

مورفولوژی و سینتیک فولاد ساده کربنی توسط H_2S در ۸۲۳ تا ۹۲۳ کلوین

محمود فرازی*، سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد**
*گروه متالورژی و مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی
**استاد دانشکده متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

خوردگی فولاد در محیط‌های گوگرد دار در دمای بالا، در صنایع متالورژی، نیروگاه‌ها، پالایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی به‌خصوص در محفظه و دیواره‌های کوره‌ها و محل احتراق به شدت مطرح بوده است. تحقیقات در این زمینه برای شناسایی مورفولوژی لایه‌های محصول خوردگی و نیز سینتیک واکنش‌ها به منظور جلوگیری از تخریب بیشتر و نیز کاهش آثار زیان‌بار به تاسیسات فلزی، رو به گسترش است. در این مقاله، ترمودینامیک و سینتیک واکنش سولفیداسیون فولاد ساده کربنی با گاز H_2S و در دمای بالا به روش وزن سنجی حرارتی ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور محفظه آزمایش (راکتور) طراحی و ساخته شد و گاز H_2S از طریق واکنش Na_2S با اسیدکلریدریک غلیظ تهیه و در شرایط آزمایشات وارد راکتور گردید. آزمایش‌های سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در دمای ۸۲۳ K تا ۹۲۳ K و در فشار یک اتمسفر انجام شد و نتایج آن با مدل‌های هسته کاهنده مطابقت داده شد و معادله ضریب نفوذ آهن در لایه سولفیدی به دست آمد. در این آزمایش‌ها علاوه بر آنالیز لایه‌های سولفیدی با تفرق اشعه X، مورفولوژی آن در حالت تماس فولاد با گاز H_2S در دمای بالا، با میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی

ترمودینامیک، سینتیک، سولفیداسیون، فولاد ساده کربنی، H_2S ، مورفولوژی

۱- مقدمه

طور کلی فرآیند سولفیداسیون به مراتب پیچیده‌تر از فرآیند اکسیداسیون است زیرا که تعداد سولفیدهای پایدار که می‌توانند در حین انجام فرآیند سولفیداسیون ایجاد شوند، معمولاً خیلی بیشتر از اکسیدهای پایدار در فرآیند اکسیداسیون می‌باشند. حجم مولکولی سولفیدها بزرگتر از حجم مولکولی اکسیدها بوده و غالباً شرایط سولفیدها برای ایجاد فازهای با نقطه ذوب پائین مهیا است [۴].

تخریب دیواره کوره‌ها، محفظه‌های احتراق و مجاری خروج گازها، سبب گسترش تحقیقات در زمینه خوردگی در دمای بالا در صنایع متالورژی، نیروگاه‌ها و پتروشیمی شده است [۱،۲،۳].

فرآیندهای سولفیداسیون نسبت به فرآیندهای اکسیداسیون به مراتب کمتر شناخته شده‌اند. در فرآیندهای سولفیداسیون علاوه بر این که لایه‌های سولفیدی بر سطح فلز تشکیل می‌شوند، پدیده‌هایی نظیر: نفوذ یون‌های گوگرد و فلز، رشد و گسترش پوسته و یکنواختی توزیع پوسته سولفیدی نیز مطرح است. به

۲- اصول ترمودینامیکی سولفیداسیون

مهمترین قسمت در بررسی‌های خوردگی در دمای بالا، ضرورت تشخیص این مطلب است که آیا عنصر مشخصی از

است [۴].

۴- نحوه بررسی سرعت سولفیداسیون آلیاژها

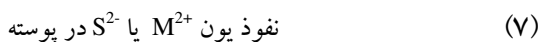
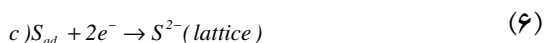
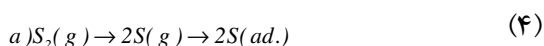
سرعت تشکیل سولفید را می توان به چند روش زیر مورد مطالعه قرار داد:

الف- میزان فلز مصرف شده در مدت آزمایش.

