

مورفولوژی و سینتیک سولفیداسیون فولاد کم کربن توسط H_2S و SO_2 در ۸۲۳ تا ۹۲۳ کلوین

محمود فوازی - سید خطیب الاسلام صدرنژاد

دانشکده متالورژی - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده: خوردگی فولاد در محیط‌های سولفیدی در دمای بالا و در صنایع متالورژی، نیروگاهها، پالایشگاهها و... خصوصاً در محفظه‌ها و دیواره‌های کوره‌ها و محل احتراق به شدت مطرح بوده است. تحقیقات در این زمینه برای شناسائی مورفولوژی ساختار لایه‌های محصول خوردگی و نیز سینتیک واکنش به منظور جلوگیری از تخریب بیشتر و نیز کاهش آثار زیانبار به تأسیسات فلزی، رو به گسترش است. در این مقاله، ترمودینامیک و سینتیک واکنش سولفیداسیون فولادها با گاز خورنده H_2S 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 اسید کلریدریک غلیظ تهیه گردید. آزمایش‌های سولفیداسیون فولادهای ساده کربنی در دمای $550^\circ C$ تا $650^\circ C$ و در فشار معمولی انجام شد و نتایج آن با مدل‌های هسته کاهنده مطابقت داده شد. معادله ضریب نفوذ آهن در محصول محاسبه شد که برابر $(-\frac{6899}{RT}) \exp(-\frac{6899}{RT})$ است. در این آزمایشها علاوه بر آنالیز لایه‌های سولفیدی با اشعه X ، مورفولوژی آنها نیز در دو حالت: تماس فولاد با گازهای H_2S و SO_2 در دمای بالا، با میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

۱- مقدمه

تخریب دیوارهای کوره‌ها، محفظه‌های احتراق و کانالهای خروج گاز سبب گسترش تحقیقات در زمینه خوردگی در دمای بالا در صنایع متالورژی، نیروگاهها و پتروشیمی شده است [۱-۳]. در 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 پدیده‌های نظیر: نفوذ یونهای گوگرد

و فلز، رشد و گسترش پوسته و یکنواختی توزیع پوسته نیز مطرح است. به طور کلی فرآیند سولفیداسیون به مراتب پیچیده تر 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 هستند. حجم مولکولی سولفیدها بزرگتر از حجم مولکولی اکسیدهای بوده و غالباً شرایط سولفیدها برای ایجاد فازهای با نقطه ذوب پایین مهیا است [۴].

۲- اصول ترمودینامیکی سولفیداسیون

مهمترین قسمت در بررسی‌های خوردگی در دمای بالا ضرورت تشخیص این مطلب است که آیا عنصر مشخصی از آلیاژ می‌تواند با عنصر مشخص از فاز گازی وارد واکنش شود یا نه؟ این مطلب خصوصاً در هنگامی که با مخلوطی از گازها مواجه باشیم، اهمیت پیدا می‌کند. در این شرایط فرض برقراری تعادل ترمودینامیکی، ابزاری کارا برای حل مسئله ارائه می‌دهد. انرژی آزاد تشکیل سولفیدها با توجه به معادله واکنش (۱) به گونه معادله (۲) است.



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

بنابراین فشار تعادلی سولفید عبارت است از:

$$(P_{S_{\nu}}) = \exp. (-\Delta G^{\circ}/RT) \quad (3)$$

لذا فشار تعادلی با کمک ΔG° سولفید و در یک دمای بخصوص، از رابطه (۳) به دست می‌آید. سولفیداسیون فلز M در هنگامی رخ می‌دهد که فشار جزء سولفور (S) در اتمسفرگازی بیشتر از فشار تعادلی در رابطه (۳) باشد. بنابراین در محیط‌های سولفیدی لازم است فشار جزئی سولفور ($P_{S_{\nu}}$) مشخص باشد تا واکنش پذیری سولفیداسیون امکان پذیر شود [۴].

۳- روشهای مطالعه سولفیداسیون در دمای بالا

هدف از مطالعه سولفیداسیون در دمای بالا، بررسی سینتیک واکنش سولفیداسیون یک آلیاژ تحت شرایطی مشخص نظیر دما، فشار و ترکیب شیمیایی معلوم است. یکی از روشهای متداول برای بررسی این واکنش‌ها روش اندازه‌گیری ناپیوسته وزن است. در این روش نمونه با وزن و ابعاد مشخص در زمانهای معین برای انجام واکنش در محفظه واکنش (راکتور) تحت دما و جریان گازهای واکنش‌کننده قرار می‌گیرد. پس از گذشت مدتی معین از شروع آزمایش، نمونه از راکتور خارج شده و در اثر تماس با هوا تا دمای محیط سرد می‌شود. توزین مجدد و در برخی موارد اندازه‌گیری ابعاد، اطلاعات لازم برای تعیین سرعت سولفیداسیون را به دست می‌دهند. بررسی سینتیک سولفیداسیون از طریق اندازه‌گیری وزن نمونه بسیار دقیق تر از اندازه‌گیری ابعاد آن قبل و بعد از واکنش است [۴].

۴- نحوه بررسی سرعت سولفیداسیون فلزات و آلیاژها

سرعت تشکیل سولفید را می‌توان 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 زمانهای مختلف [۵].

بسیاری از فلزات در دمای بالا از قانون پارابولیک تبعیت می‌کنند . نفوذ یکنواخت یک یا دو عامل واکنش از داخل لایه سولفید همراه با فرآیندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی زیر می‌توان در این گونه موارد اتفاق بیافتد [۶-۷]:



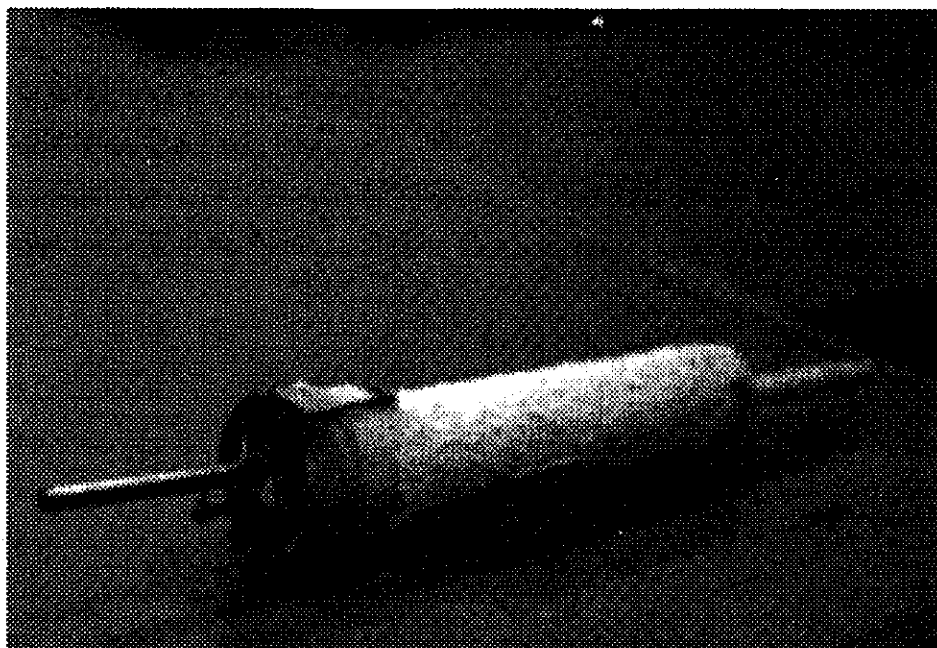
سرعت سولفیداسیون به وسیله نفوذ کاتیونها به سمت بیرون و یا در مواردی نادر به وسیله نفوذ S^{z-} به داخل کنترل می‌شود . به لحاظ اهمیت صنعتی و پیچیدگی علمی ، نحوه ایجاد و رشد پوسته سولفید در فولادها مورد توجه تعدادی از محققین قرار گرفته است [۷-۸]. در هنگام بررسی سرعت سولفیداسیون به روش توزین ناپیوسته ابتدا نمونه مورد آزمایش توزین شده و سپس در محیط حاوی گاز سولفیدکننده با شرایط و زمان مشخص در راکتور قرار می‌گیرد . پس از آن نمونه از داخل راکتور بیرون آورده شده و سرد شده و سریعاً وزن می‌شود . در این روش بایستی دقت شود که کلیه لایه‌های سولفیدی ، براساس افزایش وزن نمونه سولفیده شده متمرکز بوده است [۹] .

قسمتی از این مقاله به بررسی سینتیک شیمیایی و انتقال فولاد ساده کربن در محیط‌های سولفیدی و در دمای بالا اختصاص یافته است . آزمایش‌ها از روش وزن سنجی حرارتی به صورت ناپیوسته و در فشار اتمسفر و در دماهای بین $۶۵۰^{\circ}C - ۵۵۰^{\circ}C$ و در محیط‌های SO_2 و یا 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 .

شرح آزمایش: در ابتدا جهت انجام آزمایشها راکتوری طراحی و ساخته شد که تصویر آن در شکل (۱) نشان داده شده است .

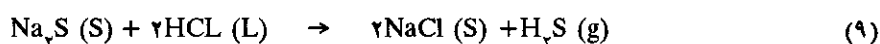
نمونه‌های مورد آزمایش از جنس فولاد ساده کربنی با ابعاد $۱۰ \times ۱۰ \times ۲mm$ بوده که در وسط هر کدام سوراخی به قطر ۳ میلی‌متر تعبیه شده است . نمونه‌ها ابتدا با سمباده کمی سائیده و با پودر آلومینا پولیش شده تا جلای آینه‌ای پیدا کرده و سپس با آب و استون ، شستشو شده و خشک می‌شوند . در کلیه مراحل فوق الذکر بایستی از یکنواختی ضخامت قطعه‌ها اطمینان حاصل شود . به منظور نگهداری نمونه‌ها در داخل کوره از میله‌های سرامیکی با قطر ۲ میلی‌متر و طول حدوداً ۷ سانتی‌متر 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.



شکل ۱- تصویر محفظه آزمایش (راکتور) جهت انجام آزمایشها در دمای بالا

گاز H_2S از طریق محفظه‌های مخصوصی که به طور سری 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. علاوه بر آن از ستونهای آهکی عبور کرده تا رطوبت گیری شود.



درجه حرارت محفظه واکنش توسط ترموکوپل اندازه‌گیری شده که دقت اندازه‌گیری دما در این شرایط $\pm 5^\circ$ بوده است. به خاطر جلوگیری از اکسیداسیون شدید نمونه‌ها در حین انجام واکنش، محفظه واکنش به دقت آب بندی شد. این محفظه در داخل تونل افقی کوره تامن قرار گرفتن و سپس به آرامی حرارت داده شد و در دمای مورد نظر آزمایش گاز H_2S با دبی مشخص وارد محفظه واکنش گردید. در کلیه مراحل انجام واکنش، درجه حرارت نمونه‌ها و محفظه واکنش، و دبی گاز، و زمان لازم واکنش به دقت کنترل شده و پس از مدت زمان مشخصی از انجام واکنش، ورود گاز H_2S قطع شده و نمونه‌ها از آن خارج شده و تا دمای محیط سرد شده و سپس با ترازوی دقیق توزین شدند. اختلاف وزن آنها قبل و بعد از واکنش محاسبه گردید.

۵- نحوه بررسی نمونه‌ها

اولین مرحله مطالعه لایه‌های حاصل از سولفیداسیون بررسی چشمی با چشم غیر مسلح می‌باشد. از این طریق یکنواختی و صافی لایه‌های تشکیل شده بر روی سطح فولاد بررسی و نیز وضعیت ترکهای احتمالی در لایه‌ها

مشخص می‌شود. لذا می‌توان چگونگی سولفیداسیون در لبه‌ها و در سطوح داخلی و مرکز نمونه‌ها را با همدیگر مقایسه کرد.

پس از این مرحله، بررسی‌ها با کمک میکروسکوپ نوری و یا *SEM* صورت می‌گیرد. بهره‌گیری از روش آنالیز با اشعه ایکس جهت بررسی فازهای موجود در لایه‌های سولفیدی نیز ضروری می‌باشد. مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها در اینجا به صورت زیر انجام پذیرفت.

۶- نحوه آماده‌سازی نمونه‌های سولفیده شده جهت بررسی میکروسکوپی

نمونه‌های سولفیده شده بایستی ابتدا مانت سرد شوند و از انجام کارهای مکانیکی و شرایطی که باعث آسیب رساندن به لایه سولفیدی شود اجتناب گردد. در مانت سرد از رزین‌های مایع مخصوص (اپکسی) استفاده می‌شود. در این روش ابتدا نمونه‌ها در قالب به‌طور مطلوبی قرار می‌گیرند و سپس رزین در داخل قالب ریخته و پس از مدتی قطعات مانت شده حاوی نمونه‌ها آماده می‌شوند [۱۰].

