



تنبيط ألتآكل بالفناديوم أأاصل في
مراجل حرق أأوقود بأستعمال أوكسيد
أأغنيسيوم
رسالة مقدمة من قبل أأهندسة

زئبب محمد عابر أأحمد الزئبب

ألى
مجلس كلية أأهندسة / جامعة بابل و أأ جزء
من متطلبات نيل درجة أأماجستير علوم في
أأهندسة أأمواد / أأمعادن
أأشراف

أأدكتور

أأستاذ أأدكتور

عبد

أأشكر وأأقدير

أأظم فنطيل أأسلطاني

أأذار 2008

أأواحد أأظم راجح

ربيع أأأول 1429

بعد حمد الله سبحانه وتعالى وشكره لتفضله علي بان أتم بحثي هذا وما توفيقى ألا بالله العلي العظيم.أتمنى ان تكون كلماتي الصادقة كافية للتعبير عن بالغ شكري وامتناني إلى أستاذي الفاضلين الأستاذ الدكتور عبد الواحد كاظم راجح والدكتور كاظم فنطيل السلطاني لما أبدياه من التوجيهات السديدة والرعاية العلمية طيلة فترة أعداد البحث.

كما أتقدم بالشكر إلى العاملين في قسم هندسة المواد / كلية الهندسة / جامعة بابل ومنتسبي مختبري المعادن واللامعدنية والورش الهندسية لما قدموه من مساعدة لانجاز هذا البحث.

كما وأشكر كل من أبدى لدي نصيحة علمية وساهم في ظهور هذا البحث وأتمنى التوفيق للجميع.

زينب

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿وَيُرِي الَّذِينَ أَوْتُوا الْعِلْمَ الَّذِي أُنْزِلَ
إِلَيْكَ مِنْ رَبِّكَ هُوَ الْحَقُّ وَيَهْدِي إِلَى
صِرَاطٍ الْعَزِيزِ الْحَمِيدِ﴾

صدق الله العظيم

سورة الحج (الآية : 54)

الإهداء...

لأهلي ونروحي مني السلام	وللمشرف الفضل والأحترام
فهذي (الرسالة) لولاهم	لما ظهرت لي على مايرام

وشكري لتوفيق رب الأنام فقد كان بدعي ومسك الختام

إلى من علمني الاجتهاد والمثابرة

والدي

إلى من منحتني دعواتها الصادقة

والدتي

إلى من ساندوني وشجعوني دائما

أخي وأخواتي

إلى من سار معي المشوار خطوة بخطوة

نروجي

إلى فلذة كبدي ودرة حياتي

ابنتي

نرينب

(قائمة الرموز و المختصرات)

الرمز	المصطلح	الوحدة
PPm	جزء لكل مليون	_____
Δw	التغير في الوزن	g
A	المساحة	Cm ²
T	درجة الحرارة	K, °C, F ⁰
R	ثابت الغازات	J/mole.K
E	فرق الجهد	Volt
hr	ساعة	_____
pH	الأس الهيدروجيني	_____
t	الزمن	hr, min, Sec
XRD	حيود الأشعة السينية	_____
KPa	كيلو باسكال	_____
A ⁰	انكستروم	_____
V	الحجم	Cm ³
°C	درجة سليزية	_____
B.P.	نقطة الغليان	°C
M	الكتلة	g
PBR	نسبة بيلنك بدورث	_____
ASTM	الجمعية الأمريكية للفحص والمواد	_____
d	المسافة بين المستويات الذرية	A ⁰
θ^0	زاوية السقوط	_____
ρ_m	كثافة المعدن	g/cm ³
ρ_o	كثافة الاوكسيد	g/cm ³
μm	مايكرو متر	_____
λ	الطول الموجي	A ⁰

(قائمة المحتويات)

الصفحة	الموضوع	التسلسل
(الفصل الأول)		
1	المقدمة	1-1
2	مشكلة البحث	1-2
2	الهدف من البحث	1-3
الفصل الثاني (الجزء النظري والابحاث السابقة)		
3	التآكل	2-1
3	أنواع التآكل	2-2
4	التآكل الكلفاني	2-2-1
4	التآكل الفجوي التصدعي	2-2-2
4	التآكل بالأحياء المجهرية	2-2-3
5	التآكل التنقري	2-2-4
5	التآكل ما بين الحبيبات	2-2-5
6	التآكل الكلالي	2-2-6
6	تآكل الإذابة المختارة	2-2-7
6	التآكل بالتعرية	2-2-8
7	التآكل الاجهادي	2-2-9
8	التحكم في التآكل	2-3
8	قياس معدل التآكل	2-4
9	العوامل التي تحدد معدل التآكل	2-5
9	الأكسدة	2-6
10	التأكسد ونمو طبقة الاوكسيد	2-7
12	التآكل الحار	2-8
13	الوقود	2-9
14	طبيعة العناصر في الوقود النفطي	2-10

15	تلوث الوقود	2-11
16	تكوين الرماد من الوقود الثقيل	2-12
17	آلية التآكل الحار	2-13
23	التآكل الحار من الناحية الترمودايناميكية	2-14
25	ميكانيكية الترسيب	2-15
26	نقاط الانصهار للمواد التي تحدث في الترسبات الأكالة	2-16
29	تأثير الأكسدة/الكبريتة	2-17
29	تأثير الفناديوم	2-18
33	تأثير كبريتات الصوديوم	2-19
36	السيطرة على الاحتراق	2-20
39	إزالة الملوثات الضارة	2-21
40	طرق منع التآكل الحار	2-22
41	مثبطات التآكل	2-23
41	إضافة مركبات المغنسيوم إلى زيت الوقود الثقيل	2-24
43	تغطية السطح والمواد الجديدة	2-25
43	تغطية السطح	2-25-1
44	المواد الجديدة	2-25-2
45	الدراسات و الأبحاث السابقة	2-26
الفصل الثالث (الجزء العملي)		
48	المقدمة	3-1
50	النماذج المستخدمة	3-2
51	عمليات تحضير سطوح العينات	3-3
53	المواد الكيميائية المستخدمة	3-4
53	اختبار الأكسدة	3-5

54	اختبار التآكل (فقدان الوزن)	3-6
55	اختبار فحص حيود الأشعة السينية	3-7
56	اختبار المجهر الضوئي	3-8
الفصل الرابع (النتائج والمناقشة)		
57	المقدمة	4-1
57	نتائج اختبار الأكسدة	4-2
62	نتائج اختبار التآكل الحار	4-3
62	تآكل فولاذ (SA-178A)	4-3-1
64	تآكل فولاذ (213T11)	4-3-2
67	تآكل فولاذ (1045)	4-3-3
69	تأثير أكسيد المغنسيوم على نتائج التآكل	4-4
77	نتائج اختبار الأشعة السينية	4-5
77	نتائج فولاذ (SA-178A)	4-5-1
80	نتائج فولاذ (1045)	4-5-2
83	نتائج فولاذ (213T11)	4-5-3
88	نتائج اختبار المجهر الضوئي	4-6
88	سبائك (SA-178A)	4-6-1
91	سبائك (213T11)	4-6-2
94	سبائك (1045)	4-6-3
الفصل الخامس (الاستنتاجات والتوصيات)		
97	الاستنتاجات	5-1
98	التوصيات	5-2
99	المصادر	

تتعدد أنواع التآكل وتتصاعد أضراره والخسائر الناجمة عنه. ومنذ فجر التاريخ تصدى الباحثون للوقاية من هذه الآفة.

وتمثل الدراسة الحالية محاولة بل مساهمة في الحماية من خطر التآكل الحار (hot corrosion) الذي يرافق استخدام وقود حاوي على ملوثات في أنابيب التسخين للمراجل البخارية.

والتآكل الحار لعله من أخطر ماتواجهه السبائك المستخدمة في درجات الحرارة العالية خاصة في هذا المجال .

وفي هذه الدراسة تم اختبار ثلاثة أنواع من الفولاذ المستخدم في المراجل البخارية في محطة كهرباء جنوب بغداد هذه النماذج تمثل مواقع مختلفة من غرف الاحتراق في المراجل شملت الفولاذ (1045,213T11,SA178A). وقد أجريت التجارب الالية:

1- عمليات الأكسدة الأعتيادية للعينات الفولاذية عند درجات حرارة (550,650,750,850,950°C) عند زمن ثابت مقداره (3hr.) ثم أجريت التجارب بدرجة حرارة ثابتة مع تغيير زمن التجربة وجرى تسجيل التغير بالوزن لوحدة المساحة .

2- عمليات طلاء للعينات بالمادة الملوثة بالنسبة التالية:-
(67%wtV₂O₅:33%wtNa₂SO₄)

هذه المادة الملوثة تتكون عند تعرض الفولاذ للغازات الساخنة والحاوية على الكبريت والصوديوم والفناديوم التي ستتفاعل فيما بينها وتنتج هذا النظام .

ثم أجريت عمليات التسخين لهذه النماذج بنفس الاسلوب المذكور في (1) اعلاه
3- استخدام مادة المثبط (MgO) لتقليل تأثير الملوثات في النماذج الفولاذية وأجريت عمليات الأكسدة وتسجيل التغير في الوزن بنفس الاسلوب المذكور في (1) اعلاه وأضيفت المادة المثبطة بالنسب التالية: (1:3,1:2,1:1) (مثبط:رماد) .

4- استخدام فحص حيود الأشعة السينية (XRD) (X-ray diffraction test) لتحديد نواتج التآكل.

5- استخدام المجهر الضوئي لدراسة تضاريس النماذج لتحديد تأثير التعرض لهذه الأوساط.

أظهرت الدراسة أن عملية تأكسد الفولاذ عند هذه الدرجات الحرارية العالية يرافقها تكوين أكاسيد سميكة ومسامية وضعيفة التلاصق بالمعدن. كما ان آلية التأكسد قد تحولت من الزيادة في الوزن (weight gain) في الحالة (1) اعلاه الى فقدان في الوزن (weight loss) في الحالات (2) و(3) اعلاه وكان فقدان في الوزن ضئيلاً جداً عند إضافة المثبط خلال الفترات الزمنية ودرجات الحرارة المستخدمة وخاصة عند النسبة (3:1) (المثبط:الرماد) التي أظهرت أفضل النتائج.

الفصل الأول

الفصل الثاني

(1-1) المقدمة (introduction)

تتعرض المواد الهندسية أثناء الاستخدام لمهاجمة مختلف الأوساط المعادية مما يؤدي الى تكوين طبقة سطحية عليها نتيجة التفاعل وهذه الطبقة تلعب دورا بالغ الأهمية في تحديد العمر الفعال لأي من هذه المواد [1] .

التآكل يقع في مقدمة الضرر الذي يصيب هذه المواد و الذي يعتمد على العديد من العوامل منها درجة الحرارة وخصائص السطح و القوى المؤثرة و التركيب الكيميائي للمادة.

والتآكل له أشكال كثيرة ومتنوعة وسنتناول هنا التآكل الحار الحاصل لأنابيب المراجل البخارية المستخدمة في المنشآت الصناعية وأحدى طرق الحد منه بواسطة استخدام مانعات التآكل (المنبطات).

و التآكل الحار يحصل عند درجات الحرارة العالية ويسمى أيضا تآكل درجات الحرارة العالية (high temperature corrosion) وهو شبيه بعملية الأكسدة ولكن يحدث عند توفر عناصر ملوثة أخرى غير الأوكسجين وهو يحصل في المراجل و التوربينات الغازية (بحرية ، جوية ، صناعية) وسبب حصوله احتواء الوقود على العديد من العناصر الملوثة [1] وعند احتراقه تتحول الترسبات الى رماد مسببة تآكل المعدن وبالتالي تقليل عمر بقاءه [2].

الفناديوم ، الصوديوم و الكبريت هي أهم الشوائب في الوقود التي تكون مواد متطايرة مع غازات الاحتراق و التي تستقر في السطوح و الأنابيب المواجهة للهب [3] حيث تكون منصهرات مختلفة من أهمها المركب صوديوم فنادي فناديت (sodium vanaday vandate) ($\text{Na}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_4, 5\text{V}_2\text{O}_5$) الذي يترسب على سطح مسخنات المرجل ويمتلك نقطة أنصهار واطئة نسبيا (550°C) [4].

مسألة التقليل من التآكل الحار هي موضوع معظم البحوث خلال استخدام السبائك المقاومة للتآكل . وقد تمت المعالجة بواسطة إزالة الصوديوم و الفناديوم من الوقود [5] . وتطبيقات الحماية بواسطة التغطيات غير العضوية الملاصقة للسطح [6] وتطوير الإضافات الكيميائية التي تعيق أو تثبط ترسب معظم الرماد وتقلل نشاطه المعادي للمعدن [7] . عملية إزالة الترسبات تتم بأضافة مركبات كيميائية قادرة على رفع درجة الأنصهار وتغيير بنية أو تركيب الترسبات وهذا ما يحدث تماما عند أضافة المركبات الحاوية على المغنيسيوم . غالبا عند احتراق أي مركب يحتوي على المغنيسيوم فإنه يمر خلال الطبقة الأوكسيدية الموجودة و يتحلل ويعاود الارتباط مع الأوكسجين لتكوين أوكسيد المغنيسيوم (MgO) [8] أوكسيد المغنيسيوم يثبط تكوين منصهر (sodium vanaday 1 vanadates sulfate) بواسطة تكوين منصهر (magnesium vanadates) الذي صيغته العامة

($Mg_xV_yO_z$) والذي ينصهر بدرجة أعلى من $(1000^{\circ}C)$ [8,9] أو أكسيد المغنيسيوم هو المرشح الكفؤ للقيام بهذا الدور [10].
وبعض الإضافات ممكن ان تزيد الترسبات ولكنها تكون ضعيفة الارتباط فيزيائيا لذا فهي أما أن تتشتت دوريا أو تصبح سهلة الأزالة بواسطة نفخ السخام (soot blower).

(1-2) مشكلة البحث (Work problem)

ان المشكلة التي يتناولها هذا البحث هو التآكل الحار (hot corrosion) الحاصل في أنابيب المراجل البخارية عند استخدام وقود حاوي على ملوثات وشوائب تسبب تآكل هذه الأنابيب مما يؤدي الى ضرورة صيانتها أو استبدالها بين وقت وآخر .

(1-3) الهدف من البحث (Aim of This Work)

يهدف البحث الحالي إلى:

- 1- دراسة حالات التآكل الحار (hot corrosion) الحاصل في أنابيب المراجل البخارية المستخدمة في محطات توليد الطاقة الكهربائية وكيفية الحد منه أو تقليله بواسطة استخدام المثبط.
والمثبط المستخدم في البحث قيد الدراسة هو أكسيد المغنيسيوم (MgO) لأن له تأثير فعال في مقاومة الهجوم الأكال للعناصر الملوثة ذات درجات الأنصهار الواطئة حيث أنه يرفع درجات أنصهار هذه المواد مما يقلل من حصول التآكل الحار.
- 2- دراسة تأثير كل من درجة الحرارة و الزمن و التأثير العدوانى للرماد المتبقي الذي يتمثل بـ ($V_2O_5:Na_2SO_4$) وكيفية تقليل هذا التأثير بواسطة استخدام المثبط.
- 3- استخدام المجهر الضوئي (optical microscopic) لدراسة طبوغرافية سطح العينات قبل وبعد الحرق.
- 4- استخدام تقنية الفحص بالأشعة السينية (x-ray diffraction analysis) وتحديد العناصر المكونة للرماد المأخوذة من سطوح العينات.

الفصل الثاني

الجزء الثاني

والأبحاث السابقة

(2-1) التآكل (Corrosion)

التآكل علم من العلوم التكنولوجية يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي (المحيط الأكل) والعلاقة المتبادلة بينهما من تأثيرات فيزيائية وكيميائية والتي تتسبب في التغيرات الحاصلة للمعدن أو التركيب وتؤدي إلى تلفه أو تغير مواصفاته من حيث مقاومته الميكانيكية والكيميائية وحتى الجمالية ، ويتسبب ذلك في خسائر مادية عالية من جراء توقف خدمة المعدة بصورة دائمية أو مؤقتة أو في انخفاض العمر التشغيلي لهذه المعدة ويضيف تكلفة صيانة اضافية على المشروع ، وقد يتسبب في حوادث عمل غير متوقعة بسبب انفجار الأنابيب المتآكلة الحاوية على مواد كيميائية أو تسرب هذه المواد للخارج مؤدية إلى اضرار غير محسوبة [11].

(2-2) أنواع التآكل (Types Of Corrosion)

الأشكال المختلفة للتآكل تصنف طبقا إلى مظهر (Appearance) سطح المعدن وتم تصنيف التآكل إلى ثلاث مجموعات اعتمادا على سهولة وإمكانية التعرف عليها والأصناف هي. [12,13]

*المجموعة الأولى / وهي التي يمكن تمييزها بسهولة بواسطة الفحص البصري العادي (Visual Examination).

*المجموعة الثانية / وهي التي تتطلب وسائل إضافية (Supplementary Means) من الفحص .

*المجموعة الثالثة / وهي التي تتطلب عادة استعمال المجهر البصري (Optical Microscopy) والمجهر ألكتروني (Electron Microscopy) الخ [14].

(2-2-1) التآكل الكلفاني او التآكل ما بين معدنين (Galvanic or Two metal Corrosion)

يحدث لتماس معدنين مختلفين لأقل مقاومة هو القطب الموجب (Anode) والأكثر مقاومة هو القطب السالب (Cathode). والأمثلة على هذا النوع من التآكل كثيرة منها خزانات الماء الحار المصنوعة من الفولاذ و المربوطة بأنبوب من النحاس حيث يذوب أحدهما على حساب الآخر الأعلى منه في جهد الاختزال ويتأثر هذا النوع بمساحة التماس المعرضة للتآكل وبعدها عن الوسط التآكلي المحيط ويمكن تجنب هذا النوع من التآكل بواسطة التصميم الصحيح أو بواسطة استخدام عوازل تمنع التصاق المعدنين [15,16].

(2-2-2) التآكل الفجوي التصديعي (Crevice Corrosion)

هو تآكل موضعي شديد يتراوح من نخر صغير إلى منطقة متآكلة واسعة. ينشأ هذا النوع من التآكل بسبب التصميم غير الجيد مع وجود اختلاف في طبيعة الوسط في المنطقة المتآكلة عن بقية أجزاء سطح المعدن [18,19] وان وجود كميات قليلة من المحلول الراكد حول الشقوق او حول وصلات اللحام التراكمي او الشقوق الموجودة تحت رؤوس البراغي يؤدي الى حدوث هذا النوع من التآكل [15].

(2-2-3) التآكل بالأحياء المجهرية (Micro-Organing Corrosion)

هو التآكل الناتج عن نشاط وحركة أحياء مجهرية (Micro-Organing) وكمثال على ذلك النشاط البكتيري في ماء البحر يمكن ان يؤدي إلى زيادة مستوى كبريتيد الهيدروجين (H_2S) المذاب في الماء وهذا يمكن ان يؤدي الى مجموعة من التأثيرات التآكلية على الفولاذ [20,21]

(2-2-4) التآكل الثقري (Pitting Corrosion)

هو عبارة عن تآكل موضعي شديد ، يؤدي الى حصول حفر او ثقوب في سطح المعدن مما يؤدي الى خشونة السطح . يعد هذا النوع من التآكل خطيرا جدا بسبب صعوبة الكشف عن النقر لصغر حجمها إضافة الى تغطيتها بنواتج التآكل مثل نقر الألمنيوم والفولاذ المقاوم للصدأ في محاليل الهالوجينات بتأثير الكلورين [11,17, 22] .

(2-2-5) التآكل ما بين الحبيبات (Intergranular Corrosion)

تحت ظروف معينة تكون حدود الحبيبات أكثر عرضة للتآكل ، مما يؤدي إلى حدوث ما يسمى بالتآكل ما بين الحبيبات أو على حدود الحبيبات والتآكل ما بين الحبيبات يعرف بأنه هجوم موضعي أو محلي عند أو بالقرب من الحدود الحبيبية مصحوبا بتآكل قليل نسبيا في الحبيبات نفسها والتآكل ما بين الحبيبات يحدث نتيجة :-

- أ- وجود شوائب عند الحدود الحبيبية.
- ب - انعزال الذرات المذابة عند الحدود الحبيبية .
- ج - ارتفاع أو انخفاض نسبة احد عناصر السبيكة في مناطق معينة من حدود الحبيبات.

فنضوب الكروم في الحدود الحبيبية يسبب التآكل ما بين الحبيبات للفولاذ المقاوم للصدأ . ويحدث هذا النوع من التآكل بسرعة في التراكيب الملحومة ويسمى نخر أو (تلف) ألحام (Weld Decay) [15] . ويحدث نتيجة لارتفاع

درجات الحرارة بحدود (505⁰C-785⁰C) أثناء ألحام وهذا يسبب نضوب الكروم مما يضعف مقاومة المعدن للتآكل [23].
وهناك نوع آخر من أنواع التآكل ما بين الحبيبات يسمى تآكل الخط الشبيه بالسكين (KLA)(Knife Line Attack) وهو ذو مظهر مميز ، وهذا التآكل يشبه نخر (تلف) ألحام (Weld Decay)، حيث أن كلاهما من أنواع التآكل ما بين الحبيبات ، كلاهما مصاحب لعملية ألحام [15].

(2-2-6) التآكل الكلالي (Fatigue Corrosion)

هو نوع من التآكل يسببه تعرض المعدن الى جهد دوري (Cyclic Stress) متزامن مع هجوم كيميائي أو الكترولوكيميائي او معا مسببا تشقق . وتتميز تشققات التآكل الأجهادي عن التآكل الكلالي بأن الأولى تكون بين الحبيبات (Intergranular) أما الثانية فتوصف بأنها عبر الحبيبات (Trans granular). [24]

(2-2-7) تآكل الإذابة المختارة أو الفصل (Selective Leaching or Parting corrosion)

هي عملية إزالة أحد العناصر من السبيكة مما يسبب تأكلها والمثل الأكثر شيوعا لهذا النوع من التآكل هو إزالة الخارصين (Dezincification) من النحاس الأصفر. حيث يزال الخارصين من السبيكة تاركا خلفه النحاس النقي تقريبا . ويمكن تقليل عملية التآكل بإزالة الخارصين بأزالة الوسط التآكلي (مثل إزالة الأوكسجين) أو بالحماية الكاثودية [15] .

(2-2-8) التآكل بالتعرية (Erosion-Corrosion)

يعرف التآكل بالتعرية بأنه زيادة معدل التآكل (أو التحلل) نتيجة الحركة النسبية بين الوسط التآكلي (السائل التآكلي) و سطح المعدن يتضمن هذا النوع من التآكل السوفان (البليان) (Wear) والقشط . يزال المعدن من السطح على صورة ايونات مذابة أو يكون نواتج تآكلية صلبة حيث تجرف ميكانيكيا بعيدا عن سطح المعدن. والتآكل بالتعرية يكون على شكل نقر، أخاديد، تموجات أو ثقوب دائرية.

واغلب المعادن والسبائك معرضة للتآكل بالتعرية وفي بعض الحالات فان تكوين طبقة على السطح ثم تخديش أي جزء منها يؤدي إلى التآكل بالتعرية . ومن الأمثلة على ذلك الألمنيوم و الرصاص والفولاذ المقاوم للصدأ . أيضا المعادن اللينة (الطرية) والتي تجهد ميكانيكيا مثل النحاس والرصاص تتعرض للتآكل بالتعرية. [15]

(2-2-9) التآكل الاجهادي (Stress Corrosion)

هو هجوم موضعي يسببه تعرض المعدن إلى اجهادات شد داخلية أو خارجية في وسط تآكلي ,يؤدي إلى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن وتنتشر إلى داخله [24].

ويمكن تجنب هذا النوع من التآكل بواسطة المعاملة الحرارية مثل معاملة التخمير لغرض إزالة الاجهادات المتكونة ولدى استحالة ذلك عملياً فيمكن استعمال بعض العمليات الميكانيكية مثل الطرق بحد المطرقة (penning) حيث إن هذا الطرق سينتج جهود ضغط من الطبقات السطحية للمعدن وتعمل على منع حدوث التآكل الاجهادي لأنها تعادل جهود الشد [16] .

لقد ذكرنا فيما سبق عدد من أنواع التآكل وتبقى أنواع أخرى لم تذكر سوف نتناولها هنا بتعريف بسيط لكل نوع

الأنواع الأخرى من التآكل هي :- [25]

- 1- التقصف القلوي (Caustic Embrittlement):-
يتقصف المعدن بواسطة محيط قلوي (نوع من تشققات التآكل الإجهادي).
- 2- هجوم تحت الترسبات (Under deposit attack):-
التآكل تحت أو حول الترسبات الموقعية على سطح المعدن (نوع من التآكل التصدعي).
- 3- التآكل الخيطي أو الشعيري (Filiform corrosion):-
التآكل الذي يحدث تحت الطبقات الأصلية في المعادن كخطوط شعيرية دقيقة .

(2-3) التحكم في التآكل (Corrosion Control)

إذا استخدمت المفاهيم الأساسية في الكيمياء الكهربائية وحركية عملية الأكسدة فإنه يمكن تلافي الكثير من مشاكل عملية التآكل الناشئ عن سوء التصميم وهذا يمكن أن يؤدي بالكثير من توفير الأقتصادي . ونظرا لأن إيقاف عملية التآكل غير ممكن وغير عملي إذ قد يؤدي ذلك إلى جعل العملية غير اقتصادية فمثلا نجد انه قد يكون أكثر اقتصادية ان يستبدل جهاز معين بصفة دورية عن تصنيعه من مادة غير قابلة للتآكل وقد يكون من الممكن أيضا توفير الكثير من الوقت والجهد والتكاليف في عمليات الصيانة إذا ما أحسن تصميم واختيار المواد اللازمة للتصنيع . وبغض النظر عن الملامح الأقتصادية فهناك العديد من طرق التحكم والسيطرة على عملية التآكل سوف نوردها فيما يلي [26] :-

- 1- اختيار المواد material selection.
- 2- تعديل الظروف Alteration of Environment.
- 3- التغطيات Coatings.
- 4- التصميم Design.
- 5- الحماية الأنودية والكاثودية Anodic and Cathodic Protection.
- 6- معوقات التآكل Inhibitors [26].

(2-4) قياس معدل التآكل (Measurement of Corrosion Rate)

إن اثر العوامل الجوية في اللون والتركيب والشكل له أهمية في بعض التطبيقات ، لكن عند المقارنة بين السبائك المختلفة والبيئات وإذا كان المطلوب تقدير أو تخمين العمر الأدائي لعدد من المعادن أو السبائك في بيئة أو محيط معين بهذا يتطلب مقياس كمي أو مقداريا للتآكل [27]. تقاس مقاومة المعدن للتآكل كميًا في وسط معين ، بمعدل التآكل ويمكن حسابه بطرق عديدة منها مايعتمد على قياس فقدان بالوزن (Weight Lost) ، أو التغير في مقاومة الشد القصوى (Ultimate-Tensile Strength) ، قياس عمق التآكل (Micrometer Depth Gauge) ، الاختبار المجهرى لمقطع العينة (Micro. Examination of Cross Section) [27,15] ومنها ما يعتمد على طرق الكترودكيمياوية هي استكمال تافل (Tafel extrapolation) و الاستقطاب الخطي (Linear Polarization) [28,30,31].

(2-5) العوامل التي تحدد معدل التآكل (Factors Determining Corrosion Rate)

عند استعمال المعدن يجب معرفة تحت أي ظروف يحدث تآكلها والمشكلة العملية حينئذ هي في كيفية التحكم في معدل التآكل طوال مدة الخدمة الفعلية للمعادن وتحدث عملية التآكل أساسا عند سريان تيار كهربائي (تيار التآكل) خلال نظام تأكلي بوجود فرق في الجهد القطبي ، وهذا يظهر بوضوح في حالة التآكل الكلفاني فلو اخذنا تفاعل الحديد – النحاس نجد ان الفرق في الجهد بين المعدنين يعطى بالقيمة [15]

$$E^0_{Cu}-E^0_{Fe}=0.34-(-0.44)=0.78\text{volt.}------(2-1)$$

وان القوة الدافعة الكهربائية هي السبب في :-

- 1- التفاعل عند القطب الموجب للحديد (Anodic Reaction of Iron)
- 2- تيار الألكترونات في المسار المعدني من الحديد الى النحاس .
- 3- التفاعل عند القطب السالب للنحاس (Cathodic Reaction of Copper)
- 4- تيار ايونات الحديد (Fe^{+2}) وايونات الهيدروكسيد (OH^-) في المحلول الموصل ويسري تيار التآكل (I) خلال كل خطوة من الخطوات السابقة الذكر وهذه الحقيقة تعتبر اساسا لعدد من الاحتمالات في كيفية التحكم في معدل التآكل .

(2-6) الأكسدة (Oxidation)

التأكسد هو نوع من أنواع التآكل الذي يعني تفاعل المعدن مع الأوكسجين في درجات الحرارة العالية وغالبا تحت ظروف جافة ، أي بعدم توفر الرطوبة [15] وعادة ما تتأكسد المعادن عند التعرض الى درجات حرارة فوق ($300^{\circ}C$) في حالة تعرضها لغازات تحوي على نسبة أكثر من (1%) أوكسجين [32] وقد قام العالم (Athorough) بفحص عدد من السبائك المقاومة للحرارة ، ووجد ان بعضها ذات موصالية كهربائية عالية تكون مقاومة للأكسدة وهناك سبائك تحتاج الى التشكيل السطحي او التعديل [33,34].

(2-7) التأكسد ونمو طبقة الأوكسيد (Oxidation and Oxide film Growth)

عندما يتعرض سطح المعدن النظيف إلى أوكسجين فان جزيئات الأوكسجين تتأين إلى ايونات وتتحد مع ايونات المعدن على السطح لتكون طبقة اوكسيد رقيقة (Oxide Film) وتحدد قابلية الأوكسيد على حماية المعدن الذي يغطيه من خلال سمك طبقة الأوكسيد ومعدل نموها ومدى تلاصقها بالمعدن وخواص أخرى وسواء كانت طبقة الأوكسيد مسامية أم كثيفة فان قابليتها على الوقاية يمكن معرفتها إلى حد ما من نسبة بيلنك بيد ورت (PBR) [20] .

يعد العالمان بيلنك وبدورث (Pilling-and-Bedworth) أول من وضع قاعدة لتصنيف الأكاسيد عام (1923) ، حيث صنفا الأكاسيد بصورة عامة إلى الواقية (Protective) وغير واقية (Non protective) اعتمادا على نسبة تحمل اسميهما (P.B.Ratio) [29] حيث وضحا إن مقاومة التأكسد تتعلق بالنسبة الحجمية للأوكسيد والمعدن ويمكن التعبير عنهما رياضيا بما يأتي [28,29] حيث إن:-

$$PBR = M_O \cdot \rho_m / M_m \cdot \rho_O = V_O / V_m \text{-----} (2-2)$$

$$\begin{aligned} M_O &= \text{كتلة الأوكسيد (g)} \\ \rho_O &= \text{كثافة الأوكسيد (g/cm}^3\text{)} \\ M_m &= \text{كتلة المعدن (g)} \\ \rho_m &= \text{كثافة المعدن (g/cm}^3\text{)} \\ V_O &= \text{حجم الأوكسيد} \\ V_m &= \text{حجم المعدن (cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

إذا كان حجم الأوكسيد اقل من حجم المعدن أي ($PBR < 1$) فان طبقة الأوكسيد لا تكفي لتغطية سطح المعدن بكامله وستكون واقعة تحت اجهادات الشد وانها ستكون مسامية (Porous) وغير واقية (Non protective) اما إذا كان حجم الأوكسيد

اكبر من حجم المعدن ($PBR > 1$) فان طبقة الأوكسيد ستكون مستقرة وحامية للمعدن. لكن إذا كانت هذه النسبة اكبر من الواحد بكثير فان اجهادات ضغط سوف تتولد في طبقة الأوكسيد وبالتالي يؤدي إلى تشقق (Cracking) وتقشر (Spalling) الأوكسيد وبالنتيجة تصبح مقاومة التاكسد قليلة جدا. أما النسبة المثالية (Ideal) اعتمادا على (PBR) فإنها تكون ضمن الواحد.

الجدول (2-1) يعطي نسب (PBR) لعدد من المعادن [30].

Protective		Non Protective	
Metal	PBR	Metal	PBR
Ce	1.16	K	0.45
Al	1.28	Li	0.57
Pb	1.4	Na	0.57
Ni	1.52		

وفي عام 1933 درس العالم واكنر (Wagner) الآلية التي تنمو بها طبقة الأوكسيد حيث تناول حالات نموذجية تختلف في معدلات النمو والطريقة التي تلتقي بها أيونات الأوكسيد وايونات المعدن للتفاعل [35] وتتمثل خلاصة دراسته في الحالات التالية :

1- إذا كانت طبقة الأوكسيد المتكونة أولا مسامية (Porous) فان جزيئة الأوكسجين يمكنها المرور عبر مساميتها للتفاعل مع المعدن على السطح البيني (معدن/اوكسيد) (Metal/Oxide interface) ويظهر ذلك في الأكاسيد التي لها (PBR) اقل من واحد.

2- أما إذا كانت طبقة الأوكسيد الرقيقة غير مسامية فان تفاعل الأكسدة قد يحصل عند السطح البيني (هواء/اوكسيد) (Air/Oxide interface) حيث تنتشر ايونات المعدن من السطح الفاصل بين المعدن و الأوكسيد اتجاه السطح الخارجي (هواء / اوكسيد) اما الألكترونات فتهاجر (Migrate) ايضا في الاتجاه نفسه لغرض إكمال التفاعل.

3- تفاعل الأكسدة قد يحدث أيضا على السطح الفاصل بين المعدن و الأوكسيد عندما تكون طبقة الأوكسيد غير مسامية وفي هذه الحالة تنتشر ايونات الأوكسجين إلى الداخل خلال طبقة الأوكسيد الرقيقة للتفاعل مع المعدن عند السطح الفاصل بين (المعدن / اوكسيد) ثم تصبح الألكترونات حرة فتتحرك باتجاه السطح الفاصل (هواء / اوكسيد).

إن الآلية الأخيرة الممكن حدوثها هي الجمع بين الحالتين الثانية و الثالثة وفيها تنتشر ايونات الأوكسيد إلى الداخل لكن ايونات المعدن و الألكترونات فأنها تتحرك نحو الخارج و التفاعل سيتم في أي مكان تلتقي فيه الأيونات خلال طبقة الأوكسيد .

(2-8) التآكل الحار (Hot Corrosion)

المقدمة

مصطلح التآكل الحار أو (التآكل الجاف) يطلق على التفاعلات التي تحدث بين المعادن والغازات عند درجات حرارة أعلى من (100°C) . [36] فالمعادن والسبائك المستخدمة في درجات الحرارة فوق الأعتيادية عند تعرضها للأوكسجين فإنها تتفاعل معه وتكون طبقة أوكسيدية تكون حامية للمعدن وعند تحطمها فان المعدن يتعرض إلى خطر التآكل . تسمى طبقة الأوكسيد (film) (طبقة) عندما يكون سمكها اقل من $(300\text{\AA})$ وتسمى (scales) (قشرة) عندما يكون سمكها أكثر من هذه القيمة. [37] فالحديد والفلولاذ الواطئ السبائك يشكل طبقة أوكسيدية رقيقة بسمك حوالي $(200\text{\AA})$ إما النحاس فيكون طبقة أوكسيدية بسمك $(180\text{\AA})$ [36].

يدرس التآكل الحار لغرض معرفة كيف تتآكل المعادن بسرعة مع المحيط في درجات الحرارة العالية ، وماهى ميكانيكية التآكل ، كيف يكون المحيط اكال ، وكيفية السيطرة على التفاعل أو كيفية حماية المعدن من الأنهيار ؛وأخيرا كيفية اختيار المعادن لتطبيقات العمل في درجات الحرارة العالية[38].

