

Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej AGH
Institute of Physics and Nuclear Techniques
Институт Физики и Ядерной Техники

AGH
IFT

12760-85
Raport INT 65/C

**BADANIA MECHANIZMU
POWSTAWANIA ZGORZELINY
NA ŻELAZIE W ATMOSFERZE
DWUTLENKU SIARKI**

JOLANTA GILEWICZ-WOLTER

KRAKÓW 1975

**BADANIA MECHANIZMU POWSTAWANIA ZGORZELINY NA ŻELAZIE
W ATMOSFERZE DWUTLENKU SIARKI**

**INVESTIGATIONS OF THE MECHANISM OF THE SCALE GROWTH ON IRON
IN ATMOSPHERE OF SULPHUR DIOXIDE**

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ОКАЛИНООБРАЗОВАНИЯ НА ЖЕЛЕЗЕ
В АТМОСФЕРЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ**

**Jolanta Gilewicz-Wolter
Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie**

Kraków 1975

Matryce wykonano według dostarczonych oryginałów

**This report has been reproduced directly from
the best available copy**

**Rozprowadza - Распространяет - Available from:
OŚRODEK INFORMACJI O ENERGII JĄDROWEJ
00-901 Warszawa, PKiN, XI p.**

Wydaje:

**INSTYTUT FIZYKI I TECHNIKI JĄDROWEJ AGH - KRAKÓW
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30**

Wydanie 1. Nakład 450+45+23 egz.

Zamówienie nr 107/74.75

GP, II/1757/70

Ark. wyd. 0,75, ark. druk. 1 1/8

Oddano do produkcji 2. XII. 1974

Powielanie ukończono w styczniu 1975

Data złożenia maszynopisu przez autora 20. X. 1974

Wykonano w Powielarni Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica, Kraków, ul. Manifestu Lipcowego 16

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań mechanizmu wzrostu zgorzeliny na żelazie w atmosferze dwutlenku siarki. Ciśnienie cząstkowe SO_2 wynosiło $2,8 \cdot 10^{-2}$ atm. Doświadczenia przeprowadzono w temperaturze 800°C . W badaniach stosowano metodę markowania oraz metodę radioizotopową, w której używano dwutlenku siarki oznaczonego ^{35}S . Detekcję siarki promieniotwórczej prowadzono drogą autoradiograficzną. Stwierdzono, że w procesie wzrostu zgorzeliny bierze udział dordzeniowy transport siarki, w wyniku którego powstaje siarczek żelaza na granicy faz metal/zgorzelina.

Summary

The results of study, the mechanism of the growth of scale on iron in the atmosphere containing sulphur dioxide are presented. The partial pressure of SO_2 was $2,8 \cdot 10^{-2}$ atm. The experiments were performed at the 800°C . In the investigations the marker as well as the radioisotopic methods have been used. The sulphur dioxide labelled by ^{35}S was used. The ^{35}S isotope was detected by the autoradiographic method. It has been shown that the inward transport of sulphur takes part in the growth of the scale. This is just the sulphur which forms the iron sulphide at the metal scale boundary.

Резюме

Представлено результаты исследования механизма окалинно-образования на железе в атмосфере двуокиси серы. Парциальное давление O_2 составлено $2,8 \cdot 10^{-2}$ атм. Температура опытов составляла 800°C . В исследованиях были применены метод инертных меток и радиомзотопный метод, использующий двуокись серы

(author)

меченую ³⁵. Детекция радиоактивной серы проведено ауторадиографическим способом. Доказано, что в окалинообразовании имеет место транспорт серы направленный внутрь к сердечнику. Из этой именно серы образуется сульфид железа на поверхности металла.

Dotychczasowe badania utleniania żelaza w atmosferze zawierającej dwutlenek siarki $\overline{[1]}$, $\overline{[2]}$, $\overline{[3]}$ pozwoliły na wyjaśnienie budowy powstającej w tych warunkach zgorzeliny oraz w dużej mierze mechanizmu zachodzących procesów.