پولیش نمونه‌ها: لایه‌های سولفیدی ایجاد شده بر روی فولاد همراه با خلل و فرج زیادی است. این لایه‌ها بسیار ترد و حساس هستند و لذا برای پولیش مناسب آنها زمان زیادی لازم است. خراشهایی که بر سطح لایه سولفیدی وجود دارد به مراتب عمیق‌تر از خراشهای موجود در سطح فلز است. بنابراین زمان لازم جهت پولیش برای از بین رفتن کامل این خراشها بیشتر از زمان لازم برای پولیش سطوح فلزی است. در صورتی‌که این مرحله با دقت انجام شود لایه‌های کاملاً فشرده خلل و فرج به دست خواهد آمد که برای مطالعات متالوگرافی با میکروسکوپ نوری و الکترونی بسیار متناسب است.

مرحله اچ‌کردن: در مرحله اچ کردن به منظور بررسی ساختار میکروسکوپی لایه‌های سولفیدی و نیز فصل مشترک بین لایه سولفید و فلز از محلول *Nital* ۲٪ استفاده می‌شود. پس از آن شستشو در آب یا الکل در مدت کافی صورت می‌گیرد به طوری‌که محلولی که بر اساس خاصیت موئینگی به داخل حفره‌ها و ترک‌ها نفوذ می‌کند کاملاً خارج و شستشو شود. سپس نمونه‌ها در مقابل جریان هوای داغ خشک می‌شوند.

آزمایشهای سولفیداسیون نمونه‌های فولاد ساده کربنی در دو شرایط زیر انجام شد:

الف - سولفیداسیون فولاد در برابر گاز H_2S

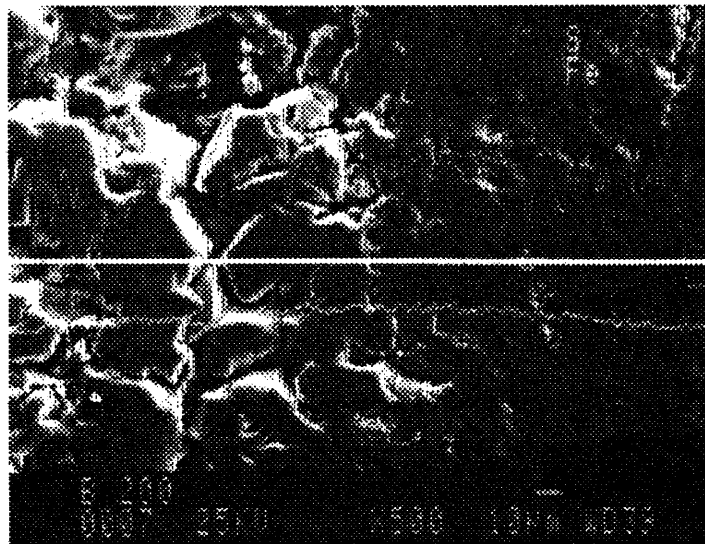
ب - سولفیداسیون فولاد در برابر گاز SO_2

آنالیز محصول واکنش سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در برابر گاز H_2S

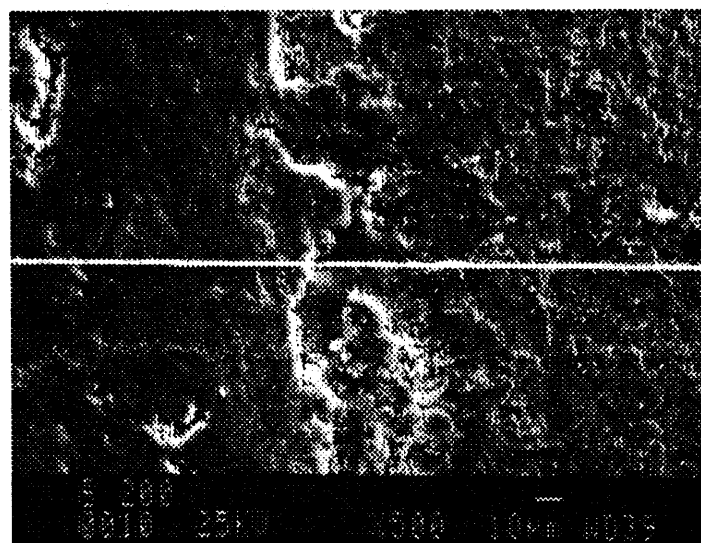
الف - ساختار میکروسکوپی و مورفولوژی پوسته‌های سولفیدی و هسته فلزی در تماس با گاز H_2S :

تصویر (۲) ساختار میکروسکوپی پوسته‌های ایجاد شده بر روی فولاد ساده کربنی را نشان می‌دهد. پوسته‌های سولفیدی بسیار ترد و شکننده بوده و لذا آماده‌سازی مقاطع مناسب جهت متالوگرافی با محدودیتهای توأم بوده است.

تصاویر (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 $650^\circ C$ نشان می‌دهد. این تصاویر با کمک دستگاه الکترون میکروپروب و با ولتاژ شتاب دهنده $25KV$ و جریان 80 تا $150 MA$ تهیه شده است.



شکل ۲- لایه‌های تشکیل شده در اثر سولفیداسیون فولاد ساده کربنی با گاز H_2S در شرایط دمای $650^\circ C$ ، فشار ۱ اتمسفر و مدت ۲۰ دقیقه. در سمت چپ تصویر فلز پایه و در سمت راست آن لایه‌های سولفیدی مشاهده می‌شود (بزرگنمایی $270\times$).

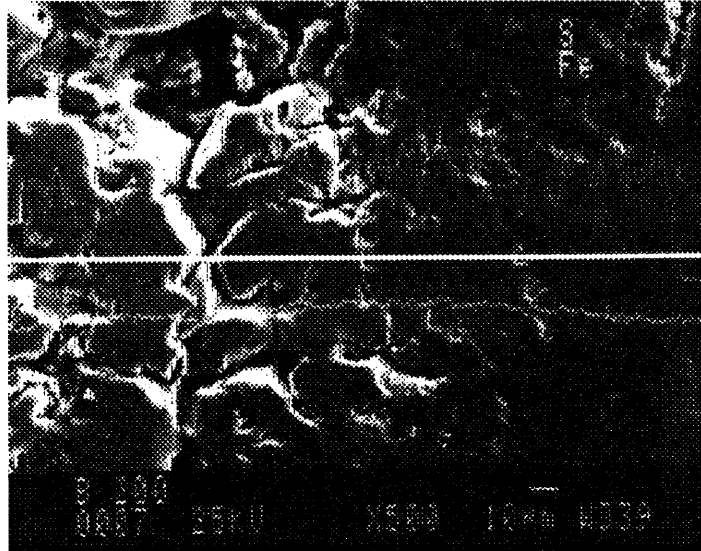


شکل ۳- نحوه توزیع عناصر Fe و S در لایه‌های سولفیدی ایجاد شده بر روی فولاد ساده کربنی. (سمت راست تصویر ۲) نشان داده شده است (بزرگنمایی $500\times$).