يحدث التآكل الحار نتيجة ترسب الملوثات (Contaminant) مثل الأملاح (Na_2SO_4) على سطح السبيكة وان مصدر هذه الأملاح إما الهواء المشبع بالأملاح في حالات الأجواء البحرية أو تكون كبريتات الصوديوم خلال عملية احتراق الوقود الحاوي على الصوديوم و الكبريت أو إن (Na_2SO_4) يتكون خلال عمليات الاحتراق للصوديوم .

يحصل التآكل الحار في المراجل (Boilers) ، مكائن الديزل ، مكائن الاحتراق الداخلي والتوربينات الغازية سواء كانت بحرية (Marine) ، صناعية (Industrial) أو جوية (Air Craft Engine) [36] .

إن شدة التآكل الحار في عملية الاحتراق تتأثر بنوع الوقود ونقاوته ، نوعية الهواء الضروري لعملية الاحتراق ، تركيب السبيكة ، تركيب الغاز ، تركيب المترسب ودرجة الحرارة . ويكون التآكل أكثر شدة عندما يكون المترسب على شكل مائع مقارنة بالتآكل الذي يحصل في الأجواء الغازية . ولقد كانت الجودة و الأمان في صناعة الطائرات و المركبات الفضائية أمرا لاشك فيه نتيجة المراقبة والصيانة المستمرة والخطر الوحيد الذي كان يهددها هو فشل التآكل الحار وتأثيره الملحوظ في تقليل عمر المحرك وتقليل فترات الصيانة و التصليح بين عطل وآخر للأجزاء الرئيسية وسبب حدوث التآكل الحار في أنابيب

الفصل الثاني.....الجزء النظري والابحاث السابقة

المراجل البخارية و ريش التوربينات الغازية هو التفاعل مع الكبريت والصوديوم والفناديوم وغيرها من العناصر التي تتواجد في مدخل الهواء أو في الوقود وبالنتيجة يحدث تلف للأجزاء التي يحدث فيها هذا التآكل [39] .

(2-9) الوقود (FUELS) :-

كل الوقود ما عدا الغاز الطبيعي يحتوي على مكونات تشجع على التآكل في أجزاء المرحل مثل مركبات الكبريت ، الفناديوم و الصوديوم [40] . ويمكن تقسيم الوقود حسب حالته الفيزيائية إلى ثلاثة أنواع :- الصلب ، السائل و الغازي كما هو موضح في الجدول (2-2) . أساس الوقود الصلب هو الفحم ، فحم الكوك ، فحم اللجنيت ، الفحم الخثي و الخشب. وبصورة عامة كل الوقود السائل هو خليط من الهيدروكربونات المشتقة إما من البترول أو الفحم . وان الوقود الغازي يمكن الحصول عليه من ترسبات زيت الغاز ، فحم الكوك أو الفحم والأكثر أهمية في هذه الأنواع هو الوقود الصلب أو السائل [4] .

ويكون كل من النفط الخام (crude oil) و الغاز الطبيعي البنية التي تقوم عليها صناعة البترول اليوم والتي بدورها تعطي جل الطاقة اللازمة للنمو الرهيب في الحضارة والتقنية الحديثة [41].

الجدول(2-2) يبين نموذج لبعض أنواع الوقود[42]:-

الوقود الصناعي			الوقود الطبيعي		
الغاز	السائل	الصلب	الغاز	السائل	الصلب
غاز الفحم	الجازولين	الفحم النباتي	الغاز الطبيعي	النفط الخام	الخشب
غاز الماء	الكيروسين	فحم الكوك			الخث
غاز الزيت	وقود الديزل				اللكنين
	البنزول				الأنثراسيت
	الكحول الميثيلي				
	الكحول الأيثلي				

(2-10) طبيعة العناصر في الوقود النفطي (Nature of Elements in Oil Fuel)

تستخرج المنتجات النفطية من النفط الخام وتكون مختلفة في التركيب الكيميائي الذي يعتمد على العمر ، الموقع الجيولوجي ، التاريخ ، الهيدروكربونات ، الهيدروكربونات الأروماتية و المختلطة وهي تعتبر مركبات رئيسية في النفط الخام وعموما تتجاوز (75%) وزنا من النفط الخام الكلي . وهناك كميات صغيرة وواضحة من المكونات الهيدروكربونية تتضمن الكبريت ، الأوكسجين ، النتروجين ومركبات معدنية يعتمد وجودها على نوع الوقود [43,44]. الهيدروكربونات الموجودة في الوقود الخام الأسفلتي من النوعين الخفيف و الثقيل مبينة في الجدول (2-3) و المركبات المتكونة بسبب تكرير الوقود الخام المتوسط مبينة في الجدول (2-4) ولوحظت زيادة لبعض المركبات مثل (الكازولين) يمكن الحصول عليها عن طريق تغيير حالة التكرير [44] . بعض العناصر الفلزية مثل (Ni,V,As,Cu,Fe) الموجودة في مخلفات الوقود النفطي تكون عالية التآكل للطا بوق الحراري المستعمل في الأفران.

جدول (2-3) يوضح تركيب خام الوقود الخفيف و الثقيل [4] .

Component	Percent of total crude	
	light oil	Heavy oil
Normal Paraffins (alkanes)	23.3	.95
Branched chain alkanes	12.8	3.2
Cycloalkanes or naphthenes	41.0	19.2
Aromatic (mono-and poly)	6.4	9.5
Naphtheno-aromatics or mixed	8.1	27.9
Hydrocarbons (include S compounds	-----	-----
Resins	8.4	23.1
Asphaltenes		16.5
Total	100	100

الجدول (2-4) تركيب الوقود الخام المتوسط [4]

	Carbon Number and type	B.P. °C	Percent of Crude
Gasoline	C5-C10a,ia	180	25
Kerosene	C11-C13a,ia,Ca,ar	180-250	10
Gas Oil	C14-C15a,ia,Ca,ar	250-300	15
Light Oil distillate	C18-C25a,ia,ca,ar	300-400	20
Lube Oil distillate	C26-C35a,ia,ca,ar,r,as	400-500	10
Residue(Fuel Oil , etc)	C36-C60a, ia,ca,ar,r,as	500	20

a=alkanes , straight chain

ia= isoalkane , branched chain

ca= cycloalkanes

ar= aromatics

r= resins

(2-11) تلوث الوقود (Fuel Contamination)

إن الحاجة الحالية للحفاظ على الطاقة النفطية وزيادة أسعار النفط دعت الى ضرورة الأهتمام بنوعية الوقود المستخدم في المراحل حيث ان استخدام الوقود غير الكفوء يؤدي الى حصول فشل التآكل في خطوط الأنابيب خلال عمليات الحرق [45,46] وان التجارب العملية التي تعمل على توليد البخار واستخدامه عند درجات الحرارة العالية في ريش التوربينات الغازية تؤكد على أن سلسلة من مشاكل التآكل ممكن تجاوزها عند حرق مخلفات الوقود الرئيسية . [46, 47]

(2-12) تكوين الرماد من الوقود الثقيل (Ash Formation from Heavy Oil)

ضرر الرماد والتآكل هي من المشاكل الرئيسية عند حرق الوقود الثقيل [48] حيث إن تأثير الغازات الناتجة من احتراق الوقود هو حدوث التآكل الذي ينشأ من ترسيب الرماد على سطح المعدن ، الرماد ألعنلادي يتكون من خليط مركبات معقدة او مركبات من الأكاسيد تراكيبيها الكيمياوية تتغير بصورة واسعة لذلك فالمقارنة بينها تصبح غير ثابتة . ومديات تراكييب الرماد لعينات مختلفة من الوقود لثلاثة أصناف تم ادراجها في الجدول (2-5) أدناه :-

الجدول (2-5) يبين تركيب الرماد لعينات من الوقود [36] .

Ash	Fuel		
Composition%	British Coals*	Peat	Fuel Oil
SiO ₂	25-50	20-50	2-20
Al ₂ O ₃	20-40	7-15	2-20
Fe ₂ O ₃	0-0	0-20	1-60
TiO ₂	0-3	----	----
CaO	1-10	5-30	0-10
MgO	0.5-5	5-25	----
Na ₂ O	1-6	0-6	1-30
V ₂ O ₅	----	----	5-60
SO ₃	1-12	5-20	7-30
Cl ₂	----	0-1	----
P ₂ O ₅	----	1-3	----

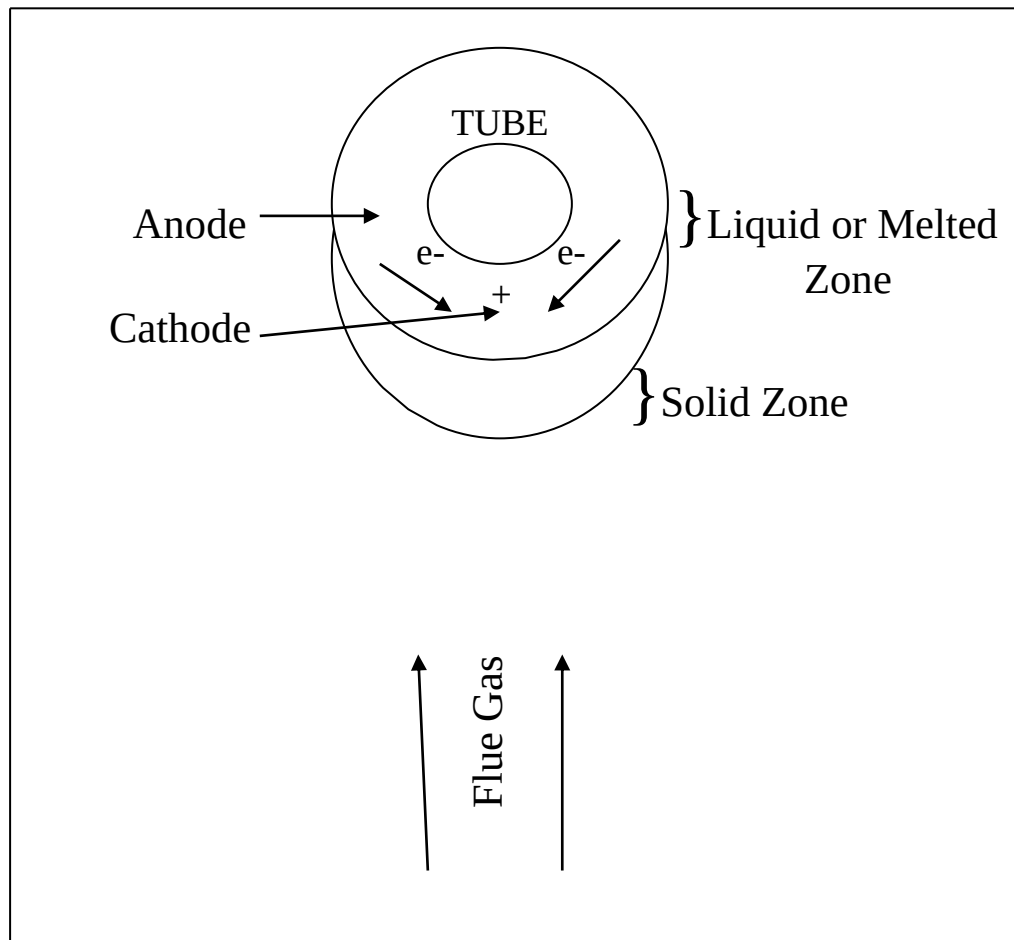
*P.J. JACKSON Considers that present-day compositions of ashes from British Coals would range as follows:-

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ₂	P ₂ O
25-60	15-40	1-20	0-5	0.2-3	0.2-5	0-5	0-1

ومن هذه القيم نلاحظ مدى واسعة جدا لحالة حقيقية محسوبة عند تحليل الرماد وهو مايجب أخذه بنظر الاعتبار في تفاعلات التآكل . وان حصول تآكل الرماد يعتمد على درجة الحرارة ويزداد هذا التفاعل عندما تتجاوز درجة الحرارة درجة انصهار الرماد. مثلا في حالة الرماد الحاوي على الفناديوم نلاحظ تأثير أكال قوي على معدن السبيكة عندما تصل درجة الحرارة فوق (650°C) وهي درجة انصهار بنتوكسيد الفناديوم. فيحدث هجوم سريع على القشرة الأوكسيدية بواسطة مكونات الرماد كمركبات الكبريت و المركبات الأخرى الفعالة للرماد

(2-13) آلية التآكل الحار (Mechanism of Hot Corrosion)

إن وجود الترسبات بالطور السائل على سطح المعدن يكون عادة ضروريا لحدوث تفاعلات التآكل بمعدلات عالية وان ظهور الكبريتات القلوية المنصهرة يمكن الألكترونات من الانتقال من الأنود إلى الكاثود كما موضح في الشكل (2-1) .



شكل (2-1) يبين ميكانيكية التآكل الحار [4] .

وتكون مساحة المعدن المغطى بالكبريتات المنصهرة أكثر أنودية من المساحات المغطاة بالترسبات الصلبة. ويكون وجود الترسبات في أنابيب المرجل في الجوانب أكثر من الخطوط المباشرة التي يمر منها بخار الغاز عندما تكون الترسبات سميكة . الكبريتات القلوية تسبب صدأ المعدن بواسطة التفاعل مع طبقة أكسيد الحديد الحامية وان فحص ترسبات الأنابيب في الأفران المشغلة بصورة دورية أظهرت محتوى عالي للمعادن القلوية في الطبقات الداخلية للترسبات أكثر من الطبقات الأخرى . وهذا يظهر انتقال أو هجرة المعادن القلوية الى الطبقات الداخلية الباردة [49,50] . ولقد درس (Balajka) [51] عملية التآكل في المراحل في محطة طاقة Vogany (Vogany Power Plant) ودرس احتراق الترسبات وقام بفحصها بواسطة استخدام التحليلات الكيميائية مثلا مجهر RTG (RTG Microscope) وفحص الحيود (RTG-Diffraction Examination) في فترات العمل الأولى للمراحل التي تعمل بالوقود ألسائل ، والجدول (2-6) يوضح نتائج تحليلات احتراق طبقات الترسبات في الفترة الأولى من العمل ونستنتج منه حصول احتراق قوي للترسبات بسببه وجود خليط مسحوق ($V_2O_5-Na_2SO_4$) [51] .

الوقود الثقيل المحترق حاوي على المكونات الغير عضوية التالية:-

S (2-3%) , V (50-150) ppm , Na (30-100) ppm

أنصهار اول طبقة يحدث بعد (5020hrs.) من العمل عندما يحدث انفصال للطبقات فقط في طبقة معدن أو أكسيد , الطبقة العليا للترسبات يحدث فيها تليد (sintered) وتركيبها يكون مشابه لتلك عند (2663hrs.) من زمن العمل ، ونتائج فحص مجهر (RTG) وتحليل حيود (RTG) موضحة في الأشكال (2-2)،(2-3)،(2-4) والأطوار المنتشرة والطبقات مبينة بالرسم بالدرجات اما الشدة المبينة بالرسم فهي الترايز النسبية فالشكل (2-2) يبين السطح البيني معدن / ترسبات في الفترات المبكرة (2663) بالرغم من ان ترسبات سميكة تبني من خليط ($V_2O_5+Na_2SO_4$) فان تركيز الكبريتات يكون عالي عند حدود أكسيد المعدن/ ترسبات والشكل (2-3) يوضح الحالة بعد (5020hrs.) من العمل . فقط في طبقة أكسيد المعدن فان الطبقة هذه المنصهرة تحترق بواسطة الكبريت والأنواع (Na_2SO_4) ، ($Na_3Fe(SO_4)$) سوف تظهر.

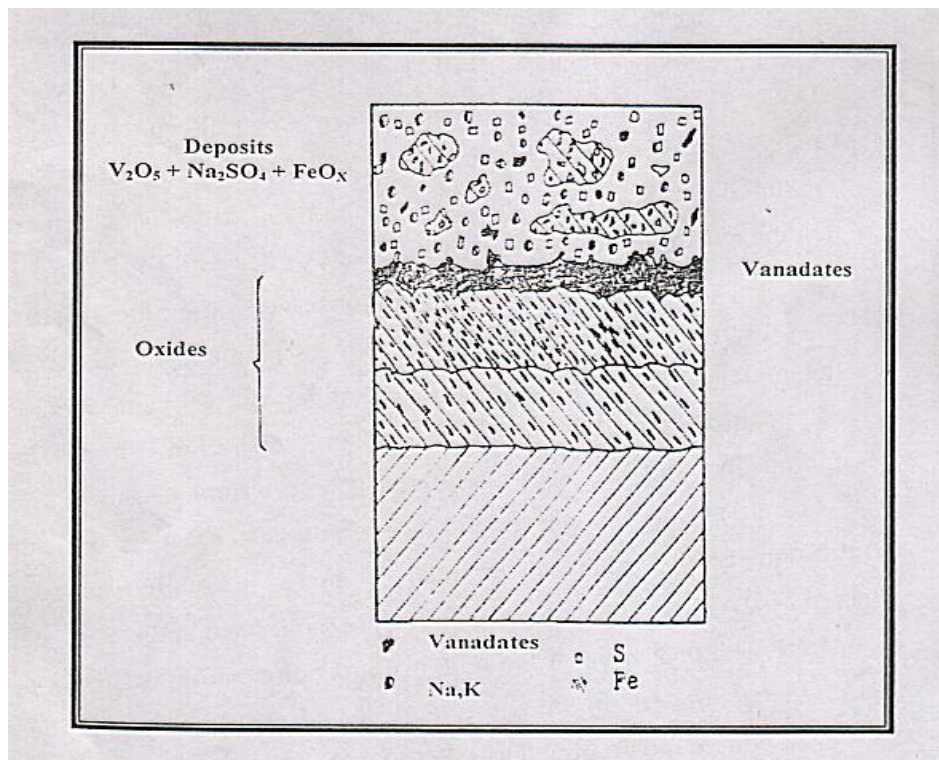
في طبقة الأوكسيد ممكن ان نلاحظ طبقة منفصلة من (FeS_x) والتي هي كذلك توضح في الرسم . الطبقة العليا للترسبات تحترق بواسطة الوجود الطبيعي لخليط ($V_2O_5+Na_2SO_4$) . بعد (11192hrs.) سوف نلاحظ احتراق الطبقة المنفصلة كما في الشكل (2-4) . فقط أنواع معينة من مساحيق الترسبات سوف تلاحظ ولا يوجد طبقة منصهرة من خليط الكبريتات . في طبقة الأوكسيد تخرج (FeS_x) كطبقة منفصلة ولكن ارتفاعها يعتمد على فترة خروج طبقة الكبريتات [51].

جدول (2-6) يبين محتوى المكونات الألكالة في ترسبات أنابيب فرط التسخين [51].

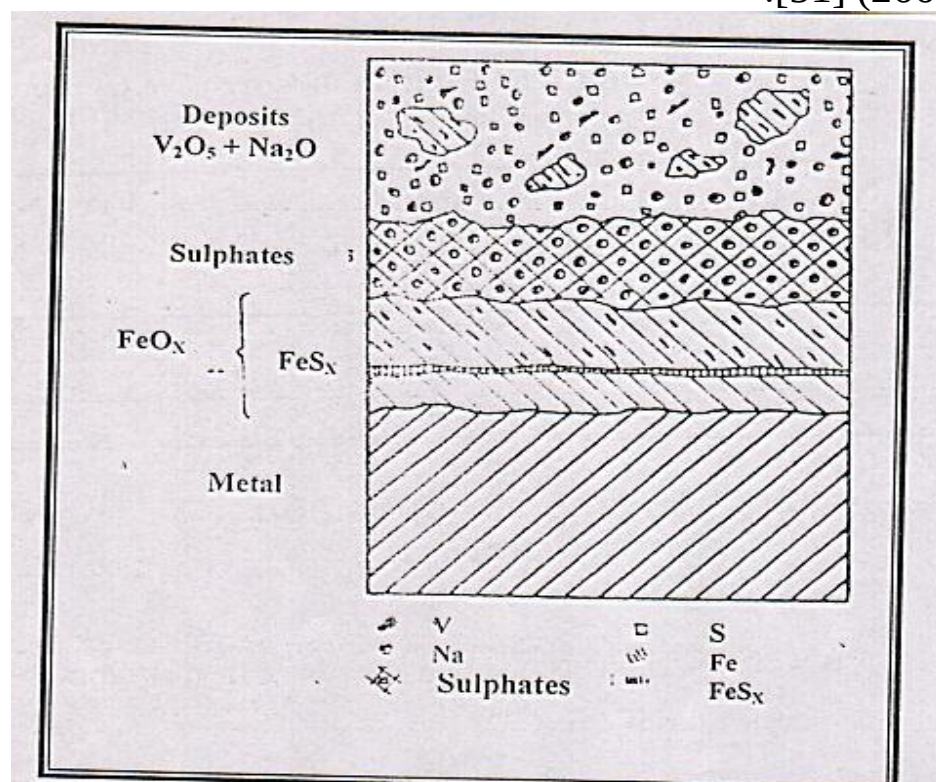
Time of Operation hrs.	V ₂ O ₅ % wt.	Na ₂ O % wt.	K ₂ O % wt .	Free SO ₃ % wt.	Melting Point °C
2663	66.7	3.4	0.2	0.5	620
5020	57.8	2.8	0.2	2.0	620
6267	53.9	2.7	0.2	3.5	590

وبالأعتماد على درجة الحرارة يمكن تمييز نوعين من التآكل وهما [52,53] :-
 1- التآكل الحار الحاصل في درجات الحرارة العالية (High Temperature Hot Corrosion (HTHC) :- إن التآكل الحار الحاصل في درجات حرارية عالية يحدث في المدى الحراري (800-1000°C) ويتعجل هذا التآكل نتيجة لعملية الأكسدة التي تحصل نتيجة التعرض إلى الغازات الناتجة من الاحتراق وإن (HTHC) يحدث نتيجة لتفاعل ملح الصوديوم الموجود في الهواء الداخل مع الملوثات الموجودة في الوقود لتكوين كبريتات الصوديوم أو قد يتكون المركب (V₂O₅) لذلك إن مادة (Na₂SO₄, V₂O₅) ستترسب على طول سطح السبيكة كمترسب من النوع السائل ، وإن هذا المترسب مع وجود ضغط جزئي لـ (SO₂/SO₃) يتكون نتيجة للغازات المحترقة سيؤدي إلى ذوبان طبقة الحماية الأوكسيدية ويعيق تكونها مرة ثانية [52] . و الشكل (2-5) يوضح مراحل التآكل الحار .

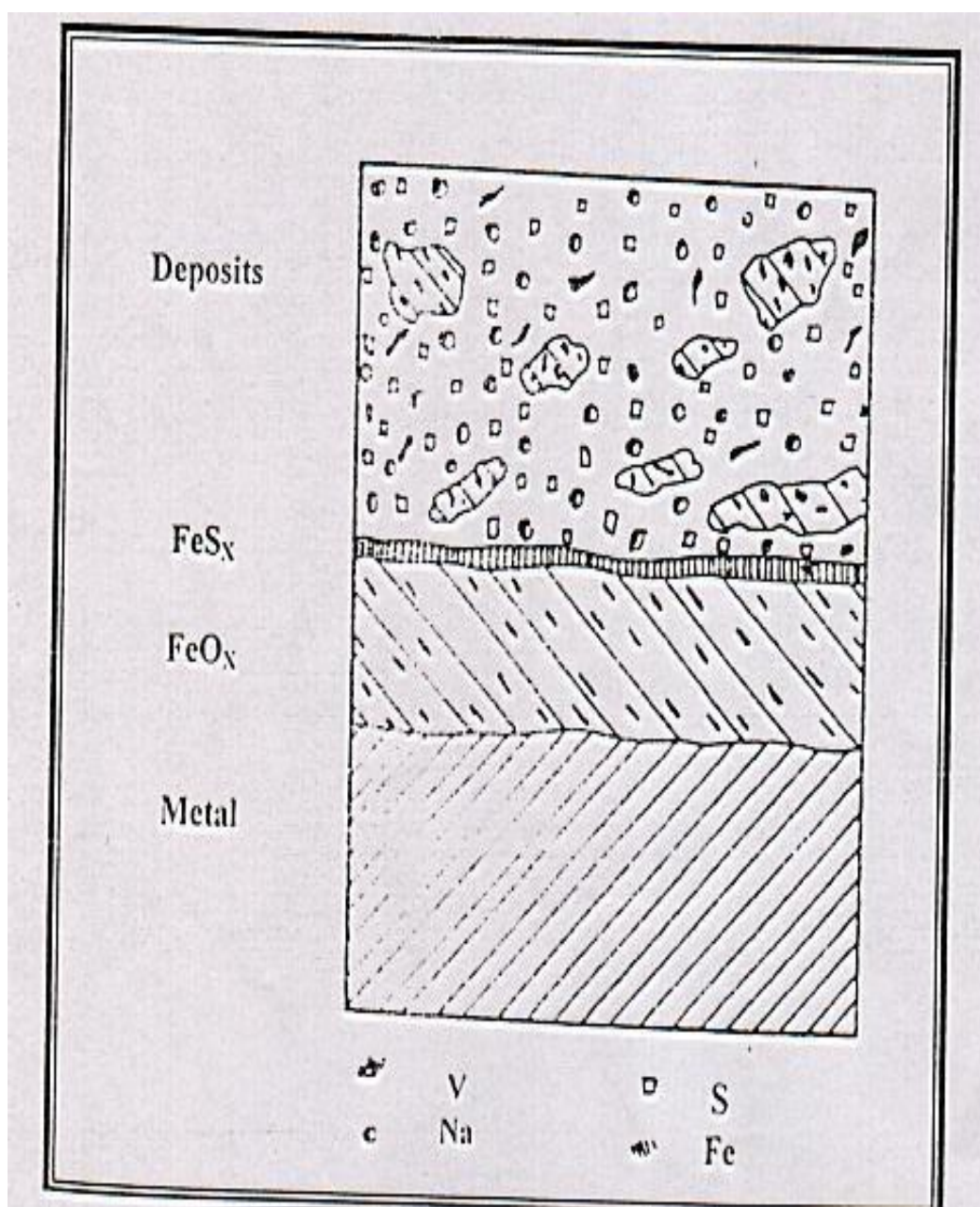
2- التآكل الحار الحاصل في درجات حرارية منخفضة (Low Temperature of Hot Corrosion (LTHC) :- يحصل هذا التآكل عند اشتغال مكائن التوربينات الغازية بطاقة قليلة وعند مدى حراري (600-800°C) . أي في درجة حرارية أقل من درجة انصهار كبريتات الصوديوم (884°C) إذ إن في هذه الدرجة القليلة سيتكثف على سطح الريشة (blade) مركب اليوتكتك السائل مثل (Na₂SO₄+NiSO₄) الذي يكون بدرجة انصهار أقل من (575°C) وسيتغلغل في طبقة الأوكسيد الموجودة على السطح مؤدية إلى تكوين بعض المواقع كنقر وبذلك ستكون بداية التآكل الحار [52].



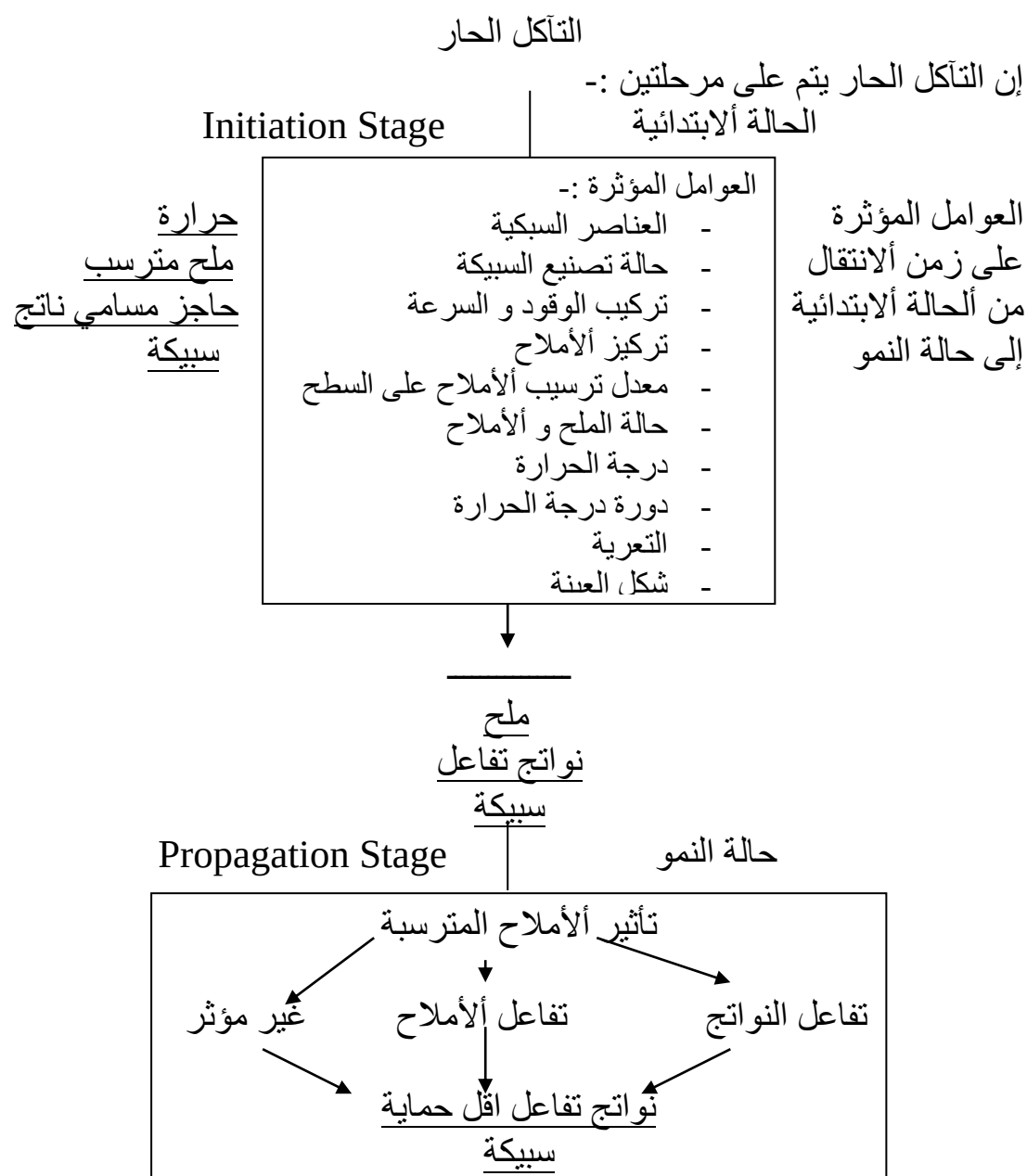
الشكل (2-2) يوضح نتائج مجهر (RTG) والتحليلات لحيود (RTG) عند (2663hrs.) [51].



الشكل (2-3) يوضح نتائج مجهر (RTG) والتحليلات لحيود (RTG) عند (5020hrs.) [51].



الشكل (2-4) يوضح نتائج مجهر (RTG) والتحليلات لحيود (RTG) عند
[51] (11192hrs.)



شكل (2-5) يوضح مراحل التآكل الحار مع توضيح العوامل المؤثرة في كل مرحلة [54].

Thermodynamics (2-14) التآكل الحار من الناحية الثرموديناميكية of Hot Corrosion

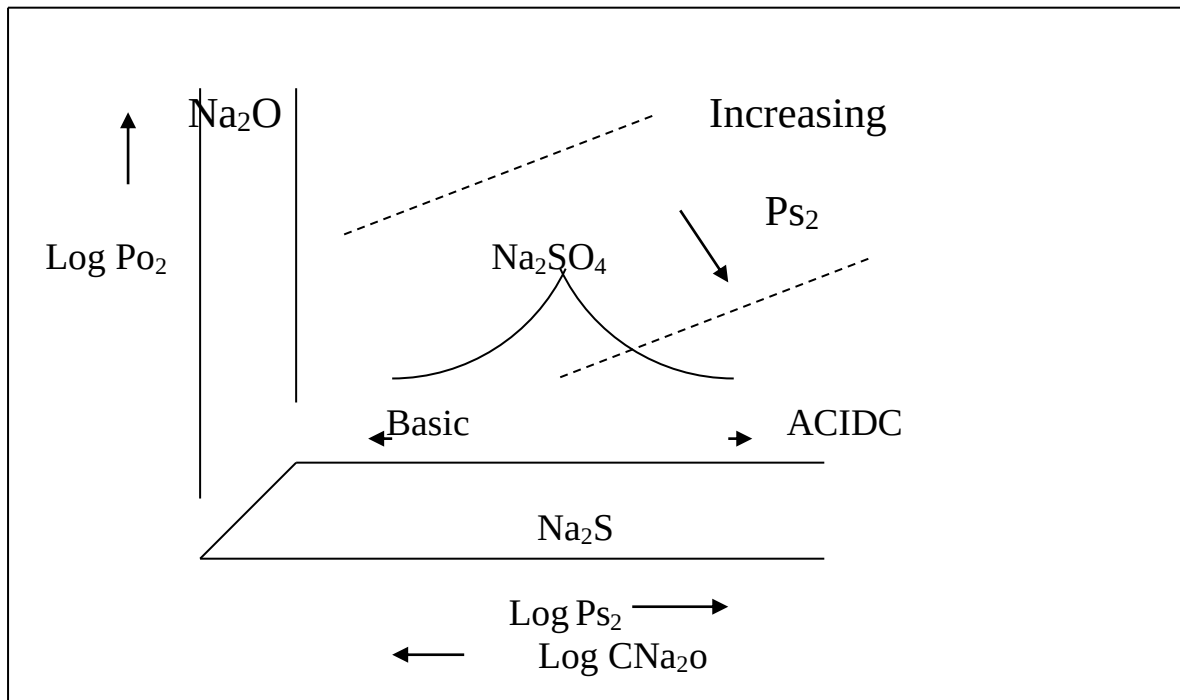
إن هناك عدد من الباحثين اعتمدوا على التحليلات الثرموديناميكية لنظام (Metal-Salt-Scale) لتفسير نتائجهم وقد تم هذا من قبل الباحثين (Quets and Dresher) و (Geobel and Pettit) [55]. وان الباحثين الأخيرين قد أخذوا بنظر الاعتبار فعالية أيونات الأوكسيد في منصهر الأملاح وأعتبروها مفتاحاً لآلية التآكل. إن مخطط الاستقرارية للديناميكية الحرارية مفيد ويساعد في تفسير التغيرات الحاصلة في تركيب المترسب (Na_2SO_4) [56] التي تعد من المركبات الرئيسية التي لها تأثير في التآكل الحار وتستخدم لتفسير تأثير الترسيبات في التآكل الحار والشكل (2-6) يوضح مخطط الاستقرارية (Na-O-S) ويستخدم لتوضيح مختلف المركبات الموجودة والتي تظهر في (Na_2SO_4) المتكثف ونلاحظ ان تأثيره يعتمد على الضغط الجزئي لثلاثي اوكسيد الكبريت ($\text{Log P}_{\text{SO}_3}$) فاذا قلت قيمته يكون التأثير قاعدي واذا ازدادت يكون حامضي أي ان فعالية (Na_2O) ستزداد وأخيراً ان تركيز أيونات الأوكسيد سوف يقل وهذا يعني ان المترسب سيكون أكثر حامضية [54].