Według Flatley'a i Birksa $\overline{[1]}$ zgorzelina powstająca w temperaturze 600-900°C przy ciśnieniu cząstkowym SO_2 $P_{\text{SO}_2} = 1.0 - 2 \cdot 10^{-1}$ atm jest bardzo podobna do powstałej w czystym tlenie, z wyjątkiem bardzo cienkiej warstwy na granicy metal/zgorzelina zawierającej siarczek żelaza. Przy obniżeniu ciśnienia cząstkowego SO_2 do 10^{-1} atm, stwierdzono obecność niewielkich ilości siarczku w zewnętrznej części zgorzeliny. Przy P_{SO_2} niższym od $2 \cdot 10^{-2}$ atm, zgorzelina posiada zupełnie inną strukturę $\overline{[1]}$, $\overline{[2]}$, $\overline{[3]}$. Na granicy metal/zgorzelina znajduje się bardzo cienka warstwa zbudowana z wistyty zawierającego małe, nieregularne grudki siarczku żelaza FeS . Nad tą warstwą powstaje obszar zgorzeliny złożony z cieniutkich płytek tlenku FeO i siarczku FeS ułożonych naprzemiennie. Na zewnątrz tego obszaru znajduje się mieszanina magnetytu i siarczku żelaza. Na granicy zgorzelina/gas tworzy się warstwa Fe_3O_4 wolna od siarczku. Ma ona grubość ok. 5% grubości całej zgorzeliny.

Powierzchnia powstającej zgorzeliny jest bardzo nierówna, pokryta poplątanymi igłami, co świadczy o braku równowagi z fazą gazową, natomiast powierzchnie zgorzelin powstałych przy ciśnieniu SO_2 większym od $2 \cdot 10^{-1}$ atm. są całkiem gładkie.

Flatley i Birks $\overline{[1]}$ stwierdzili również, że przy wszystkich ciśnieniach SO_2 w zakresie $2.5 \cdot 10^{-3} - 1.0$ atm., w zakresie temperatur 500-900°C, w początkowej fazie proces przebiega ze stałą prędkością. Prędkość ta jest determinowana przez dyfuzję dwutlenku siarki z fazy gazowej do powierzchni zgorze-

liny. Podczas tego okresu /przykładowo: dla 0.75% SO_2 w 800°C dochodzącemu do 40 min. [1]/ powstają tlenek żelaza FeO i siarczek FeS tworząc strukturę płytkową przypominającą strukturę perlitu. Tlenek żelaza powstaje najpierw stwarzając korzystne termodynamicznie warunki do powstania siarczku.

Gdy zgorzelina osiąga grubość, przy której prędkość dyfuzji jonów żelaza przez warstwę zgorzeliny jest porównywalna z prędkością transportu dwutlenku siarki do powierzchni zgorzeliny tworzy się bardzo nierówna, chropowata powierzchnia produktu reakcji. W tych warunkach bowiem tylko niektóre, najbardziej korzystnie dla przepływu jonów żelaza /tzn. prostopadle do powierzchni metalu/ usytuowane płytki FeS kontynuują wzrost, szybko doprowadzając do powstania porowatej, nierównej powierzchni. Ostatecznie prędkość reakcji zaczyna być determinowana dyfuzją jonów żelaza przez zgorzelinę i proces biegnie zgodnie z prawem parabolicznym. Na powierzchni zgorzeliny powstaje warstwa magnetytu wolna od siarczku i najpowolniejszym procesem osądkowym, decydującym o szybkości reakcji, staje się dyfuzja jonów żelaza przez tę warstwę.

Pomimo, że autorzy omawianych prac [1], [4] dopuszczają istnienie dordzeniowego dopływu siarki, a nawet rozważają możliwe sposoby jej transportu poprzez warstwę zgorzeliny, to zagadnienie to pozostaje nadal otwartym. Praca niniejsza stanowi próbę wykorzystania izotopu promieniotwórczego siarki ^{35}S do badania udziału dordzeniowego transportu siarki oraz jego mechanizmu w procesie wzrostu zgorzeliny.

