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 می‌تواند باعث ایجاد سایش رفتگی⁶ 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 نمک‌های V_2O_5 و Na_2SO_4 سبب تشکیل یوتکتیک در دمای حدود 600°C می‌شود.

¹ Oxidation

² Carburization

³ Sulphidation

⁴ Chloridation

⁵ Nitridation

⁶ Erosion

نمودن 0/2% نمک $PbCl_2$ تاثیر وجود سرب بر رفتار خوردگی داغ سوپرآلیاژ مورد بررسی قرار می گیرد. 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.

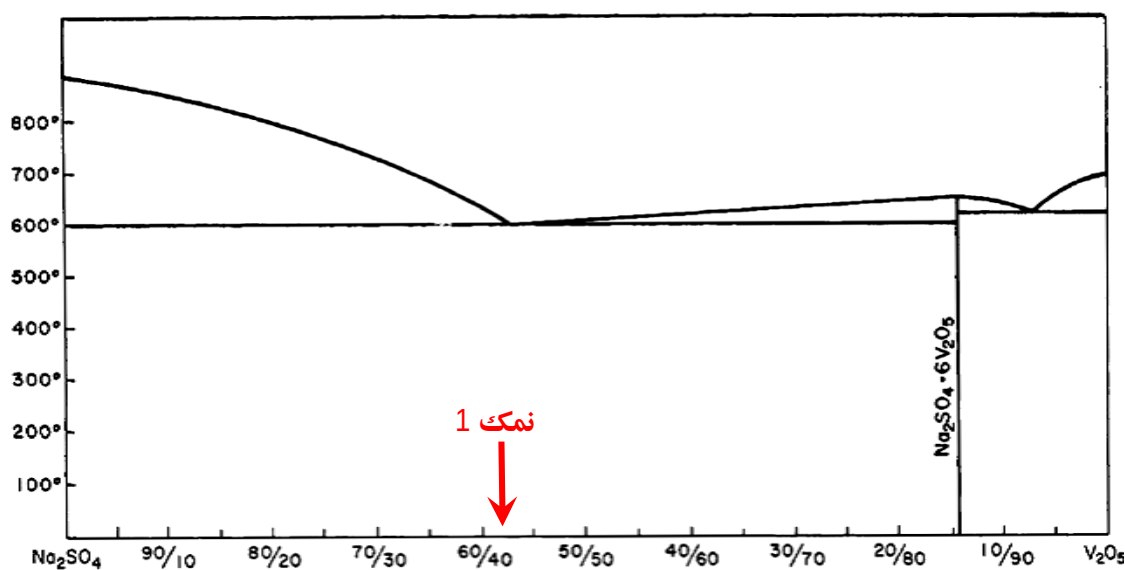
با نقطه ذوب پایین می تواند منجر به افزایش نرخ تخریب خوردگی داغ ناشی از نمک ها شود، نمک 1 نزدیک ترکیب یوتکتیک انتخاب شد (شکل 2). در نمک 2 به منظور بررسی اثر پتاسیم، 2% نمک K_2SO_4 جایگزین نمک Na_2SO_4 شده است. به منظور بررسی اثر وجود کلسیم در سوخت سنگین بر رفتار خوردگی داغ، از 1% نمک $CaCl_2$ در نمک 3 استفاده شده است. همچنین در نمک 4 با اضافه

جدول 1- 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- ترکیب نمک ها (بر حسب درصد وزنی) در آزمون های خوردگی داغ

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



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

2-2- دمای آزمون خوردگی داغ

خوردگی داغ به دو نوع تقسیم می شود: خوردگی داغ دما بالا⁷ (خوردگی نوع I) و خوردگی داغ دما پایین⁸ (خوردگی نوع II). خوردگی نوع I در دماهای بالاتر از نقطه ذوب سولفات سدیم رخ می دهد. محدوده دمایی این خوردگی بطور متوسط $800-1000^{\circ}\text{C}$ است. ولی در خوردگی نوع II، دما زیر نقطه ذوب سولفات سدیم و محدوده دمایی آن $600-800^{\circ}\text{C}$ می باشد [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.

2-3- بررسی های میکروسکوپی

به منظور بررسی سطح و سطح مقطع نمونه ها بعد از خوردگی داغ از میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام تجاری VegaTescan استفاده شد. تهیه تصویر از طریق الکترون های 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 اندازه گیری روی هر نمونه ارائه شد.