إن وجود هذه الآليات يعتمد على وجود اثنتين من عوامل التأكسد (Oxidizing agent) الكبريت والأوكسجين [57]. وقد قام الباحثين (Goebble, Pittit) [57] بدراسة التآكل الحار لسبائك النيكل المكونة لأوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) كطبقة حماية. إما (Kn Strafford) [58]، فقد أكد ان التآكل الحار هو تعبير يستخدم لتغيير الأكسدة السريعة للسبائك التي تستخدم في درجات حرارة عالية ويحصل التآكل الحار في جو من الغازات المحترقة الحاوية على بعض الملوثات (الشوائب) وقد تناول موضوع الاختلافات بين التآكل الحار و الأكسدة. أما فيما يخص عملية الكبرتة (Sulphdation) فقد أكد الباحث ان هذه العملية أسرع دائماً من عملية الأكسدة بسبب معدل الانتشار العالي للكبريتات المتكونة وهذا يعود إلى درجة الانصهار الواطئة لأكثر الكبريتات المتكونة أما الباحث (A.J.B Cutter) [59] فقد تناول عملية التآكل في منصهر الأملاح (Molten Sulphates) وقد بحث الموضوع من الناحية الديناميكية الحرارية وأكد ان عملية الكبرتة تعتمد بصورة مباشرة على الضغط النسبي أو الجزئي (Partial Pressure) للأوكسجين وثاني أوكسيد الكبريت الذي يكون في توازن مع المنصهر (melt) وأكد ان نمو طور الكبريتات على السطح الفاصل بين المعدن و الأوكسيد سيؤدي إلى تكون أجهادات على طبقة الحماية الأوكسيدية وستؤدي إلى كسرها . .

ألفصل الثاني.....الجزء النظري والابحاث السابقة

أما الباحثون (Kuznetsov , Bachenkiv and Myasnikov) [60] . فقد بحثوا تأثير وجود الشوائب في نواتج الاحتراق أو في الوقود سواء أكانت سائلة أم غازية على التعجيل في تآكل السبائك التي أساسها نيكل إذ أكدوا إن وجود (SO_2)

بتركيز عال في الجو المحيط سيتسبب في تكون كبريتيد النيكل على سطح السبيكة ومن ثم يسبب أستنزاف وتقشر في طبقة الأوكسيد وبذلك سيزيد من معدل التآكل .



شكل (2-6) يوضح مخطط الأستقرارية الترموديناميكية لنظام (Na-O-S) موضحا التغير الذي يحصل في تركيب (Na_2SO_4) خلال تفاعل السبيكة مع المترسب [56].

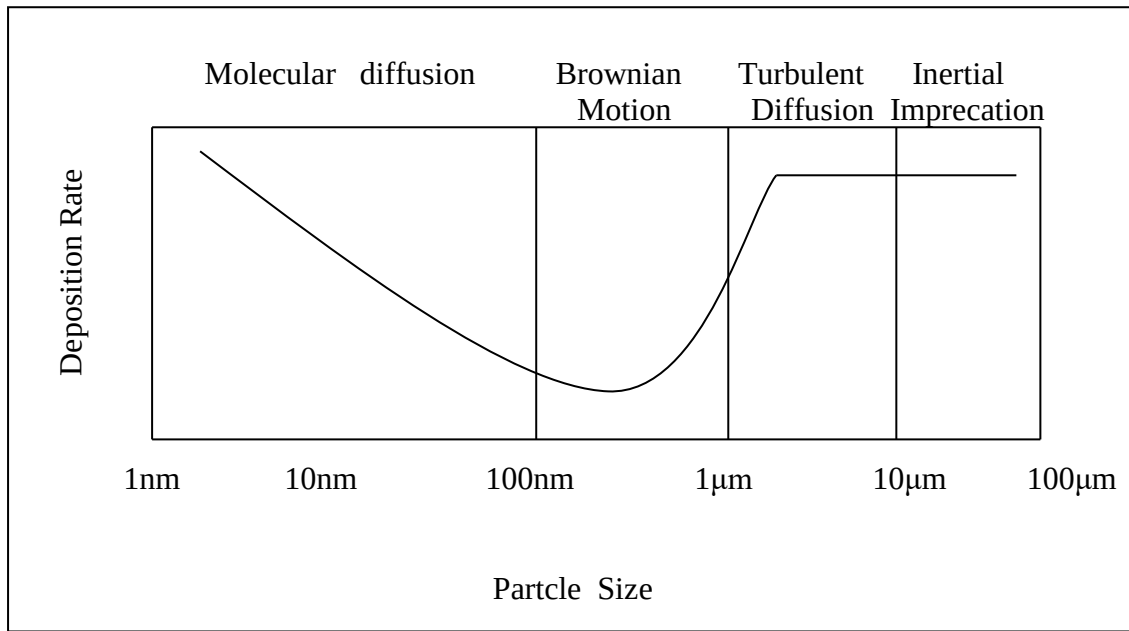
***Mechanism Of
Deposition***

(2-15) ميكانيكية الترسيب

تتراكم الترسبات في السطح بواسطة أربع طرق فيزيائية على الأقل هي [49] :-

- 1- الأنتشار الجزيئي / الجسيمات أقل من (100nanometer) تتصرف مثل جسيمات الغاز.
- 2- حركة براون / الجسيمات بين (0.1-1 micrometer) تمتلك مسار عشوائي عندما تدفع من قبل جزيئات الغاز.
- 3- الأنتشار الموجي / الجسيمات بين (1-10 micrometer) تدخل المنطقة المتموجة مباشرة عبر السطح ، تسحب الطاقة الحركية من تيارات الغاز وبواسطتها تكون قادرة لتتحرك خلال الجزء الرقيق للطبقة المتاخمة للسطح .
- 4- Initial imprecation / الجسيمات ذات الحجم (10 micrometer) التي تتلقى طاقة حركية كافية من تيار الغاز الرئيسي النافذ في الطبقة المتاخمة او المنطقة المتموجة او يتبع المسار المستقيم لايتماد على دوران جريان الغاز (الزاوية).

الشكل (2-7) يبين معدل الترسيب للجسيمات في أفران المرجل مع سرعة غاز رئيسية حوالي (30 m/s) . الجسيمات بحجم (0.1-1 micrometer) هي الأقل ملائمة للترسيب [4] تراكم ترسبات الرماد لتكون كتلة ترسبات لايتماد فقط على حجم الجسيمات لكن ايضا على قوة تلاحق الجسيمة ، فعند درجات الحرارة العالية قطرات السائل تستطيع مسك الجسيمات الأخرى التي تكون بحجم كبير وان بعض الجسيمات (مثل SiO_2) تكون أكثر ملائمة للتلاحق عند السطح الصلب ، بالرغم من أنها لاتنصهر ، فقد تمتلك سطح ذات لزوجة عالية [49] .



الشكل (2-6) يبين معدل الترسيب للجسيمات في أفران المرجل [49] .

(2-16) نقاط الانصهار للمواد التي تحدث في الترسيبات الأكالة (Melting points of Material that occur in Corrosive Deposits)

أظهرت التحليلات التي أجريت للوقود السائل بان مدى واسع من الأكاسيد ، الكبريتات ، الكلوريدات ، والكبريتيدات ممكن ان تترسب في كلا من مراحل الفحم والنفط وان طبيعة هذه الترسيبات أنها ذات أهمية نسبية واتضح ان ظهور الطور السائل في مواقع التآكل في المراجل ينتج عنه هجوم تآكلي شديد [4] ولقد قام (Das and Mahalingam) بفحص انواع من ترسيبات الرماد في المراجل ذات حرق الفحم [61].

والجدول (2-7) هو تجميع للبيانات المنشورة سابقا ولقد أجريت محاولة لفحص هذه الترسيبات وفصل المؤذية منها عن تلك التي تكون غير مؤذية نسبيا في منشآت الوقود [4]. اما الجدول (2-8) فيوضح نقاط الانصهار للمواد التي ممكن ان تتكون في ترسيبات الاحتراق .

ألفصل الثاني.....الجزء النظري والابحاث السابقة

جدول (2-7) نقاط الانصهار للمواد التي ممكن ظهورها في ترسبات الاحتراق (الفحم و النفط).

المركب	الصيغة	نقطة الأنصهار $^{\circ}\text{C}$	الظهور
ألومينا	Al_2O_3	2050	Possible in Both Coal and Oil- Fire Installation (ممكنة في كلا من منشآت الفحم و النفط)
كبريتات الألمنيوم	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	تتحل Al_2O_3 -770	
أوكسيد الكالسيوم	CaO	2572	
أوكسيد الحديد(فرايت)	Fe_2O_3	1565	
المغنيتايت	Fe_3O_4	1538	
كبريتات الحديد (فيرايت)	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3$	تتحل Fe_2O_3 -480	
اوكسيد المغنيسيوم	MgO	2500	
كبريتات المغنيسيوم	MgSO_4	تتحل NiO -840	
أوكسيد النيكل	NiO	2090	
كبريتات النيكل	NiSO_4	تتحل NiO -840	
السيلكا	SiO_2	1710	
كبريتات البوتاسيوم	K_2SO_4	1069	
كبريتات الصوديوم	Na_2SO_4	884	

الجدول (2-8) نقاط الانصهار للمواد التي ممكن ان تتكون في ترسبات احتراق النفط [4].

الظهور	نقطة الانصهار C^0	الصيغة	المركب
معظمها مهم في منشآت الطاقة النفطية	2066	VO	Vanadium oxide
	1970	V_2O_3	Vanadium trioxide
	1970	V_2O_4	Vanadium tetraoxide
	675-690	V_2O_5	Vanadium pentoxide
	630	$Na_2O.V_2O_5$	Sodium meta vanadate
	640	$2Na_2O.V_2O_5$	Sodium pyro vanadate
	850	$3Na_2O.V_2O_5$	Sodium orthovanadate
	625	$Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$	Sodium vanady 1vanadntas
	535	$5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$	Sodium vanady 1vanadntas
	700	$MgO.V_2O_5$	Magnesium metavanadate
	835	$2MgO.V_2O_5$	Magnesium pyrovanadate
	1190	$3MgO.V_2O_5$	Magnesium orthovanadates
	900	$2NiO.V_2O_5$	Nickel pyrovanadate
	900	$3NiO.V_2O_5$	Nickel orthovanadate
	860	$Fe_2O_3.V_2O_5$	Ferric metavanadate
	855	$Fe_2O_4.V_2O_5$	Ferric vandate

(2-17) تأثير الأكسدة / الكبريتة (Effect of Sulphadation/Oxidation)

يوجد الكبريت في السبائك ا شكل كبريتيدات تعيق حصول عملية الأكسدة ، حيث ان وجود هذه الكبريتيدات يمنع السبائك من تكوين طبقات (Cr_2O_3) أو (Al_2O_3) المستمرة الواقية، ويمنع التأكسد فالكبريتيدات نفسها تتأكسد و الكبريت المتحرر اما ان ينتشر مرة اخرى خلال المعدن مكون كبريتيد او يخرج من خلال طبقة الأوكسيد المسامية الى الجو . في الحالة الأولى يكون تأثيره واسع أما الحالة الثانية فأن تأثيره محدود ويقل تدريجيا الى ان يتوقف في حالة عدم تجهيز الكبريت بصورة مستمرة [62]. في معظم الحالات الكبريتيدات المتكونة تكون غنية بالكروم وفي الحقيقة يعتقد بان ازالة الكروم تكون كبريتيد يسمح بالأكسدة السريعة لطور الأساس ، [63] . وفي حالات أخرى ممكن ان ترتفع فعالية الكبريت بصورة كافية لتكوين كبريتيدات المعادن النبيلة ، وهذا ممكن ان يكون الأطوار السائلة . اليوتكتك ($\text{Co}_4\text{S}_3/\text{Co}$) يتكون عند (877°C) واليوتكتك ($\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$) يتكون عند (645°C) ظهور الطور السائل بداخل المعدن يظهر كنتيجة للكسر الحاصل ، يظهر الطور السائل داخل المعدن وينفذ بسرعة على امتداد الحدود الحبيبية . مع ذلك يجب التاكيد على ان التآكل السريع الغير مرغوب فيه ممكن ان يحدث حتى لو كانت فعالية الكبريت غير عالية بشكل كافي لتكوين الأطوار السائلة [63] الجزء المهم في هذه العملية هو تكوين كبريتيدات تمنع تكوين طبقة الأوكسيد المستمرة الواقية الاعتيادية . ولقد أوضح (El-Dahshan et al) [64] إن طبقة واقية ممكن ان تتكون خلال أكسدة سبائك (C0-Cr-C) أكسدة طورين معدنيين تم مناقشتها والتوصل الى ان الطور الثانوي ذو الترابط البيني الخشن كثير الشبه لنتائج الأكسدة غير الحامية . أكثر من التوزيع المنفصل الناعم [63]

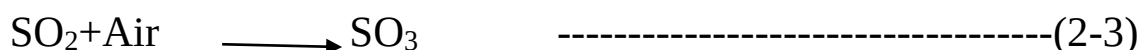
(2-18) تأثير الفناديوم (Vanadium effect)

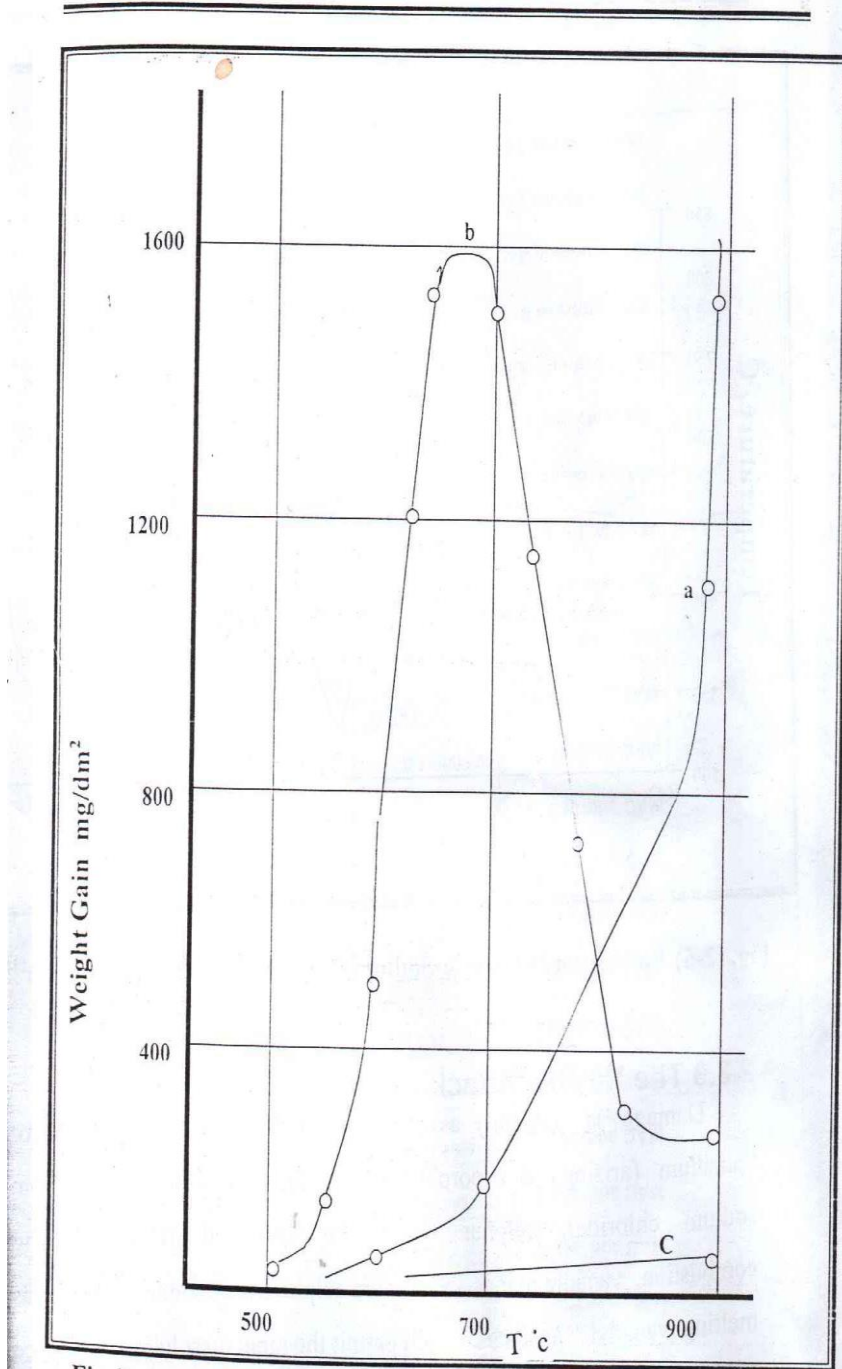
تأثير الفناديوم لوحظ مبكرا ولأول مرة عام (1940) ميلادي في السفن البحرية التي تعمل بالوقود الثقيل وان معظم مشاكل التآكل بسبب الوقود المحترق عند درجات الحرارة العالية تحدث بسبب الفناديوم أو مركبات أخرى [65] . الفناديوم و الصوديوم من العناصر الضارة . و التي تكون خماسي اوكسيد الفناديوم (V_2O_5) وكبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ، الفناديوم يظهر في الوقود بشكل (Porhyrin) (صخور)

ذائبة في الوقود ، هذه مركبات الفناديوم العضوية تتفكك في البخار الغازي ليعطي (V_2O_5) خماسي اوكسيد الفناديوم ذو الخطورة العالية بسبب نقطة انصهاره الواطئة حوالي $(690^{\circ}C)$ وهو في الحالة السائلة في درجات الحرق الاعتيادية [4]. أصبح أمرا واضحا أن الوقود المتخلف يرسب أكاسيد الفناديوم كمكون رئيسي . وقد درس (Wickert's) [66] مدى تأثير مخلفات الوقود على معدل التآكل كما يظهر في الشكل (2-8) واثبت إن الأكسدة بوجود ترسبات الوقود تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، بينما التآكل بوجود الكبريتات يصل إلى أقصاه .

وان تأثير الفناديوم الاكال يحدث بثلاث طرق [4] :-

- 1- مركبات الفناديوم تؤثر كحاملات للأوكسجين .
- 2- مركبات الفناديوم تذوب قشرة الأوكسيد.
- 3- الفناديوم يدخل طبقة الأوكسيد في المعدن ، ويزيد العيوب الميكانيكية ويسمح بتعجيل الهجوم . مع ذلك لوحظ عموما وبالتنسيق مع معظم دراسات التآكل بواسطة الأملاح المترسبة، إن الهجوم يحدث فقط عندما يظهر الطور المنصهر . كما موضح من قبل (Amgwe et al) [67] حيث قام باستعمال عينات حاملة لكميات قليلة من رماد وقود الفناديوم المؤكسدة في الهواء . ولاحظ ان ميكانيكية العمل هو أن مركبات الفناديوم السائلة تهشم القشرة وتؤثر كحاملات أوكسجين . وأثبتت الأستنتاجات بواسطة بيان أن وسط النتروجين يعجل الهجوم ولكن ليس بشكل طويل . وهكذا فالطريقة الأولى و الثانية اعلاه تبدو معقولة أما الثالثة فتكون أقل [68] . حيث ان تواجد الطور السائل يحفز الهجوم جدا ويكون رماد أساسي للوقود العالي الفناديوم والواطئ الكبريت الحاوي على أكاسيد الصوديوم و الفناديوم . وان نقاط الانصهار للمركبات المختلفة المتكونة مهمة . وهذا موضح في الشكل (2-9) . حيث ممكن رؤية سلسلة من المركبات تتكون بين (Na_2O) و (V_2O_5) . بعض منها تمتلك نقاط انصهار أقل من درجة حرارة العمل للمراجل و التوربينات . البيوتكتك المتكون بين $(5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5)$. وميتافنادايت الصوديوم $(Na_2O.V_2O_5)$ تنصهر في أقل من $(675^{\circ}C)$. مع ذلك تحت ظروف الأوساط الحاوية على أكاسيد الكبريت . ومركبات أخرى تتكون في التحليل لنظام $(NaO.V_2O_5.SO_2.O_2)$ ، مثل $(V_2O_5.Na_2SO_3, V_2O_5.2SO_3, Na_2S_2O_7, Na_2SO_4)$ وكذلك المركب (Sodium Vandal Vanadate) $(Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5)$ الموجودة في مرسبات المراجل [68] واعتبرت هذه المركبات أنها الأكثر عدوانية لخلائط أوكسيد الفناديوم / الصوديوم وان ميكانيكية حوامل الأوكسجين المشار إليها في الشرح اعلاه موضحة كما يلي :-



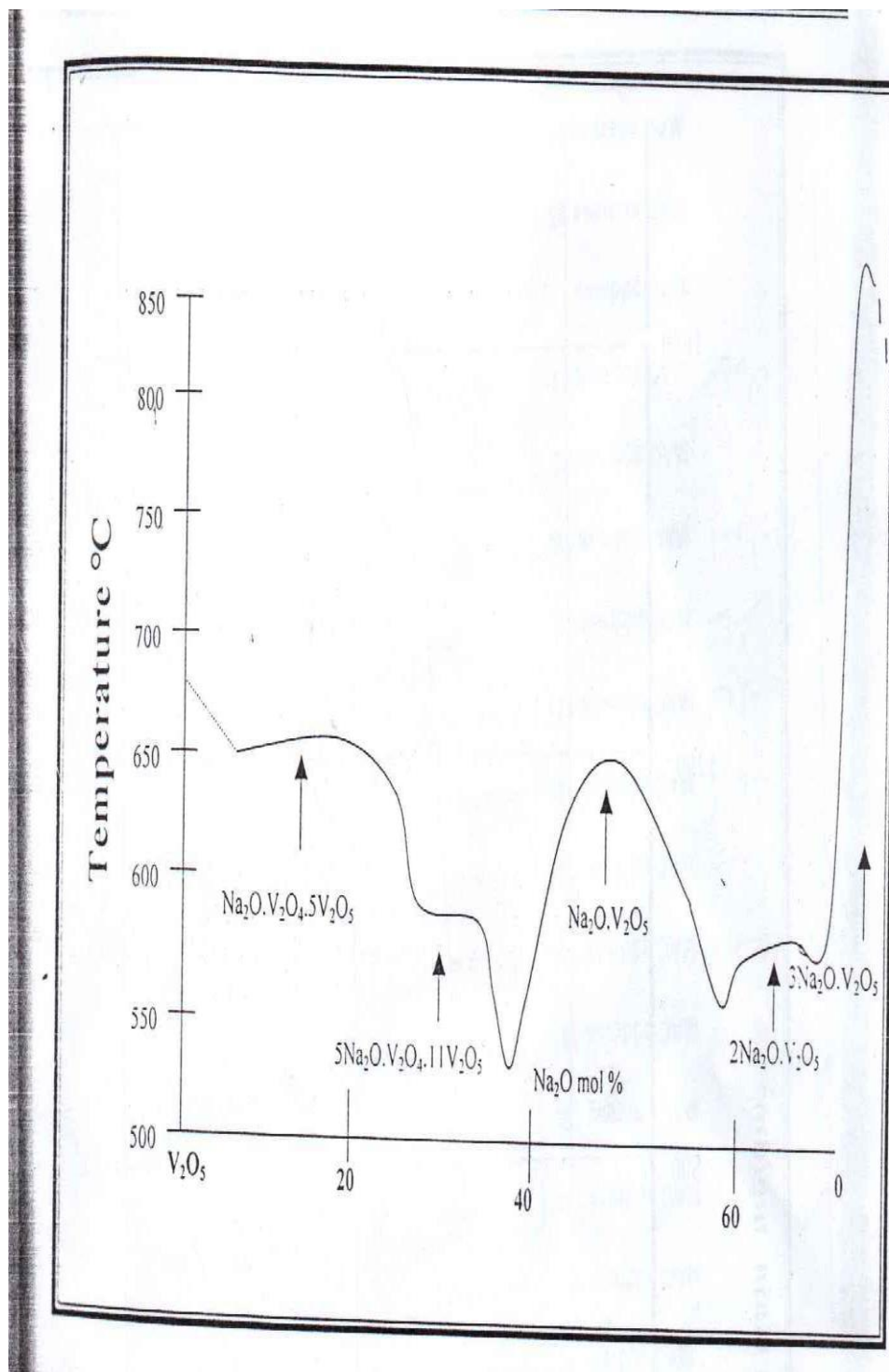


ألفشكل (2-8) ألبين ألتآكل في درجات الحرارة العالية لألفولاذ (16/17/3-Cr-Ni) في نظام ألهواء أالمتحرك مع حجم (0.7% SO₃) و حجم (0.3% SO₃) أالمحسوبة بواسطة الطريقة الدقيقة لألففترة قصيرة [66] .

a- رماد أألفخلفات أالوقود أألفمحفز.

b- (Na₂SO₄) أألفمحفز.

c- بدون أألفمحفز.



الشكل (2-9) يوضح مخطط نقطة انصهار اوكسيد الصوديوم - بنتوكسيد الفناديوم [68].

(2-19) تأثير كبريتات الصوديوم (effect of sodium sulfate)

يكون الخطر بصورة عامة مصاحبا لتواجد الفناديوم (الموجود في الوقود) ، الصوديوم (المشتق من كلوريد الصوديوم) و الكبريت (من الوقود) والأوكسجين . أثناء الاحتراق أكاسيد الفناديوم وكبريتات الصوديوم ممكن ان تتكثف الى (Vanady Vanadates 1) الواطئ الأنصهار الذي يسمح بالأنحلال السريع لأكاسيد السطح وقلويات المعدن وهذه العمليات تحدث بسرعة جدا وبصورة متكررة وان أنحلال الأوكسيد يحصل بصورة مرادفة لفقدان المعدن [69] .

لقد تم دراسة دور الصوديوم و الكبريت معا من خلال تكوين المركب (Na_2SO_4) المتكون في تفاعل التآكل الحار . يوجد الصوديوم في الوقود بصورة رئيسية على شكل المركب (NaCl) ويتبخر خلال عملية الاحتراق [70].

هنالك عدد من الآليات التي تحدث فيها عملية التبخر .حيث ان معظم الصوديوم موجود في الطور البخاري على شكل (NaCl) أو (NaOH):-



(SO_3) في الطور الغازي للوقود يتفاعل مع (NaOH) لتكون (Na_2SO_4) التي تتكثف مثل:-



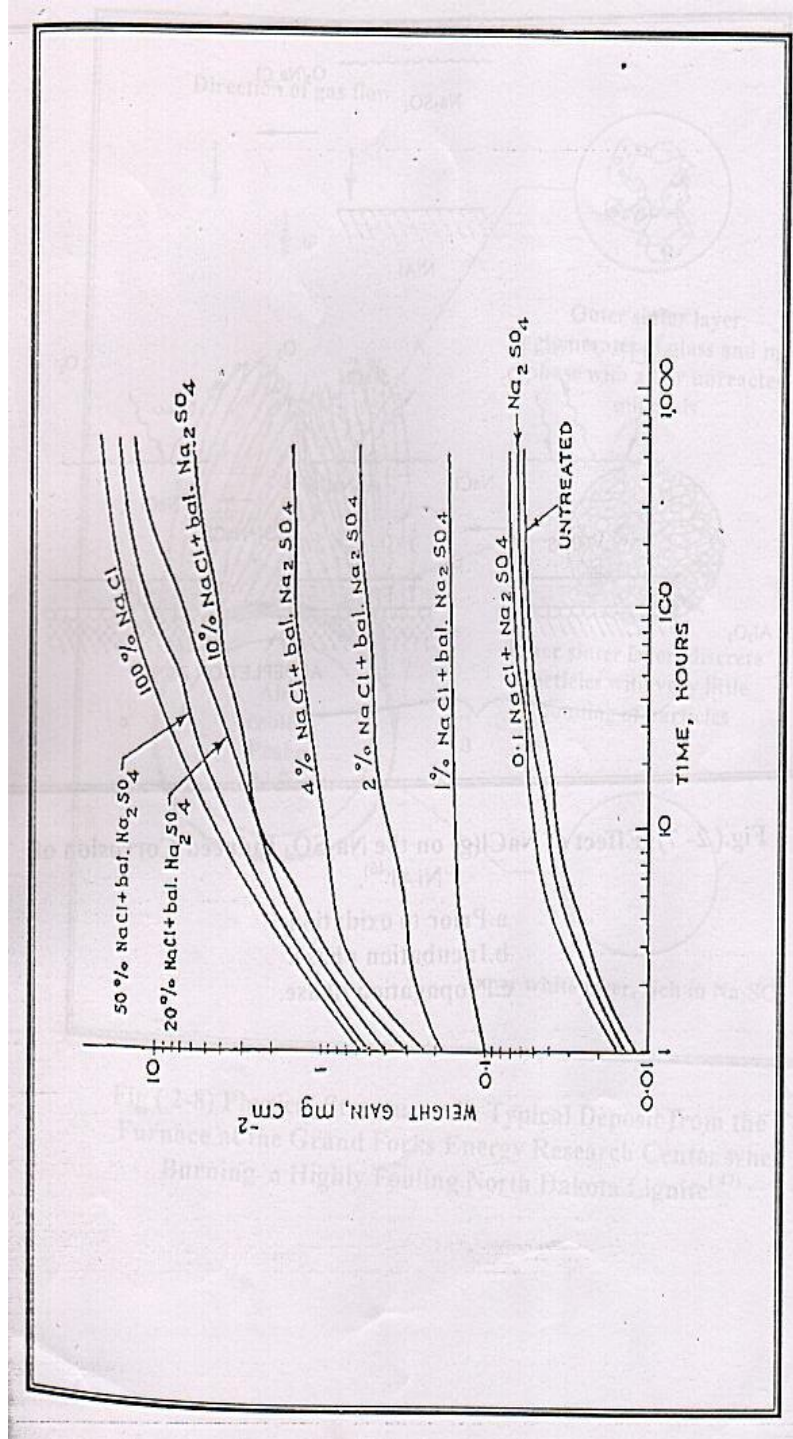
الكبريت يتكون ويزداد بصورة تدريجية وثرموديناميكية مع نقصان درجات الحرارة . وان تواجد كبريتات الصوديوم يزيد معدل الأكسدة شكل (2-10) [71]

ولقد اختبر (Smeggl et al) [71] . تأثير (NaCl) الذي يكون بخار على (Na_2SO_4). أما. Sondreal et al [72] فقد درس ميكانيكية قشرة الرماد . الهيكل النوعي للترسبات المتكونة من ملفات الحرق الـ (Western u.s) مبينة في الشكل (2-11) الترسبات الحاوية على ثلاث طبقات مميزة مختلفة في الرمز الفيزياوي لكن متشابهة تماما في التحليل . الطبقة الأولى النحيفة (البيضاء) لرماد ذا مسحوق ناعم جدا تتكون بواسطة عملية الانتشار . هذه الطبقة التي دائما غنية بكبريتات الصوديوم تلاحظ خلال الفترة المبكرة من العمل بعد تنظيف المرجل لهذا السبب ليس حقيقة مميزة لمعدلات التلوث العالية أو الواطئة وتبدو مهمة في عملية الترسيب العام .

والطبقة التالية هي "الطبقة الملبدة الداخلية " بسمك قليل من الملمترات تبدأ لتتكون في الوجه المضاد للتيار لأنبوب المرجل ، الجزيئات في هذه الطبقة الترسبات تم ارتباطها بواسطة التصاقها بالسطح . وان هذه الطبقة تكون حافتها الخارجية

ألفصل الثاني.....أجزاء النظري والابحاث السابقة

معزولة عن التبريد النسبي لأنبوب المرجل وهذا يسبب ارتفاع درجة حرارة الترسبات وتصبح قريبة من درجة حرارة جريان الغاز وتواجد الصوديوم ومخلفات الرماد الاخرى عند هذه الدرجة الحرارية سيؤدي الى تكون الطور المنصهر في الحافة الرئيسية للترسبات وهذه المادة المنصهرة جزيئاتها تتصادم بحيث ترتبط سوية في محيط المرسب القوي التي سميت " الطبقة الملبدة الخارجية " [72]



الشكل (2-10) يبين تأثير التغطية بأملاح الصوديوم على أكسدة فولاد (18 Cr- 12Ni -1Nb) عند درجة حرارة (650°C) [71]

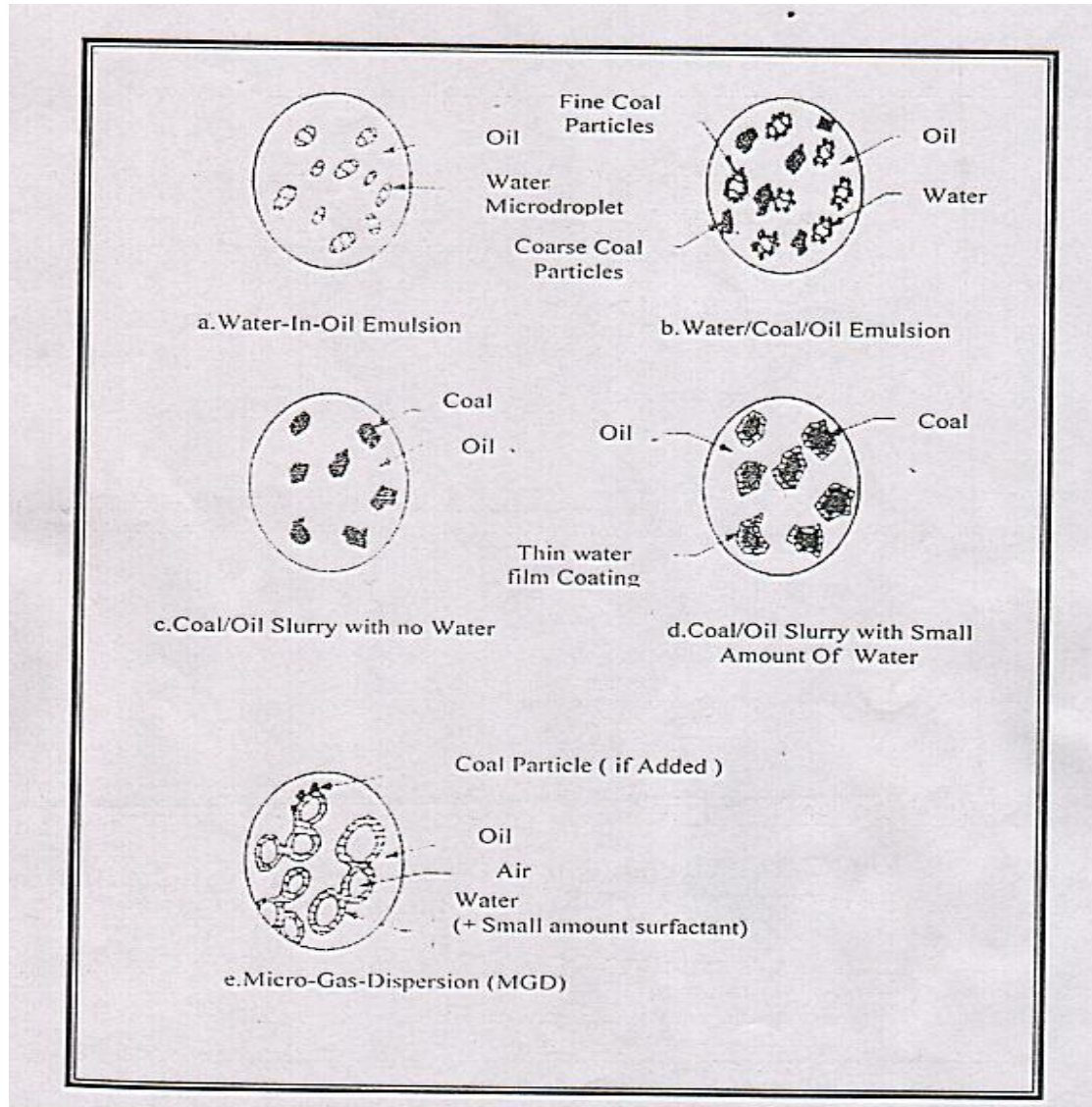
(2-20) السيطرة على الاحتراق
(Combustion Control)

الكثير من الأهتمام يجب إن يظهر للسيطرة على مشاكل التآكل والحد منها من خلال التحكم في تصميم الأجزاء الرئيسية في المراجل و التوربينات . هناك نقاط واضحة مثل تجنب الأصطدام المباشر للطبقات السطحية في أنابيب التسخين وتصميم المحارق بحيث تعطي حالات منتظمة في العزل بحيث تقلل المشاكل الموضعية [74] إن نزول الزيت واحتراقه بالمراجل وحجم النزول ممكن ان يؤثر في تكوين مركبات تآكلية هجومية . إن من الواضح ان زيادة كمية الكربنة في الزيت النازل يقلل تكوين أكسيد الفناديوم ، وهذا يسبب تقليل الترسبات و التآكل [4].