ب- میزان گوگرد مصرف شده طی سولفیداسیون.

ج- میزان سولفید تولید شده در زمان های مختلف [۵].

بسیاری از فلزات در دمای بالا از قانون پارابولیک تبعیت می کنند. نفوذ یکنواخت یک یا دو عامل واکنش دهنده از داخل لایه سولفیدی، همراه با فرآیندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی زیر انجام می شوند [۶-۷]:



سرعت سولفیداسیون به وسیله نفوذ کاتیون ها به سمت بیرون و یا در مواردی نادر به وسیله نفوذ S^{2-} به داخل پوسته سولفیدی کنترل می شود. به لحاظ اهمیت صنعتی و پیچیدگی علمی، نحوه ایجاد و رشد پوسته سولفیدی در فولادها مورد توجه تعدادی از محققین قرار گرفته است [۷، ۸]. در هنگام بررسی سرعت سولفیداسیون به روش وزن سنجی ناپیوسته ابتدا نمونه مورد آزمایش توزین شده و سپس در محیط حاوی گاز سولفیدکننده با شرایط و زمان مشخص در راکتور قرار می گیرد. پس از آن نمونه از داخل راکتور بیرون آورده شده و سرد شده و سریعاً وزن می شود. در این روش باید دقت شود که کلیه لایه های سولفیدی، بر اساس افزایش وزن نمونه سولفید شده متمرکز باشد [۹].

این مقاله به بررسی سینتیک شیمیایی و انتقال فولاد ساده کربنی در محیط گوگرددار و در دمای بالا پرداخته است.

آلیاژ می تواند با عنصر مشخص از فاز گازی وارد واکنش شود یا نه؟ این مطلب خصوصاً در هنگام مواجهه با مخلوطی از گازها، اهمیت پیدا می کند. در این شرایط فرض برقراری تعادل ترمودینامیکی، ابزاری کارآمد برای حل مسئله ارائه می دهد. انرژی آزاد تشکیل سولفیدها با توجه به معادله واکنش (۱) به صورت معادله (۲) است.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{MS}}{a_M \cdot P_{S_2}^{1/2}} \quad (۲)$$

بنابراین فشار تعادلی سولفید عبارت است از:

$$(P_{S_2}) = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \quad (۳)$$

لذا فشار تعادلی با کمک ΔG^0 سولفید و در یک دمای به خصوص، از رابطه (۳) به دست می آید. سولفیداسیون فلز M در هنگامی رخ می دهد که فشار جزء سولفور (S) در اتمسفر گازی بیشتر از فشار تعادلی در رابطه (۳) باشد. بنابراین در محیط های سولفیدی لازم است فشار جزئی سولفور P_{S_2} مشخص باشد تا واکنش پذیری سولفیداسیون امکان پذیر شود [۴].

۳- روش های مطالعه سولفیداسیون در دمای بالا

هدف از مطالعه سولفیداسیون در دمای بالا، بررسی سینتیک واکنش سولفیداسیون یک آلیاژ تحت شرایط ترمودینامیکی مشخص نظیر: دما، فشار و ترکیب شیمیایی است. یکی از روش های متداول برای بررسی این واکنش ها، روش اندازه گیری ناپیوسته وزنی است. در این روش نمونه با وزن و ابعاد مشخص در زمان های معین برای انجام واکنش در محفظه واکنش (راکتور) تحت دما و جریان گازهای واکنش کننده قرار می گیرد. پس از گذشت مدتی معین از شروع آزمایش، نمونه از راکتور خارج شده و در اثر تماس با هوا تا دمای محیط سرد می شود. توزین مجدد و در برخی موارد اندازه گیری ابعاد اطلاعات لازم برای تعیین سرعت سولفیداسیون را به دست می دهد. بررسی سینتیک سولفیداسیون از طریق اندازه گیری وزن نمونه بسیار دقیق تر از اندازه گیری ابعاد آن قبل و بعد از واکنش

