فر آیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۳، شماره ۱، بهار ۹۸

# مطالعه الکتروشیمیایی رفتار خوردگی داغ پوشش نفوذی آلومینایدی روی سوپر آلیاژ اینکونل 713C

**اسماعیل طاهری**<sup>۱</sup>، محمد مهدی وردیان<sup>۲،\*</sup> ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران ۲- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران \*عهده دار مکاتبات: mverdianr@pmt.iaun.ac.ir (تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۱۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۹)

چکیده: در این پژوهش، مقاومت به خوردگی داغ پوشش نفوذی آلومینایدی اعمال شده روی سوپر آلیاژ اینکونل 713C به روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. در این رابطه، آزمایش های پلاریز اسیون پتانسیودینامیک در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و تحت شرایط اتمسفری در دو نوع نمک مذاب انجام شد. نمک اول حاوی ۷۰٪ سولفات سدیم و ۳۰٪ کلرید سدیم و نمک دوم حاوی ۷۰٪ سولفات سدیم و ۳۰٪ کلرید سدیم و نمک دوم حاوی ۷۰٪ سولفات سدیم و ۲۰٪ کلرید سدیم و ۵٪ پنتا اکسید و انادیوم بود. همچنین، ترکیب فازی و ریز ساختار پوشش ها و محصولات خوردگی با روش های پرازی اسیون پتانسیودینامیک در دمای ۲۵۵ در به و نمک دوم حاوی ۲۰٪ سولفات سدیم و ۳۰٪ کلرید سدیم و ۵٪ پنتا اکسید و انادیوم بود. همچنین، ترکیب فازی و ریز ساختار پوشش ها و محصولات خوردگی با روش های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف نج تفکیک انرژی بررسی شد. نتایج نشان داد که در حضور ترکیبات وانادیوم قدرت حفاظت کنندگی پوشش بیشتر است و در منحنی پلاریز اسیون آندی پوشش یک ناحیه وسیع با جریان تقریبا ثابت مشاهده می شود. در این محیط، یک لایه متراکم از محصولات خوردگی مشاهد مدر حضور تو کیبات وانادیوم قدرت حفاظت کنندگی پوشش بیشتر است و در منحنی پلاریز اسیون آندی پوشش یک ناحیه وسیع با جریان تقریبا ثابت مشاهده می شود. در این محیط، یک لایه متراکم از محصولات خوردگی مشاهده شد. در غیاب وانادیوم، نمونه پوشش دار و بدون پوشش سرعت خوردگی مشابهی نشان دادند اما در محیط خوردگی موادی از وانادیوم، نمونه پوشش دار و بدون پوشش هر مناز فعال آندی از خود نشان دادند. محصولات حوردگی در محیا حاری از وانادیوم به صورت متخلخل و ناپیوسته مشاهده شدند.

**واژه های کلیدی:** اینکونل 713C، پوشش نفوذی آلومینایدی، خوردگی داغ.

۱- مقدمه

پرههای توربین گازی عمدتا از سوپر آلیاژهای پایه نیکل ساخته میشوند. به دلیل محدودیتهای فنی و تامین خواص مکانیکی در دمای بالا، امکان تغییر آلیاژ به منظور بهبود مقاومت به خوردگی داغ معمولا وجود ندارد[۶]. از طرفی اغلب امکان تغییر محیط (یعنی حذف گوگرد یا وانادیوم از سوخت و کلرید سدیم از محیط) یا تغییر شرایط کاری وجود ندارد. بنابراین، موثرترین راه بهبود مقاومت به خوردگی داغ، پوشش دهی است[۷–۸]. خوردگی داغ یا اکسیداسیون تسریع شده در اثر رسوب ناخواسته نمک مذاب یکی از علل اصلی تخریب پره های توربین گازی است. احتراق سوخت های حاوی ناخالصی هایی مانند گوگرد و وانادیوم در حضور مقادیر کم کلرید سدیم در محیط باعث ایجاد رسوبات نمک مذاب سولفات سدیم می شود. این رسوبات باعث از بین رفتن لایه محافظ اکسیدی شده و سرعت اکسیداسیون و اتلاف ماده را به شدت افزایش می دهند [۱–۵].