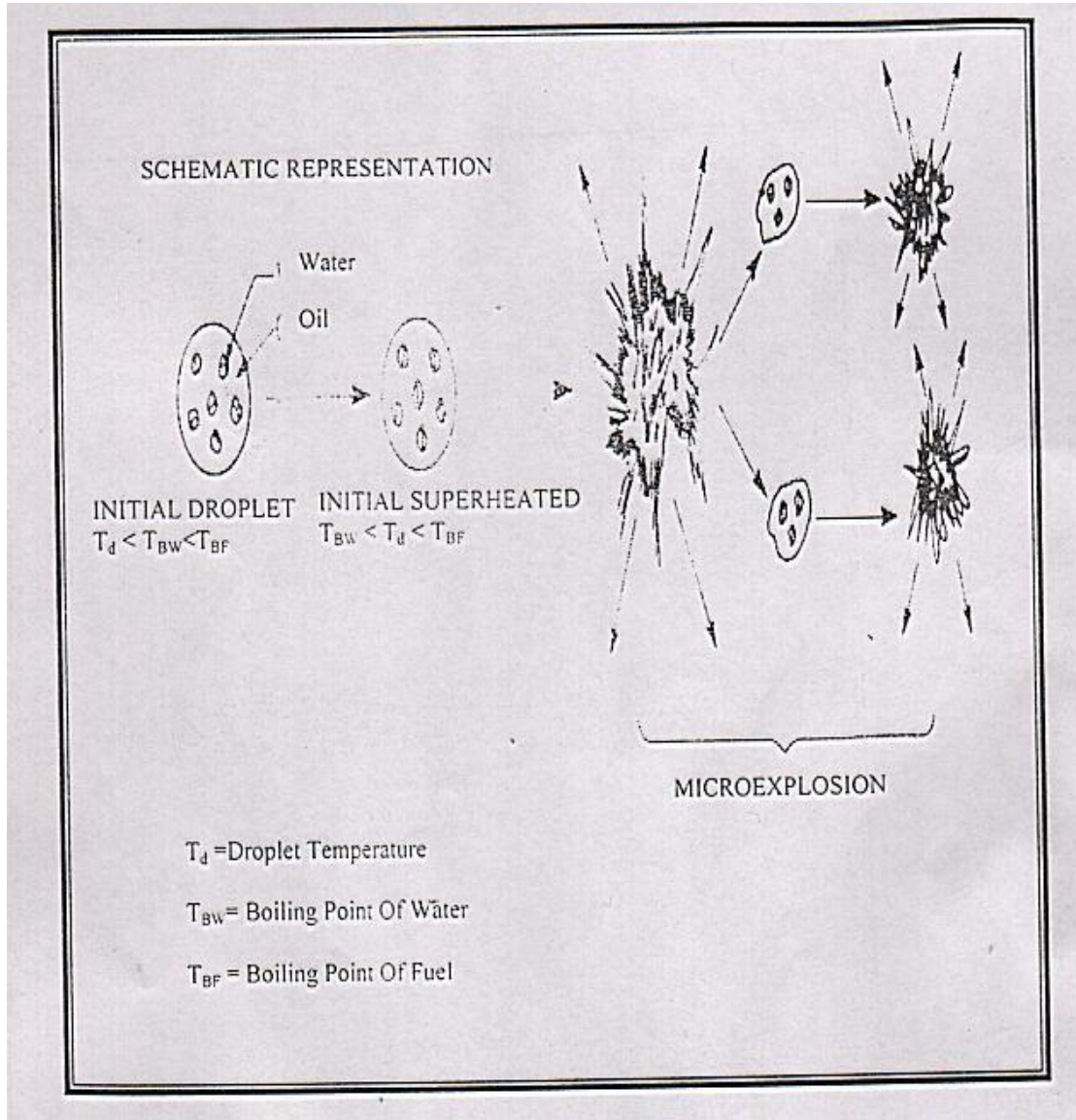
(Zwillenberg et al) [75] درسوا استخدام الماء في مستحلب الزيت (بحيث ان أي وقود يغادر البخاخ يحتوي على عدد من القطرات المائية الصغيرة جدا) كتقنية للمستقبل ، الغرض منها تقليل الدخان وأنبعاث (NO_x) من المراجل و التوربينات الغازية . وفوائد اخرى تتضمن (1) تقليل الهواء الخارج مع تقليل مناسب لتكوين SO_3 ، (2) حذف او طرد محتويات المعدن والأضافات عديمة الدخان و الترسبات الناتجة ، (3) إمكانية استخدام وقود أثقل وأرخص .

والشكل (2-12) يوضح بعض الأنظمة التي نوقشت في ندوات أو حلقات دراسية [76] في " ألماء في بخاخ الوقود " والشكل (2-13) يوضح النظريات الدقيقة مثل نظرية الانشطار الدقيق [76]

إن المساحة الكبيرة للتلامس بين الوقود و الأوكسجين لهواء الحرق والأمتزاج الجيد يعطي حرق شديد[77].. وهناك فقدان للحرارة مع الحرق ناتج من عدة مصادر منها 1- فقدان الحرارة من مصرف الغازات الجافة (مدخنة) .2- من فقدان الهيدروجين نتيجة لتبخر بخار الماء. 3- من فقدان الرطوبة في الوقود نتيجة تبخر الماء في الوقود. 4- فقدان حراري اشعاعي في غطاء الفرن. 5- نتيجة الحرق الغير التام. 6- فقدان آخر نتيجة الرطوبة في الهواء أو الحرارة في الرماد. ألمحارق الجديدة تطورت في (Lingen Refinery) [78] حيث من الممكن حرق الزيت تحت ظروف اقل من (1%) من الهواء الخارجي في المرجل وهذه المحارق والتي تعمل بحدود (40000 hr.) بدون أخطاء وبدون مشاكل تآكل هي واحد من أهم الوعود لتجاوز مشاكل تآكل المراجل [79]



الشكل (2-12) يوضح أنواع المستحلبات التي نوقشت في الحلقات الدراسية للعمليات المستخدمة ، (U.S.Dot, Cambridge , Mass) [76].



الشكل (2-13) يوضح ميكانيكية احتراق المستحلب الذي يوضح "الأنشطار الدقيق" [76].

(2-21) إزالة الملوثات الضارة (Removal of Harmful Impurities)

الكثير من مشاكل التآكل الناجمة عن احتراق الوقود الثقيل تصبح قليلة العنف او الضرر اذا تمت ازالة الملوثات أمثال الكلورين ، الكبريت وعناصر الرماد الأخرى المتكونة .

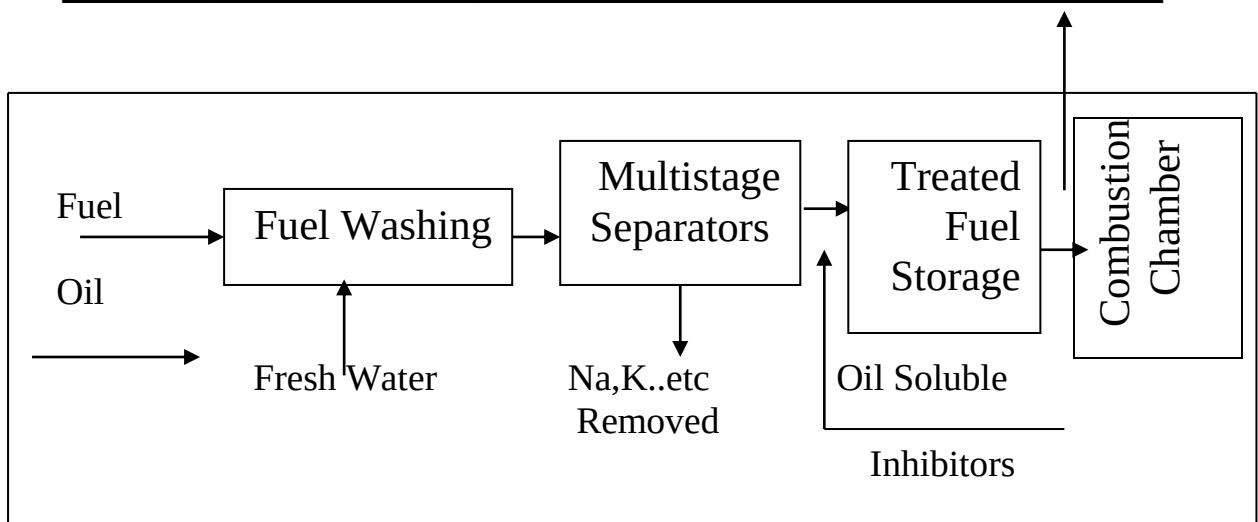
أمكانية الإزالة درست بواسطة (Crawely , Edawards , Williams[4] , Samms et al) . الاستنتاجات التي تم التوصل إليها إن إزالة الملوثات المؤذية ، خصوصا الكبريت ، من الفحم وزيت الوقود غير ممكن اقتصاديا . العناصر المؤذية في الوقود تصنف بصورة عامة الى العناصر التي تذوب في الماء و العناصر التي تذوب في الوقود[80].

Water Soluble	Oil Soluble
Sodium	Vanadium
Potassium	lead
Calcium-----ect	Nickel -----ect

جدول (2-9) يوضح العناصر التي تذوب في الماء و الوقود[80] .

معالجة الوقود هي ازالة العناصر المؤذية الذائبة في الماء بواسطة غسل الوقود بالماء . بواسطة خلط الوقود مع الماء وتكوين مستحلب فأملاح تذوب في الماء وتستحلب في الزيت . البلورات وأملاح الذائبة الداخلة في الزيت سوف تنتقل الى طور الماء و المستحلب بعد ذلك يتحطم او يتحلل بواسطة مفكك المستحلب ومعدات ازالة الملوحة مثلا الطرد المركزي , اجهزة الكهربائية الساكنة . و الشكل العام موضح في الشكل(2-14) [80]

غسل الوقود و الطرد المركزي لزيت الوقود يستخدم في المراحل العاملة قرب البحار و المحيطات والغاية منه تقليل تركيز الصوديوم الى حوالي (75%-80%) وبالتالي تقليل الترسبات ويبدو ممكنا ان تقنية الغسل بالماء ممكن تطويرها لتقدم حلول جزئية لمشاكل التآكل [80] .



الشكل (2-14) يوضح غسل الوقود بالماء [80]

(2-22) طرق منع التآكل الحار (methods of preventing Hot Corrosion)

من غير الممكن الحد من درجة التأثير المتبادل بين المركب الفلزي وغازات الاحتراق بدرجات الحرارة العالية لهذا المصطلح العام (المنع) (Prevention) ليس قابل للتطبيق بدقة . وهذا يعني تقليل التأثير المتبادل لقيمة واطئة جدا . يوجد عدة طرق يمكن بواسطتها تقليل التآكل في أوساط الحرق الملوثة وتقترب نحو استخدام يعتمد على أما a- تغيير الظروف المحيطة أو b- تغيير المادة . وتوجد ثلاث طرق أساسية بواسطتها نحسن ظروف الوسط لتقليل مشاكل التآكل وهي :-

- 1- إزالة الشوائب المؤذية الموجودة في الوسط .
 - 2- إضافة مركب لعكس تأثير الشوائب الضارة .
 - 3- تغيير ظروف الحرق لتقليل الهجوم .
 - 4- استخدام سبائك مقاومة لهذا النوع من التآكل .
- واختيار المواد لمقاومة الهجوم التآكلي هو المسألة العظمى . و التي لا تحل بشكل تام كباقي الظروف أو الحالات المتغلب عليها ، لذا فطلب الكفاءة العالية في الوقود الرديء سوف يرفع الحرارة إلى قيم عالية جدا مكونا ظروف أكالة أكثر ومسألة اختيار المادة سوف تبدأ من جديد [81] .
- وستتناول الطريقة الثانية بشيء من التفصيل لأنها محور عملنا .

(2-23) مثبطات التآكل (Corrosion Inhibitors)

يحتوي الوقود الثقيل على كميات كبيرة نسبيا من الفناديوم ، الصوديوم والكبريت والتي يؤدي احتراقها إلى تكوين معظم مركبات كبريتات الصوديوم وبنثوكسيد الفناديوم وعند ارتفاع درجة الحرارة في بعض المناطق أثناء عمل المراجل البخارية يحدث تفاعل لهذه المواد وتتكون سلسلة من مركبات (V_2O_5, SO_3, Na_2O) والتي درجات انصهارها واطئة ويكون الانصهار شديدا عند الأجزاء الفولاذية كالأنابيب وأدوات التعليق وانصهار هذه الأجزاء يعني انحلال تدريجي للحديد والنيكل والكروم مما يسبب سلسلة من مشاكل التآكل وبالنتيجة فإن الأنابيب وأدوات التعليق تتطلب تغييرا خلال فترات الإطفاء .

واستخدمت طرق متعددة لمنع هذا التآكل المعروف بتآكل الرماد الحار (Hot Ash Corrosion) مثلا استخدام أسبائك عالية المقاومة أو استخدام المضافات المانعة للتآكل عند استخدام زيت الوقود [8] التي تعمل على تكوين فنادات مستقرة عند نقاط الانصهار العالية بدلا من مركبات الفناديوم واطئة الانصهار التي تظهر عادة وهذا يمنع تكوين الطور السائل عند درجة حرارة عمل المرجل [82,83] . وقد أوضح (Macfrolane) [84] تأثير بعض المضافات مثل مركبات الكالسيوم والمغنسيوم والخاصين . كل هذه العناصر تعمل على تكوين فنادات مستقرة بالصيغة ($3Metal\ Oxide\ Vanadium\ pentoxide$).

(2-24) اضافة مركبات المغنيسيوم الى زيت الوقود

Magnesium Comp.Additives To HeavyFuel Oil

المغنيسيوم هو أهم المضافات المستخدمة للتقليل من حدوث تآكل الرماد لأنه يعيق تكوين فنادات الصوديوم و كبريتات الفناديوم ذات درجات الانصهار الواطئة بواسطة تكوين فنادات المغنيسيوم ذات الصيغة العامة ($Mg_xV_yO_z$) . التي تنصهر بدرجات حرارة أعلى من (1000^0C) أي انه يرفع درجة انصهار الترسبات التي تكون بحدود (680^0C) للمركب ($1/2MgO.V_2O_5$) إلى (1100^0C) للمركب ($MgO.V_2O_5$) لذا فهو عالي الفعالية [8,84] .

ويمكن إضافة المغنيسيوم على شكل دقائق صغيرة مشتتة لأوكسيد أو كاربونات أو كزيت مذاب فيه النفثالين أو الأسيتات أو بشكل محلول مائي للكبريتات والكلوريدات [4] . وان استخدام مضافات اوكسيد المغنيسيوم هي إحدى الطرق المهمة المستخدمة لإطالة عمر المواد في المراجل والتوربينات الغازية التي تستخدم الوقود المتبقي (Residual Fuels) لأن اوكسيد المغنيسيوم له القابلية على تكوين الفنادات

الفصل الثاني.....الجزء النظري والابحاث السابقة

المستقرة ($Mg_3V_2O_8$) التي تبقى صلبة عند درجة حرارة العمل في انابيب المراحل الصناعية وريش التوربينات [85,50].



وان النسبة المولارية ($3MgO : 1V_2O_5$) لإضافة أكسيد المغنيسيوم تقلل تآكل المراحل والتوربينات الغازية بصورة ملحوظة .

(Saunders and Niles) [4] وجدا بان الصيغة ($Mg_3V_2O_8$) لاتعتمد على كمية (MgO) عندما تكون نسبة ($MgO:V_2O_5$) اقل من (3:1) ونواتج التفاعل تحتوي على ($Mg_3V_2O_5$) وزيادة (V_2O_5) عندما تكون النسبة اقل من (3:1) وزيادة في (MgO) عندما تتجاوز النسبة (3/1) .

وان نظام ($MgO-V_2O_5$) يؤثر بواسطة ظهور (SO_2/SO_3) الجوي من ملوثات الكبريت في الوقود [86] وان كمية (SO_3) وظهوره تعطى بالمعادلة التالية:-



وعندما يظهر (SO_3) بصورة كافية فان (MgO) يتفاعل مع الكبريت ويتحول إلى ($MgSO_4$).



المركب ($MgSO_4$) ممكن بعدها ان يتفاعل مع (V_2O_5) لتكوين بيرو فنادات المغنيسيوم التي تنصهر على سطح أنابيب المراحل وريش التوربينات [87].



وان ظهور (SO_3) الجوي يؤثر على تثبيط (MgO) لتآكل (V_2O_5) . نستنتج مما ذكر أعلاه أن السيطرة على التآكل بسبب استخدام الوقود الرديء أو المتبقي يعتمد على تكوين مركبات تحتوي على الفناديوم الصلب وتكوين هذه المركبات يتأثر بظهور (SO_3) [88] . وأستنتج (Blauenstein) [89] انه عند حقن جسيمات المغنيسيا (Magnesia) كمضافات ممكن ان يولد هذه الفوائد في المراحل :-

1- تقليل الاحتراق كما شرح سابقا بواسطة القابلية على تقليل زيادة O_2 إلى 50% في حين تقلل إشعاعات الاحتراق إلى حوالي 80%

2- تقليل الانبعاث الكلي للجسيمات بنسبة 60% .

3- تقليل تآكل المعادن بنسبة 50% كما بين بواسطة الرماد العالي للحامضية ..(PH)

ومن المشاكل الغير محلولة مع إضافات المغنيسيوم هو أنها عادة تسبب زيادة الملوثات أو الأوساخ والترسبات وزيادة درجة انصهار المركبات المتكونة عن درجة

- حرارة العمل المستخدمة وهناك دراسة إضافية في هذه النقطة ظهرت [90] بالاعتماد على (Jenkinsonetal) [91] فكرة الإضافة يجب :
- 1- عدم وجود جذور معدنية تزيد الترسيبات.
 - 2- ان تكون ذائبة أو ممتزجة في زيت الوقود.
 - 3- تحسين حالات الاحتراق.
 - 4- تقليل تأخر زمن الاشتعال.
 - 5- تقليل ثلاثي أكسيد الكبريت (Sulphur Trioxide) في بخار الغاز إلى أقل من (5ppm) بدلا من ظهور هواء إضافي .
 - 6- تقليل تكوين بنتوكسيد الفناديوم قدر الإمكان .
- ولقد درس (Nishikawa et al) [3] تأثير إضافات (MgO) على تآكل درجات الحرارة العالية حيث وجد أن نقصان الوزن بسبب التآكل الحار يقل عند إضافة (MgO) إلى حوالي درجة مساوية للتآكل بواسطة غليان الكيوسين النقي عند مدى درجات حرارية تحت (700°C).

(2-25) تغطية السطح والمواد الجديدة (Surface Coating and New Material)

إن طلاء وتغطية السطح في السبائك المثالية و المواد الجديدة درست بصورة جيدة في النظريات الحديثة (خصائص المواد الجيدة التغطية) ولإيجاد خصائص التغطية بالسبائك المثالية و المعادن الجيدة يجب اختبار السطوح المغطاة.

(2-25-1) تغطية السطح (Surface Coating)

إن استخدام طلاء عالي المقاومة للتآكل في السبائك المثالية وجد تطبيقات واسعة في مجال المراحل و التوربينات الغازية، ويمكن الحصول على التغطيات المعدنية بواسطة الترسيب الكهربائي (Electro Deposition) ، الانتشار عند درجات الحرارة العالية و الرش وقوس البلازما (Plasma Arc Spraying) ومن أشهر التغطيات المعدنية المستخدمة مبدئيا هي السليكون ، الكروم ، الألمنيوم ، الزركونيوم ، و البريليوم [92] .

ولقد درس (Fitzer and Schwab) [4] تغطيات السليكون ووجد انها تقلل تآكل سبائك نيكل – كروم بفقدان وزن مقداره حوالي (400mg/Cm²) للسبائك الغير

معاملة وقللت إلى أقل من ($50\text{mg}/\text{Cm}^2$) للسبائك المغطاة إما تغطيات الكروم في السبائك المختارة فيمكن الحصول عليها بواسطة الترسيب الكهربائي وبواسطة الانتشار [93,94] وهذه التغطية تعطي زيادة في الحماية من ثنائي أوكسيد الكبريت وانتشار للملح عند (850°C) وتعطي حماية جيدة في خليط كبريتات الصوديوم / كلوريد .

(2-25-2) المواد الجديدة (New Material)

إن الصعوبات المتولدة في السبائك التقليدية هو أنها كانت تعتمد بالأساس على نظام السبائك التي تنصهر بمدى ($1500-1400^\circ\text{C}$) . وبالرغم من إن هذا جيدا بالنسبة للمتطلبات الحالية حيث ترفع درجة حرارة العمل حتى يتم تجاوز المشكلة الحالية . لقد ذكر بان شكل التآكل ، درجة الحرارة التي يعتمد عليها الخ كله يعتمد على سبائك خاصة وهذا يعتمد على تأثير انتشار مكونات السبائك وان إحدى هذه الصعوبات هو التجارب المحدودة للسبائك التي تعمل تحت نفس الظروف [4] والسبائك ذات المحتوى العالي للكروم تكون أفضل مقاومة للتآكل الحار [95,96] ، مع ذلك في بعض الأحيان السبائك العالية الكروم ممكن إن تعاني من الهجوم الموضعي المتكرر، مثلا عند الحدود البلورية.

(El-Dahshan) [97] وضح سبائك (Ni-Cr-W) عندما تطلّى بكبريتات الصوديوم ، هذا بالأعتماد على القابلية للسبائك المشكلة التي تكون طبقة (Cr_2O_3) الحامية .وان التقنيات الحديثة طبقت على الطبقة المتكونة لـ (Fe_3Al_4). الطبقة الحامية المتكونة في هذه السبائك خلال الأكسدة بدرجات حرارة عالية هي أوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) ،وان هناك فريق العمل درس أولا الأهمية التجارية لـ (Fe_3Al) ، التي تحوي (28ppm) كبريت وبالتوافق مع التفهم لدور الكبريت ، بعد عدة ساعات من الأكسدة بدرجات حرارة عالية أكثر من (0.4) من الطبقات الأساسية للكبريت تنعزل عند الحدود الفاصلة (Interface) ، كادر العمل بعد ذلك قلل محتوى الكبريت في السبائك إلى أقل من (0.5ppm) بواسطة التخثير بالهيدروجين قبل تكوين طبقة الأوكسيد في هذه الحالة لا يوجد أي كبريت عند الحد الفاصل ، بعد ذلك درس الكادر سبيكة تحوي (25ppm) كبريت و (0.1wt) زركونيوم معدن فعال . النتيجة كانت مفاجئة (كما في حالة السبيكة المخمرة بالهيدروجين) حيث لا وجود للكبريت عند الحد الفاصل، هذا يعني إن المعدن الفعال عمل على منع انعزال الكبريت عند الحد الفاصل وضعفه [98,99].

(2-26) الدراسات و الأبحاث السابقة
(Literature Survey)

قام العالمان (Jackson , p.j. & raask , E.) عام (1961) [100] بدراسة تكوين الترسبات في مراحل حرق الوقود وان القليل من النتائج المسجلة أوضحت معدلات الترسيب لمكونات رماد الوقود على سطوح الأجزاء العاملة خصوصا في المقاطع المعرضة لدرجات الحرارة العالية وان نتائج التجارب العملية لمعدلات انتقال الكتلة لمكونات الترسبات في المراحل تم توضيحها عام (1961) والنتائج التي وجدت في انابيب المراحل الحلزونية تم تدوينها عام (1963) [101] وبعض الملاحظات الأخرى في مراحل حرق الوقود سجلت لاحقا في نفس السنة [102] . وفي عام (1970) [54] أكد الباحث (seybolt) أن سبيكة (1N100) يمكن ان تتآكل بواسطة (Na_2SO_4) عندما يكون في حالة طور غازي ، ففي هذه الحالة يمكن شرح وتوضيح بدايات التعرض بالفعل الكيميائي لكلوريد الصوديوم (NaCl) الذي يسمح بتكوين مركبات الأوكسيكلورايد المعدنية الطيارة (volatile metallic oxychloride) أو بالكاربون الذي يسمح بتكوين الكبريتيدات خلال أختزال الكبريت .

وفي عام (1979) [54] استخدم الباحث (Rudolph E-malush) طريقة الفرن المختبري لأختبار التآكل الحار الحاصل في سبيكتي (1N100, 1N738) المطلية بطلاء (Cr-Al) فقد وجد انه في درجات الحرارة الواطنة وفعالية الألومنيوم عالية (LTHA) ستؤدي إلى تكون منطقة سطحية غنية بالكروم وهي أكثر مقاومة للتآكل من طلاء (Cr-Al) الذي يتم في درجات حرارة عالية وفعالية قليلة للألمنيوم (HTLA) الذي تكون به نسبة الكروم قليلة في السطح . وبصورة عامة ان وجود الكروم سيزيد من مقاومة التآكل الحار الحاصل في درجات حرارة واطنة (LTHC) وفي نفس العام درس الباحث (Van Amerongen) التآكل الحار للطلاء الأنتشاري السليكوني الثلاثي (ternary Siliced defusion coating)

وقد أبدى هذا الطلاء حماية جيدة في أختبارات التآكل الحار كأختبار التآكل الكهروكيميائي و أختبار جهاز الأحتراق أذ أكد أن وجود عناصر مع السليكون في الطلاء ليكون مركبات ثلاثية مع السليكون تحسن من الأستقرارية الحرارية للطلاء وتقلل من أنتشار (Si) إلى داخل السبيكة.

وفي عام (1987) [54] قام الباحثون (zuo,zhy,guo) ببحث سلوك السبائك الخاصة التي أساسها النيكل عند طلاءها بطبقة كبريتات الصوديوم وعملوا مقارنة

بين هذه السبائك وقد درسوا تأثير وجود النيبيوم (Nb) (Niobium) في بعض هذه السبائك على عملية التآكل في المدى الحراري ($900-1000^{\circ}\text{C}$) وقد لاحظوا ان وجود (Nb) في السبيكة بنسبة (2%) له تأثير على معدل التآكل فقد لاحظوا ان تركيز النيبيوم عالي في نواتج التآكل زيادة على ان (Nb) سيزيد العزل (segregation) المستمر للكبريت على طول الحدود البلورية للسبيكة التي تحويه وهذا سيزيد عملية كربدة وأكسدة الحدود البلورية .

لقد قام العلماء (Augustoc. Lovo , Honghi Tran , M.Ishag Jameel) في البرازيل عام (2001) [103] تجربة لدراسة التآكل الحار على ثلاثة أنواع من المراحل (a,b,c) حيث يحدث التآكل في أنابيب نفخ السخام لهذه المراحل ففي المرحل (a) تم تركيب (98) نافخ سخام جديد لزيادة قدرة إطلاق الغاز اما في المرحل (b) فتم إضافة (18) نافخ سخام جديد بالإضافة الى (82) نافخ سخام الأصلية . وفي عام (2002) لوحظت حالات التآكل في المراحل (a,b) اما المرحل (c) فلم يلاحظ فيها التآكل .

و درس العالم (Roorkee) عام (2004) [104] بعض الطلاءات مثل (Stellite-6 , Ni_3Al , Ni-20Cr , NiCrAl) والتي تترسب على السبائك الفائقة (super alloy) التي اساسها (Fe) و درست حالات التآكل الحار على سبائك غير مكسوة وأخرى مكسوة برذاذ البلازما (plasma spray coated) بعد وضعها في منصهر الملح عند (900°C) تحت ظروف دورية . وأستخدمت تقنية (thermogravimetric) لدراسة ميكانيكية التآكل ، بالإضافة الى استعمال المجهر الإلكتروني (SEM) وأختبار حيود الأشعة السينية (XRD) لمعرفة وتحليل نواتج التآكل ووجد ان السبائك المطلية أظهرت مقاومة أفضل للتآكل الحار بالمقارنة مع السبائك الغير مطلية ، و طلاء (NiCrAl) كان مثالي ووقائي جدا اما طلاء (Ni_3Al , Ni-20Cr) فقد كان فعالين ايضا في تقليل زيادة الوزن الى حوالي ثلث مقارنة مع السبائك الغير مطلية و طلاء (satellite-6) كان اقل فعالية ولكن بسبب نقصان في زيادة الوزن مقداره حوالي (60%) مقارنة مع السبائك الغير مطلية . تكوين أكاسيد النيكل ، الألمنيوم ، الكروم و الكوبلت تساهم في تحسين مقاومة التآكل الحار للطلاءات .

وفي عام (2006) [105] درس العلماء (Buta singh sidhn and S.prakash) الطلاءات (stellite-6 , Ni_3Al , Ni-20Cr , Ni-22Cr-10Al) بواسطة عملية رذاذ بلازما على أنبوب المرحل فولاذي ، و الطلاء (NiCrAl) كذلك رش

كمقوي بحوالي ($150\mu\text{m}$) سمك في كل الحالات قبل الطلاء النهائي بعد الترسيب سلوك التآكل الحار المتكرر لتلك الطلاءات درست في منصهر الملح (Na_2SO_4 - $60\%\text{V}_2\text{O}_5$) عند (900°C) الأكسدة الداخلية والتشققات لوحظت أثناء الاختبار . ووجد ان التغطيات مفيدة لزيادة مقاومة التآكل الحار لأنبوب المرحل الفولاذي افضل درجات الحماية وجدت في حالة طلاء (satellite-6) وأقل حماية كانت في حالة طلاء (Ni_3Al) .

وفي عام (2006) [106] قام العلماء , J.G-Gonzalez-Rodriguez, S.Haro , A , Martinez-Villafane , V.M.Salinas-Bravo and J.porcayo-calderon بدراسة مقاومة التآكل لثلاثة سبائك مقاومة للحرارة في منصهر أملاح (Na_2SO_4) ، (V_2O_5) و $(20\%\text{mol Na}_2\text{SO}_4-80\%\text{mol V}_2\text{O}_5)$ ووجدت بأستعمال طريقة فقدان الوزن (weight loss technigue)، المواد تتضمن المركبات (Fe-35Cr-45Ni, Fe-25Cr-35Ni-.45c) مع سبائك ذات نسب كربون (0.12%, 0.45%) درجات الحرارة كانت $(600, 700, 800^\circ\text{C})$ لـ (V_2O_5) وخليط $(80\%\text{V}_2\text{O}_5-20\%\text{Na}_2\text{SO}_4)$ و $(800, 900, 1000^\circ\text{C})$ لـ (Na_2SO_4) . الأختبارات التي أجريت هي أستعمال المجهر الألكتروني (electronic microscopy) ودراسة التحليلات المجهرية (microanalysis studies) في كل الحالات أقل مقاومة كانت للسبيكة (Fe-25Cr , 35Ni-0.45c) بينما أكثر مقاومة كانت للسبيكة (Fe-35Cr-45Ni-0.12c) والنتائج نوقشت بصيغة هو انه حصل التحليل الحامضي للطبقة الحامية لـ $(\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3)$ بواسطة هذا الملح وحدثت كبرتة داخلية .

وفي عام (2007) [107] تم دراسة سلوك سبائك التيتانيوم عند درجات الحرارة العالية من قبل العلماء , Mahesh Anuwar , R.Jayaganthan , V.K.Tewari and N. Arivazhagan) ووجد انها فعالة عند استخدامها في التوربينات بسبب مقاومتها الحرارية العالية جدا ووزنها الخفيف ولذلك فان التآكل الحار هو عامل يحدد العمر عند تعرض سبائك التيتانيوم الى بيئات كيميائية مختلفة عند درجات حرارية عالية . وفي هذه الدراسة سلوك التآكل الحار لسبائك (Ti-6Al-4V(Ti-31) تم دراسته في مختلف الأوساط الحامضية مثل $(\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl})$ 50% and V_2O_5 60 % عند (750°C) وقد تم حساب ثوابت معدلات ألقطع المكافئ والتي حسب لأوساط مختلفة وعلى عينات مختلفة وأظهرت ان معدل التآكل أقل مايمكن عندما تكون في الهواء بالمقارنة مع البيئات الكيميائية وتم فحص العينات لمعرفة مقدار التآكل الحار بواسطة أختبار الأشعة السينية و المجهر الألكتروني (SEM) لمعرفة ميكانيكية ألتحلل.

الجزء الأول

الجزء الثاني

(3-1) المقدمة (Introduction)

الخطوات التي تم إجرائها لإتمام الجزء العملي من البحث والتي سنتناول كل منها بالتفصيل وهي موضحة في المخطط (3-1).

- 1- تهيئة النماذج المستخدمة.
- 2- تحضير العينات والمواد الكيماوية المستخدمة في العمل.
- 3- الاختبارات التي تم إجرائها وشملت :-

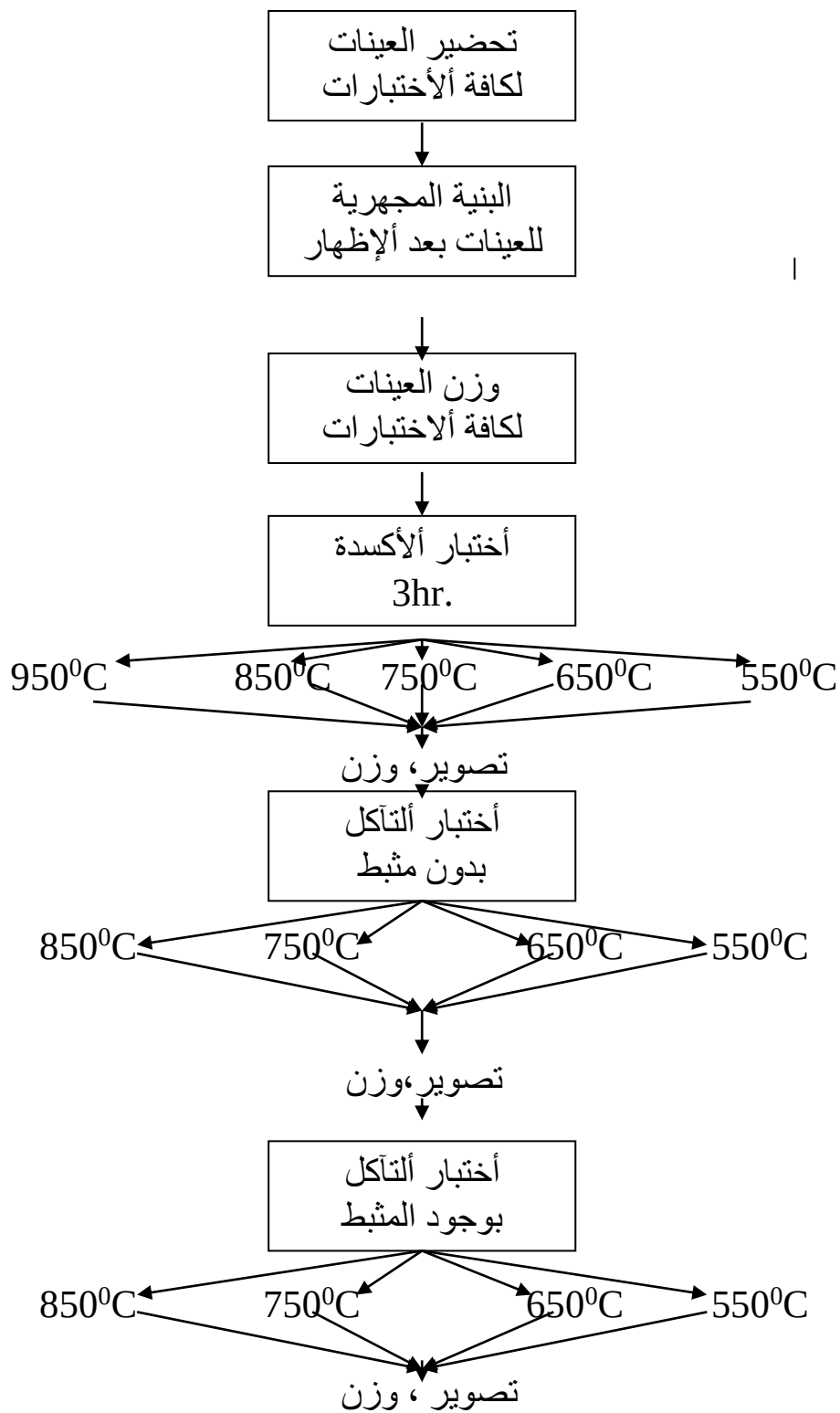
(a) اختبارات الأكسدة الاعتيادية للعينات غير المكسية بالرماد عند زمن ثابت مقداره (3hr.) ودرجة حرارة متغيرة ($^{\circ}\text{C}$ 950, 850, 750, 650, 550) ومن ثم إجراء التجارب بزمن متغير (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 hr.) ودرجة حرارة ثابتة.