Do badań używano próbek w kształcie krążków o średnicy 17 mm, sporządzonych z żelaza Armco, zawierającego ok. 0.6% zanieczyszczeń metalicznych i wtrąceń niemetalicznych. Utle-
nianie prowadzono w piecu oporowym z wkładem kwarcowym w ten-

peraturze $800 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Kontrolę temperatury prowadzono przy pomocy termopary Pt/Pt-10% Rh i kompensatora samopiszącego. Gazem utleniającym była mieszanina argonu i dwutlenku siarki. Celem usunięcia tlenu argon, przed zmieszaniem z dwutlenkiem siarki, był przepuszczany przez gorącą kolumnę z wiórami miedzianymi. Każdy z gazów przepływał do mieszalnika przez suszki wypełnione żelalem krzemionkowym i kapilarny regulator przepływu, skąd mieszanina obu gazów była odprowadzana do pieca.

W doświadczeniach stosowano dwie metody: metodę markowania powierzchni próbek niereaktywnym markerem oraz metodę dwustopniowego utleniania z zastosowaniem dwutlenku siarki znaczonego izotopem promieniotwórczym siarki ^{35}S . Do markowania próbek używano drutu Pt o średnicy 0,08 mm.

Znaczony siarką promieniotwórczą ^{35}S dwutlenek siarki otrzymywano przez reakcję bezwodnego siarczynu sodu znaczonego ^{35}S ze stężonym kwasem siarkowym. Powstający w reakcji $^{35}\text{SO}_2$ zbierano do butli stalowej, wcześniej napełnionej pewną ilością niepromieniotwórczego SO_2 i chłodzonej ciekłym powietrzem, celem uzyskania w niej podciśnienia. W doświadczeniach używano mieszaniny argonu z dwutlenkiem siarki zawierającej 2,8% SO_2 i przepływającej przez układ z prędkością 10 l/godz.

Próbki żelaza przed każdym pomiarem były szlifowane na papierze ściernym o gradacji 800, myte acetonem i ważone na wadze analitycznej.

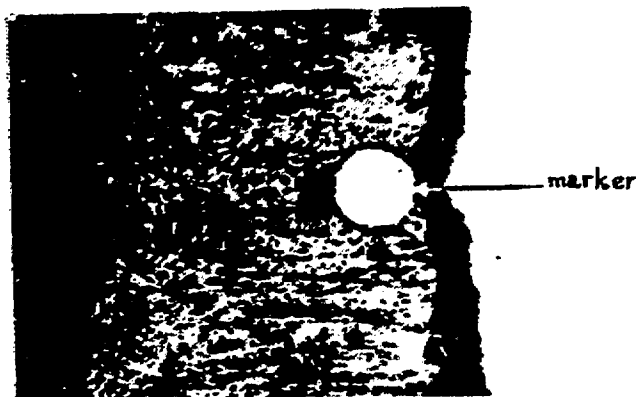
Po zawieszeniu próbki w rurze kwarcowej, cały układ był przez kilka godzin przepłukiwany oczyszczonym argonem i przez ok. 1/2 godziny mieszaniną gazów używaną do utleniania.

Aby rozpocząć reakcje rurę kwarcową, z zawieszoną w niej próbką, umieszczano w nagrzanym do 800°C piecu. Temperatura w przestrzeni reakcyjnej ustalała się po 5-6 minutach. Po za-

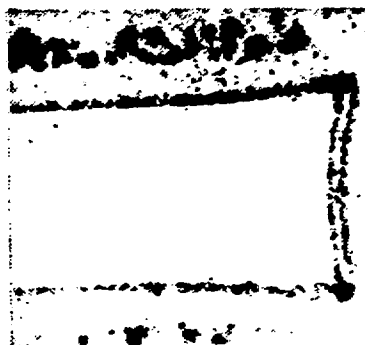
kończeniu reakcji próbkę studzono wraz z piecem w atmosferze argonu. Utlenione próbki satapiano w metakrylanie metylu i po przecięciu wykonywano szlify metalograficzne. Detekcję siarki promieniotwórczej prowadzono drogą sporządzania autoradiogramów, używając do tego celu klisz litograficznych P05 firmy OR-WO.