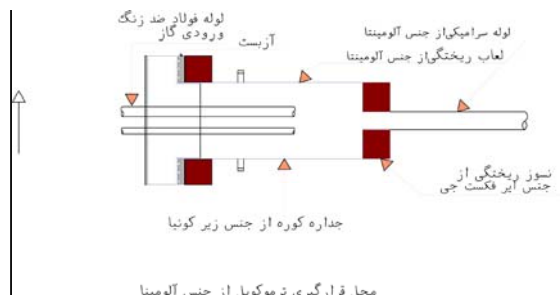
اتمسفر و در دماهای بین ۹۲۳ K - 823 K و در محیط H_2S صورت گرفت. سپس مورفولوژی ساختار پوسته‌ها و لایه‌های سولفیدی و نحوه توزیع عناصری نظیر S و Fe در پوسته با کمک میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

۵- روش تحقیق

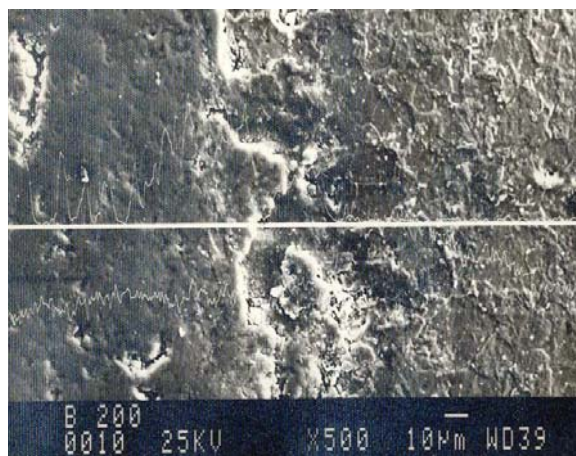
در ابتدا راکتوری طراحی و ساخته شد که تصویر آن در شکل (۱) نشان داده شده است. نمونه‌های مورد آزمایش از جنس فولاد ساده کربنی با ابعاد $10 \times 10 \times 2$ mm بوده که در وسط هر کدام سوراخی به قطر ۳ میلی متر تعبیه شده بود. نمونه‌ها ابتدا با سمباده کمی سائیده و با پودر آلومینا پولیش شده تا جلای آینه‌ای پیدا کرده و سپس با آب و استون، شستشو شده و خشک شدند. در کلیه مراحل فوق‌الذکر باید از یکنواختی ضخامت قطعات اطمینان حاصل شود. به منظور نگهداری نمونه‌ها در داخل کوره از میله‌های سرامیکی با قطر ۲ میلی متر و طول حدود ۷ سانتی متر استفاده شد به طوری که نمونه‌ها بر روی میله‌های سرامیکی نصب گردید و در داخل محفظه واکنش به طور افقی قرار گرفتند. سپس محفظه واکنش (راکتور) در داخل کوره تا من به طور افقی قرار گرفته و گاز H_2S با دبی تقریبی 3CC/Sec از روی سطح نمونه‌ها و در دمای مورد نظر واکنش عبور داده شد. گاز H_2S از طریق محفظه‌های بخصوصی که به طور پشت سر هم قرار گرفتند، بر طبق واکنش (۹) تولید شده و در دمای بالا، به سمت نمونه‌ها هدایت شده به طوری که در مسیر ورود گاز به راکتور آنرا با $Mg(OH)_2$ تصفیه نموده تا HCl آن کاملاً خارج گردد. سپس از ستون‌های آهنکی عبور کرده تا رطوبت‌گیری شود.