2-4- بررسی های 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 $1.542 \text{ \AA}$) استفاده شد. همچنین ولتاژ کاری و شدت جریان بکار گرفته شده در این دستگاه به ترتیب 40 kV و 100 mA بود.

3- نتایج و بحث

3-1- خوردگی داغ در دمای 700°C

اثر زمان بر تغییرات وزن نمونه های خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 که در معرض نمک های مختلف به میزان 5 mg/cm^2 در دمای 700°C قرار گرفته اند در شکل 4 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش

با توجه به اینکه در بسیاری از موارد، توربین های گازی در زمان اوج مصرف برق وارد سیستم می شوند و بنابراین ممکن است دوره های خاموش - روشن شدن متوالی را تجربه کنند، آزمون های خوردگی داغ در بازه های زمانی 8 ساعته انجام گرفت و نمونه ها در کوره سرد شدند. انتخاب این بازه زمانی به دلیل نزدیک شدن آزمایش ها به شرایط کاری توربین از جهت بازه های گرم و سرد شدن نمونه ها بوده است. بعد از وزن کردن نمونه ها، نمک ها به مقدار مورد نظر روی نمونه ها قرار داده شد. سپس نمونه ها را داخل کوره قرار داده تا به دمای مورد نظر برسد. در شکل 3 قرارگیری نمونه ها داخل کوره همراه با نمک نشان داده شده است. بعد از اینکه نمونه ها 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 نمونه ها و تمیز کردن سطح آنها از نمک ها، نمونه ها توزین شده تا تغییرات وزن آنها بدست آید. بعد از توزین، دوباره نمک های مورد نظر روی نمونه ها قرار داده شده و سیکل قبلی ادامه یافت. این آزمون ها در پنج سیکل 8 ساعته جمعاً به مدت 40 ساعت انجام گرفت. در بسیاری از تحقیقات انجام شده در زمینه خوردگی داغ سوپر آلیاژها، نمک های مورد نظر به میزان $2-10\text{ mg/cm}^2$ روی سطح نمونه قرار داده شده است [13-17]. در این تحقیق نیز مقدار نمکی که در آزمون های خوردگی داغ روی سطح نمونه ها قرار گرفت برابر 5 mg/cm^2 بود.

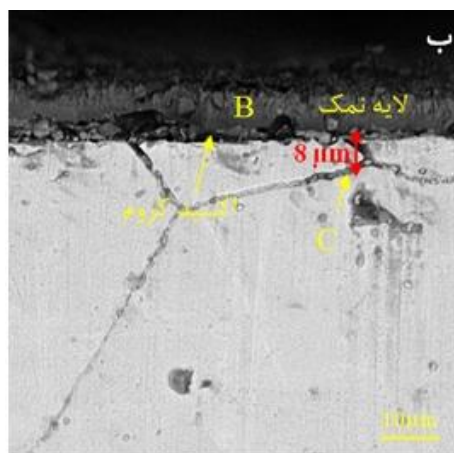
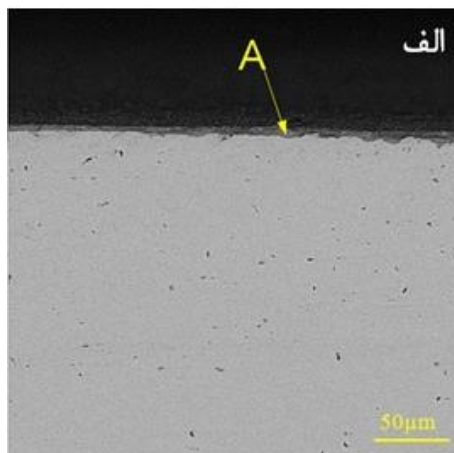


شکل 3 - نحوه قرارگیری نمونه های آلیاژ اینکونل 617 با مقدار نمک 5 mg/cm^2 (حدود 12 میلی گرم) داخل کوره.