روش های مختلفی مانند پاشش حرارتی، رسوب فیزیکی بخار و فرایندهای سمنتاسیون جعبهای (نفوذی) برای ایجاد پوشش های مقاوم به خوردگی داغ روی پره های توربین استفاده می شوند [۹]. در این میان، فرایند آلومینایزینگ جعبه ای (اعمال پوشش نفوذی آلومینایدی) به دلیل هزینه مناسب پوشش دهی، چسبندگی بالا (به دلیل عدم ایجاد لایه جدید)، تکرارپذیری و صافی سطح مناسب یکی از روش های اصلی مقاوم سازی پره های توربین است [۱۰].

مقاومت به خوردگی داغ پوششهای نفوذی آلومینایدی ایجادشده با روش های غوطهوری در نمک مذاب یا اعمال پوشش نمک روی سطح قبلا بررسی شده است [۱۱]. این روش-ها، اطلاعاتی از ماهیت واکنش های الکتروشیمیایی به دست نمىدهد. از اين رو، اخيرا روش هاى الكتروشيميايي براي ارزيابي رفتار خوردگی داغ پوششها استفاده شده است. شیروانی و همكارانش [1۲] رفتار الكتروشيميايي خوردگي داغ پوشش نفوذي آلومينايد اصلاح شده با سيلسيم روى سوپر آلياژ اينكونل 738LC را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که ایجاد لایه اکسید سیلیسیم عامل ایجاد مقاومت به خوردگی است و حداقل ۱۳٪ سیلیسیم برای ایجاد مقاومت به خوردگی نیاز است. تحقيقات انجامشده در زمينه ارزيابي رفتار الكتروشيميايي پوششهای نفوذی آلومینایدی در شرایط خوردگی داغ بسیار محدود است. از طرفی، تاثیر وانادیوم بر خوردگی داغ پوشش ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از پژوهش حاضر، بررسی رفتار الکتروشیمیایی خوردگی داغ پوشش نفوذی آلومینایدی در دو محیط عاری از وانادیوم و حاوی وانادیوم است. در این رابطه، دو نوع نمک مذاب یکی حاوی ۷۰٪ سولفات سدیم و ۳۰٪ کلرید سدیم و دیگری حاوی ۷۰٪ سولفات سديم، ٢٥٪ كلريد سديم و ٥٪ پنتا اكسيد واناديوم استفاده شده است.

# ۲- مواد و روش انجام تحقیق توربین دیسکی به ابعاد ۳۰۰m×۲۰mm از جنس سوپر

آلیاژ اینکونل 713C ساخته شده به روش ریخته گری دقیق به عنوان زیرلایه استفاده شد (۱۵/۱۴ کروم، ۴/۳۱ مولیبدن، ۵/۶۵ آلومینیوم، ۲/۲ نایوبیوم،۰/۱ کربن، ۰/۹۱ تیتانیم، ۰/۰۵ منگنز، ۰/۰۵ ٪ آهن و بقیه نیکل). پوشش نفوذی آلومیناید به روش جعبهای در شرکت صنایع سامانه ها ومتعلقات هوایی تهران اعمال شد. قبل از پوششردهی، شستشو و چربی زدایی با بخار تری کلرو اتیلن با روش آلتراسونیک انجام و سپس نمونه به خوبي در آب شستشو داده شد و در نهايت خشک گرديد. سپس ۵۰۰ گرم مخلوط پودری حاوی ۱۵٪ پودر آلومینیوم، ۳٪ برومیدآمونیوم و ۸۲٪ آلومینا اطراف نمونه قرار داده شد و داخل کوره تحت اتمسفر آرگون با خلوص ۹۹/۹ درصد قرار داده شد. پوشش دهی به روش دمای پایین و اکتیویته بالا و در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، نمونه به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. در مرحله دوم، نمونه ها در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۲ ساعت عملیات حرارتي شدند (به منظور همگن شدن ساختار پوشش).

روری سال به مسور مسور مسال مان ما عار پوسس، نمونه ها پس از برش، مانت ، سنبادهزنی و پولیش و حکاکی با محلول ماربل برای مشاهده ساختار آماده شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips مجهز به طیفسنج تفکیک انرژی (EDS) برای مشاهده ریزساختار و آنالیز شیمیایی استفاده شد. ترکیب فازی نمونهها به روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. ترکیب فازی نمونهها به روش پراش پرتو ایکس (XRD, Philips) با محدوده زاویه ۱۰ تا ۹۰ و اندازه گام ۰/۰ درجه بررسی شد (جنس آند: کبالت).