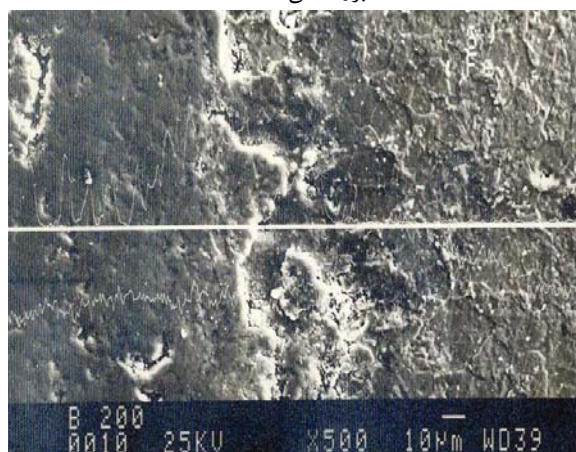
درجه حرارت محفظه واکنش توسط ترموکوپل اندازه‌گیری شده که دقت اندازه‌گیری دما در این شرایط $\pm 5 \text{ K}$ بوده است. برای جلوگیری از اکسیداسیون شدید نمونه‌ها در حین انجام واکنش، محفظه واکنش به دقت آب‌بندی شد. این محفظه در داخل تونل افقی کوره تا من قرار گرفت و سپس به



شکل (۱): طرح محفظه آزمایش (راکتور) جهت انجام آزمایش‌ها در دمای بالا

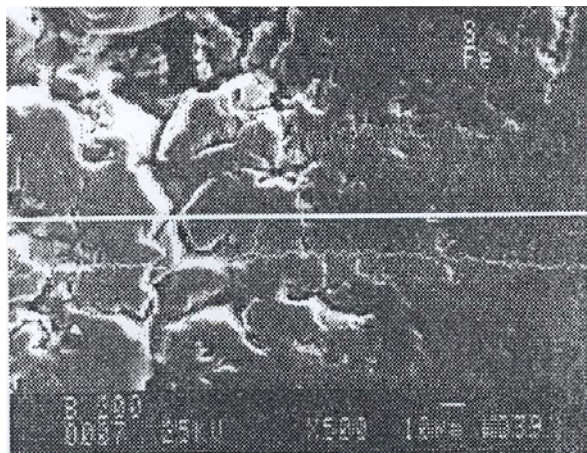


شکل (۲): لایه‌های تشکیل شده در اثر سولفیداسیون فولاد ساده کربنی با گاز H_2S در شرایط دمای 923 K فشار ۱ اتمسفر و مدت ۲۰ دقیقه. در سمت چپ تصویر فلز پایه و در سمت راست آن لایه‌های سولفیدی مشاهده می‌شود (بزرگنمایی $270 \times$).

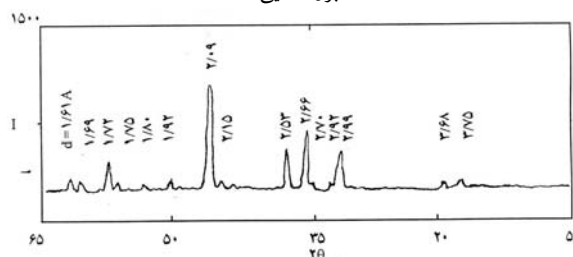


شکل (۳): نحوه توزیع عناصر S و Fe در لایه‌های سولفیدی ایجاد شده بر روی فولاد ساده کربنی. در اینجا سمت راست شکل (۲) نشان داده شده است (بزرگنمایی $500 \times$).

آزمایش‌ها از روش وزن سنجی حرارتی ناپیوسته و در فشار



شکل (۴): توزیع عناصر Fe و S در لایه های سولفیدی ایجاد شده در سطح فولاد ساده کربنی. در اینجا سمت چپ شکل ۲ نشان داده شده است. (بزرگنمایی 500X)



شکل (۵): نمودار XRD ترکیب شیمیایی FeS در پوسته های موجود بر روی فولاد ساده کربنی

فولاد همراه با خلل و فرج زیادی است. این لایه ها بسیار ترد و حساس هستند و لذا برای پولیش مناسب آنها باید دقت زیادی نمود. خراش هایی که بر سطح لایه سولفیدی وجود دارد به مراتب عمیق تر از خراش های موجود در سطح فلز است. بنابراین، زمان لازم جهت پولیش برای از بین رفتن کامل این خراش ها بیشتر از زمان لازم برای پولیش سطوح فلزی است. در صورتی که این مرحله با دقت انجام شود لایه های کاملاً فشرده همراه با خلل و فرج به دست خواهد آمد که برای مطالعات متالوگرافی با میکروسکوپ الکترونی بسیار مناسب است.