(b) اختبار التاكل للعينات المكسية بالرماد فقط (بدون مثبط) وتتكون مادة الرماد من (V_2O_5 67 % wt : Na_2SO_4 33% wt) وتم إجراء التجارب بتغيير زمن التجربة وتثبيت درجة الحرارة وبعدها أجريت التجارب بثبوت الزمن وتغير درجة الحرارة.

(c) اختبار التاكل للعينات المكسية بالرماد والمثبط حيث تم إجراء التجارب بثلاث نسب خلط فيها المثبط بالرماد هي (1مثبط: 1رماد) , (2مثبط : 1رماد) (3مثبط : 1 رماد) وأجريت التجارب بطريقتين الأولى ثبوت درجة الحرارة وتغيير زمن التجربة والثانية هي تغيير درجة الحرارة وثبوت الزمن (3 hr.) .

(d) اختبار فحص حيود الأشعة السينية (X- Ray diffraction analysis) وتم إجرائه على مادة الرماد الماخوذة من سطوح مجموعة من العينات بدرجات حرارة مختلفة وتم أيضا فحص المادة الماخوذة من سطوح العينات بوجود المثبط والرماد بدرجات حرارة مختلفة لمعرفة المركبات الناتجة .

(e) اختبار الفحص بالمجهر الضوئي للتعرف على البنية المجهرية للعينات وهي غير مكسية بأي مادة وبعد اكسائها بمادة الرماد فقط وبعد اكسائها بمادة الرماد والمثبط بنسب الخلط الثلاثة المذكورة اعلاه .



مخطط (3-1) يوضح المخطط العام للخطوات العملية للبحث
المعدن الأساس (فولاذ مرجل)

(3-2) النماذج المستخدمة (Samples Used)

تم استخدام عينات من أنابيب غير مستخدمة أخذت على أساس استعمالها في مواقع مختلفة من المرجل البخاري وحسب النسب السبكية في محطة طاقة جنوب بغداد (SA-178A , 213T11, 1045) و التركيب الكيميائي والتحليل الكيميائي للسبائك المستخدمة موضحة في الجدول (3-1a) و(3-1b) على التوالي وتم الحصول عليها من Trouaray and Gavrin [API,ASTM,ASEM] [108] .

المكونات	SA-178A	213 T11	1045
C	0.06-0.18	0.08-.15	0.43-0.45
Mn	0.27-0.73	0.3-0.6	0.6-0.9
P _{Max}	0.035	0.025	0.04
S _{Max}	0.035	0.025	0.05
Cr	-----	1-1.5	-----
Si	-----	0.5-1	0.4
Mo	-----	0.44-0.65	-----
Fe	Remain	Remain	Remain

الجدول (3-1a) يوضح التركيب الكيميائي للنماذج المستخدمة (نظريا)[108].

المكونات	SA-178A	213T11	1045
C%	0.01023	0.0621	0.42
Si%	0.1862	0.188.	-----
Mn%	0.4924	-0.4445	0.60
P%	0.005	0.0001	0.040
S%	0.0027	0.0104	0.050
Cr%	0.0529	2.143	-----
MO%	0.0288	0.941	-----
Ni%	0.005	0.593	-----
Cu%	0.02806	0.0883	-----
V%	0.0046	0.0108	-----
Fe%	Remain	Remain	Remain

جدول (3-1b) يوضح التحليل الكيماوي للعينات (عمليا).

تم استخدام ثلاث نماذج للفولاذ (1045 , 213T11 , SA-178A) وهو الفولاذ المستخدم في المراجع [112]

(3-3) عمليات تحضير سطوح العينات (Surface Preparation)

وتمت تهيئة النماذج لأنواع السبائك الثلاثة (SA178A , 1045 , 213T11) على هيئة متوازي مستطيلات أبعاده ($t=4\text{mm}, d_2=18\text{mm}, d_1=20\text{mm}$) حيث أن :-
 d_1 = طول العينة.
 d_2 = عرض العينة.
 t = سمك العينة.

بعد أن تم تقطيع العينات إلى الأشكال المذكورة سابقا أجريت عليها التنعيم (Grinding) بصورة كاملة و بالتدريج التالي (100,180,220,400,600,800,1000,1500,2000 μm) باستخدام جهاز التنعيم من نوع Buehler- Ltb (England).

وبعد انتهاء مرحلة التنعيم تم غسل العينات بواسطة الماء المقطر و الكحول وجففت ومن ثم تم صقلها (Polishing) باستخدام جهاز الصقل من نوع Hergon-mp200v (China) والموضح في الشكل (3-2).



الشكل (3-2)
يوضح جهاز الصقل

وتم غسل العينات بالماء المقطر و الكحول وجففت بتيار من الهواء الساخن بواسطة مجفف كهربائي و ثم توزن العينات بميزان حساس نوع (Sartorius Bp301 Smax 303 gr) (German) ذي دقة تبلغ ($\pm 0.1\text{mg}$) والموضح في الشكل (3-3) وبعد انتهاء عملية التوزين تحفظ العينات في حاوية زجاجية (Desiccator) تحتوي مادة (Silica gel) لحمايتها من الرطوبة والظروف الجوية .



الشكل (3-3)
الميزان الحساس

(3-4) المواد الكيميائية المستخدمة (Chemical Material Used)

المواد الكيميائية المستخدمة في تجارب التآكل الحار هي عبارة عن خليط من مادتي كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) وبنثوكسيد الفناديوم (V_2O_5) والمكونة مايعرف بالرماد (Ash) الذي يتكون من ($67\%\text{V}_2\text{O}_5 + 33\%\text{Na}_2\text{SO}_4$) [8] وتخلط هذه المواد وتطحن لمدة (15) دقيقة بالهاون (mortar) ثم تطلى بها سطوح العينات بعد حلها بواسطة مادة الأسيتون بتركيز (3 ملي لتر) .
أما مادة المثبط المستخدمة وهي أوكسيد المغنيسيوم (MgO) فكانت أضافتها بثلاث نسب هي (1:3,1:2,1:1) (مثبط:رماد) وتم التعامل مع مادة بنثوكسيد ألفناديوم بحذر شديد لأنها مادة مؤذية للاستخدام البشري.

(3-5) اختبار الأكسدة للعينات غير المكسية بالرماد (Oxidation Test)

تعرض العينات عند إجراء الأختبار إلى عمليات التنعيم و الصقل و التنظيف بالكحول و الماء المقطر ثم تجفف وتوزن قبل إدخالها إلى الفرن الكهربائي والفرن المستخدم من نوع (Sola Basic S-B Linbber) والموضح في الشكل (3-4) وتم إجراء التجارب أولاً بثبوت الزمن (3hr.) مع تغير درجات الحرارة وهي ($550, 650, 750, 850, 950^\circ\text{C}$) وبعدها تم إجراء التجارب بدرجة حرارة ثابتة مع تغيير زمن التجربة (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 hr.) وفي كلا الحالتين وبعد أخراج العينات من الفرن يتم توزينها وتسجيل مقدار التغير في الوزن نتيجة لتأكسد العينات وملاحظة تدرج تغير الوزن مع زيادة درجة الحرارة بثبوت الزمن ورسم العلاقة بين تغير الوزن مع درجة الحرارة والزمن.



الشكل (3-4)
أفرن الكهربائي

(3-6) اختبار التآكل للعينات المكسية بالرماد (CORROSION TEST)

بعد انتهاء كل العمليات التحضيرية للعينات يتم تسجيل أوزانها ومن ثم أكسائها بمادة الرماد (Ash) المتكونة من $(Na_2SO_4 + V_2O_5)$ والتي تحل بواسطة الأسيون ومن ثم يتم إدخالها إلى الفرن الكهربائي وأجريت التجارب بأزمان مختلفة تتراوح من (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3hr) مع ثبوت درجة الحرارة ثم أجريت التجارب بدرجات حرارية مختلفة ($550, 650, 750, 850^{\circ}C$) وبزمن ثابت مقداره (3hr.) وبعد أخراجها من الفرن (كانت العينات تخرج من الفرن بعد مرور (24) ساعة من وقت الإطفاء لتجنب التبريد السريع و التشققات) يتم تنظيفها من الرماد الموجود على السطح تنظيفا جيدا وغسلها بالكحول وتجفيفها وتوزينها وتسجيل مقدار التغير في الوزن الحاصل بسبب التآكل حيث يتم حساب مقدار التغير بالوزن لوحدة المساحة السطحية ($\Delta W/A$) وتم أخذ عدة قراءات ورسم العلاقة بين التغير بالوزن لوحدة المساحة مقابل زمن إجراء التجربة وكذلك رسم العلاقة بين التغير بالوزن لوحدة المساحة مع درجة الحرارة.

(3-7) اختبار فحص حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction Test)

تم إجراء التحليل المعدني لغرض التعرف على طبيعة المركبات الناتجة من إجراء تجارب التآكل للعينات بوجود المثبط وبعدهم وجود المثبط وبدرجات حرارية مختلفة وتم إجراء التحليل في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي باستخدام طريقة حيود الأشعة السينية (X-Ray-Diffraction) (XRD) و الجهاز المستخدم من نوع (Philips) والهدف نحاس. اما كيفية التحليل فتم بوضع مسحوق الـ (Ash) الناتج بعد إجراء التجارب داخل الجهاز في مكان مخصص لها وتم تعريضها للأشعة السينية بمدى معين من زوايا السقوط وفي نفس الوقت يقوم مسجل الحيود (Diffractometer) بتسجيل الأشعة الحائدة عن الرماد (Ash) على شكل بياني يوضح العلاقة بين مقدار ضعف زاوية السقوط (2θ) وشدة الحيود (Intensity) ومن خلال تطبيق قانون (Bragge) لحيود الأشعة السينية وهو:-

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad (3-1)$$

حيث أن :-

n = عدد صحيح .

λ = الطول الموجي و الذي يساوي هنا الطول الموجي للأشعة السينية المتولدة .

d = المسافة بين المستويات الذرية و التي تحسب من خلال القانون السابق (3-1)

وتم مقارنة قيم (d) الناتجة مع بطاقات حيود الأشعة الصادرة من قبل الجمعية الأمريكية للفحص و المواد (ASTM) لمعرفة المادة .
 θ = زاوية السقوط (ويمكن استخراجها من المخطط الذي يعطيه مسجل الحيود) .
 والجداول التي ستدرج لاحقا تبين نتائج التحليل المعدني حيث يتم تحديد المكونات الرئيسية بالرجوع إلى بطاقات (ASTM) .

(3-8) اختبار المجهر الضوئي (Microstructure Test)

تم فحص النماذج قبل وبعد إجراء التجارب باستخدام المجهر الضوئي من نوع (Union ME – 3154) وبقوة تكبير (400x) الموضح في الشكل (3-5) أدناه، والغرض من هذا الفحص هو دراسة طبوغرافية السطح قبل وبعد التآكل و التعرف على التغيرات الحاصلة في السطح.



الشكل (3-5)
المجهر الضوئي

الفصل الرابع

النتائج والاختصاصات

(4-1) المقدمة (Introduction)

يمثل التآكل الحار في المراحل إحدى أهم المشاكل التي يجب أهتمام بها و العمل على الحد منها وهذا ما سعى اليه العديد من الباحثين و المختصين ويتم في هذا البحث دراسة تأثير أوكسيد المغنيسيوم في الحد من الهجوم الأكال لمركبات الفناديوم و الصوديوم التي تتمثل بمادة الرماد (Ash) الناتج من الترسبات الموجودة في الوقود وخصوصا الثقيل المستخدم عند عمل المراحل في محطات توليد الطاقة وسنتناول في هذا الفصل تحليل ومناقشة عدة خطوات :-

- 1- التحليل الكيماوي للعينات المستخدمة .
- 2- نتائج اختبار الأكسدة .
- 3- نتائج اختبارات التآكل .
- 4- نتائج فحص حيود الأشعة السينية .
- 5- نتائج فحص المجهر الضوئي .

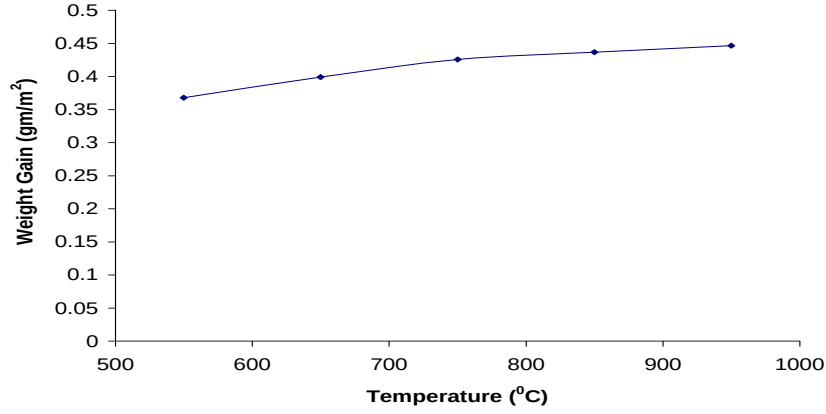
(4-2) نتائج اختبار الأكسدة (للعينات غير المكسية بالرماد) (Oxidation Test Results)

الأكسدة هي أي تفاعل يشترك فيه المعدن ويفقد إلكترونات وعادة تحدث أكسدة المعدن عندما يتعرض للأوكسجين فيتفاعل معه ويكون أوكسيد المعدن . وهناك العديد من الاحتمالات لوصف أو تفسير الأكسدة فعند اكسدة السبائك نلاحظ أنها تتم بأساليب مختلفة كالآتي :-

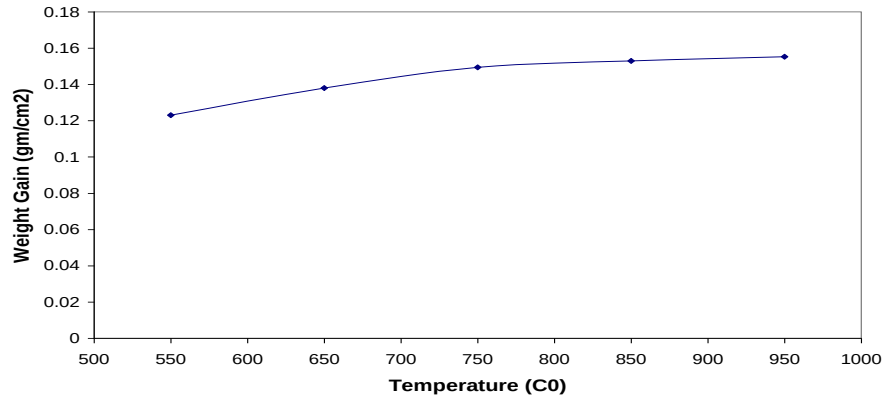
- 1- يحدث التأكسد الانتقائي وفيه يتأكسد المعدن الأقل نبلا في السبيكة .
 - 2- تكون طبقات مرتبة من أكاسيد لها قابلية ذوبان متبادلة ولا تتفاعل مع بعضها .
 - 3- تكون طبقة من أكاسيد متعددة .
- وقد تم في هذا البحث دراسة سلوك الأكسدة للسبائك الثلاثة المستخدمة كما موضح في الشكل (4-1) الذي يبين سلوك الأكسدة لأنواع ألفولاذ الثلاثة عند درجات حرارية مختلفة هي (550°C , 650°C , 750°C , 850°C , 950°C) وعند زمن ثابت هو (3hr.) حيث تم رسم العلاقة بين زيادة الوزن وبين درجة الحرارة، ومن ثم أجراء تجارب الأكسدة بثبوت درجة الحرارة مع تغير زمن التجربة (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) لمعرفة مدى تأثير الزمن على معدل التأكسد لنفس الدرجة الحرارية والشكل (4-2) يبين سلوك الأكسدة لأنواع ألفولاذ الثلاثة عند درجات حرارية (550°C , 650°C , 750°C , 850°C , 950°C) .

ألفصل الرابع.....(النتائج و المناقشة)

وكما هو واضح من الشكلين (4-2) و(4-1) أن معدل الأكسدة تزداد مع زيادة درجة الحرارة وزمن التجربة وتقل مع زيادة نسبة عناصر السبك في الفولاذ مثل عنصر (الكروم ، المولبدنيوم وغيرها) والتي تزيد من مقاومة السبيكة للتأكسد لذا فإن الفولاذ (213T11) تظهر فيه أقل معدلات الأكسدة لأحتواءه على أعلى نسبة من عناصر السبك مقارنة مع النوعين الآخرين. وأن سبب زيادة الوزن يعزى إلى تكوين أكاسيد سميكة ومسامية وضعيفة التلاصق بالمعدن ويزداد معدل تكوينها مع زيادة درجة الحرارة وزمن إجراء التجربة.

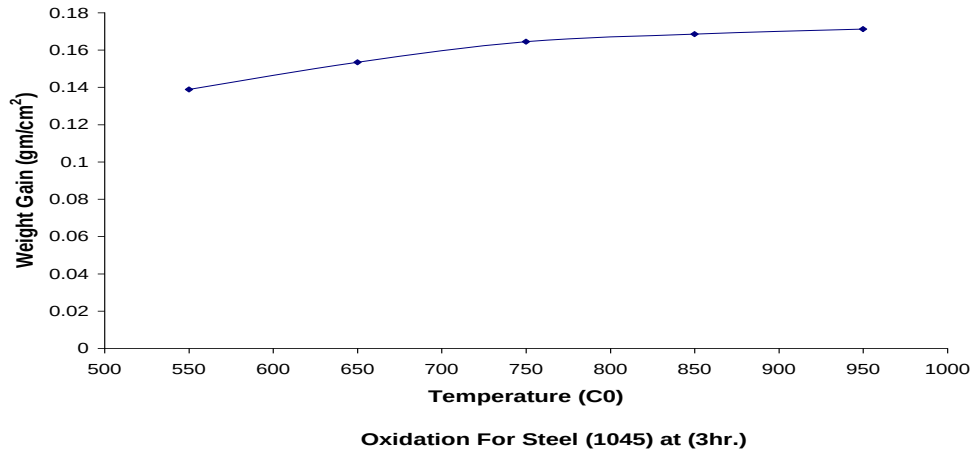


Oxidation For Steel (SA178A) at (3h)
(a)



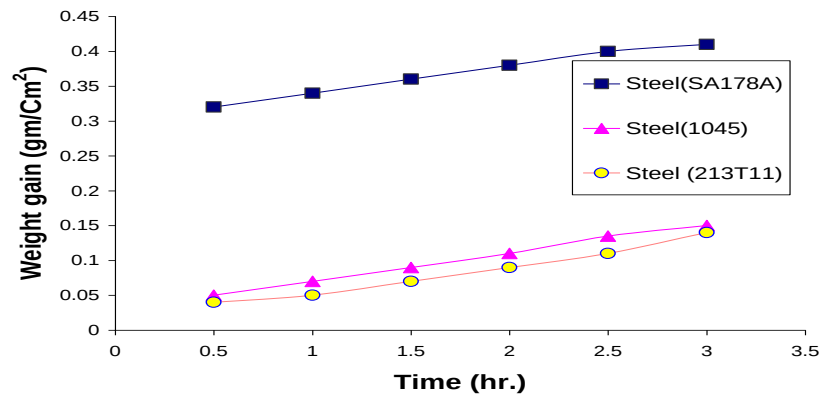
Oxidation for steel (213T11) at (3 hr.)

(b)



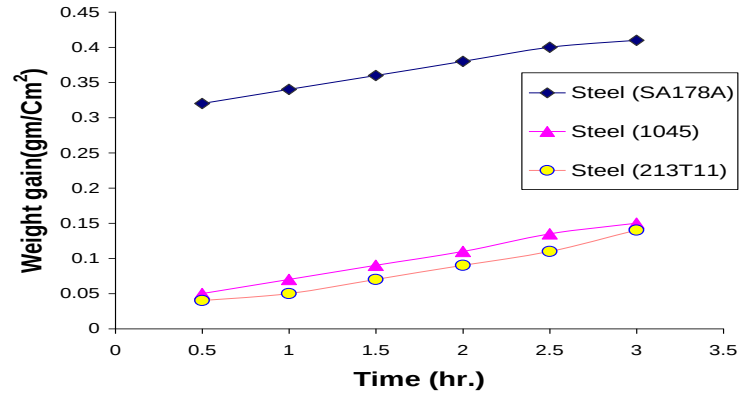
(c)

الشكل (4-1) يوضح نتائج الأكسدة لأنواع الفولاذ الثلاثة بزمان (3) ساعات :-
a- فولاذ (SA-178A) . b- فولاذ (213T11) . c- فولاذ (1045)



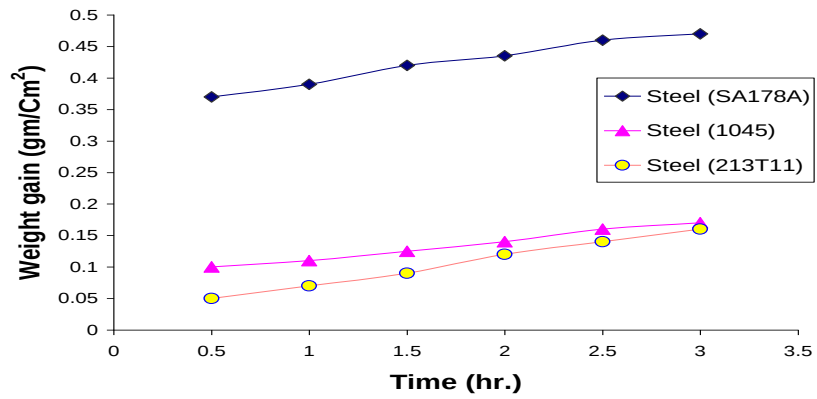
الأكسدة عند درجة حرارة (550°C) لأنواع الفولاذ الثلاثة

(a)



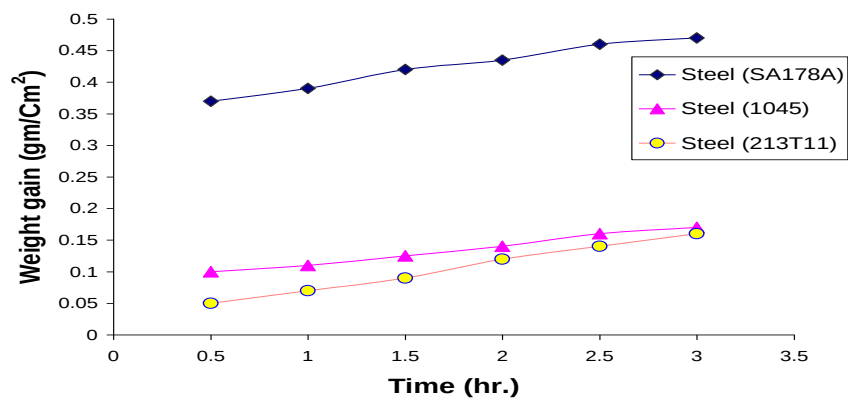
الأكسدة عند درجة حرارة (650°C) لأنواع الفولاذ الثلاثة

(b)



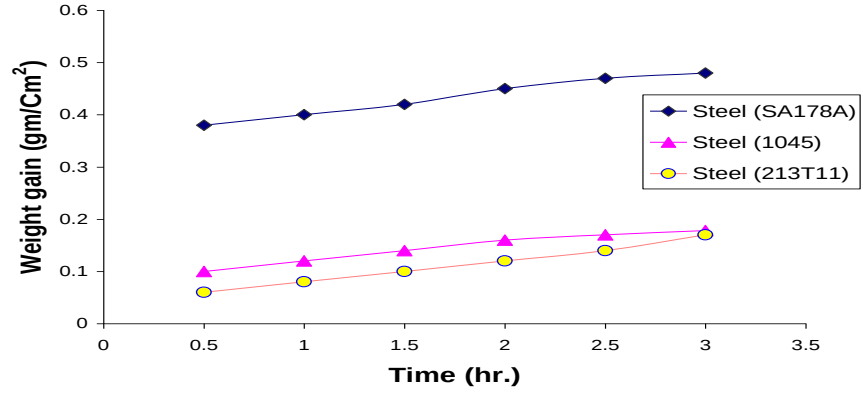
الأكسدة عند درجة حرارة (750°C) لأنواع الفولاذ الثلاثة

(c)



الأكسدة عند درجة حرارة (850°C) لأنواع الفولاذ الثلاثة

(d)



الأكسدة عند درجة حرارة (950°C) لأنواع الفولاذ الثلاثة

(e)

الشكل (4-2) يوضح الأكسدة لأنواع الفولاذ الثلاثة (1045, 213T11, SA178A) بأزمان مختلفة وكما يلي :-

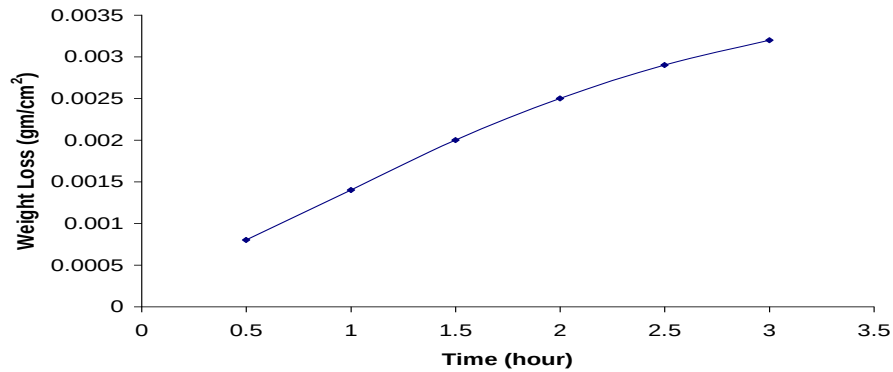
- a - يوضح العلاقة بين زيادة الوزن والزمن عند درجة حرارة (550°C)
- b - يوضح العلاقة بين زيادة الوزن والزمن عند درجة حرارة (650°C)
- c - يوضح العلاقة بين زيادة الوزن والزمن عند درجة حرارة (750°C)
- d - يوضح العلاقة بين زيادة الوزن والزمن عند درجة حرارة (850°C)
- e - يوضح العلاقة بين زيادة الوزن والزمن عند درجة حرارة (950°C)

(4-3) نتائج اختبار التآكل الحار (العينات المكسية بالرماد)
(Hot Corrosion Test Results)

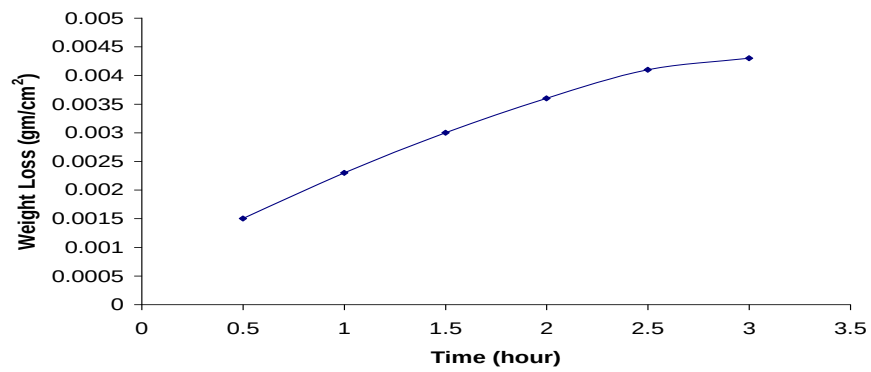
عند إجراء اختبار التآكل الحار للعينات وباعتماد على طريقة (التغير بالوزن) (Weight chang) تم الحصول على نتائج الأختبار بازمان مختلفة ودرجات حرارية مختلفة وكالاتي:-

(4-3-1) تآكل فولاذ (SA-178A)

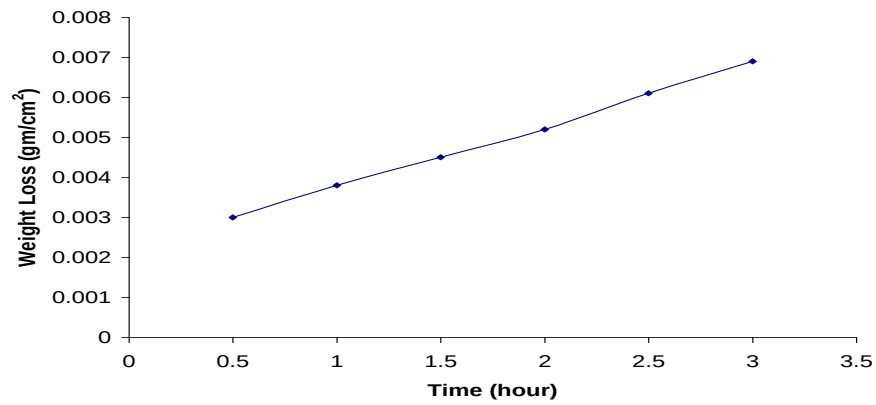
عند إجراء تجارب التآكل لهذا النوع من الفولاذ تم وضع العينات في الفرن الكهربائي بعد الانتهاء من عمليات الوزن وأكسائها بالرماد ($V_2O_5+Na_2SO_4$) (Ash) واستمرت فترة بقاءها في الفرن لمدة (0.5,1,1.5,2,2.5,3hr.) عند درجة حرارة ($550^{\circ}C$) ومن ثم إجراء نفس الطريقة وبنفس الأزمان بدرجات حرارة ($650,750,850^{\circ}C$) وبعد أخراج العينات من الفرن في كل تجربة يتم وزنها و حساب مقدار الوزن المفقود نتيجة لحدوث عملية التآكل بسبب الهجوم الأكال لمركبات الفناديوم و الصوديوم والكبريت المستخدمة و التي تنصهر بدرجات حرارية منخفضة بحدود ($660^{\circ}C$) مسببة تآكل المعدن . وأشكال (4-3-a) ، (4-3-b) ، (4-3-c) ، (4-3-d) تبين العلاقة بين تغير الوزن على وحدة المساحة ($\Delta w/A$) مع الزمن



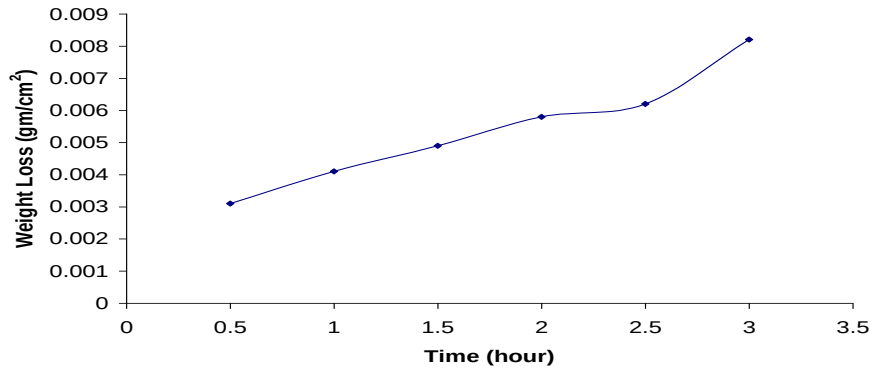
(a)



(b)



(c)



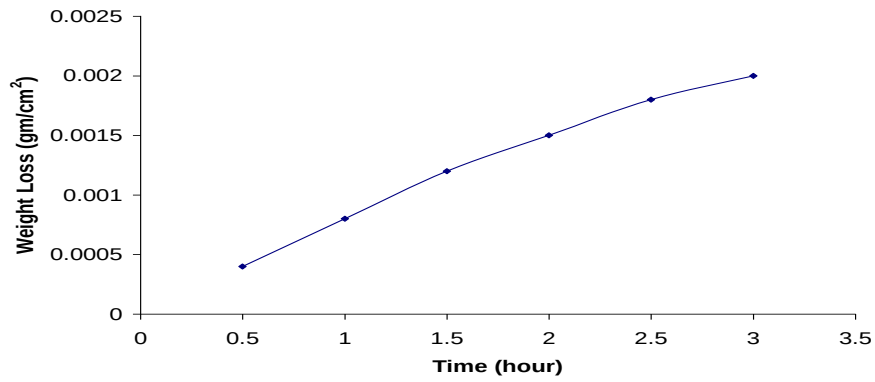
(d)

الشكل (4-3) يوضح تآكل فولاذ (SA-178A) عند درجات حرارة ثابتة وازمان مختلفة:-
a- التآكل عند درجة حرارة (550°C). b- التآكل عند درجة حرارة (650°C).
c- التآكل عند درجة حرارة (750°C). d- التآكل عند درجة حرارة (850°C).

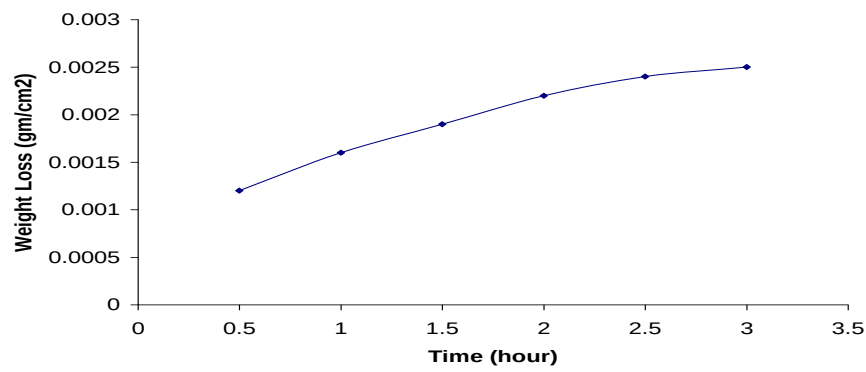
(4-3-2) تآكل فولاذ (213T11)

عند اتباع نفس الأسلوب الذي تم شرحه في الفقرة السابقة لفولاذ (SA-178A) بالنسبة لهذا النوع من الفولاذ وجد ان مقاومة هذا النوع للتآكل أكبر بسبب أحتوائها على نسب عالية لعناصر السبك المقاومة لتآكل درجات الحرارة العالية مثل عنصر (Ni) الذي له القابلية على إذابة عدد من عناصر السبك وتكوين محاليل جامدة وكذلك عنصر الكروم (Cr) وسبب مقاومة التآكل العالية لهذا الفولاذ هو ان هذه العناصر تكون اكاسيد مستقرة تمنع انتشار الأوكسجين داخل الأوكسيد وبما ان أكاسيد الحديد غير مستقرة وأكاسيد النيكل و الكروم مستقرة عند درجات حرارية معينة فالكروم يكون كاربيدات وكبريتيدات وأكاسيد أكثر أستقراراً

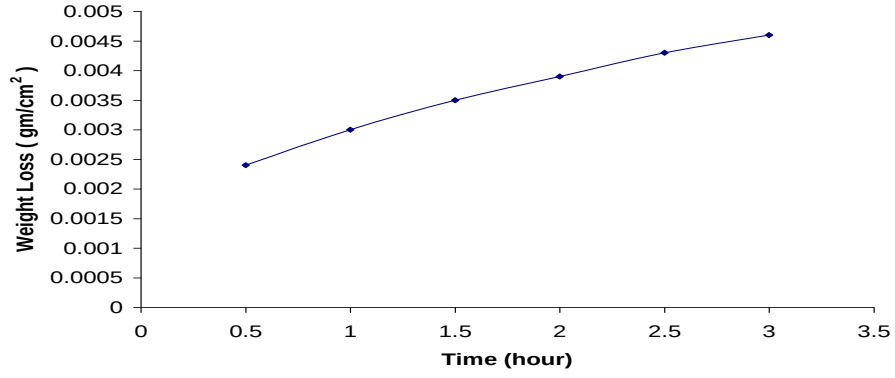
والأشكال (4-4-a)، (4-4-b)، (4-4-c)، (4-4-d) توضح سلوك انواع الفولاذ عند درجة حرارة ثابتة وزمن متغير (0.5,1,1.5,2,2.5,3hr.).