⁷High temperature Hot Corrosion

⁸Low temperature Hot Corrosion

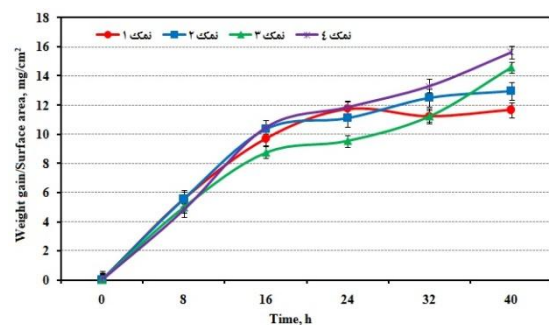
سطحی دارد. وجود این لایه نمک ذوب شده روی سطح می تواند دلیلی برای افزایش قابل توجه وزن نمونه ها مطابق شکل 4 باشد. آنالیز مرزدانه (نقطه C) بیانگر وجود کربن بالا است که مربوط به کاربیدهای مرزدانه ای می باشد. همچنین وجود 1/8% گوگرد در آنالیز نقطه C را می توان به نفوذ گوگرد از طریق مرزدانه ها به زیر سطح نسبت داد. عمق نفوذ گوگرد در این نمونه حدود 8 میکرومتر است. شایان ذکر است که عمق نفوذ گوگرد در نمونه های مختلف بر اساس آنالیز EDS و تیره تر شدن رنگ مرزدانه ها در اثر نفوذ گوگرد بدست آمده است.



شکل 5 - سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C، زمان 8 ساعت، نمک 1 به میزان 5 mg/cm² در بزرگنمایی های: 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

زمان، نمونه ها به طور کلی افزایش وزن نشان داده اند. این موضوع می تواند بدلیل وجود نمک ها 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 نمونه ها مورد بررسی قرار می گیرد. به هر حال روند تغییرات وزن برای نمک های 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 - تغییرات وزن/ سطح نمونه های 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%Na₂SO₄+40%V₂O₅) 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 مرزدانه های تیره در نزدیکی سطح است. آنالیز شیمیایی نقاط نشان داده شده در شکل 5 در جدول 3 ارائه شده است.

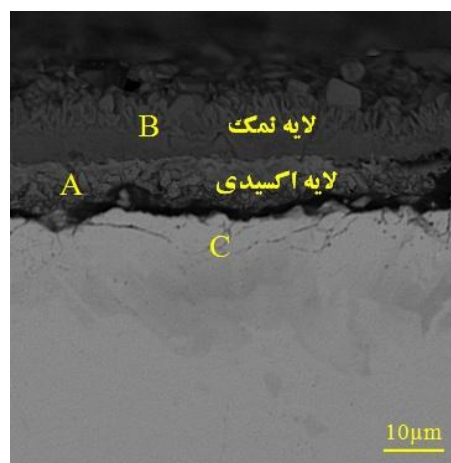
وجود 45% کروم به همراه 24% اکسیژن در آنالیز نقطه A در جدول 3 نشان می دهد که روی سطح و زیر لایه نمکی، یک لایه حاوی اکسید کروم تشکیل شده است. این لایه اکسید کروم که از مهاجرت کروم از نواحی داخلی به منطقه زیر سطح ناشی می شود می تواند به عنوان یک لایه محافظ در برابر خوردگی داغ عمل نماید.

همچنین وجود مقدار زیاد وانادیم در آنالیز لایه سطحی نقطه B دلالت بر وجود محصولات ناشی از ذوب نمک های