مرحله اچ کردن: در این مرحله، به منظور بررسی ساختار میکروسکوپی لایه های سولفیدی و نیز فصل مشترک بین لایه سولفیدی و فلز، از محلول ۲٪ Nital استفاده می شود. پس از آن شستشو در آب یا الکل در مدت کافی صورت می گیرد به

آرامی حرارت داده شد و در دماهای آزمایش، گاز H_2S با دبی مشخص وارد محفظه واکنش گردید. در کلیه مراحل انجام واکنش، درجه حرارت نمونه ها و محفظه واکنش، و دبی گاز، و زمان لازم واکنش به دقت کنترل شد و پس از مدت زمان مشخصی از انجام واکنش، ورود گاز H_2S قطع گردید و نمونه ها از آن خارج شد و تا دمای محیط سرد شدند و سپس با ترازوی دقیق توزین شدند. اختلاف وزن آنها قبل و بعد از واکنش محاسبه گردید.

۶- نتایج و مباحث

نحوه بررسی نمونه ها

اولین مرحله مطالعه لایه های حاصل از سولفیداسیون، بررسی چشمی با چشم غیر مسلح می باشد. از این روش، یکنواختی و صافی لایه های تشکیل شده بر روی سطح فولاد بررسی و نیز وضعیت ترک های احتمالی در لایه ها مشخص می شود. لذا می توان چگونگی سولفیداسیون در لبه ها و در سطوح داخلی و مرکز نمونه ها را با یکدیگر مقایسه کرد.

پس از این مرحله، بررسی ها با کمک میکروسکوپ الکترونی SEM صورت می گیرد. بهره گیری از روش آنالیز تفرق با اشعه ایکس XRD جهت بررسی فازهای موجود در لایه های سولفیدی نیز ضروری می باشد. مراحل آماده سازی نمونه ها در اینجا به صورت زیر انجام شد.

نحوه آماده سازی نمونه های سولفید شده جهت بررسی میکروسکوپی

نمونه های سولفید شده ابتدا مانت سرد شدند و از انجام کارهای مکانیکی و شرایطی که باعث آسیب رساندن به لایه سولفیدی شود، اجتناب گردید. در مانت سرد از رزین های مایع به خصوص (اپکسی) استفاده شد. در این روش ابتدا، نمونه ها در قالب به طور مناسب قرار می گیرند و سپس رزین در داخل قالب ریخته و پس از مدتی قطعات مانت شده حاوی نمونه ها آماده می شوند [۱۰].

پولیش نمونه ها: لایه های سولفیدی ایجاد شده بر روی

می‌دهد. این تصاویر با کمک دستگاه الکترون میکروپروب (Microprobe Electron) وبا ولتاژ شتاب دهنده ۲۵kV و جریان ۸۰ تا ۱۵۰ میلی آمپر تهیه شده است.

آنالیز لایه‌های سولفیدی با استفاده از اشعه ایکس :

به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای ایجاد شده در لایه‌های سولفیدی و در اثر انجام واکنش سولفیداسیون، نمونه ای از این لایه‌ها جهت آنالیزاتفرق اشعه ایکس تهیه گردید. نمونه مورد آنالیز حاوی لایه‌های سولفیدی موجود بوده که به صورت همگن تهیه شد. سپس پودر آن با اشعه ایکس آنالیز شد. در شکل (۵) نتیجه آنالیز XRD لایه‌های سولفیدی تشکیل شده بر روی فولاد نشان داده شده است.