از یک سیستم سه الکترودی برای ارزیابی رفتار خوردگی داغ استفاده شد. برای ساخت الکترود کاری، نمونه متصل به سیم از داخل لوله آلومینایی عبور داده شد و با ملات نسوز بتونیت سر و ته لوله آب بندی و سپس دردمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در کوره خشک شد. از گرافیت به عنوان الکترود کمکی و با توجه به ارزیابی پتانسیل فولاد زنگ نزن ۳۱۶ حین آزمون و ناچیر بودن تغییرات پتانسیل آن [۱۳–۱۴] به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. دو نوع نمک یکی حاوی ۷۰٪ سولفات سدیم و ۳۰٪ کلرید سدیم و دیگری حاوی ۷۰٪ سولفات سدیم، ۲۵٪

کلرید سدیم و ۵٪ پنتا اکسید وانادیوم به عنوان محیط آزمایش استفاده شد. پس از قراردادن پودر نمک در محفظه، کوره روشن شد تا دما به ۷۵۰ درجه سانتی گراد برسد (دقت ۱۰± درجه سانتی گراد). پس از گذشتن ۴۵ دقیقه و ایجاد تعادل در این دما، آزمایش های پلاریزاسیون با دستگاه پتانسیواستات مدل محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت (نسبت به پتانسیل مدار باز) تا محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت (نسبت به پتانسیل مدار باز) تا پلاریزاسیون انتخاب شد. پس از اتمام آزمایش ها و شست وشوی نمونه ها با آب مقطر داغ و خشک کردن آنها، ریزساختار، پرکیب شیمیایی و فازی محصولات خوردگی با CRX و SEM

### ۳- نتایج و بحث ۳-۱- مشخصه یابی یوشش

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش در شکل (۱) نشان داده شده است. فاز اصلی در لایه سطحی β-NiAl با شماره کارت -00 Ni<sub>2</sub>Al صطابق دارد در حالی که پیکهای ضعیف Ni<sub>2</sub>Al نیز با شماره کارت 1052-000 مشاهده می شوند. در روش نفوذی به روش دمای پایین و اکتیویته بالا، نفوذ آلومینیوم به داخل زیرلایه سریع تر است که در اثر آن فاز ترد Ni<sub>2</sub>Al در پوشش بوجود می آید. با عملیات حرارتی بعدی، این فاز به NiAl تبدیل می شود [10].



1- NiAl 2- Ni2Al3

تصویر سطح مقطع پوشش نفوذی آلومیناید در شکل (۲) آورده

شده است.



شکل(۲): تصویر SEM مقطع پوشش (اچ با محلول ماربل)

همان طور که درشکل مشاهده می شود ضخامت کل لایه ها حدود ۱۰۰ میکرون است و یوشش از سه لایه تشکیل شده است. لايه سطحي (لايه ١) با ضخامت حدود ٣٠ ميكرون، همان لايهاي است که XRD ترکیب فازی آن را مشخص کرده است (با توجه به عمق نفوذ XRD که حدود ۱۰ میکرون است [۱۶]). نتایج آنالیز EDS میانگین از کل لایه نشان داد که این لایه حاوی ۶۸/۳ درصد نیکل، ۸/۸۸ درصد آلومینیوم، ۱۵/۰۶ درصد کروم، ۶/۳۴ درصد موليبدن و ۱/۴ درصد نايوبيوم است (درصد وزنی). این لایه حاوی فازهای β-NiAl و Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> است. آنالیز EDS لایههای ۲ و ۳ نشان داد که درصد آلومینیوم این لایهها کمتر است. در لایه ۲، ۷۶/۴ درصد نیکل، ۸/۱ درصد آلومینیوم، ۱۱/۲ درصد کروم، ۲/۸۶ درصد مولیبدن و ۱/۲۲ درصد نایوبیوم بود (درصد وزنی). لایه ۳ با ساختار ستونی، حاوی ۵۶/۵۴ درصد نیکل، ۴/۶۵ درصد آلومینیوم، ۲۶/۳ درصد کروم، ۱۰/۲۸ درصد موليبدن و ۸/۰ درصد نايوبيوم (وزنی) وجود داشت. در حين گرم شدن تدریجی نمونه درکوره فرایند نفوذ آلومینیوم غالب بوده و آلومینیوم به درون نمونه نفوذ کرده وبا افزایش تدریجی دما تا ۱۱۰۰درجه سانتی گراد در مرحله نفوذدهی شدت نفوذ نیکل به سمت بیرون که دردماهای پایین بسیار کند اتفاق می افتد، افزایش می یابد که علت آنرا علاوه بر افزایش دما، در