جدول 3 - 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	-

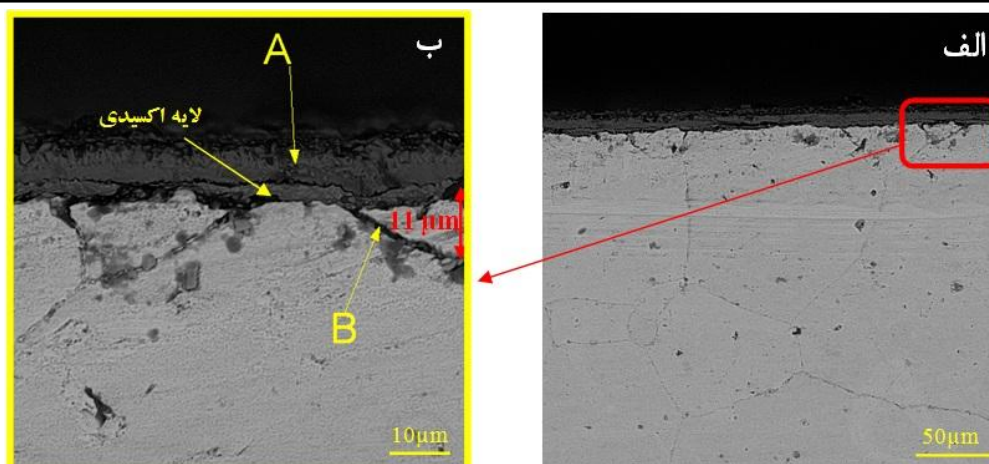
نمک‌های استفاده شده است. در این ناحیه نیز وجود کروم و اکسیژن زیاد نشان دهنده تشکیل اکسید کروم روی سطح است. آنالیز نواحی مرزدانه (نقاط B در شکل 7- ب و 8- ب) بیانگر نفوذ سرب از طریق مرزدانه‌ها است. همچنین وجود مقدار قابل توجهی گوگرد در آنالیز مرزدانه‌ها (نقطه B در شکل 7- ب و نقاط B، C و E در شکل 8- ب) نشان دهنده نفوذ گوگرد از سطح به عمق نمونه از مسیر مرزدانه می‌باشد. 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- ب که مربوط به داخل دانه است تقریباً مشابه آنالیز کلی آلیاژ است. این موضوع بیانگر تاثیر زیاد مرزدانه‌ها در خوردگی داغ این آلیاژ است. همچنین مقایسه مقدار گوگرد در نقاط A، B، C 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 مرزدانه‌ها اشاره کرد. به نظر می‌رسد تفاوت اصلی این نمک با نمک 1، وجود عنصر سرب در مرزدانه‌های نزدیک سطح می‌باشد (نقاط B در جدول 4 و جدول 5). با وجود این تفاوت چنانچه 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 در زمان 40 ساعت).



شکل 6 - سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C، زمان 40 ساعت، نمک 1 به میزان 5 mg/cm².

لایه متفاوت بر روی سطح کاملاً 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 10 μm رسیده است.

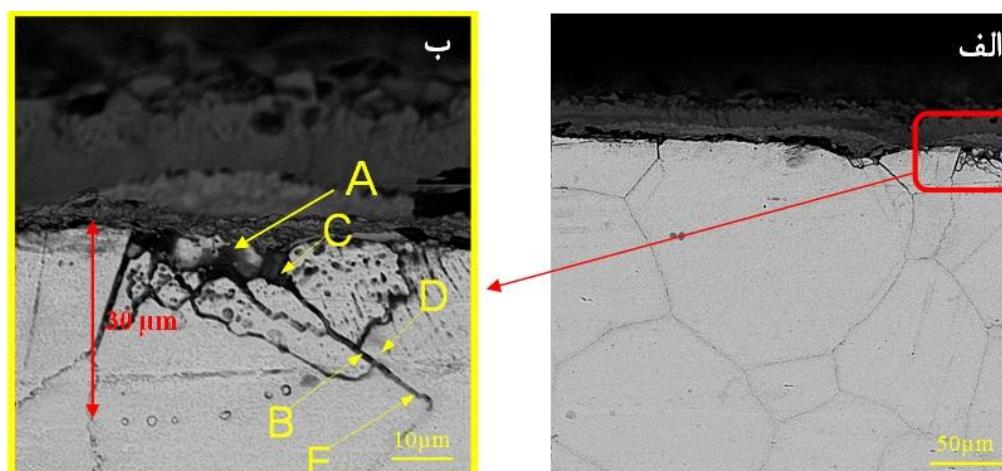
در شکل‌های 7 و 8 تصاویر سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C در معرض نمک 4 به میزان 5 mg/cm² در زمان‌های 8 و 40 ساعت نشان داده شده است. آنالیز مربوطه نیز در جدول‌های 4 و 5 ارائه شده است. آنالیز لایه A در جدول 4 بیانگر مقدار قابل توجهی وانادیم و سرب در این لایه است که ناشی از نمک‌های 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



شکل 7 - 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.