۷- آنالیز لایه‌های سولفیدی با استفاده از اشعه ایکس

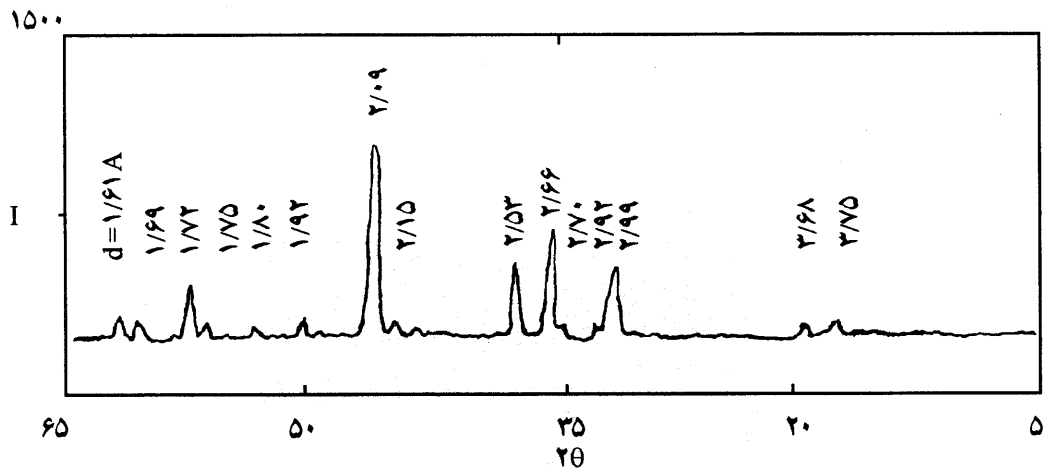
به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی فازهای ایجاد شده در لایه‌های سولفیدی و در اثر انجام واکنش سولفیداسیون، نمونه‌ای از این لایه‌ها جهت آنالیز با اشعه X تهیه گردید. نمونه مورد آنالیز مخلوطی از لایه‌های سولفیدی موجود بوده که به صورت همگن تهیه شد. سپس پودر آن با اشعه ایکس آنالیز شد. در شکل (۵) نتیجه

آنالیز *XRD* لایه‌های سولفیدی تشکیل شده بر روی فولاد نشان داده شده است.



شکل ۴- توزیع عناصر *Fe* و *S* در لایه‌های سولفیدی ایجاد شده بر روی فولاد ساده کربنی. در اینجا سمت چپ تصویر ۲ نشان داده شده است.

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



شکل ۵- نمودارهای *XRD* ترکیب شیمیایی *FeS* را برای پوسته‌های موجود بر روی فولادهای ساده کربنی مشخص می‌نماید.

ب- سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در برابر گاز SO_2

مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی لایه‌های سولفیدی در تماس با گاز SO_2 : از قطعات تخریب شده جداره لوله

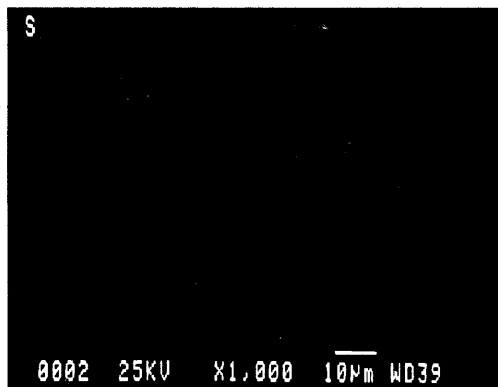
فولاد ساده کربنی که در تماس با گاز SO_2 و در دمای $650^\circ C$ به مدت ۲۵ دقیقه قرار داشت، نمونه‌های مناسب متالوگرافی تهیه شد. سپس مورفولوژی و ساختار میکروسکوپی لایه‌های آن مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها کاملاً چربی زدایی و شستشو و مانت شده و پس از انجام پولیش واج، با میکروسکوپ نوری بررسی شدند. به منظور بررسی جزئیات مورفولوژی لایه‌های سولفیدی تشکیل شده در سطح نمونه‌ها با کمک میکروسکوپ الکترونی، نمونه‌های مانت شده ابتدا در خلأ پوشش طلا داده شدند و سپس مورد بررسی قرار گرفتند.

شکل (۶) و (۷) نشان دهنده ساختار میکروسکوپی پوسته تشکیل شده در اثر سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در محیط گاز SO_2 است که با میکروسکوپ الکترونی تهیه شده‌اند.



شکل ۶- محل رشد لایه FeS در روی فولاد ساده کربنی. این نمونه در دمای $650^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با گاز SO_2 قرار داشته است (بزرگنمایی $1000X$).

در شکل (۷) نحوه توزیع نقطه‌ای گوگرد (با کمک SEM و در بزرگنمایی $1000X$) نشان داده شده است. از این شکل تجمع گوگرد در لایه‌های سولفیدی در مقایسه با فلز پایه (باریکه سمت راست) به خوبی مشهود است.

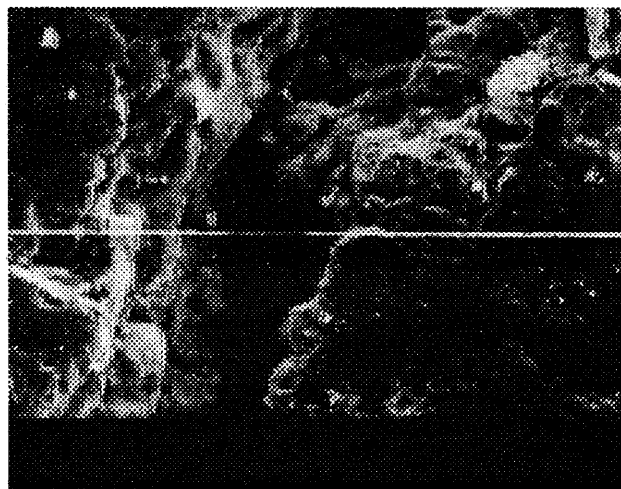


شکل ۷- نحوه توزیع گوگرد در نمونه شکل (۶) لایه سولفیدی (در سمت راست شکل) و فلز پایه (در سمت چپ شکل) مشاهده می‌شود (بزرگنمایی $1000X$).