ایجاد شدت شیب پتانسیل شیمیایی بین لایه غنی از آلومینیوم بالایی و فاز غنی از نیکل (γ) در زیر لایه می توان یافت. نفوذ خارجی نیکل و خالی شدن لایه های زیرین از آن سبب کم شدن ملالیت بعضی از عناصر موجود درزمینه سوپر آلیاژ مانند کروم شده و این عناصر بصورت رسوباتی ستونی رسوب کرده و منطقه نفوذ در هم را می سازند. این مطلب را نتایج آنالیز EDS نیز تایید کرده است. ساختار مشاهده شده در شکل (۲) با ساختار گزارش شده پوشش آلومینایدی ساده در مقالات و کتابها همخوانی دارد [۱۵–۱۷].

#### ۲-۳- آزمایشهای خوردگی

شکل (۳) منحنیهای پلاریزاسیون تافل نمونه پوشش دار و بدون پوشش را در نمک مذاب حاوی وانادیوم -70Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25NaCl ((wtw) 5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(wtw)



شکل (۳): نمودارهای پلاریزاسیون تافل آلیاژ اینکونل 713C و پوشش آلومینایدی در نمک مذاب ((wt%)70Na2SO4-25NaCl-5V در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد

با توجه به برونیابی، پتانسیل خوردگی نمونه بدون پوشش و پوششدار به ترتیب ۲/±۱/۵– و ۵±۴۲– میلی ولت نسبت به الکترود مرجع محاسبه شد. مقادیر شدت جریان خوردگی نیز برای زیرلایه ۲±۲۳ و برای پوشش ۵/۰±۶/۳ میلی آمپر بر سانتی-

متر مربع برآورد شد. مشاهده می شود که سرعت خوردگی (شدت جریان خوردگی) نمونه پوشش دار حدود ۲۷٪ نمونه بدون پوشش است (کاهش قابل توجه شدت جریان خوردگی). شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون پوشش دارای یک ناحیه بسیار کوچک فعال (تا پتانسیل ۲۰ میلی ولت) و یک ناحیه نسبتا وسیع با جریان تقریبا ثابت است (مستقل از پتانسیل). این ناحیه تا پتانسیل ۴۰۰ میلی ولت ادامه داشت. به نظر می رسد ثابت بودن جریان در اثر تشکیل محصولات خوردگی باشد. منحنی آندی پوشش در مقایسه با زیرلایه به شدت جریانهای کمتر انتقال

در شکل (۴) منحنیهای پلاریزاسیون تافل نمونهها در نمک مذاب عاری از وانادیوم (۳t%) 70Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-30NaCl نشان داده شده است.



شکل (۴): نمودارهای پلاریزاسیون تافل آلیاژ اینکونل 713C و پوشش آلومینایدی در نمک مذاب ((wtw) 70Na2SO4-30NaCl در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد

پتانسیل خوردگی نمونه بدون پوشش و پوشش دار به ترتیب ۱۰±۱۰- و ۱۰±۱۶۰ میلی ولت نسبت به الکترود مرجع محاسبه شد. مقادیر شدت جریان خوردگی نیز برای نمونه بدون پوشش ۲/۰+۲ و برای نمونه پوشش دار ۲/۰±۱/۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بر آورد شد. مشاهده می شود که سرعت خوردگی نیکل در حضور وانادیوم است و قبلا در مورد سوپر آلیاژهای پایه نیکل مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸]. طبق جدول (۱) برای فلز پایه و پوشش حضور وانادیوم باعث افزایش خوردگی شده است. در نمودارهای شکل (۳و۴) اگرچه غالب واکنش کاتدی یکسان است (معادله ۱) ولی تغییر پتانسیل در خوردگی برای فلز پایه در دو نمک مذاب بخاطر تغییرواکنش کاتدی می باشد و احیای وانادیوم در محیط باعث تغییر شیب کاتدی شده است. هر دو نمونه مشابه است. شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون پوشش دارای یک ناحیه بزرگ فعال است که تا پتانسیلهای بالاتر از ۳۰۰ میلی ولت ادامه یافته است. در پتانسیلهای پایانی (نزدیک ۴۰۰ میلیولت) هر دو نمونه شدت جریانهای تقریبا مشابهی نشان دادند. به نظر میرسد در این حالت، لایه محافظی روی سطح تشکیل نشده باشد. از مقایسه شکلهای (۳ و۴) می توان دریافت که حضور وانادیوم تاثیر چندانی بر شدت جریان خوردگی پوشش نداشته است اما سرعت خوردگی زیرلایه را افزایش داده است که دلیل آن افزایش سرعت انحلال اکسید