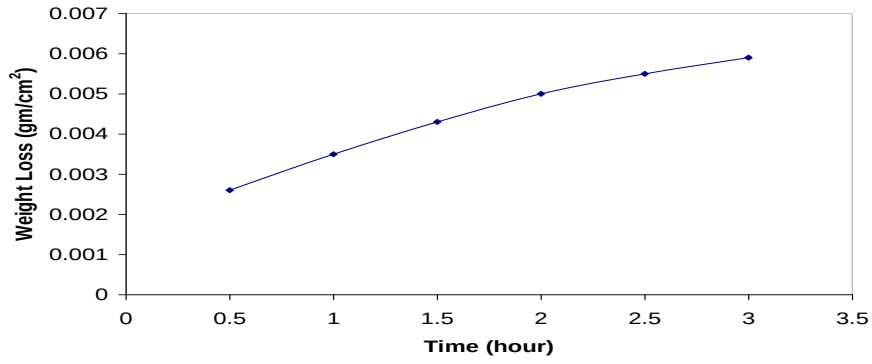
(a)



(b)



(c)



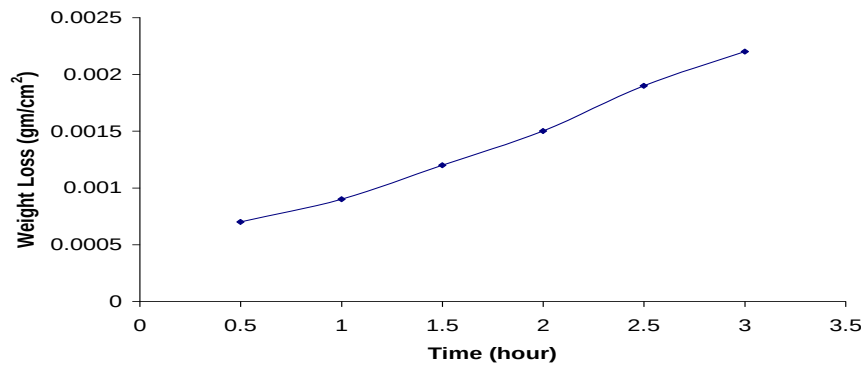
(d)

الشكل (4-4) يوضح تآكل فولاذ (213T11) عند درجات حرارة مختلفة:-
a- التآكل عند درجة حرارة (550°C). b- التآكل عند درجة حرارة (650°C).
c- التآكل عند درجة حرارة (750°C). d- التآكل عند درجة حرارة (850°C).

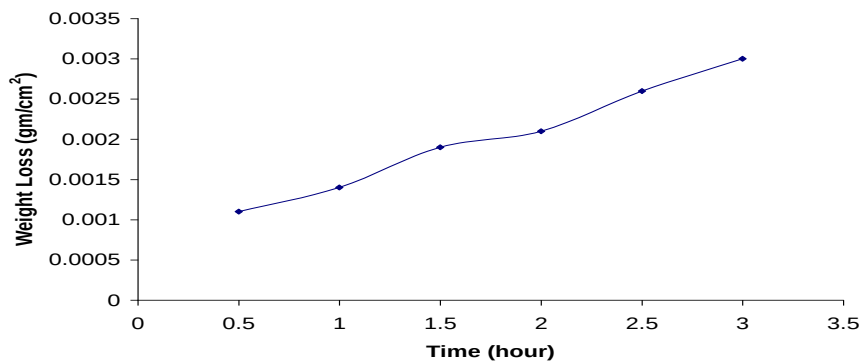
(4-3-3) تآكل فولاذ (1045)

بالنسبة لهذا النوع من الفولاذ فعند أتباع نفس الطريقة المستعملة في اختبار التآكل لنوعي الفولاذ السابقين ورسم العلاقة بين الفقدان بالوزن والزمن عند درجة حرارة ثابتة كانت النتائج كما موضحة في الاشكال (4-5).

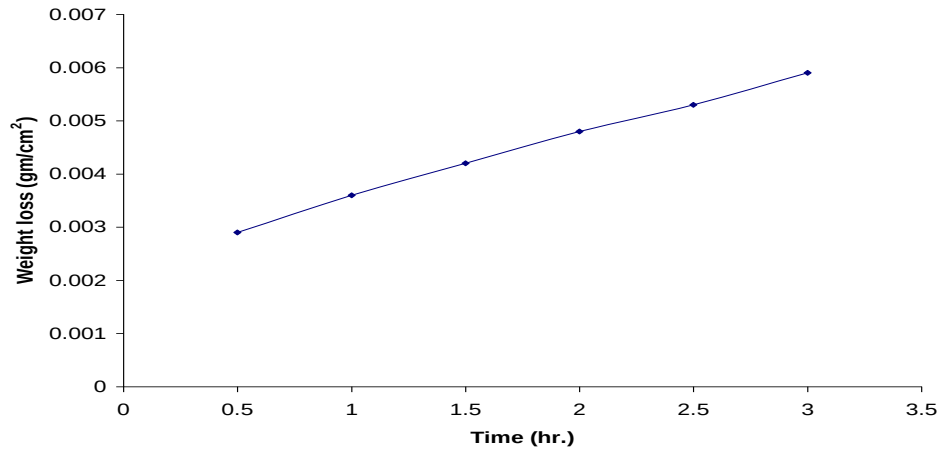
ونلاحظ ان مقاومة هذا النوع من الفولاذ للتآكل جيدة نسبيا ولكن بصورة أقل من فولاذ (213T11) وهذا يعود الى نسب عناصر السبك الموجودة فيه وخواصه الميكانيكية .



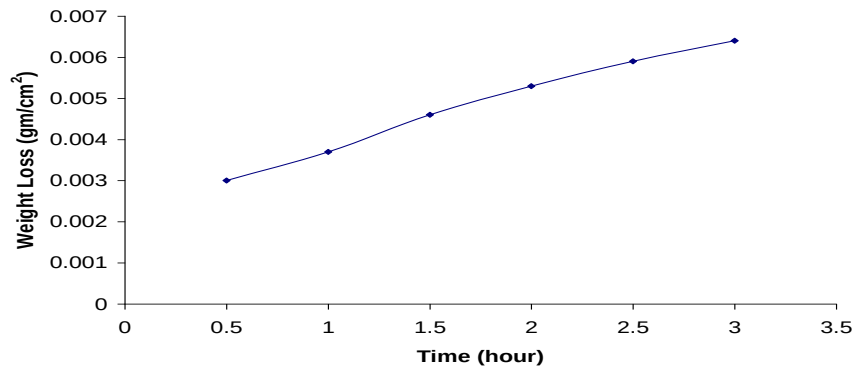
(a)



(b)



(c)



(d)

الشكل (4-5) يوضح تآكل فولاذ (1045) عند درجات حرارة مختلفة:-
a- التآكل عند درجة حرارة (550°C). b- التآكل عند درجة حرارة (650°C).
c- التآكل عند درجة حرارة (750°C). d- التآكل عند درجة حرارة (850°C).

(4-4) تأثير أوكسيد المغنيسيوم على نتائج التآكل
(Magnesium Oxide Effect on Corrosion Results)

تم استخدام أوكسيد المغنيسيوم (MgO) كمثبط للتآكل الحار الحاصل بسبب المحتوى العالي نسبيا للفناديوم والصوديوم والكبريت في الوقود الثقيل المستخدم في المراحل البخارية . ووجود هذه العناصر يسبب تكوين معظم مركبات كبريتات الصوديوم وبنثوكسيد الفناديوم عند احتراق الوقود في المناطق المعرضة لدرجات الحرارة العالية خلال عمل المراحل . وتمتاز هذه المركبات بدرجات أنصهارها ألواطئة جدا بحدود (500,550°C) وهذا الأنصهار يكون مؤذي جدا لأنابيب المراحل البخارية لأن هذه المركبات تمتاز بتأثيرها الأكال لأنابيب ألوفولاذية .

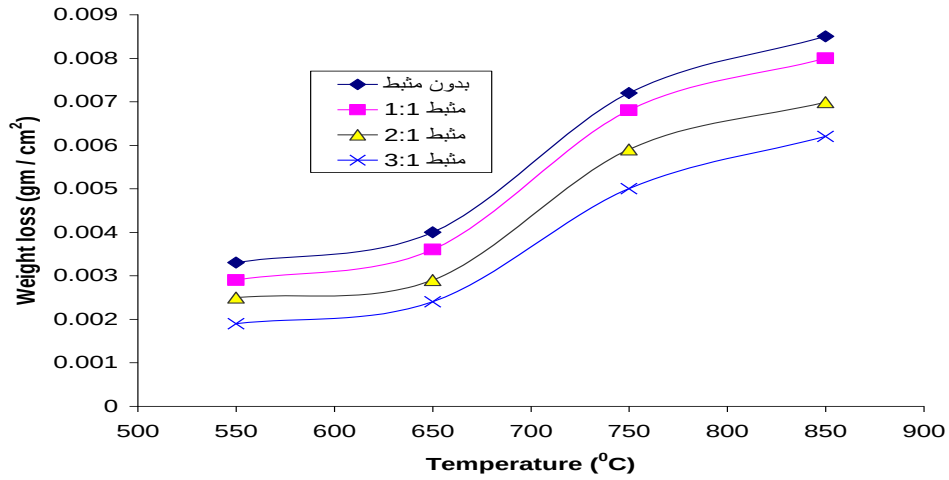
وأن اختيار المغنيسيوم يعود ألى دوره أفعال في تكوين فنادات المغنيسيوم ($Mg_xV_yO_z$) التي تنصهر بدرجات حرارية عالية فوق (1000°C) معيقا بذلك تكوين فنادات الصوديوم أو الكبريتات ألفناديوم ذات درجات الأنصهار ألواطئة .

وفي هذه الدراسة تم خلط مادة أوكسيد المغنيسيوم (MgO) مع مادة الرماد ($V_2O_5:Na_2SO_4$) وكانت ألنتائج تعتمد على ألنسب ألمولية للخلط . وقد كانت نسب الخلط ألمستخدمة (1:3,1:2,1:1) (مثبط:رماد) وقد أعطت ألنسبة (1:3) أفضل ألنتائج كما موضح في الأشكال (4-6) (4-7) (4-8) (4-9) .

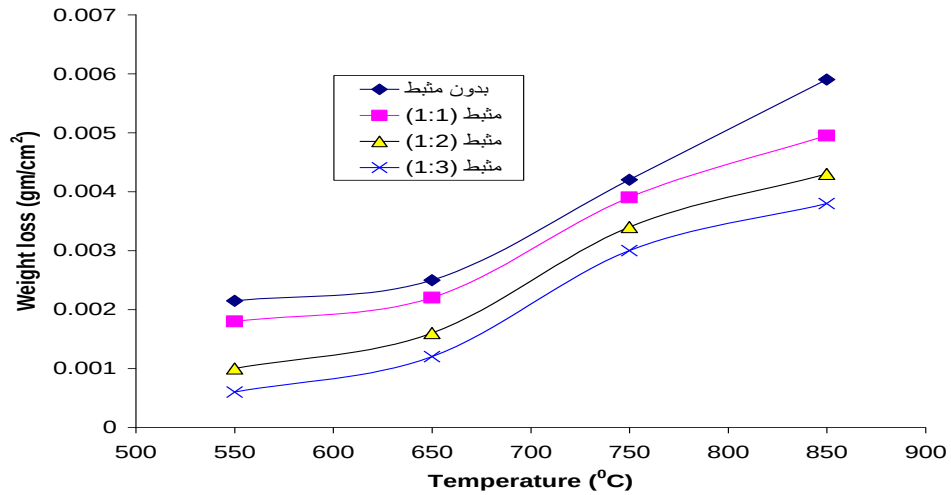
الفصل الرابع.....(النتائج و المناقشة)

أجري الأختبار بطريقتين الأولى تتضمن حساب ألفقدان بالوزن عندما تكون درجة الحرارة متغيرة ($550, 650, 750, 850^{\circ}\text{C}$) وزمن ثابت مقداره (3hr.) كما موضح في الشكل (4-6) لأنواع الفولاذ الثلاثة والطريقة الثانية هي حساب ألفقدان بالوزن عندما تكون درجة الحرارة ثابتة والزمن متغير (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3hr.) كما موضح في الأشكال (4-7) (4-8), (4-9) ولأنواع الفولاذ الثلاثة.

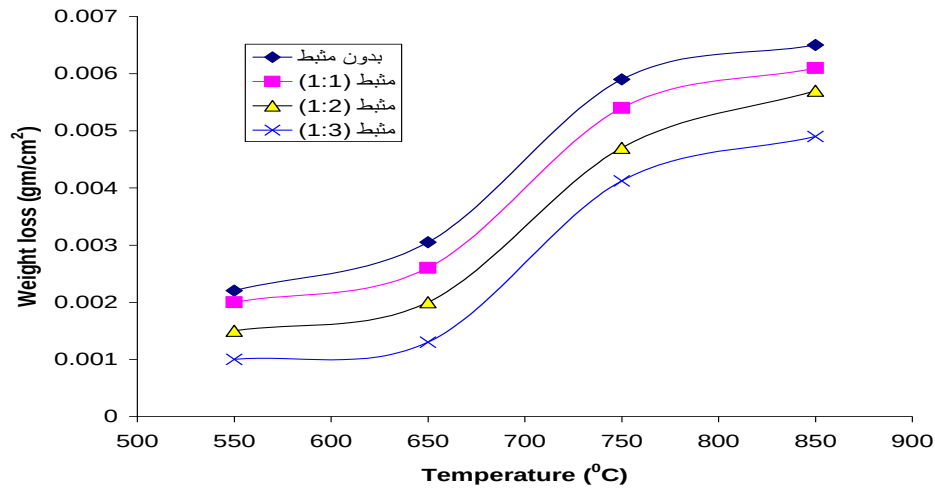
وفي كلا الطريقتين نلاحظ ولأنواع الفولاذ الثلاثة وجود فقدان في الوزن مما يدل على حدوث التآكل للعينات وتقل معدلات التآكل كلما زادت النسبة المولية لأضافة المثبط . وهذا يعني ان أضافة كمية من المغنيسيوم تؤثر على الخواص الفيزيائية لطبقة الأوكسيد وعندما تتجاوز نسبة الأضافة (3) تنتج مركبات يوتكتك مع كبريتات الصوديوم في نظام ($\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$) التي تنصهر بدرجات حرارية منخفضة مؤدية الى تلييد (sintering) سريعة لجزيئات الطبقة [113,114] ، مسببة زيادة في معدل التآكل ونلاحظ كذلك أن أنواع الفولاذ الثلاثة تتباين في مقدار التآكل الحاصل فيها وهذا يعتمد على الخواص الميكانيكية للفولاذ ونسب عناصر السبك الموجودة فيه وان أفضل أنواع الفولاذ المستخدمة في هذا البحث هو فولاذ (213T11) وخاصة عندما تكون نسبة (مثبط:رماد)(1:3) حيث تنخفض معدلات التآكل بدرجة كبيرة جدا .



(a)



(b)



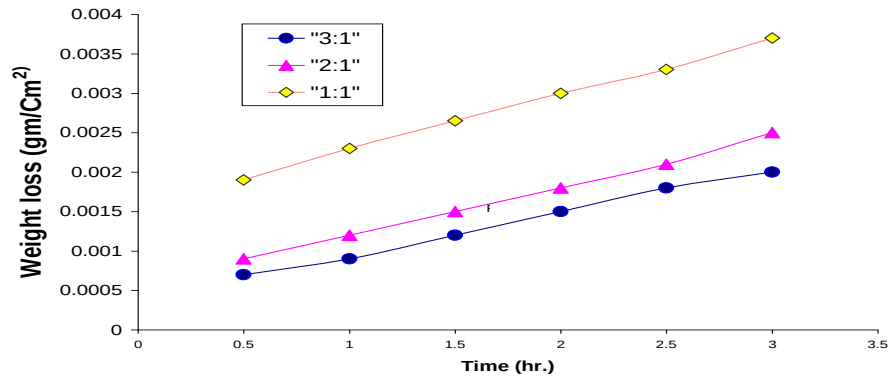
(C)

الأشكال (4-6) تبين معدل التغير بالوزن المفقود مع تغير درجة الحرارة بعدم وجود المثبط و باستخدام نسب خلط (مثبط - رماد) مختلفة و بزمان مقداره (3hr) وكما يأتي :-

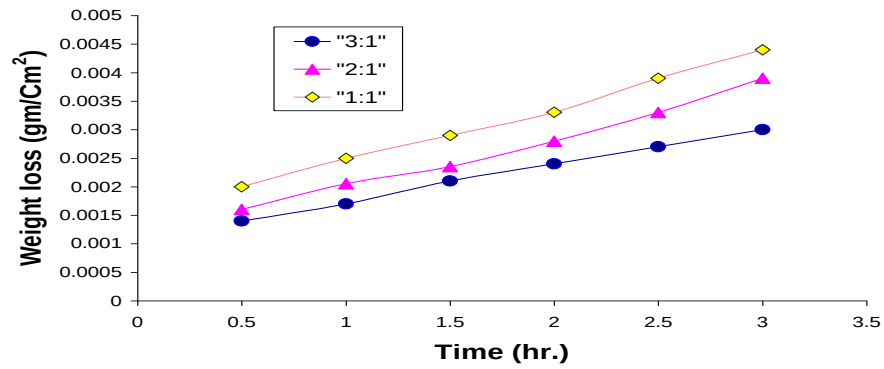
a- فولاذ (SA-178A) بنسب خلط $\{(3:1), (2:1), (1:1)\}$

b- فولاذ (213T11) بنسب خلط $\{(3:1), (2:1), (1:1)\}$

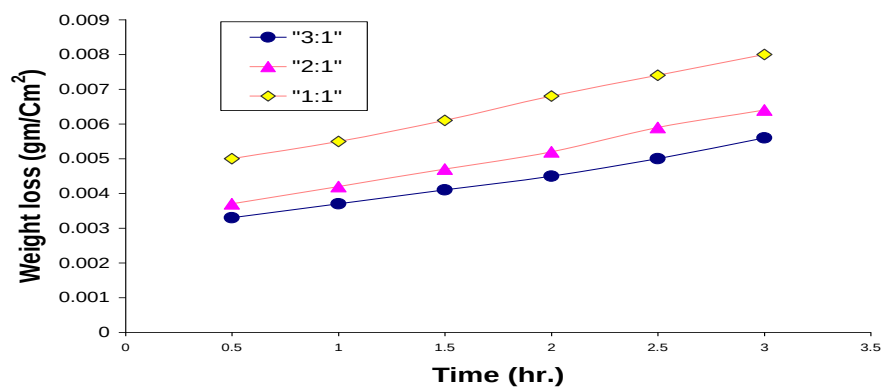
c- فولاذ (1045) بنسب خلط $\{(3:1), (2:1), (1:1)\}$



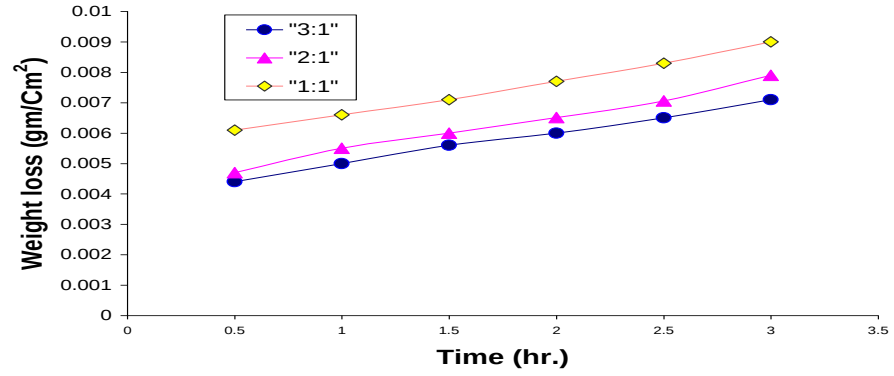
(a)



(b)



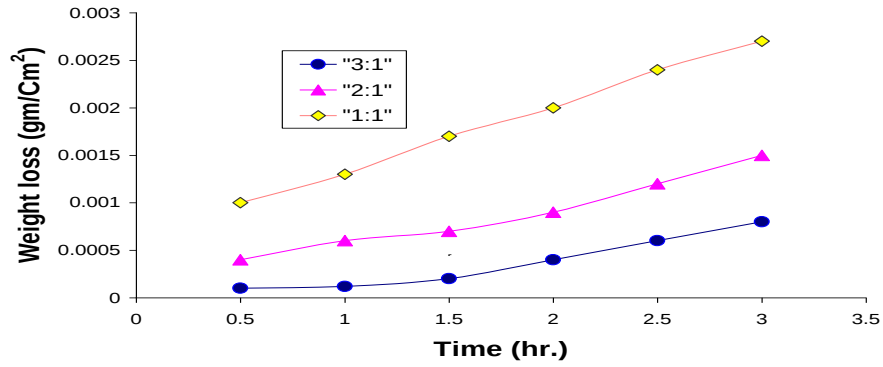
(c)



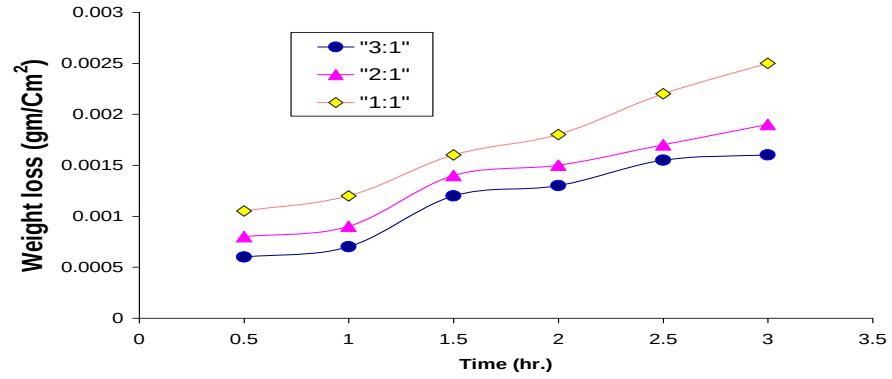
(d)

الأشكال (4-7) توضح العلاقة بين الفقدان بالوزن مع تغير الزمن لفولاذ (SA178A) وكما يلي:-

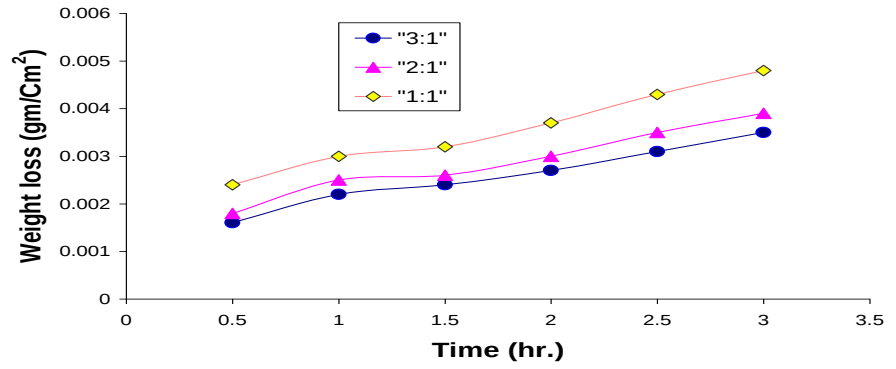
- a- عند درجة حرارة (550⁰C).
- b- عند درجة حرارة (650⁰C).
- c- عند درجة حرارة (750⁰C).
- d- عند درجة حرارة (850⁰C).



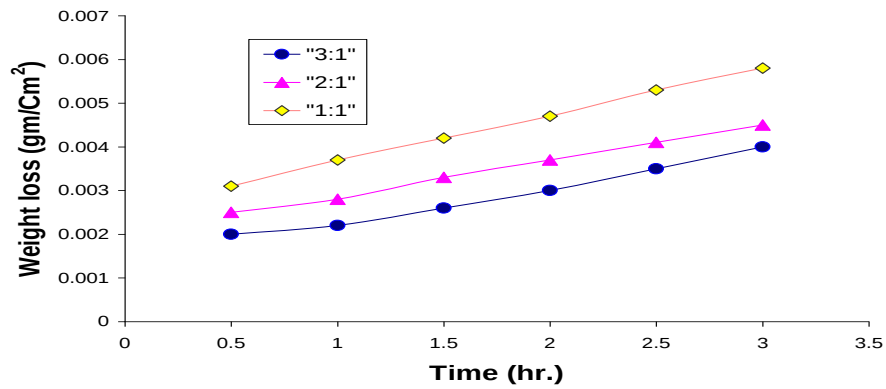
(a)



(b)



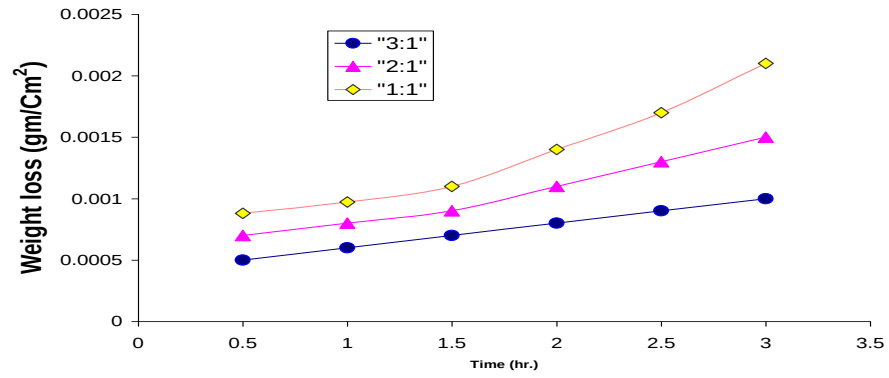
(c)



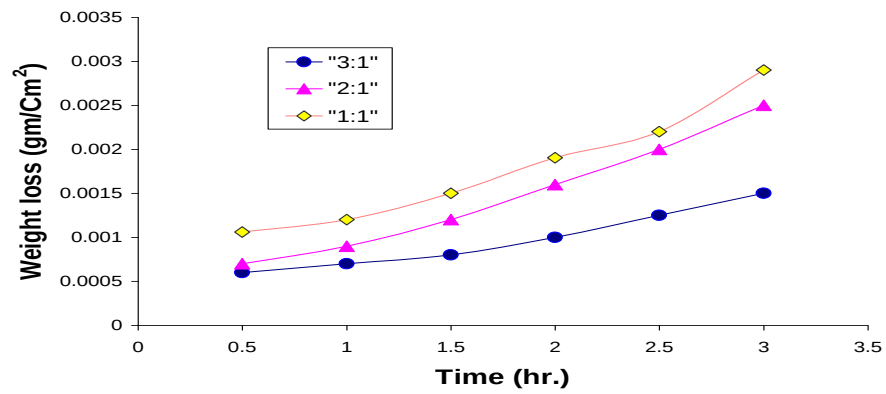
(d)

الأشكال (4-8) توضح العلاقة بين الفقدان بالوزن مع تغير الزمن لفولاذ (213T11) وكما يلي:-

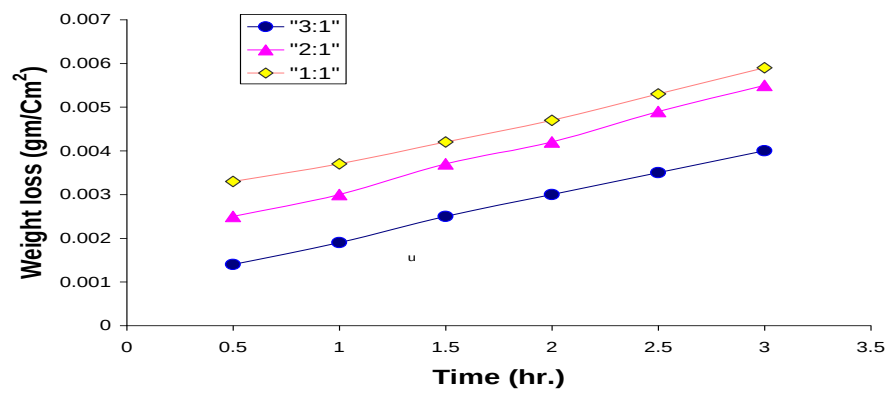
- a- عند درجة حرارة (550°C), b- عند درجة حرارة (650°C).
- c- عند درجة حرارة (750°C), d- عند درجة حرارة (850°C).



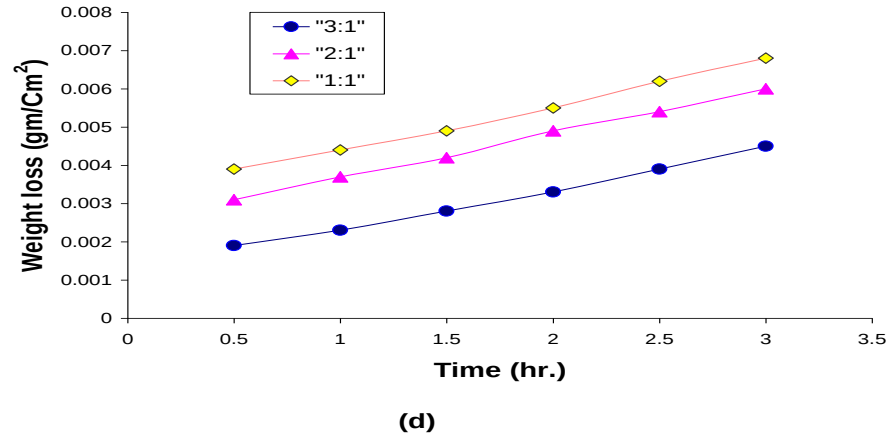
(a)



(b)



(c)



الأشكال (4-9) توضح العلاقة بين الفقدان بالوزن مع تغير الزمن لفولاذ (1045) كما يلي

:-

- a- عند درجة حرارة (550⁰C) .
- b- عند درجة حرارة (650⁰C) .
- c- عند درجة حرارة (750⁰C) .
- d- عند درجة حرارة (850⁰C) .

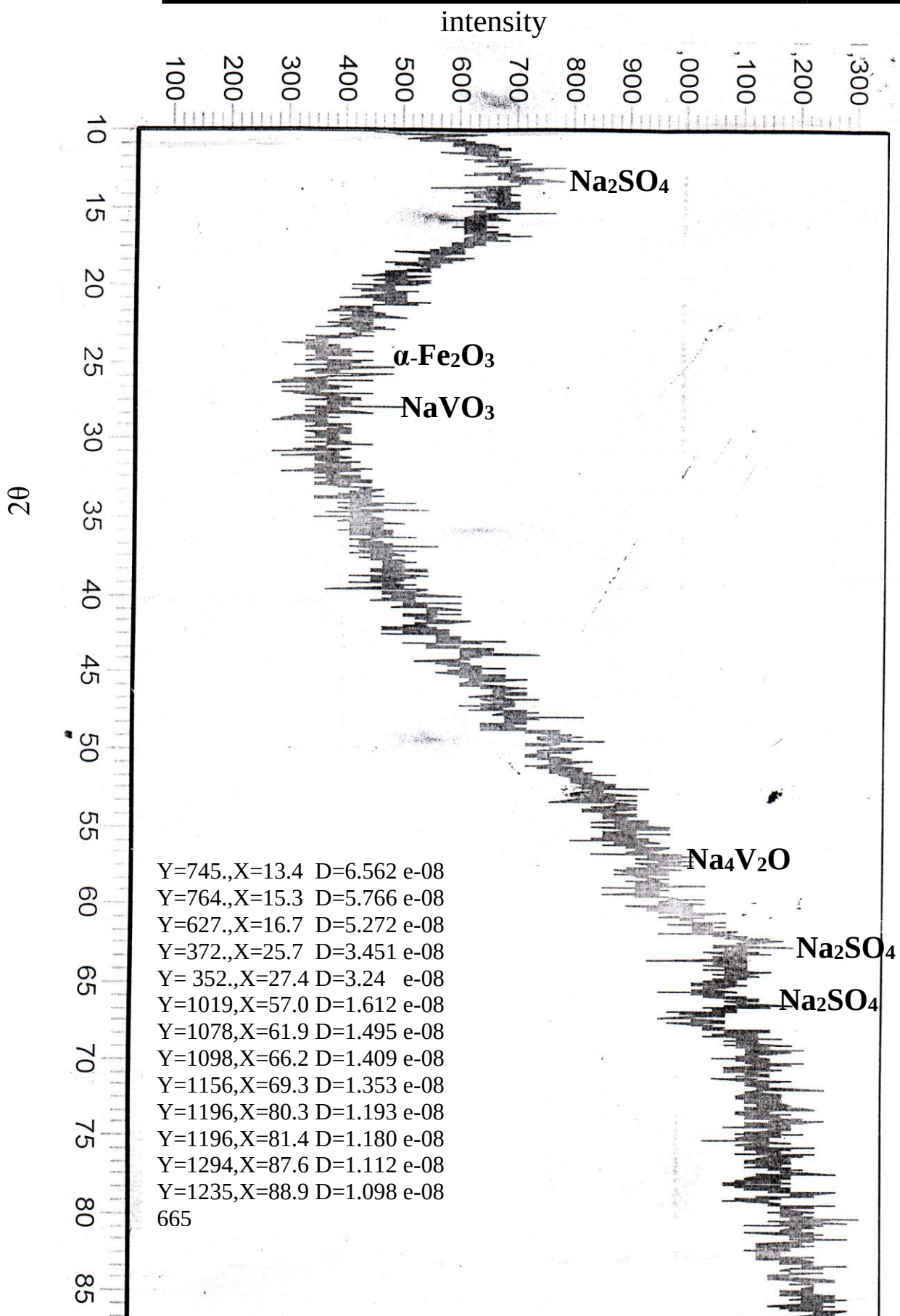
(4-5) نتائج اختبار الأشعة السينية (X-Ray Diffraction Test Results)

(4-5-1) فولاذ (SA-178A)

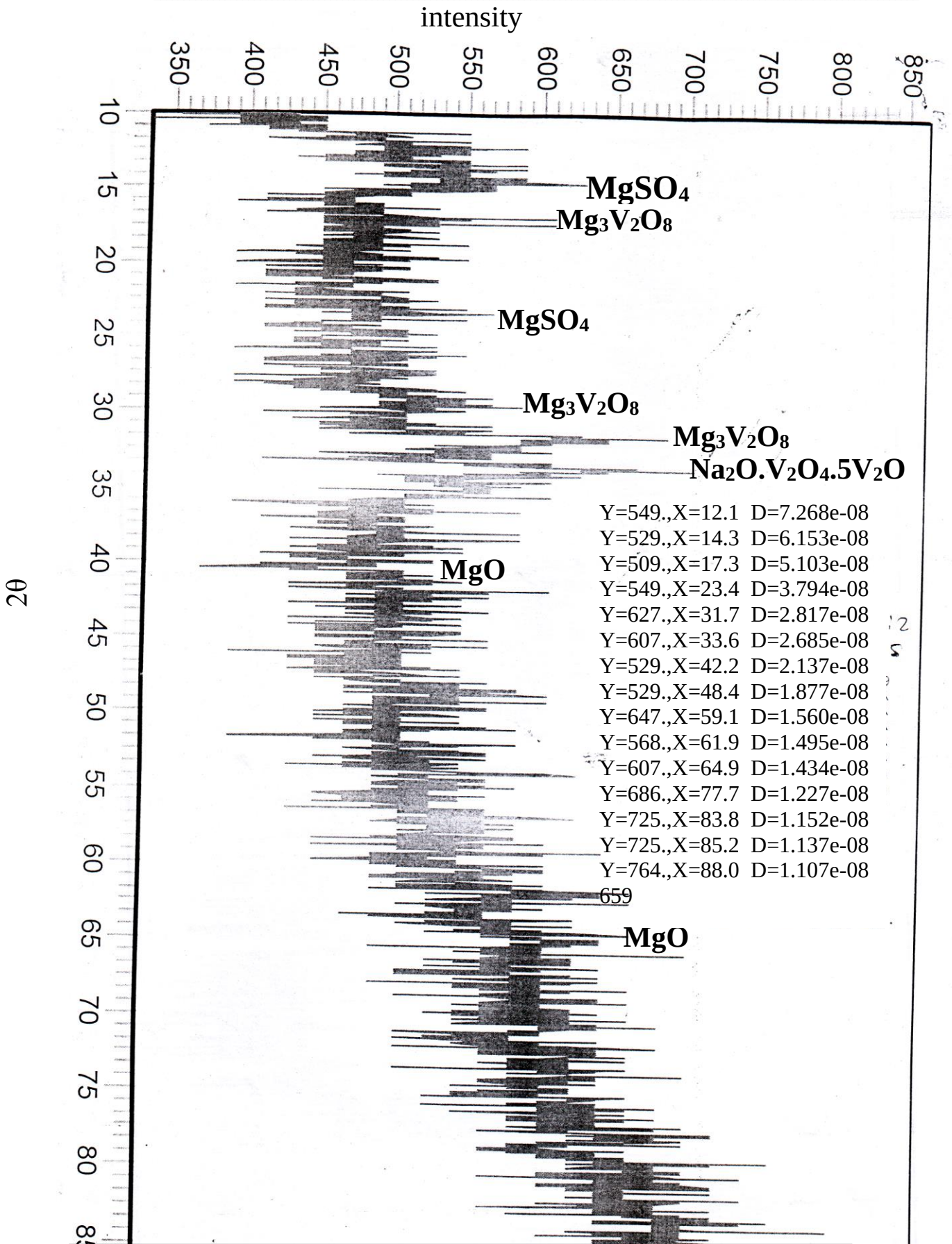
أظهرت نتائج فحص حيود الأشعة السينية مجموعة من المركبات الناتجة بالشكل (4-10) الذي يوضح نتائج الفحص لعينات فولاذ (SA-178A) وهي مغطاة بمادة الرماد (Ash) فقط وعند درجة حرارة (750°C) لمدة (3hr) نلاحظ فيه ظهور مركب فنادات الصوديوم (Sodium Vanadate) (NaVO_3) والمركب ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) وهذا أثبت أن دور فنادات الصوديوم المنصهرة في توفير الأوكسجين الذي يتفاعل مع سطح الحديد مما يؤدي إلى تأكسده وظهور أوكسيد الحديد وهذا ما يعرف بسلوك مركبات الفناديوم في عمليات الأكسدة [109].