جدول 4 - آنالیز شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) نقاط نشان داده شده در شکل 7

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	-

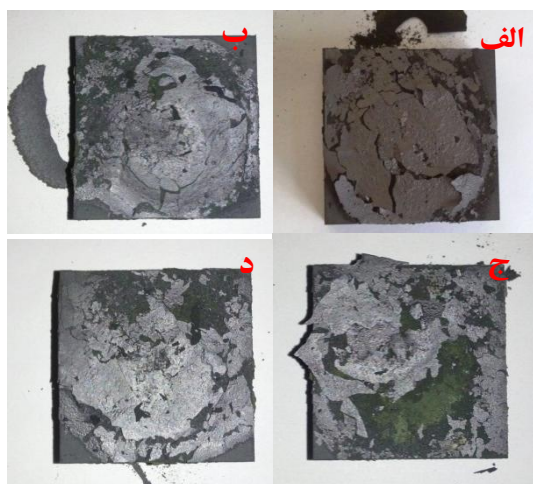


شکل 8 - سطح مقطع آلیاژ اینکونل 617 بعد از خوردگی داغ در دمای 700°C ، زمان 40 ساعت، نمک 4 به میزان 5 mg/cm^2 .

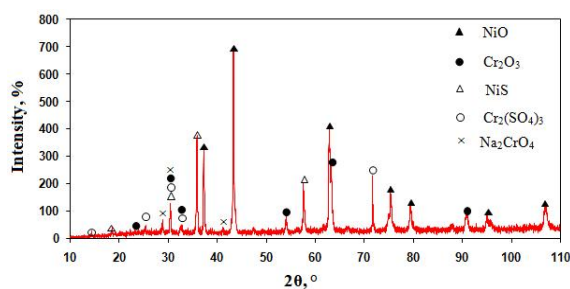
جدول 5 - آنالیز شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) نقاط نشان داده شده در شکل 8

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	0.1	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	-	-	-	-	-

های 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 نمی‌تواند 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.



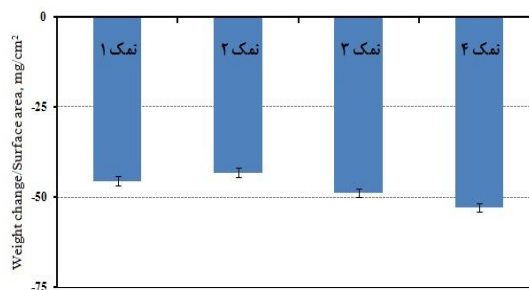
شکل 10- تصویر سطح آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000 درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، مقدار نمک (5 mg/cm^2 : الف) نمک 1، ب) نمک 2، ج) نمک 3 و د) نمک 4.



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

3-2 خوردگی داغ در دمای 1000 °C

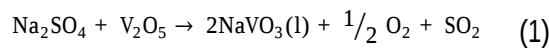
تغییرات وزن نمونه‌های خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 در معرض نمک‌های مختلف به میزان 5 mg/cm^2 در دمای 1000°C قرار گرفته‌اند در شکل 9 نشان داده شده است. در این دما بدلیل تخریب شدید نمونه‌ها، خوردگی داغ بعد از 8 ساعت متوقف شد. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان 8 ساعت کاهش وزن زیادی در حدود 400 میلی گرم در نمونه‌های خوردگی داغ ایجاد می‌شود. 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 نمونه‌ها افزایش وزن نشان می‌دهند که بیانگر حفاظت سطح توسط لایه اکسیدی است. اما در دمای 1000 درجه سانتیگراد کاهش وزن شدید نمونه‌ها 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، پوسته‌های نسبتاً ضخیمی بر روی سطح تشکیل می‌شوند که براحتی از سطح جدا می‌شوند.



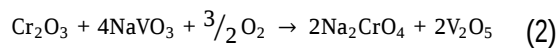
شکل 9- تغییرات وزن/سطح نمونه‌های آلیاژ اینکونل 617 بعد از 8 ساعت خوردگی داغ در دمای 1000°C .

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، پوسته‌های 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. پیک-

جدا شده اند. رحمان و همکارانش⁹ [18] علت این امر را به واکنش میان Na_2SO_4 و V_2O_5 در دمای 900°C نسبت داده اند. در این دما طبق واکنش (1)، NaVO_3 تولید می شود.