جدول(۱): پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای آلیاژ اینکونل 713C و پوشش آلومیناید در نمک مذاب مشخص شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد

$(v/dec)\beta_a$	$(v/dec)$ - $\beta_c$	E <sub>corr</sub> (mv)	i <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	الكتروليت	نمونه
0.420	0.317	-1.5	0.0230	$70Na_2SO_4-25NaCl-5V_2O_5(wt\%)$	زير لايه
1.619	0.173	-42	0.0063		پوشش الومينايد
0.112	0.062	-180	0.0020	70Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -30NaCl (wt%)	زيرلايه
0.162	0.095	151	0.0017		پوشش الومينايد

۳-۳- مشخصه یابی محصولات خوردگی شکل (۵) الگوهای پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی تشکیل شده روی پوشش را نشان میدهد.



در محیط حاوی وانادیوم، فاز اصلی وانادات آلومینیوم (AIVO4) با شماره کارت 0276-039 است در حالی که پیکهای NiAl هنوز مشاهده می شوند. در نمک بدون وانادیوم، فاز اصلی همان NiAl است و پیکهای ضعیف اکسید آلومینیوم نیز مشاهده می شود.

شکل (۹) تصاویر سطح مقطع محصولات خوردگی تشکیل شده روی پوشش پس از آزمایش پلاریزاسیون را نشان می دهد. در محیط حاوی وانادیوم (شکل ۶– الف)، یک لایه تیره روی سطح مشاهده می شود که نسبتا متراکم است و ضخامت آن در حدود ۱۵ تا ۳۰ میکرون است. آنالیز عنصری از این لایه نشان داد که این لایه حاوی ۲۷/۲ درصد آلومینیوم، ۲/۲ درصد وانادیوم، ۲/۲ درصد نیکل، ۲/۲ درصد کروم، ۵/۲ درصد اکسیژن،۴/۴ کو گرد، ۲/۲ سدیم و بقیه شامل کلر و آهن است (با درصد وزنی). با توجه به نتایج XRD (شکل ۵)، می توان گفت این لایه غنی از وانادات آلومینیوم است. البته ممکن است بقایای نمک

نیز در این لایه حضور داشته باشند (با توجه به حضور مقادیر کم سدیم در لایه). با توجه به احتمال حضور بقایای نمک و خطای EDS در آنالیز عناصر سبک مانند اکسیژن، ترکیب دقیق محصول خوردگی را نمی توان مشخص کرد ولی می توان گفت که غنی از اکسیژن، آلومینیوم و وانادیوم است. در زیر محصولات خوردگی، یک لایه خاکستری روشن دیده می شود که ضخامت آن حدود ۲۰ تا ۳۰ میکرون است. تشکیل محصول خوردگی غنی از آلومینیوم (وانادات) باعث ایجاد یک لایه غنی از نیکل (فقیر از آلومینیوم) می شود. آنالیز EDS از این لایه نشان داد که درصد آلومینیوم این لایه کاهش یافته است. لایه های پایین تر مشابه لایه های میانی پوشش قبل از خوردگی هستند (شکل ۲).



شکل (۹): تصاویر SEM از سطح مقطع محصولات خورد کی پس از آزمایش پلاریزاسیون نمونه پوششدار: (الف): در نمک مذاب (۱۰): در نمک مذاب 70Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25NaCl-5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (wt%)

در محیط عاری از وانادیوم (شکل ۶–ب)، محصولات خوردگی به صورت لایه مجزا دیده نمیشوند. بلکه لایه ای ناپیوسته حاوی ذراتی به ابعاد کمتر از حدود ۱۰ میکرون دیده میشوند. با این وجود به نظر میرسد که ضخامت پوشش در اثر انحلال تا حدی کاهش یافته است. آنالیز از ذرات سطحی نشان داد که آنها حاوی ۳۸/۲ درصد آلومینیوم، ۲۴/۶ درصد نیکل، ۸/۸ درصد نیکل، ۳/۲ درصد اکسیژن، ۶/۶ درصد سدیم، ۳/۲ گوگرد و بقیه شامل کلر و آهن هستند (درصد وزنی). با توجه به ناپیوستگی ذرات، اطلاعات درستی را نمیتوان از آنالیز EDS به دست آورد.