Na podstawie badań przeprowadzonych metodą markerów, w przypadku gdy była markowana płaska powierzchnia próbki stwierdzono, że marker umieszczony początkowo na powierzchni metalu po reakcji znajduje się na granicy metal/schorzalina /rys.1/. Takie położenie markera wkaazuje, że wzrost schorzaliny odbywa się drogą odrdszeniowej dyfuzji jonów żelaza, co jest zgodne z pracą [1]. W sprzeczności z tym pozostają wyniki badań radioizotopowych. Autoradiograficzny obraz dwustopniowo utlenianej próbki wkaazuje na istnienie również niewielkiego udziału dordszeniowego transportu siarki.

Na rys.2 przedstawiony jest autoradiogram szlify próbki żelaza utlenianej 3 godziny w niepromieniotwórczym SO_2 i 1 godzinę w dwutlenku siarki znaczonego siarką promieniotwórczą. Ciemne części autoradiogramu wkaazują te miejsca próbki, w których jest obecna siarka promieniotwórcza. Jak widać, siarka promieniotwórcza, wprowadzona w drugim etapie reakcji, znajduje się nie tylko w zewnętrznej części schorzaliny, lecz również w cienkiej warstwie przylegającej bezpośrednio do metalu. Być może, że powyższe, sprzeczne ze sobą, wyniki doświadczalne są spowodowane faktem, że średnica drutu platynowego użytego jako markera jest porównywalna z grubością promieniotwórczej warstwy powstałej na powierzchni metalu. Stwierdzono również, zgodnie z pracą [1], że przy pewnej grubości schorzaliny następuje separacja schorzaliny od rdzenia metalicznego, początkowo na narożach i krawędziach próbki, a następnie obejmująca również



Rys.1 Mikrofotografia fragmentu szlifu próbki żelaza utlenianej przez 4 godziny w mieszaninie argonu + 2,8% SO₂ w temperaturze 800°C, przy przepływie gasu 10 l/godz.²



Rys.2 Autoradiogram próbki żelaza utlenianej dwustopniowo /3 godziny SO₂ niepromieniotwórczy + 1 godzinę ⁵⁵SO₂/ w mieszaninie argonu i 2,8% SO₂. Temperatura 800°C, przepływ gasu 10 l/godz.

płaskie powierzchnie.

Celem zbadania czy widoczna na fotografiach szlifów warstwa powstała na powierzchni metalu /rys.5/ na krawędziach próbki, gdzie zgorzelina utraciła kontakt z rdzeniem, jest warstwą powstałą w wyniku odrzdeniowej dyfuzji metalu, utleniono próbkę w kształcie prostopadłościanu z markerami umieszczonymi na krawędziach oraz na płaskiej części.

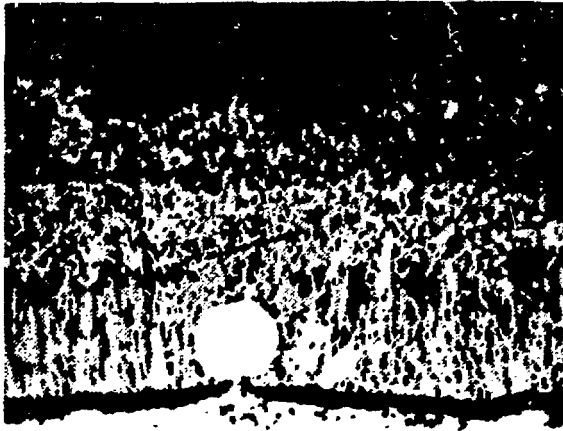
Rysunek 3a przedstawia mikroskopowe zdjęcie szlif krawędzi tej próbki z widocznym markerem. Położenie markera nad warstwą /licząc od powierzchni metalu/ utworzoną w miejscu oderwania zgorzeliny od rdzenia świadczy, że wzrost jej zachodził na wewnętrznej granicy faz metal/zgorzelina. W płaskim obszarze tej samej próbki, gdzie kontakt zgorzeliny z metalem jest zachowany, marker znajduje się na granicy metal/zgorzelina /rys.3b/.