والأوكسيد المتكون في الموقع يتحلل أو يذوب في الطبقة المنصهرة لمركبات الرماد ، لذا فالرماد المنصهر هو السبب الرئيسي لأكسدة الحديد والأستنزاف التدريجي له لذلك استمرار التسخين ينتج استمرار أستهلاك المعدن.

أما الشكل (4-11) فيوضح نتائج استخدام المثبط (MgO) مع مادة الرماد بنسبة مولية (رماد : مثبط) (2:1) عند درجة حرارة (650°C) وزمن ثلاث ساعات فنلاحظ ظهور أوكسيد المغنيسيوم (MgO) وفنادات المغنيسيوم وكذلك كبريتات المغنيسيوم ، المغنيسيوم يصمد بصورة جيدة مع الصوديوم لتجريد الفناديوم ومقاومة تأثيره الهجومي تجاه الحديد ومكونات فولاذ (SA-178A) الأخرى .



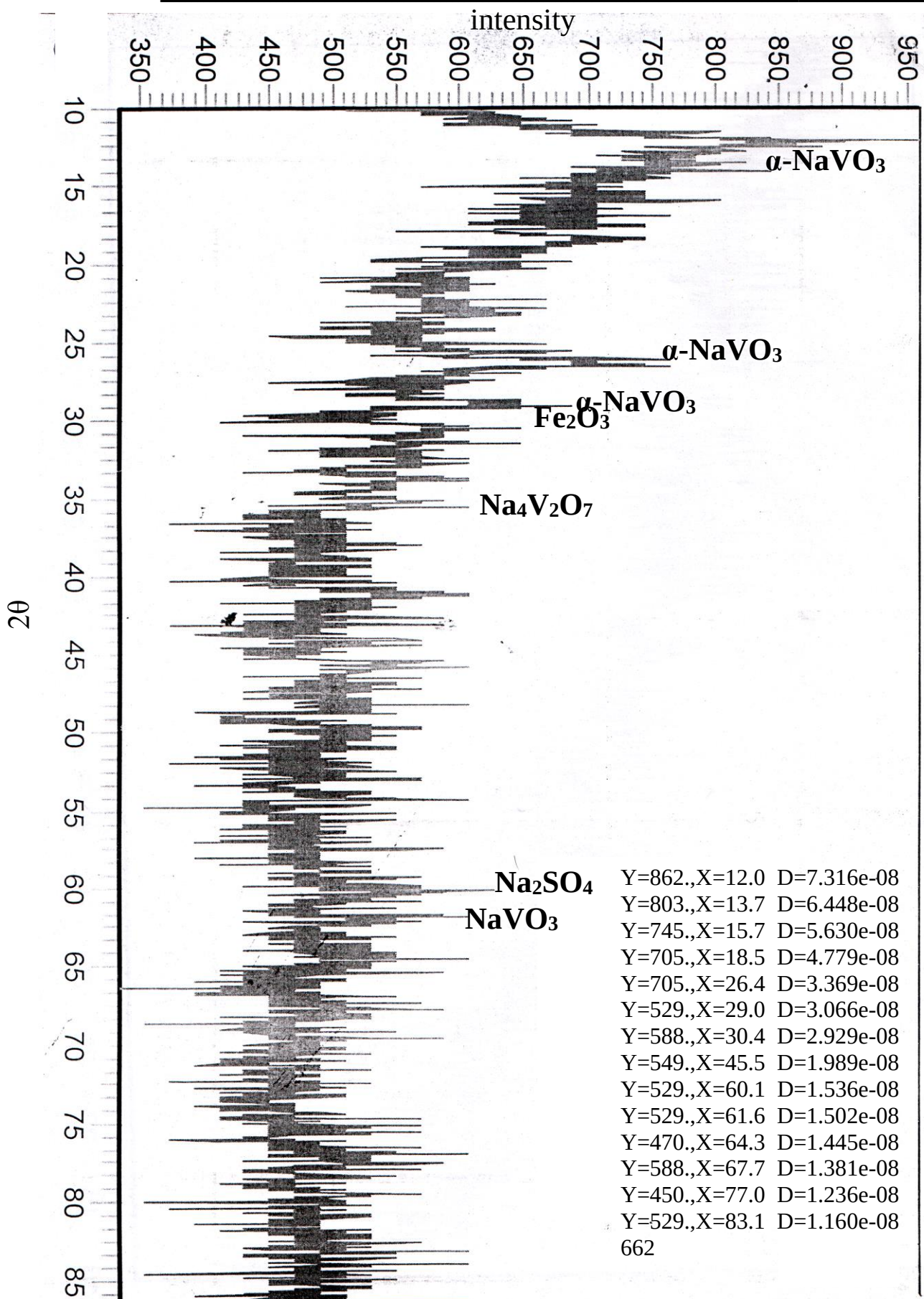
الشكل (10-4) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (SA-178A) باستخدام الرماد فقط عند درجة حرارة 750°C ولمدة 3 ساعات.



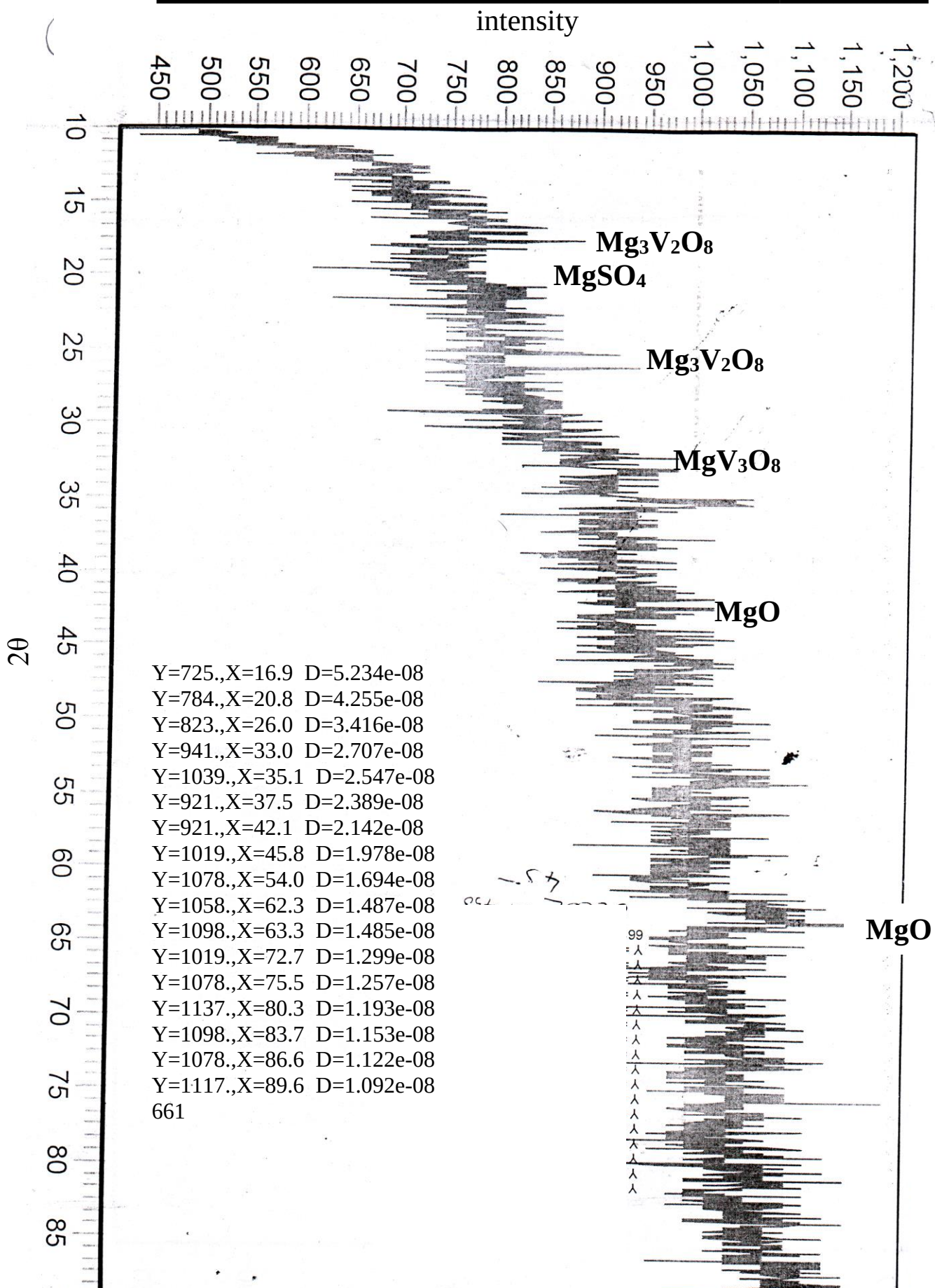
الشكل (4-11) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (SA-178A) باستخدام المثبط بنسبة (رماد :مثبط) هي (2:1) عند درجة حرارة 650°C ولمدة 3 ساعات.

(4-5-2) فولاذ (1045)

وبالنسبة للشكل (4-12) فيوضح نتائج فحص عينات فولاذ (1045) وهي مغطاة بمادة الرماد فقط وكما تم شرحه سابقا من تأثير ظهور مركبات فنادات الصوديوم وهذا عند درجة حرارة (650⁰C) وزمن (3hr.) وعند اضافة المثبط (MgO) لهذا النوع من الفولاذ بنسبة مولية (1:1) مع مادة الرماد عند درجة حرارة (750⁰C) وزمن ثلاث ساعات فالنتائج موضحة في الشكل (4-13).



الشكل (4-12) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (1045) باستخدام الرماد فقط عند درجة حرارة 650°C ولمدة 3 ساعات.

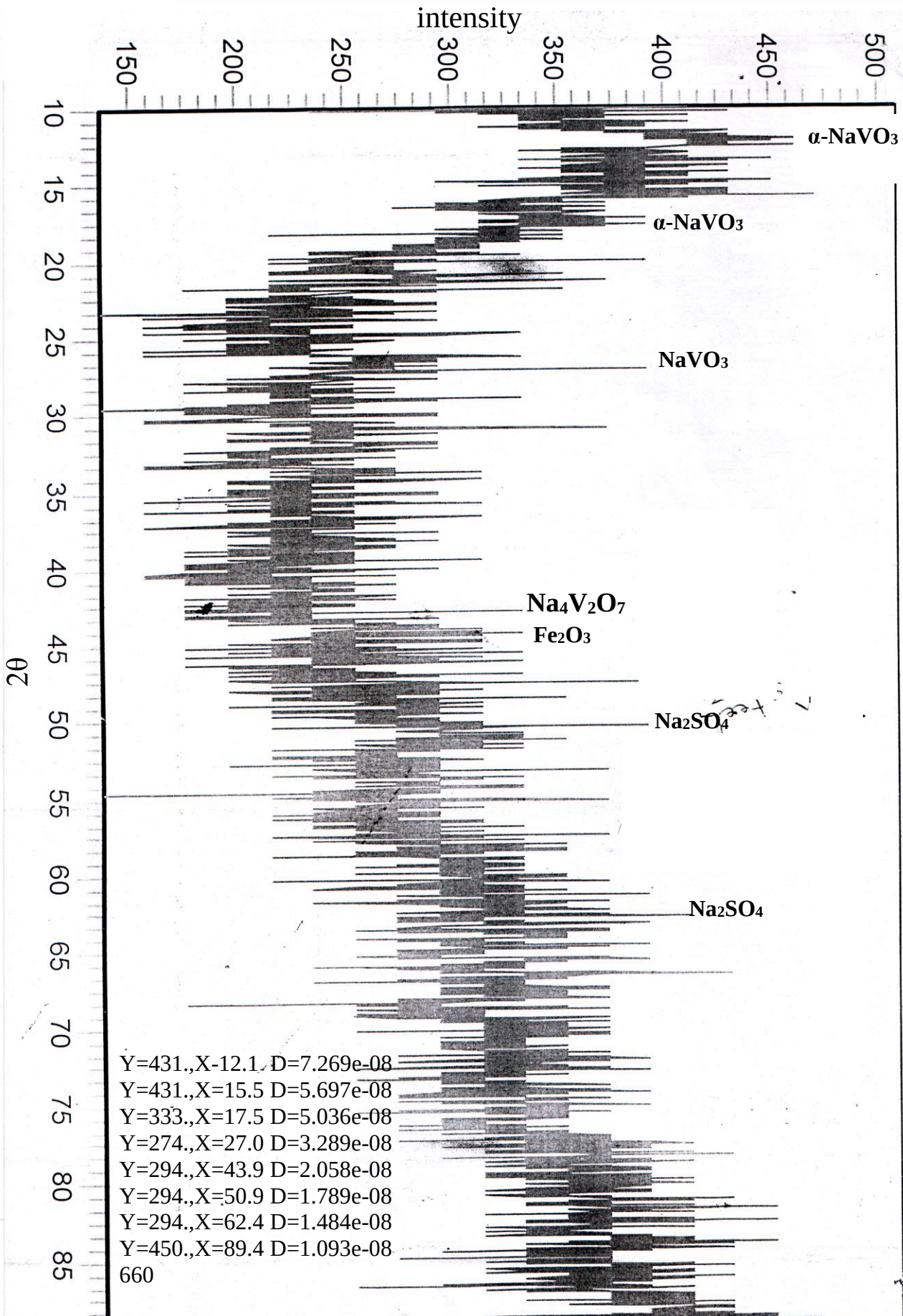


الشكل (4-13) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (1045) باستخدام المثبط بنسبة (رماد:مثبط) هي (1:1) عند درجة حرارة 750°C ولمدة 3 ساعات.

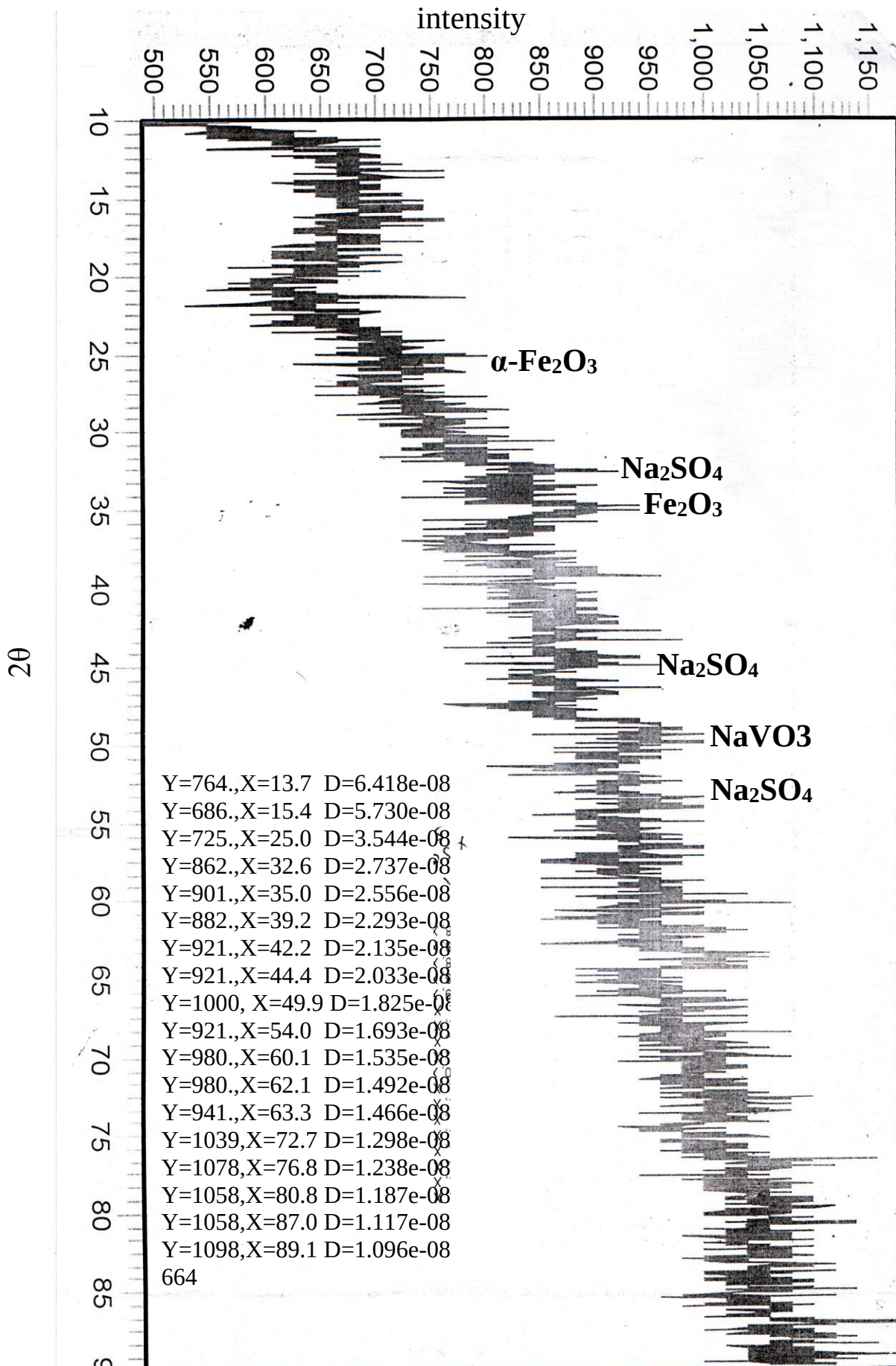
(4-5-3) فولاذ (213T11)

وبالنسبة لفولاذ (213T11) فالشكل (4-14) و (4-15) يوضح نتائج الفحص للعينات المغطاة بالرماد فقط عند درجة حرارة (650°C) و (750°C) على التوالي . وعند اضافة المثبط بنسبة (1:1) فنلاحظ ظهور بعض الأكاسيد مثل أكسيد الصوديوم وأكسيد المغنيسيوم هذا ما يوضحه الشكل (4-16) .

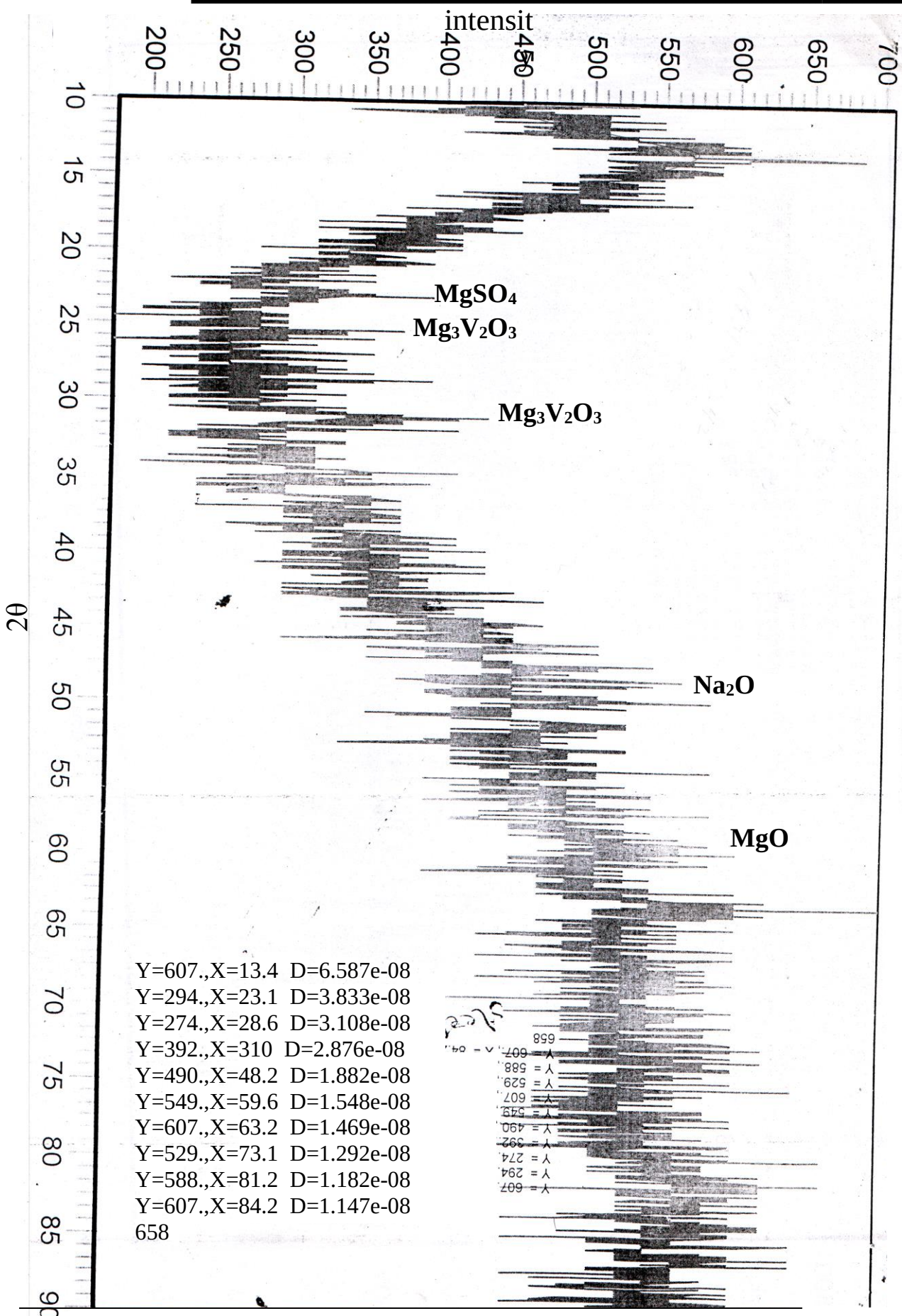
اما عند رفع نسبة المثبط الى نسبة (3:1) فنلاحظ منعه للتآكل بصورة واضحة عند درجة حرارة (750°C) وزمن ثلاث ساعات كما في الشكل (4-17) ونلاحظ عدم ظهور فنادات الصوديوم أي فرصة قليلة للفناديوم لتكوين مادة أكالة مع الصوديوم فتأثير المغنيسيوم واضح في تقليل تكوين مركب (Sodium Vanady1 Vanadates) ذو التأثير الأكال وظهور فنادات المغنيسيوم بدلا عنه [110,111]



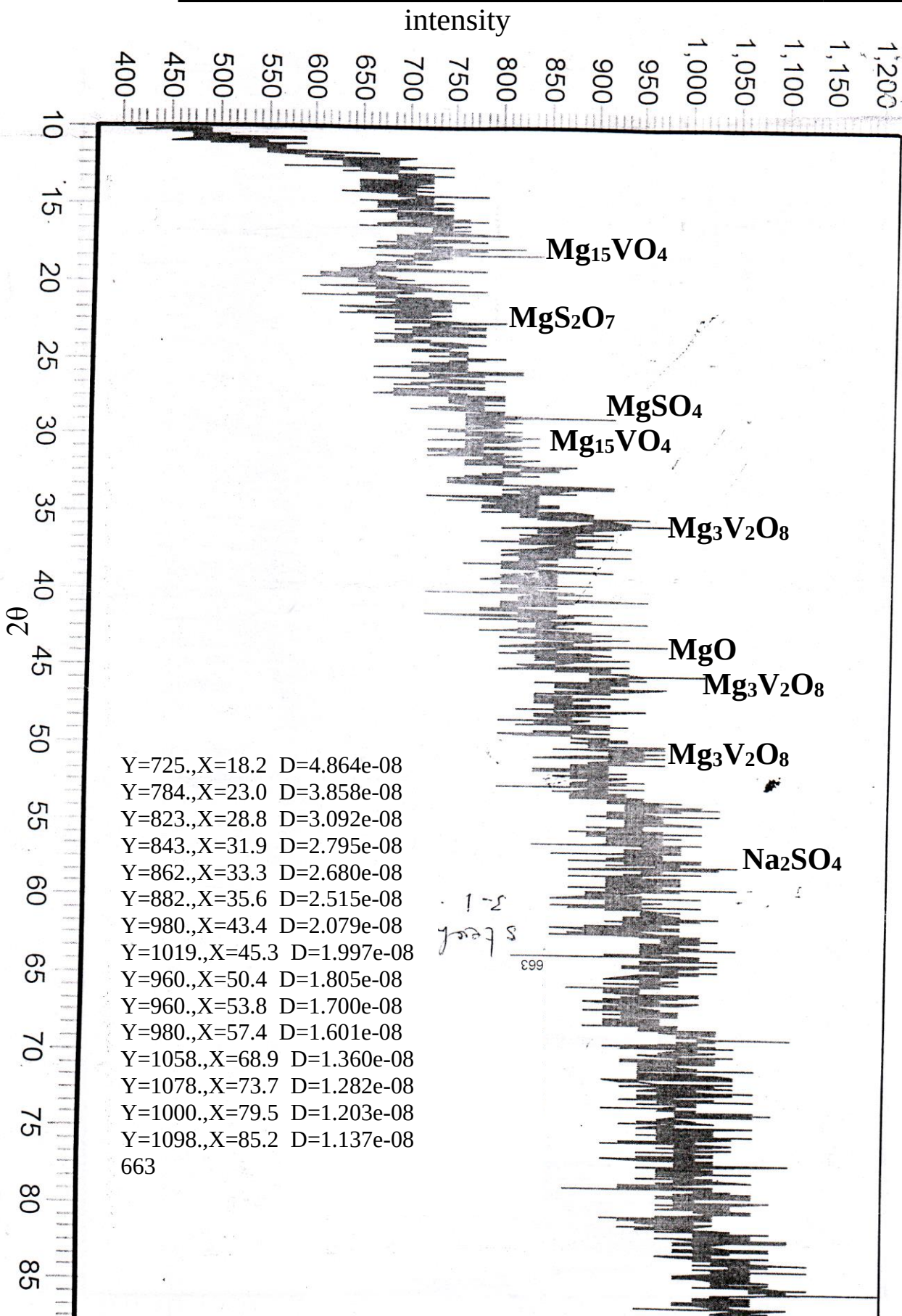
الشكل (4-14) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (213T11) باستخدام الراماد فقط عند درجة حرارة (650°C) ولمدة 3 ساعات.



الشكل (4-15) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (231T11) باستخدام الرماد فقط عند درجة حرارة (750°C) ولمدة 3 ساعات.



الشكل (4-16) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (SA-178A) باستخدام المثبط بنسبة (رماد : مثبط) هي (1:1) عند درجة حرارة (650°C) ولمدة 3 ساعات.



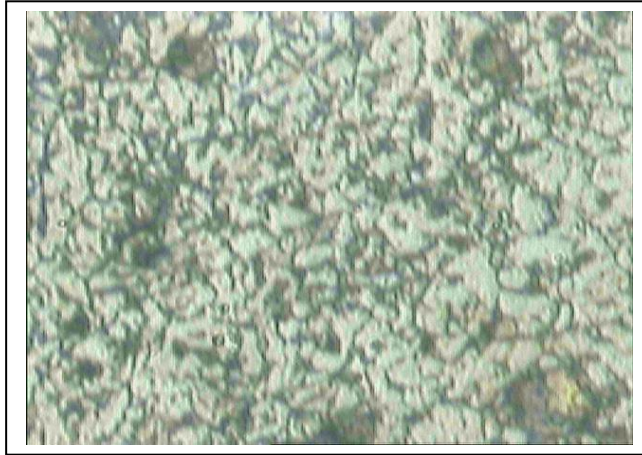
الشكل (4-17) يبين نتائج فحص حيود الأشعة السينية لفولاذ (213T11) باستخدام المثبط بنسبة (رماد:مثبط) هي (3:1) عند درجة حرارة (750°C) ولمدة 3 ساعات.

(4-6) نتائج اختبار المجهر الضوئي (Microstructure Test Results)

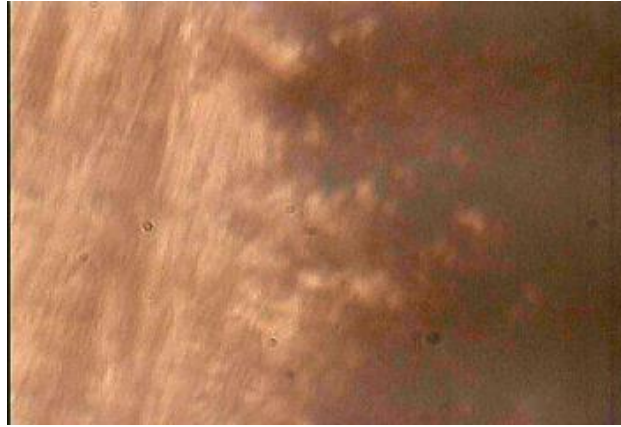
تم إجراء فحص البنية المجهرية للعينات لغرض التعرف على تضاريس سطح العينات وكانت العينات تعرض للتصوير بعد انتهاء كل مراحل التنعيم و الصقل و الغسل بالماء المقطر و الكحول و إجراء عملية الأظهار بواسطة محلول الأظهار نوع (Nital) لغرض توضيح البنية المجهرية للسطح وتركيز المحلول (98%كحول + 2% HNO_3 المركز) وأستخدم المجهر بقوة تكبير مقدارها (400X) ولجميع الصور وتم أخذ عدة خطوات في هذا الاختبار :-

(4-6-1) سبائك (SA178A)

- 1- تصوير البنية المجهرية لعينات فولاذ (SA-178A) قبل جميع التجارب وبدون أي تغطية وكما يتضح من الشكل (a - 4-18) إنها تتكون من منطقة مضيئة (Light Areas) وهي الفرايت ومنطقة غامقة (Dark Areas) وهي البرلايت .
- 2- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد (Ash) فقط بعد إجراء تجارب التآكل عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) ويتضح من الشكل (b - 4-18) حصول تآكل شديد للعينات نتيجة لتأثير مادة الرماد الاكالة حيث يمتاز سطح العينة بوجود العديد من الحفر والتنفقات التي حصلت نتيجة التعرض لفترات زمنية طويلة ودرجة حرارة عالية.
- 3- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:1) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) وكما موضح في الشكل (c - 4-18) وجود مناطق متآكلة في سطح العينة نتيجة لتأثير مادة الرماد ونلاحظ ان تأثير المثبط طفيف جدا يكاد يكون معدوما لأن نسبة الأضافة قليلة .
- 4- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (2:1) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) وكما موضح في الشكل (d - 4-18) وجود تأثير واضح للمثبط حيث ان مناطق التآكل أقل مما هي عليه في حالة النسبة (1:1).
- 5- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (3:1) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) و الشكل (e - 4-18) فيه يظهر تأثير النسبة العالية لأضافة المثبط حيث تقل المناطق المتآكلة في السطح بصورة واضحة وتختفي الحفر والفجوات وتصبح البنية مقاربة نوعا ما الى بنية العينة الأصلية قبل التجارب .



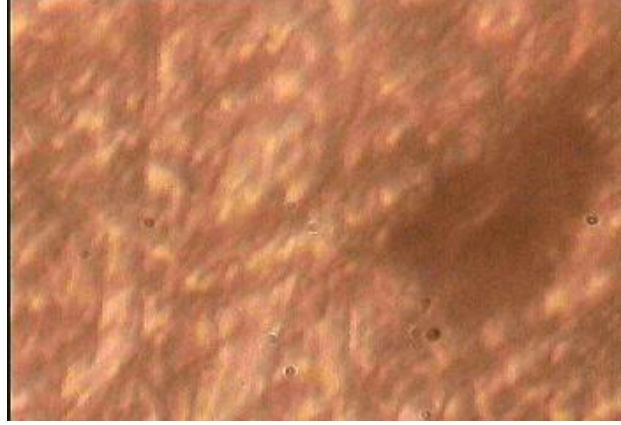
(a)



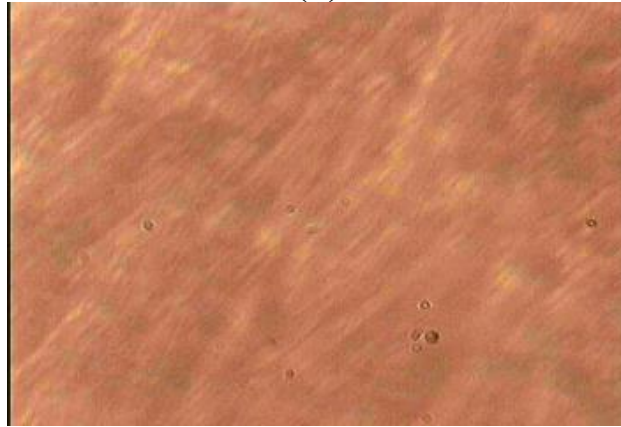
(b)



(c)



(d)



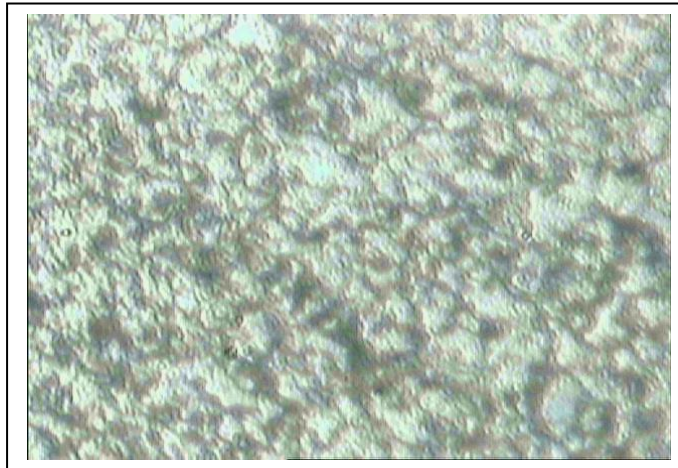
(e)

الشكل (4-18) يوضح البنية المجهرية لفولاذ (SA-178A) عند درجة حرارة 750°C وزمن و (3 hr.) وبقوة تكبير مقدارها (400X) :-

- a- البنية المجهرية لعينة الفولاذ قبل التآكل .
- b- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة الرماد فقط.
- c- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (1:1) مول.
- d- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (2:1) مول.
- e- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (3:1) مول.