تغییردر لایه های پوشش خصوصا لایه درهم نفوذی در شکل (۶- الف) نسبت به شکل (۶- ب) و ریز دانه شدن آنها بخاطر آن است که وانادیوم باعث کاهش نقطه ذوب نمک مذاب حاوی آن شده است و از آنجاییکه زمان ثابت آزمون برای پوشش ها یک ساعت بوده است این امر باعث افزایش زمان عملیات حرارتی پوشش ودر نتیجه تغییر ساختار آن در شکل (۶- الف) شده است [1۸].

با توجه به شکلهای (۵ و ۶) (مشخصهیابی محصولات خوردگی) و در نظر گرفتن ترکیب نمک مذاب، می توان رفتار پوشش حین آزمایش پلاریزاسیون را با دقت بیشتری بررسی کرد (شکلهای ۳ و ۴). شاخه کاتدی منحنیهای پلاریزاسیون پوشش (شکلهای ۳ و ۴) عمدتا مربوط به واکنش احیای اکسیژن است [19].

$$O + 2e^{-} \rightarrow O^{2^{-}} \tag{1}$$

$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$$
 (Y)

 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$  (r)

در حضور وانادیوم، علاوه بر واکنشهای (۲ و۳) (ناحیه باریک آندی در شکل ۳)، واکنشهای زیر میتواند منجر به ایجاد وانادات آلومینیوم شود (ناحیه وسیع و صاف در منحنی آندی پوشش در شکل ۳) [۲۰].

$$V_2O_5 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaVO_3 + SO_3 \tag{(f)}$$

$$2NaVO_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2AlVO_4 + Na_2O \tag{a}$$

$$V_2O_5 + Al_2O_3 \longrightarrow 2AlVO_4 \tag{6}$$

از طرفی افزایش غلظت یون آلومینیوم در نمک مذاب (واکنش ۶) می تواند باعث تسریع در تشکیل وانادات آلومینیوم شود. با توجه به موارد فوق، علت سرعت خوردگی کمتر پوشش نسبت به زیرلایه در محیط حاوی وانادیوم تشکیل وانادات آلومینیوم است که تا حدی می تواند سبب کاهش نفوذ یونها و کاهش خوردگی شود. اما در محیط عاری از وانادیوم (شکل ۴) محصولی روی سطح ایجاد نمی شود و فرایند انحلال همچنان ادامه می یابد. بنابراین، سرعت خوردگی پوشش و زیرلایه در این حالت تفاوتی با هم ندارد. به نظر می رسد در این حالت عمدتا فلاکسی شدن بازی و تشکیل آنیون رخ دهد که مانع ایجاد رسوب می شود [۲۱].

$$O^{2-} + Al_2O_3 \rightarrow AlO_2^{2-} \tag{V}$$

این در حالی است که در حالت حضور وانادیوم، فلاکسی شدن اسیدی رخ میدهد که اثر آن ایجاد کاتیون آلومینیوم و متعاقب آن تشکیل رسوب وانادات آلومینیوم است.

نتایج این پژوهش را می توان با نتایج پژوهش انجامشده روی پوشش آلومینیایدی دوغابی اصلاحشده با سیسلیسیم در مذاب (wt%) 80Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-20NaCl و دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد مقایسه کرد [۱۳]. در پژوهش حاضر مشخص شد که در غیاب وانادیوم لایه محافظی روی پوشش ایجاد نمی شود. در حالی که

بررسی منحنی پلاریزاسیون آندی پوشش اصلاحشده با سیلیسیم نشان میدهد که یک ناحیه وسیع (با جریان ثابت) و یک محصول خوردگی متراکم عمدتا متشکل از SiO<sub>2</sub> روی سطح ایجاد میشود [۱۸]. پس میتوان گفت که در غیاب وانادیوم، پوششهای آلومینایدی ساده مقاومت کمتری نسبت به پوشش-های حاوی سیلیسیم دارند.

نتایج این پژوهش را می توان با نتایج آزمایش های غیرالکتروشیمیایی نیز مقایسه کرد. البته در اینجا یک تفاوت وجود دارد. در روش الکتروشیمیایی، زمان کوتاه تر است در حالی که در روش پوشش دهی با نمک، زمان می تواند افزایش یابد و پدیده هایی مانند تشکیل سولفید یا فلاکسی شدن با شدت بیشتر و به صورت ملموس تر رخ دهد [۲۲]. در حالی که در این تحقیق، تشکیل سولفید گزارش نشد.