Według Flatley'a i Birksa [1], gdy zgorzelina utraci kontakt z podłożem metalicznym następuje dysocjacja siarczku na jej wewnętrznej stronie. Powstałe w wyniku dysocjacji jony żelaza dyfundują na zewnętrzną powierzchnię zgorzeliny, gdzie reagują z gazem utleniającym nadbudowując warstwę zewnętrzną, natomiast siarka reaguje z powierzchnią rdzenia metalicznego. Mechanizm taki podali wcześniej Mrowec i Rickert [5] oraz Brückman, Mrowec i Warber [6] dla siarkowania czystych metali.

Badania radioizotopowe prowadzone metodą dwustopniowego utleniania /pierwszy etap reakcji w SO_2 niepromieniotwórczym, drugi w $^{35}\text{SO}_2$ / wykazały jednak obecność siarki promieniotwórczej w warstwie powstałej pod markerem na krawędzi próbki. Rysunek 4 przedstawia powiększenie części autoradiogram przedstawionego na rys.2. Na krawędzi próbki widoczny jest czarny sarys omawianej warstwy.



Rys.3a Mikrofotografia szlifowanej próbki żelaza utlenianej przez 4 godziny, w warunkach jak próbica na rys.1.



Rys.3b Mikrofotografia płaskiej części próbki przedstawionej na rys.3a .

Rysunek 5 przedstawia fotografię szlifu tej samej próbki. Powyższe wyniki wskazują, że w powstawaniu siarczku żelaza, wchodzącego w skład omawianej warstwy, bierze udział nie tylko siarka uwolniona na skutek rozkładu wewnętrznej strony zgorzeliny, lecz również dopływająca z zewnątrz do granicy metal/zgorzelina.

Rahmel [4] oraz Flatley i Birke [1] podają dwa możliwe mechanizmy dorzuceniowego dopływu siarki: penetrację poprzez nieciągłości w warstwie zgorzeliny /za czym przemawia jej struktura/ jako dwutlenek siarki lub siarka oraz dyfuzję spowodowaną rozpuszczalnością siarki w tlenku żelaza.

Na autoradiogramie dwustopniowo siarkowanej próbki żelaza, przedstawionym na rys.4, w nieaktywnej części zgorzeliny widoczne są ciemniejsze ślady, będące obrazem dróg dopływającej dorzuceniowo siarki. Wskazuje to na istnienie uprzywilejowanych dróg dorzuceniowego transportu siarki /np. przez nieciągłości w zgorzelinie bądź wymianę pomiędzy poszczególnymi ziarnami siarczku/, a nie dyfuzję przez całą objętość zgorzeliny.