(4-6-2) سبائك (213T11)

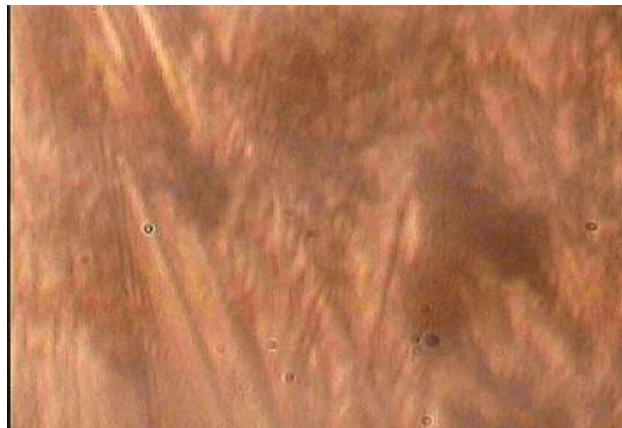
- الخطوات التي تم اجراءها في هذا الاختبار هي :-
- 1- اخذ البنية المجهرية للعينات وهي غير معرضة لأي تجربة ويتضح ان البنية تتكون من الفرايت والبرلايت كما موضح في الشكل (f -4-19) .
 - 2- اخذ البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد فقط. عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3 hr) كما موضح في الشكل (g -4-19) .
 - 3- اخذ البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:1) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) كما يتضح في الشكل (h -4-19) .
 - 4- اخذ البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:2) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) و البنية المجهرية موضحة في الشكل (k -4-19) .
 - 5- اخذ البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:3) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3hr.) والبنية المجهرية موضحة في الشكل (m -4-19) .
- ويلاحظ بالنسبة لجميع صور العينة المجهرية لهذا النوع من الفولاذ أن التآكل فيها أقل من النوع السابق بسبب المقاومة العالية للتآكل التي يمتاز بها هذا النوع من الفولاذ بالرغم من درجة الحرارة العالية المستخدمة



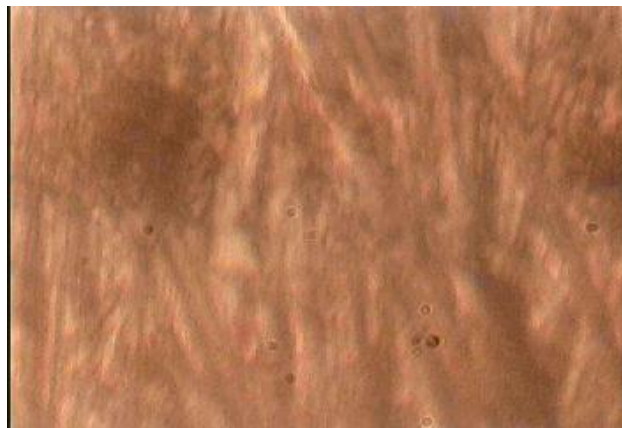
(f)



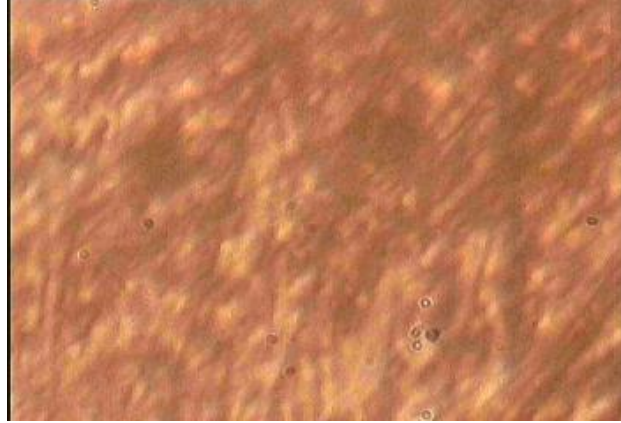
(g)



(h)



(k)



(m)

الشكل (4-19) يوضح البنية المجهرية لفولاذ (213T11) عند درجة حرارة (750°C) وزمن (3 hr.) وبقوة تكبير مقدارها (400X) :-

f- البنية المجهرية لعينة الفولاذ قبل التآكل .

g- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوحود مادة الرماد فقط.

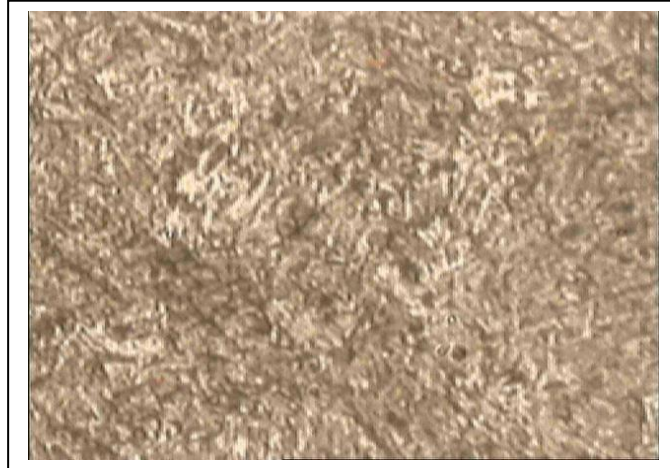
h- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوحود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (1:1) مول.

k- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوحود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (2:1) مول.

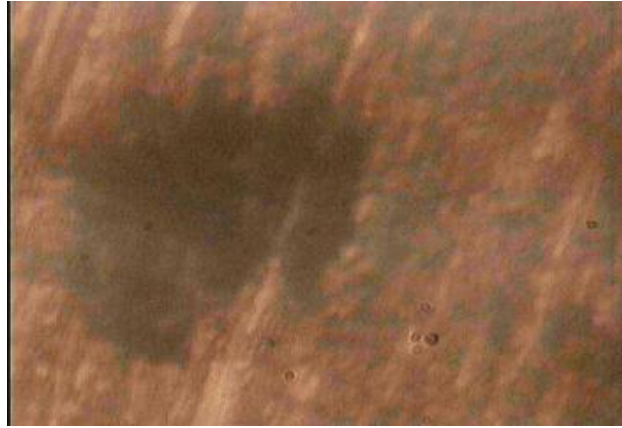
m- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوحود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (3:1) مول.

(4-6-3) سبائك (1045)

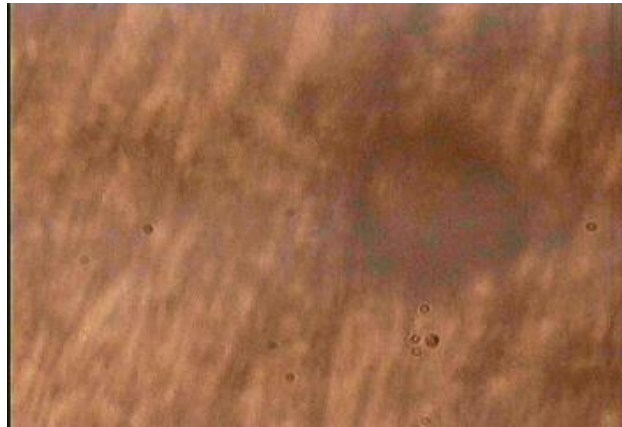
- الخطوات المتبعة عند إجراء اختبار الفحص المجهرى لهذا الفولاذ هي نفس الخطوات المتبعة لنوعي الفولاذ السابقين وهي :-
- 1- تصوير البنية المجهرية للعينات وهي غير معرضة لأي تجربة من التجارب وهي تتكون من الفرايت و البرلايت وكما موضح في الشكل (4-20-n) .
 - 2- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد (Ash) فقط . عند درجة حرارة (750⁰C) وزمن (3hr.) و الشكل الذي يوضح البنية المجهرية هو (4-20-O) .
 - 3- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:1) عند درجة حرارة (750⁰C) وزمن (3hr.) كما موضح في الشكل (4-20-P) .
 - 4- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:2) عند درجة حرارة (750⁰C) وزمن (3hr.) كما موضح في الشكل (4-20-r) .
 - 5- تصوير البنية المجهرية للعينات عند الحرق بوجود مادة الرماد و المثبط بنسبة مولية (مثبط:رماد) هي (1:3) عند درجة حرارة (750⁰C) وزمن (3hr.) كما في الشكل (4-20-S) .



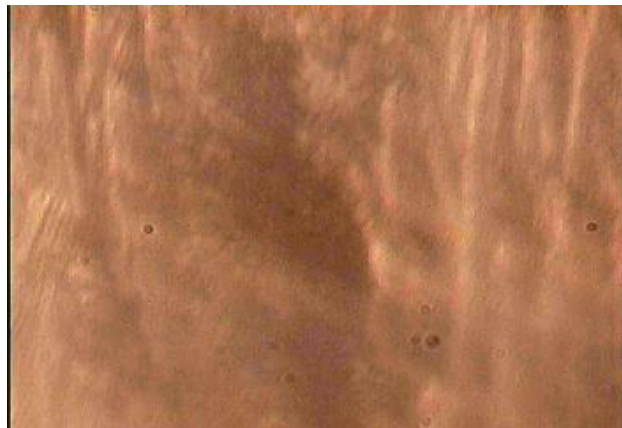
(n)



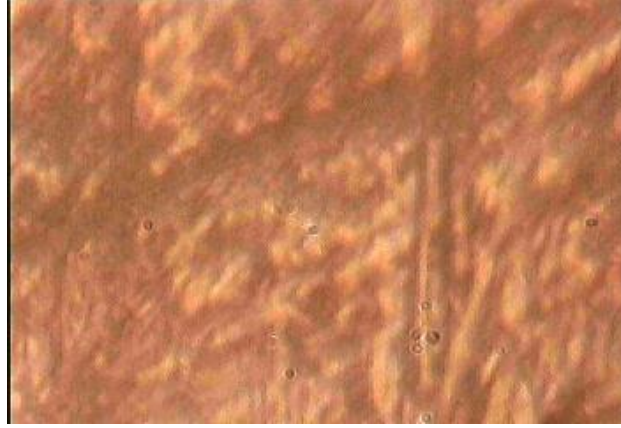
(o)



(P)



(r)



(s)

الشكل (4-20) يوضح البنية المجهرية لفولاذ (1045) عند درجة حرارة 750°C وزمن (3 hr.) وبقوة تكبير مقدارها (400X):-

- n- البنية المجهرية لعينة الفولاذ قبل التآكل .
- o- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة الرماد فقط.
- p- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (1:1) مول.
- r- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (2:1) مول.
- s- البنية المجهرية لعينة الفولاذ عند الحرق بوجود مادة (الرماد : المثبط) بنسبة (3:1) مول.

الفصل الخامس

الاستنتاجات و

التوصيات

- 1- وجود الملوثات ($67\%wt V_2O_5:33\%wt Na_2SO_4$) تسبب في تغير حركية التأكسد أذ تحول من زيادة في الوزن الى فقدان في الوزن .
- 2- إضافة المثبط (أكسيد المغنيسيوم) أحدث نقصانا في معدلات فقدان الوزن في درجات الحرارة والأزمان المستخدمة.
- 3- في درجات الحرارة العالية أظهرت النماذج حالات زيادة مفاجئة في معدلات التأكسد .
- 4- أنصهار مركبات الفناديوم والصوديوم عند درجات حرارة عمل غرف احتراق المراحل البخارية والتي تم معالجتها بأضافة مركبات المغنيسيوم ذات درجة الأنصهار العالية (خارج درجات عمل غرف المراحل) تسبب في انخفاض كبير لمعدلات التآكل لأن نواتج التآكل غير المنصهرة تحمي سطح الفولاذ.
- 5- كان أكسيد المغنيسيوم (MgO) فعالا كمثبط للتآكل و أعتمد تأثيره على النسبة المولية للأضافة. وان النسبة (3مثبط:1رماد) اعطت أفضل النتائج في التقليل من التآكل لأنواع الفولاذ الثلاثة المستخدمة في البحث

- 1- دراسة تأثير كل مكون من مكونات الرماد ($V_2O_5; Na_2SO_4$) لوحده ومقارنته مع النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة.
- 2- تغيير نسب إضافة المثبط عن النسب المستخدمة في هذه الدراسة لمعرفة النتائج .
- 3- تغيير درجات الحرارة المستخدمة ومعرفة مدى تأثير تغير درجة الحرارة على معدل التآكل.
- 4- استخدام مركبات أخرى للمغنيسيوم مثل هيدروكسيد المغنيسيوم وكبريتات المغنيسيوم وغيرها لمعرفة النتائج .
- 5- دراسة التآكل الحاصل عند إجراء التجارب بأزمان أكبر من المستخدمة في هذه الدراسة.

REFERENCES:-

- 1-David N.French , Sc.D., "President of David N.French , Inc. , metallurgists , Northborough , MA" , National Board Classic. Fuel Ash Corrosion , 2001
- 2- Luis Javier Molero de Blas , ph.D.thesis , university of London , 1998.
- 3- E.Nishikawa. M.Kaji and S.I.shigai , "Effects of Mg-Additive Against High Temperature Fouling and Corrosion of Boilers Firing Degraded Fuel Oils " , proc.ASME, JSME THRM.Eng Conf., Vol.1,1983,pp(545-552).
- 4- Kadhim Finteel Al-Sultani" A pilot System for Evaluation of hot Ash Corrosion Inhibition in Power Generation Boilers", 2003.
- 5- N.K. Nadirov , A.K. Yergaliyeva , A.V.Kotova , G.B. Aubakirov and M.A. Morunova , Neft. Khim.,Vol.24, No. 739,1984
- 6- A.V. Malik and S. Ahmad, Trans. SAEST ,Vol. 24, No.119 , 1984.
- 7- J. David Martin , "Use Additives to Prevent Fuel Related Problems",Nalco chemical company ,1980.
- 8- M. M. Barbooti , " Corrosion Inhibitors – Magnesium Compounds Additives to Heavy Fuel Oil " , conference chem.. Arab , Beirut , 10-14 January , 2001.

- 9- G.M.clark and R.Molery , J.,"Solid State Chem.."Vol.16 ,
No.429,1976.
- 10- M. M. Barbooti , S.H.AL - Madfai and H. j. Nassouri,
J.petrol.Res.Vol.7,No.39 , 1988.
- 11- ... د. كاظم عباس الموسوي " التآكل " ، منشورات ELGA
E-mail elgapu@dream vol .ney.mt:2000.
- 12- Dillon C.P , "Forms of corrosion ", MDE Engineers
Inc.,2001.
- 13- أحمد فاضل حمزة الجبوري ، رسالة مقدمة الى قسم هندسة المواد /كلية
الهندسة/جامعة بابل "حماية الفولاذ الكربوني والألمنيوم والنحاس من التآكل
بأستخدام مثبطات عضوية جديدة"، 2007.
- 14- Pierre R .Roberge , " Handbook of corrosion", MDE
Engineers Inc.,2000.
- 15 - قحطان خلف محمد الخزرجي و عبد الجواد محمد امين ، التآكل
أسبابه - أنواعه-طرق الحماية منه ، كلية الهندسة / جامعة بغداد ، 1988.
- 16- محسن عباس اسود الزهيري ، رسالة مقدمة الى قسم هندسة المواد /كلية
الهندسة / جامعة بابل ، "دراسة تأثير بخار ألهدرازين على سطوح بعض المعادن و
السبائك "، 2003م.
- 17- M.G Fontana ,"Corrosion Engineering" , 3rd edition ,Mc
Graw-Hill,1989.
- 18- R.S. Khurmi and R.S. Sedha , " Material Science " ,
S.Chand and Company. Ltd,1995.
- 19- نوال محمد داود الكروي ، رسالة مقدمة الى قسم هندسة المواد /كلية الهندسة
/جامعة بابل ، "مثبط عضوي جديد لحماية الفولاذ الكربوني في اوساط
مختلفة "، 2006.
- 20- W. Bolten ," Engineering Material Technology " , 3rd
Edition ,U.K.1998.
- 21- ASM. , " Materials Handbook " , 9th edition , vol. 13 ,
Corrosion, 1987.

- 22- E.E. sain sbury and R. A. Buchaman , " Fundation Electrochemical Corrosion ". ASV Interaction The materials Information Society,2000.
- 23- جونز ديني " مبادئ منع التآكل " ، الطبعة الثانية .
http:// www. Bookrags..com /abont /1996.
- 24 - اسراء قحطان صبري محمد "رسالة ماجستير مقدمة الى قسم هندسة المواد في كلية الهندسة / جامعة بابل (تحسين مقاومة التآكل لسبيكة ذات أساس المنيوم -نحاس) 2000م.
- 25- -Kenneth G.Budinski Michael K.Budiski Engineering Materials "properties and selection " Prentice-Hall of India private Limited Newdelhi 2006.
- 26- د.صالح امين كزكي-د. وليد محمد صالح-د. طالب حسين الشريفي. خواص المواد الهندسية .
- 27- W.H.Alior , Atmospheric corrosion , John Wiley and sons Inc.,1982.
- 28- Fontana and Green , " Corrosion Engineering " 2nd Ed., Mc Graw-Hill pub , 1978.
- 29- زهير طالب خليف الطائي ، رسالة مقدمة الى قسم هندسة المواد /كلية الهندسة /جامعة بابل ،"الأكساء بالغمر" ، 2005م.
- 30- K.R. Terthewey and chamberlain , " Corrosion for Science and Engineering " , 2nd Ed. , printed in Singapore , 1996.
- 31- حسين باقر رحمة الله " هندسة التآكل وحماية السطوح"،الجامعة التكنولوجية / اللجنة الجامعية للشؤون العلمية ، 1989م.
- 32- http:// goliath. Ecnext. Com/site map. Htm/2007.
http:// goliath. Ecnext. Coms 2/Page – mediakit- Why .

- 33- Z.Yang. K.S.weil , D.M. Paxton ,J.W. Sterention ,
J.Electrochem.Soc.150(9)(2003)A1188.
- 34- P.E.Gannon^{a,*},C.T.Tripp^a , A.K.Knospe^a,C.V.Ramana^a,
M.Deibert^a,R.J.Smith^a,V.I.Gorothovsky^b,V.Shutthanandan^c,
D.Gelles^c ,"High.Temp.Oxidation Resistance and Surface
Electrical Conductivity Of Stainless Steels With Filtered arc
(Cr-Al-N) Multilayer and / or Superlattice Coatings"
, www.sciencedirect.com,2004.
- 35- جميل حبيب غازي "تحسين الأستقرارية الحرارية لسبائك الألومنيوم المستخدمة
في صناعات الفضاء" ، رسالة ماجستير مقدمة الى قسم هندسة المواد – جامعة
بابل ، 2002م.
- 36- L.L.Shreir ,And, R.A.Jarman MSc ,PhD ,CEng, MIEE,
FIW G.T. Burstein, MSc,PhD,MA "Corrosion
Metal/Environment Reactions ", V.1, 2000.
- 37- L.P. singh subhash Chander Jain Brothers "Materials
Science and Processes", (New Delhi)-2004.
- 38- A.S.Khanna Professor Of Technology Bombay , John
stringer "Introduction to High Temperature Oxidation and
Corrosion",2000.
- 39- Kenneth Trethewey, John Chaberlain , Longman Group
Limited,"Corrosion for Science and Engineering ", 1995.
- 40- National Board classic series-Fuel ash corrosion
File ://A:/National Board classic series-Fuel Ash
Corrosion htm presented of David N.French , Inc .
Metallurgists , Northborough M.A 2001.
- 41- ألدكتور محمد حلمي صيوح "طرق الأستخلاص المحسن للبترول" ، /كلية
الهندسة/جامعة الملك سعود-الرياض-المملكة العربية السعودية، 2003م.

42- الدكتور عزيز أحمد أمين ، الدكتور ثروت محمود صالح الكيمياء الصناعية ((مدخل في الأسس العلمية و التقنية)) /قسم الكيمياء/كلية العلوم/جامعة البصرة، 1980م.

43- N.S. Zaki , M.M. barbootio , S.S. Baha - uddin , and E.B.Hassan, Appl. Spectrosc., 43,1257,1989.

44- Betongeffo M.A. , "Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry " , B.Nagy and u.Colombo , editors , Elsevier , Amsterdam , 1967.

45- Stephen R. Turns , " An Introduction To combustion " , Concepts and Applications , 2nd ed., McGraw-Hill , 2000.

46-Uhlig , H.H. and R.W. Revie , "Corrosion and Control " , 3rd ed. New York: John Wiley and Sonc , 1985.

47- M.M Barbooti , E.Z. Said, E.B. Hassan , S.M. Abdul-Ridha,Fuel,68,84,1989.

48- FILE : //A:/ Pollutant Formation and Int - combusition of Heavy liquid Fuels. Luis, htm Javier Molerodeblas , phd thesis , university of London , 1998.

49- Li.Y, " Corrosion Mechanism and Reinforced Protection of Hot Dipped Coated Steel Wire in Seawater " , Ph.D. Northeastern University , Shenang , 1999.

50- T.N. Rhys-Jones , ph.D. Thesis , Cranfield Institute of Echnology , 1981.

51- J.Balajka , " Gas-Side Corrosion in Oil-Fired Boilers" , Research Power Institute , Bratislava , CSSR-1983.

52- Rudolph E.Molush , ' An Inverstigation of the Hot Corrosion Protectivity Behaviour of Platinum Modified Alumind Coating on Nickel-Based Super alloy from Naval Post Gradnate School , March 1979.

53- C.T.Sims , ASME Preprinte 70-Gt-24 . (May 1970) Ref. in (29).

54-مأرب رضا عبد الحسن ألامى " التآكل الحار لأنواع من أطلاء الأنتشارى على سبىكة ذات أساس نىكل بأستخدام جهاز مصنع يحرق وقودا عراقىا "، الجامعة ألتكنلوجىا ، 1989.

55- Adrian M.Belteran and David A.Shores , " The Superalloys ed. By Sims , Hagel , PP.(317-338) , 1972 .

56- F.S. Pettit and C.S. Giggins , " Superalloy It-High Temperature Material for Aerospace and Industrial Power " , PP.(327-357) , 1987.

57- H.Gilder , " High Temperature Alloys for Gas Turbines", ed. by D.Coutsouradis etc.,P.125-138 , 1978.

58- Professor Knstrafford : High Temperature alloys , (proc.conf) , pp(53-78),1985.

59- A.J.B.cutler: "High Temperature Corrosion of Superalloy (proc.conf) , vol 3 , No.7 , P(512-518) , 1987.

60- A.V. Ryabchenkv , E.V. Kuznetsor , and L.V.My asnik-Ovai: Zashchita Metallov , Vol.22 , No.5 , PP.(641-644),1986.

- 61- Das , T. and Mahalingam , R. , " Investigation Of Ash Deposition and Air Toxics Pathways in Boiler Downstream Operation ", Proceedings Of The 2000.International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies , Portland , Or , May 8-12 , 2000.
- 62- British Coal Utilisation Research Association R and D , Report to the Office of Coal Research and General Electric Supplementary Report , September , 1973.
- 63- Bessen and R.E Fryxell , Proceeding of Gas Turbine Materials Conference , Naval Ship Engineering Center , Hyattsville , October , 1972.
- 64- M.E. EL-Dahshan , J.Stringer and D.P. , Whittle , Cobalt , 4.1974, p(86).
- 65- M.S. Hussain ,PhD Thesis , The Victoria University of Manchester 1985.
- 66- Wickert , K. " Forms of Corrosion and Behaviour of Metals and Addition in Firing Installations D.A.C.H.E.M.A. Conference , rank furt , April 1965.
- 67- Amgwe , p. , schlapfer , p. and Preis , H. " Research on the Action of Oil Ash Containing Vanadium on Heat Resistant steel . " Vol. 15 , No. 10 , Wissenschaft and Technik 1949.
- 68- Per G.Kristen sen , Bentkarll , Anders , "Exhaust Oxidation of Unburned Hydrocarbon from Leanburn Natural Gas Engines, Combustion Science and Technology , Vol. 157 , 2000 , pp(263-292).
- 69- M.S. Hussain S.Aprael , Mohammed . Y. Eisa , " Fuel Addition to Combust Vanadic Slag Corrosion in Power-Generating Systems ", Scientific Jar. , T. Krit Univ. , Eng. Sci. , Vol.7 , No.5 , No. V. , 2000.

- 70- Johnson , D.M. , Whittle , D.P. and Stringer , J.Corr. Sci , 721 (15) , 1975 .
- 71- J.G.Smeggil , N.S.Bornstein , and M.A. Decrescemte " , The Effect of NaCl (g) on The Na₂So₄ Induced Hot Corrosion of NiAl , " Engineering Foundation Conferente , New England . College , New Hampshire , June – 26July , 1977.
- 72- E.A.Sondreal , G.H.Gron hovo , P.H. Tufte , and W.Beckering , "Ash Fouling Studies of Low Rank Western V.S.Coals " , Engineering Foundation Conference , New England College , New Hampshire , July-26 , 1977.
- 73- Sun.H.et al , "Proc.Poth Asia Pacific Corrosion Control Conference " , [Bandungi Indonesia Corrosion Association] , D6.1/6 , 1997.
- 74- Martin Qstberg , "Influence of Mixing in High Temperature Gas Phase Reactions , Energy and Fuels , vol.4 , 1996.
- 75- M.L. Zwillenberg , C.Sengupta , and C.R. Guerna , " Water / Oil Mulsioon Combustion in Boilers and Gas Turbins " , Engineering Foundation Conference , New England Collage , , New Hampshire , Juley-26 , 1977.
- 76- Symposium on the Use of Water-in Fuel Emulation in Combustion Processes U.S. Dot , Combridge , Massachusetts, April20,21,1977.
Info.systems.com2007.WW W. Swadeshi77-
- 78-Office of Energy Efficiency Commercial and Institutional Building ,2006.

- 79- Glaubitz , F , The Prevention of Corrosion in Oil Fired Boilers by Combustion of Oil With extremely Low Excess Air Ratio , Paper to European Meeting " Corrosion of H t Gases and Combustion Products " . Organized by D.A. C.H.E.M.A. , Frankfurt , April 1965 .
- 80- Shawki , S. Hanna , " Corrosion Control in Gas Turbines , Corrosion and Corrosion Prevention in Industry , Third Seminer , Baghdad , 24-27 March , 1990.
- 81- A.F.Bromely , "Gas Turbine Fuel Treatment " Petrolite Corp. U.S.A. , 1986.
- 82- R.A. Rapp. " Pure and Appl.chem " . Vol.62 , No.1 , 1990.
- 83- Petrolite Corporation / Tretolite Div. , Fuel Addition " , Petrolite , 1986.
- 84- Macfrolane , J.J , " The RelationShip Between Combustion Condition and The Corrosion of Metal Surface by Fuel Oil Ash Deposits " , Butte Worth , London , 1963.
- 85- T.N. Rhys-Jones , J.R.Nicholils and P. Hancock ,"" Effects of SO₂/SO₃ on the Efficiency with MgO Inhibits Vanadic Corrosion in Residual Fuel Fired Gas Turbines " Corr. Sci.,Vol.23 ,No.2 , PP(39-144) ,1983 .
- 86- W.T. Reid , " External Corrosion and Deposits " , Elsevier , Amsterdam , 1971.
- 87- Mahmood M. Barbooti. Suham H. Al-Madfai and Huda J. Nassonri " Thermo Chemical Studies On Hot Ash Corrosion of Stainless Steel 304 and Inhibition by Magnesium Sulphate " , Else Vier Science Publishers B.V. ,Amsterdam , Thermochemical Alta , 126 , 1988 , pp(34-49).
- 88- P.Hancock , " Corrosion Science " , Vol.23 , No. 51 , 1982.

- 89- Eric Blauenstein , " Technical Evaluation of Magnesia , Influence on Fire Side Deposits Combustion , and Emissions On-Oil Fired Boilers " , Engineering Foundation Conference , New England Collage , New Hampshire , July-26-1977.
- 90- Hanne Philbert Nielsen , " Deposition and High Temperature Corrosion in Biomass-Fired Boilers , Biomass and Bioenergy , Vol.19 , 2000.
- 91- Jenkinson , J.R. and Zaczek , B.J. , " Anti Corrosion Additives in Oil Fired Boilers " , European Meeting , Corrosion by Hot Gases and Combustion Products , Organised by D.A.C.H.E.M.A. , Frankfurt , April , 1965.
- 92- K.B. Alexander K. Prubner. P.F. Tortorelli , " Micro-Structure of Alumina Scale and Coating on Zr-Coating Iron Aluminide Alloys , " Microscopy of Oxide , 3.246-255, J.B. New Comb and J.A. Little eds. , The Institute of Metals, 1997.
- 93- Sidery , J. and Plummer , H. , A note on The Protection of Nimonic Alloys Against Oxidation and Corrosion at Elevated Temp. Corrosion Science , 4, pp(293-313) , 1994.
- 94- Archdal , R.W. , " The Corrosion of Gas Turbine Blades Under Marine Operating Condition " , Corrosion Science , April , 5 , 1983.
- 95- M.E. El-Dihshan , " Effect of Alloy Composition and Fuel Impurities on Accelerated Oxidation " , Part I : "Hot Corrosion of Ni-and Co-Alloys " , Conference of The 1st Arabian on Corrosion , Kuwait , pp(331-346) , 1987 .

- 96- Page K. and Taylor R.J. Ini. Hart A.B. and Cutler A.J. (eds) , " Deposition and Corrosion in Gas Turbine " , Applied Science , London , p(350), 1973.
- 97- Wood G.C. , Wright I.G. , Hodgkiess T. and Whittle D.P. " Werkstoffeu Corrosion " , 21 , 900 , 1970.
- 98- M.E. El-Dahshan , " Effect of Alloy Composition and Fuel Impurities Corrosion on Accelerated Oxidation " , Part II: " Influence of High Tungsten Contents " , Conference of The 1st Arabian on Corrosion , Kuwait , pp(347-361) , 1987.
- 99- P.Y. Hon and J.L. Smialek , " The Effect of H₂- Anneal on The Adhesion of Al₂O₃ Scales on a Fe₃Al-based Alloy " , Peggy Hou , (510) 486-5560 ; Materials Sciences Division (510) 486-4755 , E.O. Lawrehce Berkeley National Laboratory , 2000.
- 100 - Jackson , p.j. & Raask , E. , J. Inst. Fuel , 34 , 275 , (1961).
- 101- Raask E., The mechanism of Corrosion by Fuel Impurities , paper 7 , p. 145 , Butter worths , London (1963).
- 102- Jackson , p.J. , mitt. V. G. B. , 85 , 220 , (1963).
- 103 - M. Ishag Jameel , Honhi Tran , Augusto C. Iovo & Nelson Oliveira" Soot Blower Lance Tube Corrosion in Recovery Boilers".2001.
- 104-Roorkee,Metallurgical and Materials Engineering Department , Indian Institute of Technology -247-667 , India march 2004.

- 105- Buta Singh Sidhu and S.prakash, "Preformance of NiCrAlly , Ni-Cr , Satellite-6 and (Ni₃Al) coatings in (Na₂SO₄-60%V₂O₅)environment at (900⁰C) under cycle conditions. surface and coatings Technology" , volume 201 , Issues 3-4-5 October 2006 , pages 1643-1654 .
- 106- J.G-Gonzalez-Rodriguez, S.Haro , A , Martinez - illafane , V. M. Salinas-Bravo and Calderon-J. porcayo Corrosion performance of heat resistance alloys in (Na₂SO₄-V₂O₅) Molten Salts.
- Material Science and Engineering :A , Volumes 435-436 , 5 November 2006 pages 258-265 .
- 107 - Mahesh Anuwar , R.Jayagan than , vk.Tewari and N.Anvazhagan. Astudy on the hot corrosion behavior of (Ti-6Al-4V alloy) materials Letters , Volume 61 , Issue7, march 2007 pages 1483-1488
- 108- Francois , R. , Thiorry. L. , and Benoit. L , " Piping Equipment / Materials Petrole " , Trouvay and Gavrin , API , ASTM , ASEM Stander , 1998 .
- 109- The Special Instivte of Engineering Industrial , Ministry of Industry and Minerals , Iraq.
- 110- May , W.R. , Zetlmeisl , M.J. and Annand , R.R. , " High Temperature Corrosion in Gas Turbines and Steam Boilers by Fuel Impurities .VII. Evaluation of Magnesium-Aluminum-Silicon Combinations as Corrosion Inhibitors " ibid , Vol.98 , 1776 , pp(511-516) .
- 111- Karin H. Andersen , Flemming J. , "Deposit Formation in a 150 Mwe utility pe-Boiler During Combustion of Coal Straw , Energy and Fuels , Vol.14 , No.4 , 2000 , pp(765-780).
- 112- Standard Chemical Analysis Specification For Carbon Steel "The Thompson Companies " , 2006.

- 113- Causes and Extent of Formation of Contamination / Fouling " , Institution of Engineerings Pakistan , Saudi Arabian Center , P.O.Box 50344 , Riyadh 11523 , 2001.
- 114- Niles , W.D. and Sanders , H.R. , " Reaction of Magnesium with Compounds Formed " , Trans. ASME , Ser. A, Vol.45 , 1974 , pp(611-619).

ABSTRACT:-

The types of corrosion are increased and its harms and losses go up , since dawn of history the researchers confront to prevention from this damage. The study represents an attempt or contribution in protection from damage of hot corrosion which accompanying using fuel contains impurities of heating pipes in steam boilers .The hot corrosion is largest danger for the alloys used in high temperature . this study is concluded experiment for three types of steel using in steam boilers of electrical station in south of Baghdad Thes samples represent different places in burnt rooms of boiler included steels (1045,213T11,SA-178A) , The ordinary oxidation processes conducted for specimens of steel in the temperatures (550,650,750,850,950⁰C) for different times and then diffirent temperatures are used with constant time (3hr.) Coating processes for specimens by impurties material in follow percentage (67%wt V₂O₅:33%wt Na₂SO₄)are performed . This impurty material forms when steel undergoes hot gases wich contain sulpher , sodium and vanadium which react with each other to produce this system . And after this the oxidation processes for samples were done we calculate the change in weight with respect to the area at temperatures (550,650,750,850⁰C) at different times .And then use the inhibitor material (MgO) to decrease the effect of impurities on the steel samples and the oxidation processes doing and culate the change in weight at different temperatures (550,650,750,850⁰C) for different times. And tten the experiments were retened again with constant time (3hr.)and diffirent temperatures. The inhibition materialsare added with ratios : (1ash:1inhibitor ,1ash:2inhibitor ,1ash:3inhibitor) (inhibitor : Ash) .And we used the X-Ray diffraction examenatin (XRD) to know the corrosion products. and we used the optical microscope test to study the changes on samples after corrosion.

The study shows that the steel oxidation processes at this high temperatures led to form thick , porous , weak adhesion oxides . and the mechanism of oxidation change from weight gain to weight loss and the weight loss is small when The inhibitor is added at the time and temperature that used especially at the ratio (3:1) (inhibitor: Ash) that gives best results.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Babylon



Inhibition Vanadic Corrosion by Using Magnesium Oxide In Oil Fired Boilers

A thesis

**Submitted to The Council Of The
College Of Engineering/University Of
Babylon In Partial Fulfillment Of The
Requirements For The Master Degree
Of Science In Materials
Engineering/Metals**

By

Zainab Mohammed Abd-Elmohsen
Al-Zubaidi

(B.SC)
Supervised By
Prof.Dr.A.K.Al-Bikri
Dr.K.F.Al-Sultani

1429

2008