۴- نتیجه گیری

۱- بررسی منحنیهای پلاریزاسیون و مشخصهیابی محصولات تشكيل شده نشان داد كه شدت جريان خوردگی سوپر آلياژ اینکونل با پوشش نفوذی آلومینایدی در نمک مذاب حاوی واناديوم (%70Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25NaCl-5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(wt نسبت به سوپرآلیاژ اینکونل ۷۱۳C بدون پوشش کمتر است که دلیل آن تشکیل لایه وانادات آلومینیوم روی سطح بود. تشکیل لایه وانادات روی سطح با تخلیه آلومینیوم از لایه زیری همراه است. ۲- شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون نمونه پوششدار با یک ناحیه باریک فعال شروع می شود که دلیل آن احتمالا اکسیداسیون و انحلال نیکل و آلومینیوم است. به دنبال آن، یک ناحیه وسیع مستقل از پتانسیل (نسبتا صاف) مشاهده می شود که دلیل آن تشکیل وانادات آلومینیوم و ایجاد مانع نفوذی است. -۳ در نمک مذاب (wt%)، شدت جریان خوردگی نمونه پوششدار و بدون پوشش تقریبا مشابه بود. از طرفی، لایه محافظی روی سطح پوشش تشکیل نشد. در این محيط، یک ناحیه وسیع فعال در منحنی پلاریزاسیون آندی نمونه يوشش دار مشاهده شد (انحلال).

- [8] D. Pradhan, G. Shankar Mahobia, K. Chattopadhyay & V. Singh, "Effect of pre hot corrosion on high cycle fatigue behavior of the superalloy IN718 at 600 °C", International Journal of Fatigue, Vol. 114, pp. 120–129, 2018.
- [9] Thomas, M. K. Adler Flitton & S. Agarwala, "Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection", ASM Handbook, Vol. 13A, 2003.
- [10] H. Haiyan, L. Zongjie & W. Wang, "Microstructure and hot corrosion behavior of Co-Si modified aluminide coating on nickel based superalloys", Corrosion Science, Vol. 100, pp. 466-473, 2015.
- [11]B. Ching-Yuan, L. Yi-Jun & K. Chun-Hao, "Improvement of high temperature oxidation and corrosion resistance of superalloy IN-738LC by pack cementation", Surface and Coatings Technology, Vol. 183, pp. 74-88, 2004.
- [12] K. Shirvani, M. Saremi, A. Nishikata & T. Tsuru, "Electrochemical study on hot corrosion of Simodified aluminide coated In-738LC in Na2SO4-20 wt.% NaCl melt at 750 °C", Corrosion Science, Vol. 45, pp. 1011-1021, 2003.
- [13] M. Sarvghad, T. Steinberg & G. Will, "Corrosion of stainless steel 316 in eutectic molten salts for thermal energy Storage", Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017.
- [14] M. Ferrari, O. Gutiérrez & E. Costa-Rama, "Batch injection electroanalysis with stainless-steel pins as electrodesin single and multiplexed", Sensors and Actuators, Vol. 253, pp. 1207–1213, 2017.
- [15] F. Shahriari & F. Ashrafizadeh, "The effect of the growth mode of the pre-diffused layers on the microstructure of aluminide coatings modified by titanium or silicon for gas turbine hot-section applicationsTransactions of Materials and Heat Treatment", Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, 28 February 2012.
- [16] P. Marashi, S. Kaviani, H. Sarpoolaky & A. Zolfaghari, "Fundamentals Applications Of Electron Microscope and New Analyssis Methods", Iran University of Science and Technology, Third Edition, 1391.
- [17] S. Bose, "High Temperature Coatings", Elsevier Science & Technology Books, Butterworth-Heinemann, 2007.

۴- به نظر میرسد تشکیل آنیون و فلاکسیشدن بازی در غیاب وانادیوم عامل عدم تشکیل لایه محافظ باشد.