همان گونه که از نمودار آنالیز اشعه ایکس در شکل (۵) مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی (بزرگ) و پیک‌های فرعی (کوچک) آن مورد بررسی قرار گرفته و با جستجو در مراجع مربوطه [۱۱ و ۱۲] ترکیب شیمیایی لایه‌ها، FeS تشخیص داده شد.

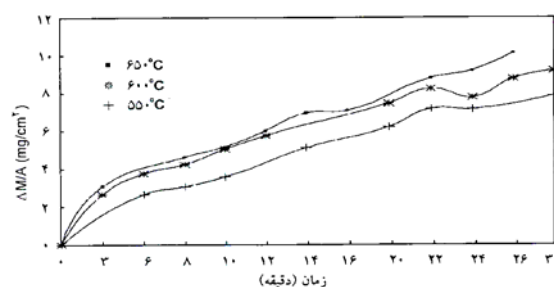
تطبیق نتایج آزمایش با مدلها :

در نمودار شکل (۶) نحوه افزایش وزن نمونه‌های فولاد ساده کربنی بر واحد سطح بر حسب زمان واکنش و در دماهای مختلف واکنش سولفیداسیون نشان داده شده است.

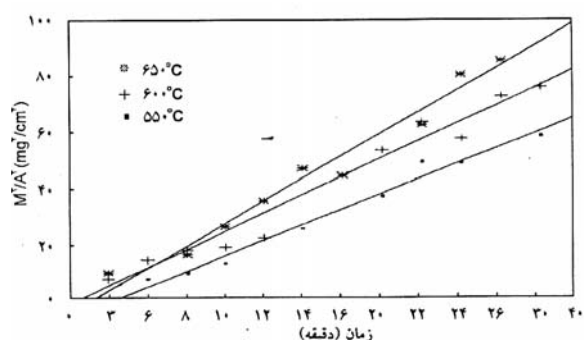
در شکل (۷) نحوه تغییرات مربع افزایش وزن نمونه‌ها در اثر واکنش سولفیداسیون در واحد سطح، بر حسب زمان واکنش و در درجه حرارت‌های مختلف با کمک شکل (۶) رسم شده است. همان گونه که از شکل (۷) مشاهده می‌شود، سولفیداسیون فولاد ساده کربنی مورد آزمایش از قانون سرعت پارابولیکی پیروی می‌نماید.

مقادیر سرعت سولفیداسیون فولاد ساده کربنی مورد آزمایش را می‌توان بر طبق قانون آرنیوس بر حسب عکس درجه حرارت به گونه‌ای که در شکل (۷) نشان داده شده است رسم نمود.

با توجه به شکل (۷) مشاهده می‌شود که نتایج آزمایش‌های سولفیداسیون فولاد ساده کربنی با گاز H_2S منجر به دستیابی به



شکل (۶): نحوه تغییرات افزایش وزن نمونه بر حسب زمان واکنش سولفیداسیون در دماهای ۸۲۳ K، ۸۷۳ K، ۹۲۳ K



شکل (۷): رسم مربع افزایش وزن نمونه‌ها بر حسب زمان سولفیداسیون فولاد ساده کربنی و در تماس با گاز H_2S در فشار ۱ اتمسفر و دماهای مختلف

طوری که محلول اچ که بر اساس خاصیت موئینگی به داخل حفره‌ها و ترک‌ها نفوذ می‌کند، کاملاً خارج می‌شود. سپس نمونه‌ها در مقابل جریان هوای داغ خشک می‌شوند.

آنالیز محصول واکنش سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در برابر گاز H_2S

شناخت ساختار میکروسکوپی و مورفولوژی پوسته‌های سولفیدی و زمینه فلزی در تماس با گاز H_2S از اهمیت زیادی برخوردار است.