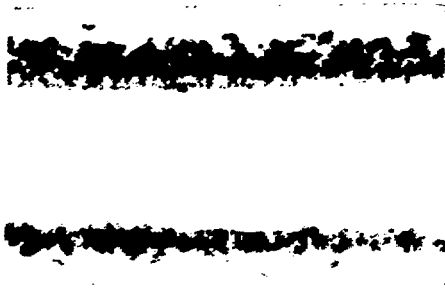
Rysunek 6 przedstawia autoradiogram próbki żelaza utlenianej przez 4 godziny w mieszaninie argonu i dwutlenku siarki /2,8%/ znaczonego ^{35}S . Jest on obrazem rozmieszczenia siarki w całej zgorzelinie. W zewnętrznej części zgorzeliny widoczne są czarne ziarna FeS . Bliżej metalu widoczny jest obraz warstwy płytkowej. Niższa aktywność właściwa siarczku w tej warstwie, w porównaniu z warstwą zewnętrzną i związane z tym mniejsze zaciemnienie kliszy, spowodowane jest prawdopodobnie istnieniem w niej na przemian ułożonych cienkich płytek promieniotwórczego siarczku i niepromieniotwórczego tlenku. Rysunek 7 przedstawia mikroskopowe zdjęcie szlifu tej samej próbki. Na zdjęciu zaznaczono granicę między warstwą zewnętrzną o grubszych ziarnach FeS ,



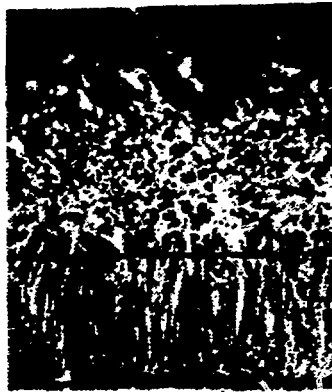
Rys.4 Powiększony fragment autoradiogramu /krawędź próbki/ przedstawionego na rys.2.



Rys.5 Mikrofotografia szlif krawędzi próbki. Autoradiogram tej krawędzi przedstawiony jest na rys.4.



Rys.6 Autoradiogram próbki żelaza utlenianej przez 4 godziny w mieszaninie argon + 2,8 % $^{35}\text{SO}_2$.



Rys.7 Mikrofotografia fragmentu szlifów próbki, której autoradiogram przedstawiono na rys.6.

a wewnętrzną o delikatnej strukturze płytkowej. Grubości warstw na fotografii odpowiadają grubościom odpowiednich warstw na autoradiogramie.

Wnioski

1. Na płaskiej powierzchni próbki, gdy szorstalina zachowuje kontakt z rdzeniem metalicznym, wzrost jej odbywa się przede wszystkim dzięki odrdseniowej dyfuzji jonów metalu, przy niewielkim udziale dordzeniowego dopływu siarki. To stwierdzenie eksperymentalne wymaga dalszych badań.

2. W tych częściach próbki, w których szorstalina jest odseparowana od podłoża metalicznego tworzy się na powierzchni metalu warstwa wewnętrzna. Położenie markera platynowego świadczy, że warstwa ta tworzy się na granicy faz metal/szorstalina.

3. Siarka biorąca udział w powstawaniu warstwy utworzonej pod markerem pochodzi nie tylko z rozkładu wewnętrznej strony szorstaliny jak podają Flatley i Birks [1], lecz również penetruje poprzez warstwę szorstaliny ze środowiska zewnętrznego, na co wskazują wyniki badań radioizotopowych.

4. Dordzeniowy dopływ siarki z wnętrza do powierzchni metalu odbywa się głównie przez uprzywilejowane drogi, a nie przez całą objętość szorstaliny. Mechanizm tego transportu nie jest wyjaśniony.

Autorka składa serdeczne podziękowanie doc.dr hab.Andrzejowi Brückmanowi za cenne dyskusje i uwagi dotyczące niniejszej pracy.

Literatura

- [1] T.Flatley, W.Birks: J.Iron Steel Inst./1971/,523.
- [2] Rahmel A., J.A.Gonzales: Werkstoffe und Korrosion 22, /1971/, 283.
- [3] Rahmel A.: Werkstoffe und Korrosion 23 /1972/, 272.
- [4] Rahmel A.: International Colloquium of Materials Science, Kraków, Poland /1973/, s.346.
- [5] Mrowec S., H.Rickert: Z.Phys.Chem. NF 28 /1961/, 422.
- [6] Brückman A., S.Mrowec, T.Werber: Fiz.Miet.Mietałkow.15, /1963/, 362.