#### ۵- مراجع

- [۱] س. س. خلیفه سلطانی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و ف. نعیمی، "بررسی رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم دمای بالای پوشش های MCrAIY اعمال شده به روش HVOF"، فصلنامه فرآیند های نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره سوم، صفحات ۸۰ – ۶۷، پاییز ۱۳۹۵.
- [۲] س.ع. خسروی فرد، ا.ح. یقطین، ا. اخباریزاده وع. عراقی، "بررسی خواص خوردگی سایشی و خوردگی داغ پوشش آلومینا اعمال شده بر روی پایه فولادی به روش پاشش حرارتی حاصل از سوخت اکسیژندار"، فصلنامه فرآیند های نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره اول، صفحات ۶۹ – ۵۹، بهار ۱۳۹۵.
- [۳] م. طهری، "بهینه سازی پارامترهای پاشش حرارتی HVOF، برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون پوشش MCrAIY توسط روش سطح پاسخ"، فصلنامه فرآیند های نوین در مهندسی مواد، سال یازدهم، شماره سوم، صفحات ۸۵ – ۷۳، پاییز ۱۳۹۶.
- [۴] م. طهری، "بررسی تاثیر افزودن تقویت کننده Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر خواص مکانیکی و رفتار اکسیداسیون دمای بالای پوشش استلایت ۶ تولید شده به روش پاشش پلاسمایی بر روی زیرلایه IN-738"، فصلنامه فرآیند های نوین در مهندسی مواد، سال یازدهم، شماره اول، صفحات ۱۶۰– ۱۴۹، یهار ۱۳۹۶.
- [5] N. Eliaz & G. Shemesh, "Hot corrosion in gas turbine components", Engineering Failure Analysis Uhlig CorrosionLaboratory, MassachusettsInstitute of Technology, Cambridge, Vol. 9, pp. 31-43, 2002.
- [6] G. A. El-Awadia, S. Abdel-Samada & E. S. Elshazly, "Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738superalloys", Applied Surface Science, Vol. 378, pp. 224–230, 2016.
- [7] Q. X. Fan, S. M. Jiang, H. J. Yu & J. Gong, "Microstructure and hot corrosion behaviors of two Co modified aluminide coatings on a Ni-based superalloy at 700°C", Applied Surface Science, Vol. 311, pp. 214–223, 2014.

- [18] J. L. Trinstancho-Reyes, M. Sanchez-Carrillo & R. Sandoval-Jabalera, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of Alloy Inconel 718 in Molten Salts at High Temperature", International Journal of Electrochimical science, Vol. 6, pp. 419-431, 2011.
- [19] N. Birks, G. H. Meier & F. S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", 2nd Edition, Cambridge University Press, 2006.
- [20] M. Salehi Doolabi, B. Ghasemi, S. Κ. Sadrnezhaad, A. Habibollahzadeh & Κ. Jafarzadeh, "Hot corrosion behavior and nearsurface microstructure of a "low-temperature highactivity Cr-aluminide, coating on inconel 738LC Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exposed to and 900°C", Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+NaCl at Corrosion Science, Vol. 128, pp. 42-53, 2017.
- [21] D. John Young, "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals", Elsevier Corrosion Series, 1st Edition, 2008.
- [22] M. K. Kianicova, J. Kafrik & J. Trnik, "Degradation of Aluminide Coatings Deposited on Nickel Superalloys", Procedia Engineering, Vol. 136, pp. 346-352, 2016.

## Electrochemical study on hot corrosion behavior of aluminide diffusion coating deposited on Inconel 713C super alloy

#### Esmaeil Taheri<sup>1</sup>, Mohammad Mehdi Verdian<sup>2\*</sup>

1- M. Sc Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2- Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran \*Corresponding author: mverdianr@pmt.iaun.ac.ir

#### Abstract

In this study, the hot corrosion resistance of diffusion aluminide coating on Inconel 713C was investigated using electrochemical techniques. In this regard, potentiodynamic polarization tests were performed at 750 °C in two kinds of molten salts. The former contained 70% sodium sulphate and 30% sodium chloride. The latter was composed of 70% sodium sulphate, 25% sodium chloride and 5% vanadium pentoxide. The phase composition and microstructure of coatings and corrosion products were investigated using XRD and SEM-EDS techniques. The results showed that in the presence of vanadium, the protection efficiency of coatings increased and a current-independent region was observed in anodic polarization curve. Here, a compact corrosion product layer was seen. In absence of vanadium, both coated and uncoated samples exhibited similar corrosion rates. However, in comparison to vanadium-containing environment, all samples showed lower corrosion rate. In this case, the coatings exhibited active anodic behavior. The corrosion products were porous and discontinuous in vanadium free environment.

Keywords: Inconel 713C, Diffusion aluminide coatings, Hot corrosion.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

#### Please cite this article using:

Esmaeil Taheri, Mohammad Mehdi Verdian, Electrochemical study on hot corrosion behavior of aluminide diffusion coating deposited on Inconel 713C super alloy, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(1), 57-65.