شکل (۲) ریز ساختار پوسته‌های سولفیدی ایجاد شده بر روی فولاد ساده کربنی را نشان می‌دهد. این پوسته‌ها بسیار ترد و شکننده بوده و آماده سازی مقاطع لازم برای متالوگرافی با مشکلات زیادی همراه بود.

شکل‌های (۳ و ۴) نحوه توزیع کمی عناصر گوگرد و آهن را در زمینه فولادی و نیز پوسته‌های سولفیدی ایجاد شده در اثر سولفیداسیون در شرایط گاز H_2S و در دمای 923K نشان

[۵] Livraghi, M. Quaglia, G.M. Barrilac, Uberti, F. *Charactrion of High temperature Corrosion Behaviour of the Modified Ferritic Steel. Process Materials, innovation Stqinless Steel, Vol.3. Floence Italy, 11-14 Oct, (1993).* خط راست می شود. با کمک شیب این خط انرژی اکتیواسیون برابر: $Q=6.899\text{kcal}$ است.

۷- نتیجه گیری :

[۶] Narita, T.Lshikawa, T.Nakamari, M. *Sulfidation properties of low alloy steels in H₂S and H₂ atmospher. Pub: Elsevier Science. Netherland, (1992).* سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در تماس با گاز H₂S در محدوده درجه حرارت 823 K-923 K، تحت نفوذ داخلی طبق

[۷] K.N Strafford and Manifold, *The Corrosion of Fe and some based alloys in S vapour at 500°C Corrosion Science. Vol. 9pp 489 to 507, (1969).* معادله Mazet [۱۳-۱۴] است. برای ضریب نفوذ در محصول رابطه (۱۰) به دست آمد.

[۸] K.L. Luthra, *Mechanism of Low Temp. Hot Corrosion High Temprature Corrosion by : Rappe, (۲۰۰۳).*
$$D = 7,68 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{6899,25}{RT}\right) \quad (10)$$

[۹] R.A. Meussner and C.E. Birchenall, *The Growth of Ferrous Sulfide on Iron. Corrosion j. 13,6771 ,Oct, (1957).* این ضریب نفوذ برای نفوذ به سمت بیرون کاتیون ها در لایه سولفیدی و به سمت فصل مشترک FeS/SO₂ است.

[۱۰] Philips, *Modern Metallographic techniques and their applications, Wiely Interscience, (1971).* **۸- تقدیر و تشکر**

Culity, *Elements of X-Ray Diffraction Addison Wesley, M.A. (1956).* از کلیه عزیزانی که در انجام مراحل آزمایشگاهی و تدوین مطالب این تحقیق یاری نمودند، سپاسگزارم.

[۱۱] *Inorganic powder Diffraction File, published by joint committee on powder Diffraction Standards, philadelphia, set: 1-22, (1903-1960).* **۹- مراجع**

[۱] Mazet, N, Spinner. *Modeling of Gas-Solid Reactions, 2. porousSolids, Int. Chem. Eng. Vol.32.No. 3. P:395. (1992)* Nakamor, M. Harade, Y. *Sulfide Corrosion of water cooled wall tubes in oil fired Boilers under low oxygen combustion conditions, published by : Elsevier Applied Science, (1988).*

[۲] Mazet, N, *Modeling of Gas-Solid Reactions, 1Non-PorousSolids Int.Chem. Eng. Vol.32.No.2 .pp:271-284, April, (1992).* Kihara, S., Nakagawa, K. *High Temp. Corrosion in Advanced Thermal Power Plants Corrosion Eng. 37,9,566-576.sept, (1988).*

[۳] T.F. Foerster, A.V. Levy and J.S. Newman *Corrosion of Metals in Coal Environments, :High Temperature Corrosion. Publied by : NACE, (1983).*

[۴] O. Kubaschusk, and Hopkins, B.E., *the Oxidation of Metals and Alloys, Secend edition, Academic press, Inc. New York, (1962).*