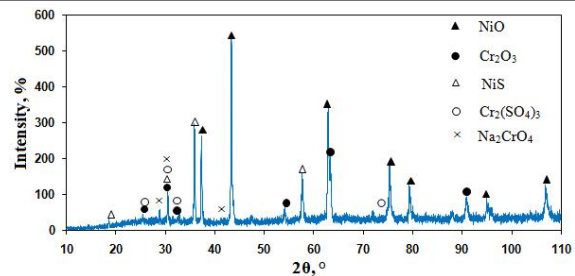


NaVO_3 مذاب سبب رسیدن اکسیژن به سطح اینکونل از طریق تخلخل های باز و در نتیجه اکسیداسیون سریع عناصر آلیاژی و تشکیل پوسته های غیر محافظ می شود. علاوه بر این، پوسته اکسیدی Cr_2O_3 می تواند توسط نمک مذاب و از طریق واکنش (2) حل گردد.

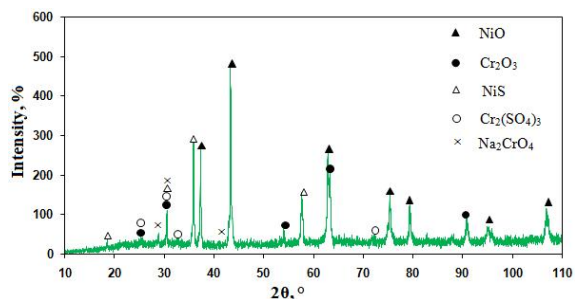


بنابراین در دمای 1000°C بر خلاف دمای 700°C اثری از پوسته پیوسته اکسید کروم وجود ندارد و به جای آن محصولات خوردگی که به راحتی پوسته شده و از سطح جدا می شوند تشکیل می شود. این موضوع باعث کاهش وزن زیاد نمونه ها در دمای 1000°C حتی پس از 8 ساعت آزمون مطابق شکل 9 می شود.

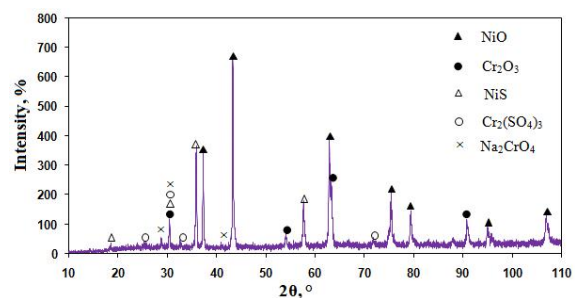
نکته قابل توجه دیگر در شکل های 15 و 16 نفوذ زیاد گوگرد از طریق مرزخانه ها در دمای 1000°C است. آنالیز نقاط مختلف از شکل 16 در جدول 6 ارائه شده است. به عنوان مثال در آنالیز نقطه C در شکل 16 الف حدود 5/5 درصد وزنی گوگرد وجود دارد که نشان دهنده نفوذ قابل توجه گوگرد از سطح به داخل مرزخانه ها است. این موضوع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



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



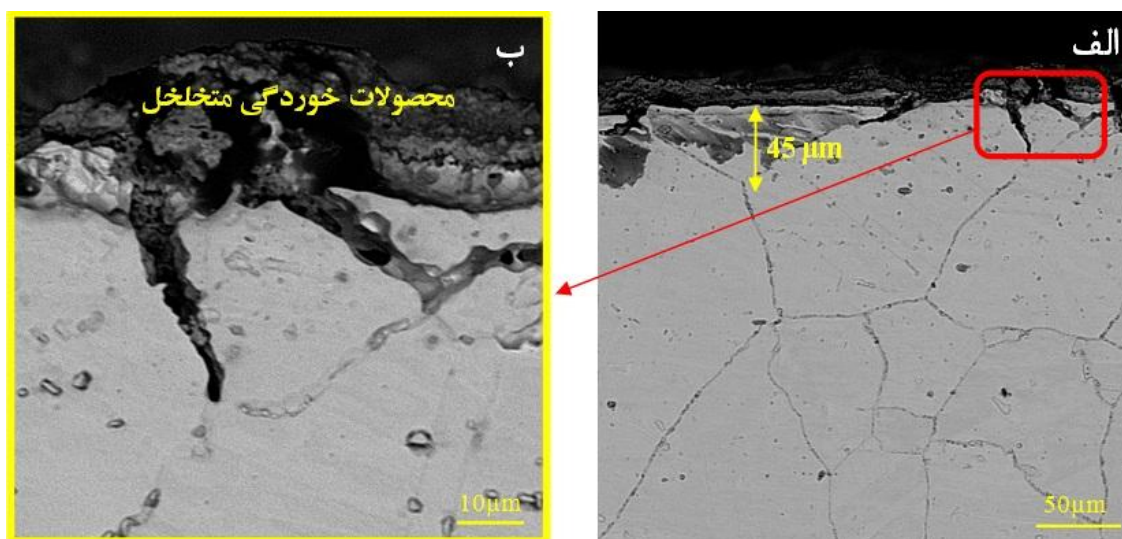
شکل 13- الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000°C درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، نمک 3.