در لایه‌های سولفیدی، یون‌های آهن مهاجرت کرده و به سطح مشترک $FeS/SO_2(g)$ رسیده و در پیمودن این مسیر حفره‌هایی با شکل و اندازه تقریباً یکسان در فاصله بیشتری از سطح مشترک بجا می‌گذارند. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که یون سولفور دارای تحرک بسیار کمتری نسبت به یون آهن است که عملاً در رشد سولفید تسریع به عمل می‌آورد. نحوه توزیع خطی عناصر گوگرد و آهن در طول مسیری که از فلز پایه شروع شده و به لایه‌های سولفیدی ختم می‌گردد در شکل‌های (۸) و (۹) نشان داده شده است.

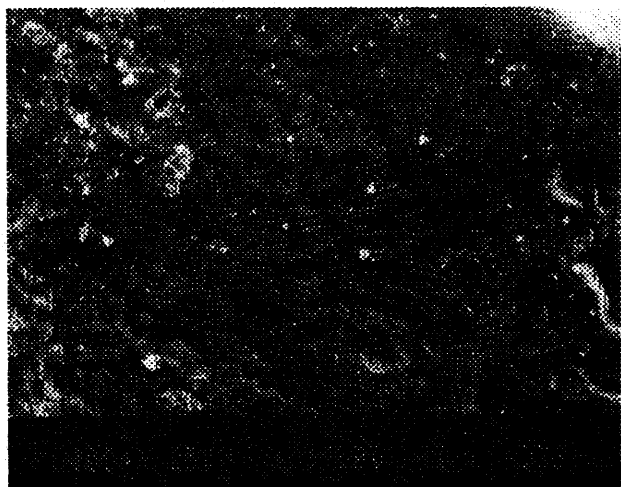


شکل ۸- لایه‌های سولفیدی ایجاد شده بر روی سطح فولاد ساده کربنی به همراه توزیع خطی عناصر آهن و گوگرد در دمای $650^{\circ}C$ و به مدت ۳۰ دقیقه و فشار ۱ اتمسفر. سمت راست شکل لایه‌ای سولفیدی است (بزرگنمایی $500\times$).

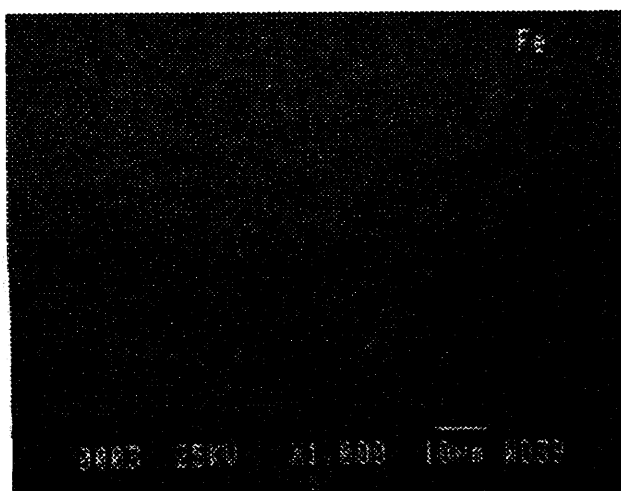


شکل ۹- نحوه توزیع خطی عناصر آهن و گوگرد در لایه‌های سولفیدی (ادامه سمت راست شکل ۸)، (بزرگنمایی $150\times$).

شکلهای (۱۰) و (۱۱) دلیلی بر تشکیل ساختار یوتکتیکی $Fe:FeS$ در اتمسفر سولفید کننده است. ساختار FeS : FeS یوتکتیکی در دمای $650^{\circ}C$ و در محیط SO_2 و در فشار ۱ اتمسفر به دست آمده است.



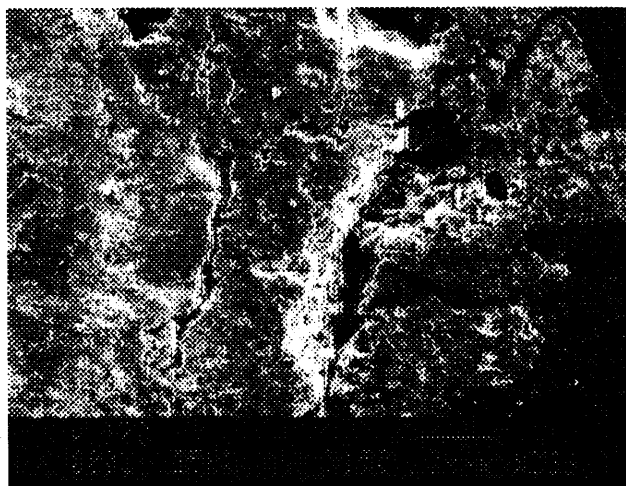
شکل ۱۰- ساختار یوتکتیکی $Fe:FeS$ در اتمسفر سولفیده کننده در دمای $650^{\circ}C$. حفره‌های موجود نشان دهنده محل خالی ناشی از حرکت یون Fe به سمت سطح مشترک FeS/SO_2 می‌باشد (بزرگنمایی $800\times$).



شکل ۱۱- توزیع نقطه‌ای آهن در شکل (۱۰) (بزرگنمایی $200\times$).

دانه بندی مواد لایه سطح سولفید آهن بزرگ بوده در حالیکه دانه بندی نزدیک سطح مشترک Fe/FeS تقریباً ریز می‌باشد. همچنین، در ناحیه با دانه بندی بزرگ، چندین ترک بین دانه‌ای بزرگ وجود دارد (شکل ۱۲) که علت آن به هنگام پولیش کردن برمی‌گردد. در هنگام پولیش کردن برخی از ذرات سولفیدی کننده می‌شوند و یا به علت تردی زیاد به صورت بین دانه‌ای شکسته می‌شوند. پهنای ترک‌های طولی در حین سرد کردن نمونه‌ها به دلیل

ضریب انبساط حرارتی زیاد آهن ، افزایش می یابد .



شکل ۱۲- لایه های سولفیدی ایجاد شده بر روی سطح فلز به همراه چندین ترک طولی . این نمونه در $650^{\circ}C$ و در فشار گاز ۱ اتمسفر به مدت ۳۰ دقیقه سولفیده شده است . سمت چپ شکل ، فلز پایه است (بزرگنمایی $150\times$)

با بررسی دقیق ساختارهای میکروسکوپی تعداد زیادی از نمونه ها می توان برای نحوه تشکیل ترکهای طولانی در پوسته ها ، مراحل زیر را پیشنهاد نمود :

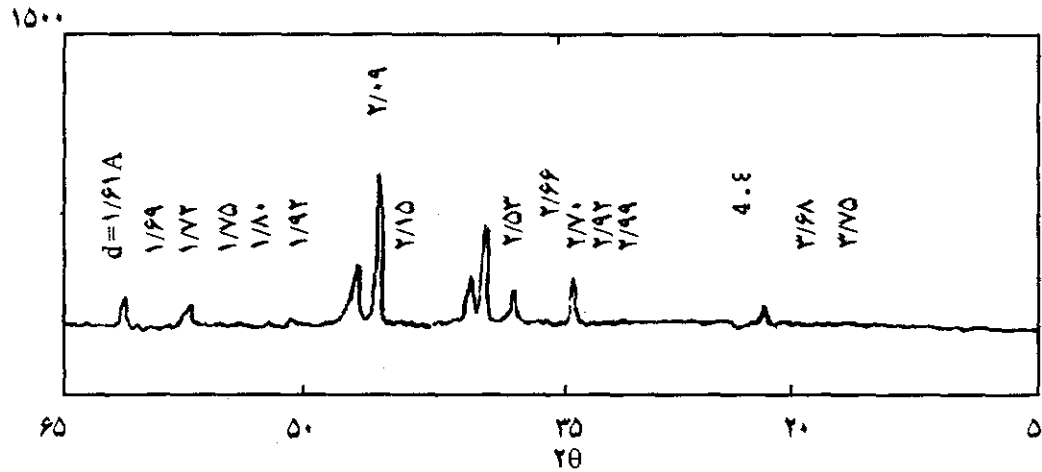
در ابتدا با شروع سولفیداسیون فلز ، نمونه فولادی صرفاً به قشر فشرده و صلبی از سولفید آهن محدود شده است . همینکه ضخامت این قشر اضافه می شود حجم فلز باقیمانده نیز کاهش می یابد .

به دلیل شکل هندسی نمونه و همچنین مکانیزم رشد لایه ها تنش های فشاری در لایه های خارجی سولفیدها و نیز تنش های کششی در فصل مشترک Fe/FeS ، بروز می کنند . به نظر می رسد که با وجود این شرایط تنش ، سولفید از خود مقاومت نشان دهد ولی همینکه ضخامت سولفید افزایش پیدا می کند مقدار این تنش ها نیز اضافه شده تا اینکه در سطح مشترک Fe/FeS شکست ایجاد شود .

۸- آنالیز پوسته های سولفیدی با اشعه ایکس

به منظور شناسائی ترکیب شیمیائی فازهای لایه های سولفیدی از اشعه ایکس استفاده شد . پوسته های حاصل شده از واکنش فولاد ساده کربنی در محیط سولفیدی و در تماس با گاز SO_2 پس از مدت ۳۰ دقیقه در دمای $650^{\circ}C$ ایجاد شدند . این لایه ها ابتدا از سطح جدا شده و به صورت پودر در آمده و تحت آنالیز با اشعه X قرار گرفتند . به طور کلی لایه های سولفیدی ایجاد شده بر روی نمونه فولادی پس از گذشت مدتی از انجام واکنش به شدت ترد و شکننده می شوند و لذا در هنگام حمل و نقل کاملاً از نمونه ها جدا می شوند .

نتایج آنالیز فوق در نمودار شکل (۱۳) آمده است . با توجه به این نمودار و پیک های بزرگ (اصلی) و پیک های کوچک (فرعی) آن ، و بهره گیری از مراجع مربوط به شناسائی ترکیب شیمیائی های مختلف معدنی با اشعه ایکس [۱۱-۱۲] جنس لایه های سولفیدی *Monozlite* تشخیص داده شد که در صد بسیار بالائی از این ترکیب شیمیائی سولفید آهن است .



شکل ۱۳- نمودار آنالیز اشعه ایکس محصول واکنش فولاد ساده کربنی در تماس با SO_2 در دمای ۶۵۰ و فشار ۱ اتمسفر. ترکیب شیمیائی Monozite است.

تأثیر دما

در جداول (۱-۲-۳) مشخصات و نتایج آزمایش‌های مربوطه به تأثیر دما در سینتیک واکنش فولادهای ساده کربنی در تماس با H_2S و در دماهای $550^\circ C$ ، $600^\circ C$ ، $650^\circ C$ آمده است. محدوده زمانی این آزمایش‌ها، بین صفر تا ۳۰ دقیقه متغیر بوده است.

جدول ۱- مشخصات و نتایج آزمایش‌های تأثیر دما در سینتیک فولادهای ساده کربنی در تماس با H_2S و در دمای $550^\circ C$

شماره نمونه	وزن نمونه قبل از واکنش (gr)	وزن نمونه واکنش کرده (gr)	اختلاف وزن (gr)	$\Delta M/A$ (mg/cm^2)	$\Delta M^2/A^2$ (mg^2/cm^4)	زمان (دقیقه)
ج ۱-۱	-	-	-	-	-	۳
ج ۱-۲	۴/۴۷۲۰	۴/۸۳۳۰	۰/۳۶۱۰	۲/۵۹۵	۶/۷۳۰۰	۶
ج ۱-۳	۴/۶۱۱۰	۵/۰۲۷۱	۰/۴۱۶۱	۲/۹۷	۸/۸۲	۸
ج ۱-۴	۴/۲۵۳۰	۴/۷۲۷۲	۰/۴۷۴۲	۳/۴۶۲	۱۲/۰۰	۱۰
ج ۱-۵	۴/۱۱۵۰	-	-	-	-	۱۲
ج ۱-۶	۴/۴۷۰۰	۵/۱۶۳	۰/۶۹۳۰	۴/۹۸۵	۲۵/۴۰	۱۴
ج ۱-۷	-	-	-	-	-	۱۶
ج ۱-۸	۴/۳۰۱	۵/۱۱۳۰	۰/۸۱۲۰	۵/۹۹	۳۵/۸۸	۲۰
ج ۱-۹	۴/۲۷۵۲	۵/۲۷۰۰	۰/۹۹۴۸	۶/۹۲	۴۷/۸۸	۲۲
ج ۱-۱۰	۴/۶۴۱	۵/۶۰۴	۰/۹۶۳۰	۶/۸۸	۴۷/۴۰	۲۴
ج ۱-۱۱	۴/۴۲۱۰	-	-	-	-	۲۶
ج ۱-۱۲	۴/۶۳۲	۵/۶۸۹۰	۱/۰۵۷	۷/۵۵	۵۷/۰۰	۳۰

جدول ۲- مشخصات و نتایج آزمایشهای سولفیداسیون فولادهای ساده کربنی در تماس با گاز H₂S و در دمای ۶۰۰°C