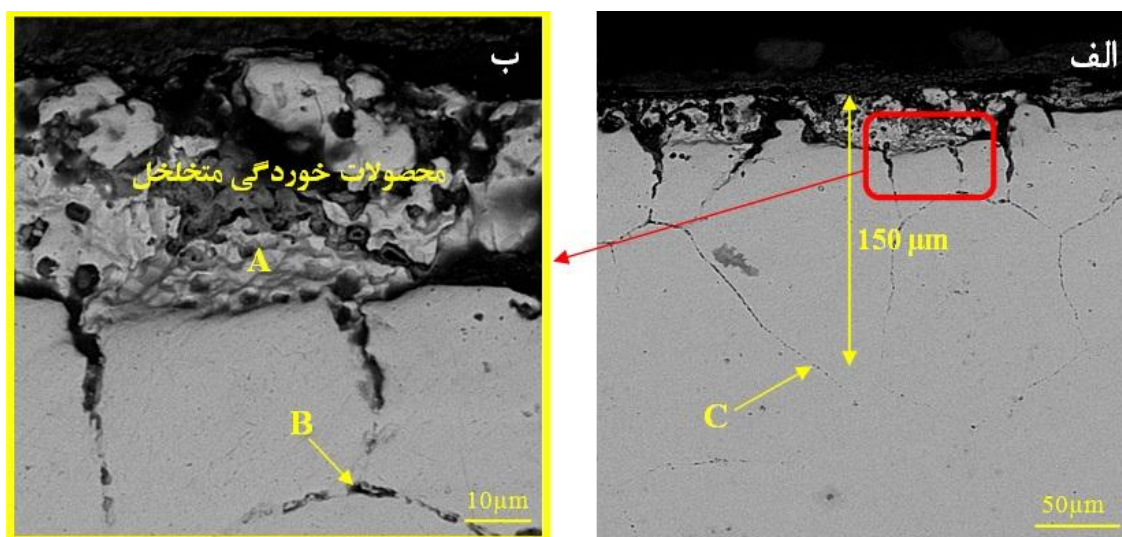
شکل 14- الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی آلیاژ اینکونل 617، بعد از آزمون خوردگی داغ در دمای 1000°C درجه سانتیگراد، مدت 8 ساعت، نمک 4.

به منظور بررسی مکانیزم خوردگی داغ آلیاژ اینکونل 617 در دمای 1000°C درجه سانتیگراد، سطح مقطع نمونه های 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 نمک های 1 و 4 نشان داده شده است. مقایسه این تصاویر با سطح مقطع نمونه ها در دمای 700°C نشان می دهد که در دمای 1000°C لایه های اکسیدی پیوسته روی سطح دیده نمی شوند. در واقع همانطور که در شکل 10 نشان داده شده است در این دما تخریب به حدی شدید است که اجازه تشکیل این لایه ها را نمی دهد یا در صورت تشکیل از سطح

⁹Rahman and et al.



شکل 15 - 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) 500 X و ب) 2000X.



شکل 16 - 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) 500 X و ب) 2000X.

جدول 6 - 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- 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 مرزخانه‌ها، 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 of solution 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. Sathiyarayanan, 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. Bricknell, 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. Sadrnezhad, 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 Corrosion in 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 Na_2SO_4 -60% V_2O_5 environment, ISIJ international, Vol. 45, 2005, Pp. 886-895.
- [17] S. Zhao, X. Xie, G.D. Smith, The oxidation behavior of 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.