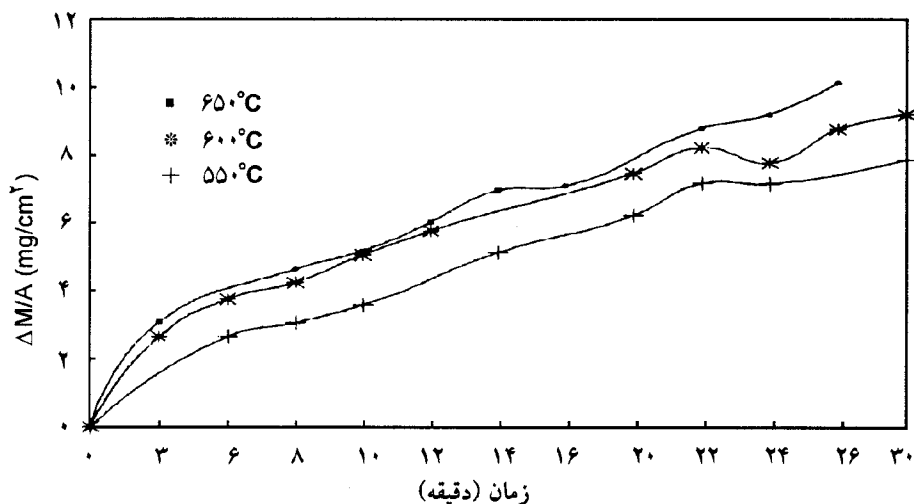
شماره نمونه	وزن نمونه قبل از واکنش (gr)	وزن نمونه واکنش کرده (gr)	اختلاف وزن (gr)	$\Delta M/A$ (mg/cm ²)	$\Delta M^2/A^2$ (mg ² /cm ⁴) (دقیقه)	زمان
ج ۱-۱۳	۴/۸۵۳۱	۵/۲۱۹۹	۰/۳۶۶۸	۲/۶۲	۶/۸	۳
ج ۱-۱۴	۴/۳۱۹۳	۴/۸۳۷۳	۰/۵۱۸	۳/۷	۱۳/۶۹	۶
ج ۱-۱۵	۴/۶۷۶	۵/۲۵۵۰	۰/۵۷۹	۴/۱۵	۱۷/۲	۸
ج ۱-۱۶	۴/۲۹۵۰	۴/۸۸۷۰	۰/۵۹۲	۳/۹۳	۱۷/۸۹	۱۰
ج ۱-۱۷	۴/۵۸۳۱	۵/۲۲۸۵	۰/۶۴۵۴	۵/۶۱	۲۱/۲	۱۲
ج ۱-۱۸	۴/۸۲۰۰	-	-	-	-	۱۴
ج ۱-۱۹	۴/۱۸۳۰	۵/۱۹۵۲	۱/۰۱۲۲	۷/۲۳	۵۲/۲۷	۲۰
ج ۱-۲۰	۴/۳۳۱	۵/۴۳۷	۱/۱۰۶	۷/۹۷	۶۲/۴	۲۲
ج ۱-۲۱	۴/۹۱۶۰	۵/۹۶۶	۱/۰۵	۷/۵۰	۵۶/۲۵	۲۴
ج ۱-۲۲	۴/۲۹۰۰	۵/۴۷۴	۱/۱۸۴	۸/۴۶	۷۱/۵۰	۲۶
ج ۱-۲۳	۴/۴۱۸۰۰	۵/۶۲۷	۱/۲۰۹	۸/۶۸	۷۴/۶۴	۳۰

جدول ۳- مشخصات و نتایج آزمایشهای سولفیداسیون فولادهای ساده کربنی در تماس با گاز H₂S و در دمای ۶۵۰°C

شماره نمونه	وزن نمونه قبل از واکنش (gr)	وزن نمونه واکنش کرده (gr)	اختلاف وزن (gr)	$\Delta M/A$ (mg/cm ²)	$\Delta M^2/A^2$ (mg ² /cm ⁴) (دقیقه)	زمان
ج ۱-۲۴	۴/۴۷۰	۴/۸۹۱۴	۰/۴۲۱۴	۳/۰۵	۹/۰۶	۳
ج ۱-۲۵	-	-	-	-	-	۶
ج ۱-۲۶	۴/۶۱۱۳	۵/۱۶۲۹	۰/۵۵۱۶	۴/۵۴	۱۵/۵۲	۸
ج ۱-۲۷	۴/۲۵۴۰	۴/۹۶۱	۰/۷۰۷	۵/۰۵	۲۵/۵۰	۱۰
ج ۱-۲۸	۴/۱۰۰۰	۴/۹۲۳	۰/۸۲۳	۵/۸۸	۳۴/۵۷	۱۲
ج ۱-۲۹	۴/۴۷۰۰	۵/۴۱۹۲	۰/۹۴۹	۶/۷۸	۴۵/۹۶	۱۴
ج ۱-۳۰	۴/۲۷۵۲	۵/۱۹۷۸	۰/۹۲۲۶	۶/۸۹	۴۳/۴۲	۱۶
ج ۱-۳۱	۴/۹۱۱	-	-	-	-	۲۰
ج ۱-۳۲	۴/۴۳۸	۵/۵۳۴۲	۱/۰۹۶۲	۸/۵۳	۶۱/۳۰	۲۲
ج ۱-۳۳	۴/۱۹۸	۵/۳۱۸	۱/۱۲	۸/۹۱	۷۹/۳۸	۲۴
ج ۱-۳۴	۴/۲۷۰۱	۵/۵۲۵۳	۱/۲۸۵	۹/۱۸	۸۴/۲۷	۲۶

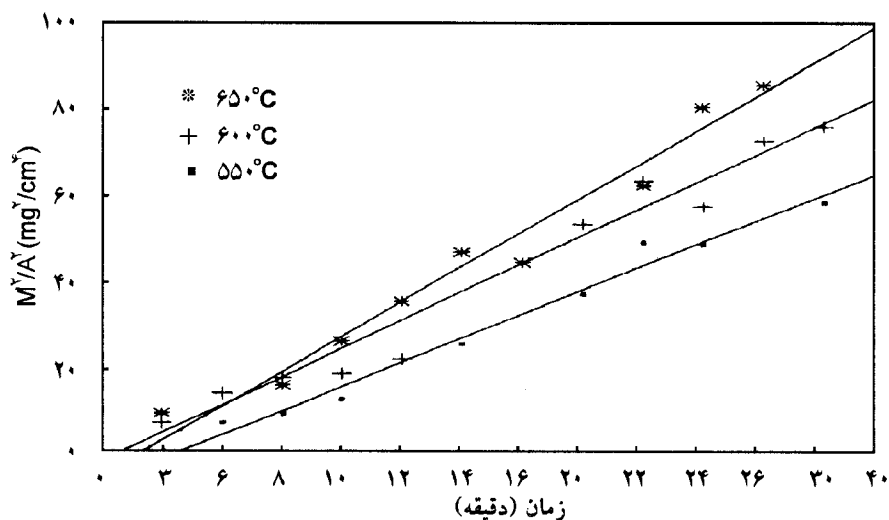
۹-تطبیق نتایج آزمایش با مدلها

با کمک جداول (۱ تا ۳)، نمودارهای شکل (۱۴) رسم شده است در این نمودار نحوه افزایش وزن نمونه‌های فولاد ساده کربنی بر واحد سطح برحسب زمان واکنش و در دماهای مختلف واکنش سولفیداسیون نشان داده شده است.



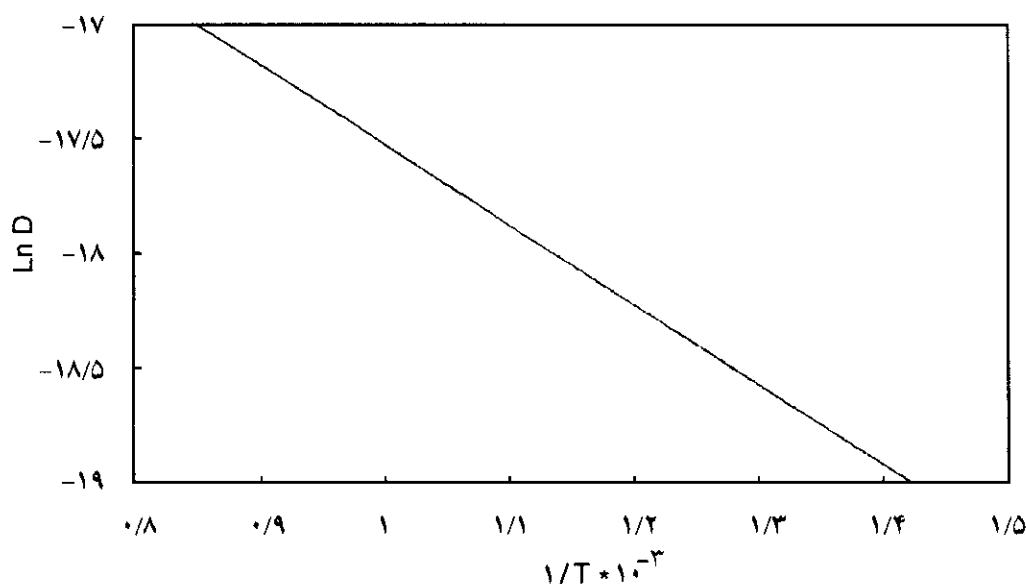
شکل (۱۴) نحوه تغییرات افزایش وزن نمونه برحسب زمان واکنش سولفیداسیون در سه دمای ۵۵°C، ۶۰°C، ۶۵°C

در شکل (۱۵) نحوه تغییرات مربع افزایش وزن نمونه‌ها در اثر واکنش سولفیداسیون در واحد سطح برحسب زمان واکنش و در درجه حرارت‌های مختلف با کمک شکل (۱۴) رسم شده است. همان گونه که از شکل (۱۵) مشاهده می‌شود مشخص می‌گردد که سولفیداسیون فولاد کربنی مورد آزمایش از قانون سرعت پارابولیکی متابعت می‌نماید.



شکل ۱۵- رسم مربع افزایش وزن نمونه‌ها برحسب زمان سولفیداسیون فولاد ساده کربنی و در تماس با گاز H₂S در فشار ۱ اتمسفر و دماهای مختلف

مقادیر ثابت سرعت سولفیداسیون فولاد کربنی مورد آزمایش را می‌توان برطبق قانون آرنیوس برحسب عکس درجه حرارت به گونه‌ای که در شکل (۱۶) نشان داده شده است رسم نمود.



شکل ۱۶- وابستگی سولفیداسیون آهن به درجه حرارت در فشار ۱ اتمسفر

با توجه به شکل (۱۶) مشاهده می‌شود که نتایج آزمایشهای سولفیداسیون فولاد با گاز H_2S منجر به دستیابی به خط راست می‌شود. با کمک شیب این خط انرژی اکتیواسیون برابر $Q = 6/899 \text{ KCal}$ است

۱۰- نتیجه‌گیری

سولفیداسیون فولاد ساده کربنی در تماس با گاز H_2S در محدوده درجه حرارت $650^\circ C - 550^\circ C$ تحت نفوذ داخلی طبق معادله $Mazet [13-14]$ است. برای ضریب نفوذ در محصول رابطه زیر به دست آمد:

$$D = 7/68 \times 10^{-7} \exp \left(- \frac{6899/25}{RT} \right)$$

این ضریب نفوذ برای نفوذ به سمت بیرون کاتیون ها در لایه سولفیدی و به سمت فصل مشترک FeS/SO_2 است.

مراجع

- [۱] 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] 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." published by : NACE, (1983).
- [۴] .o. Kubaschusk, and Hopkins, B.E., the Oxidation of Metals and Alloys, Secend edition, Academic press, Inc. New York, (1962).
- [۵] Livraghi, M. Quaglia, G.M. Barrilac, Uberti, F. "Charactrization of High temperature Corrosion Behaviour of the Modified Ferritic Steel. "Process Materials, innovation Stainless Steel",Vol. 3. Floence Italy, 11-14 Oct, (1993).
- [۶] Narita, T.Lshikawa, T. Nakamari, M. Sulfidation properties of low alloy steels in H₂S and H₂ atmospher. pub: Elsevier Science. Netherland, (1992).
- [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).
- [۸] K.L. Luthra, "Mechanism of Low Temp. Hot Corrosion" High Tempreature Corrosion by : Rappe,(1983).
- [۹] R.A. Meussner and C.E. Birchenall, The Growth of Ferrous Sulfide on Iron."Corrosion j." 13, 6771 ,Oct, (1957).
- [۱۰] Philps, "Modern Metallographic techniques and their applications", Wiely Interscience, (1971).
- [۱۱] Culity, "Elements of X-Ray Diffraction" Addison Wesley, M.A. (1956).
- [۱۲] Inorganic powder Diffraction File, published by joint committee on powder Diffraction Standards, philadelphia, set:1-22,(1903 - 1960).
- [۱۳] Mazet, N, Spinner. "Modeling of Gas-Solid Reactions",2. porousSolids, Int. Chem. Eng.Vol.32.No. 3. P:395.(1992).
- [۱۴] Mazet, N, "Modeling of Gas - Solid Reactions", 1Non-PorousSolids Int.Chem. Eng. Vol.32.No.2 .pp:271-284, April, (1992).

تاریخ دریافت: ۱۳۷۵/۱/۲۵

تاریخ تصویب: ۱۳۷۶/۱/۳۱