

بررسی رفتار آنتی ککینگ پوشش های آلومیناید نفوذی اعمال شده روی فولاد HP

مسعود رفیعی، عباس بهرامی، علی شفیعی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۷/۱۸ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۹/۲۲)

چکیده

در صنعت پتروشیمی و در فرآیند کراکینگ طی واکنش های مطلوب که به تولید محصولاتی نظیر اتیلن و پروپیلن می انجامد، واکنش های نامطلوب نیز شکل می گیرند که باعث ایجاد کک در کویل های کوره می گردد. پوشش دهی فولاد می تواند مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون دمای بالا را افزایش دهد، تا حد زیادی از نشست کک جلوگیری کرده و منجر به طولانی شدن عمر راکتورها شود. در این پژوهش جهت افزایش نسبت آنتی ککینگ و بهبود مقاومت به اکسیداسیون و کربوره شدن آلیاژ HP-micro از پوشش های نفوذی آلومینایدی استفاده شد. ابتدا ترکیب شیمیایی زیرلایه توسط طیف سنجی نوری تعیین و سپس از فرآیند آلومینایزینگ جهت ایجاد پوشش نفوذی استفاده شد. عملیات پوشش دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و زمان نگهداری ۵ ساعت انجام پذیرفت. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح نمونه ی آلومینایز شده حاکی از وجود فاز NiAl در سطح نمونه می باشد. به منظور ارزیابی مقاومت در برابر نشست کک، آزمون ککینگ برای تعیین نسبت آنتی ککینگ انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه ی آلومینایز شده به دلیل وجود لایه ی پوششی محافظ به طور چشمگیری از تشکیل کک رشته ای جلوگیری کرده، در صورتی که در نمونه ی خام، رشته های اولیه ناشی از واکنش هیدروکربن و عناصر فعال زیرلایه به مقدار زیادی روی سطح تشکیل شده است.

کلید واژه: آنتی ککینگ، فرآیند آلومینایزینگ، پوشش های نفوذی، فولادهای HP، واحد کراکینگ.

Investigating the anti-coking behavior of diffusion aluminide coatings applied on HP steel

M. Rafiee, A. Bahrami, A. Shafyei

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract

In the petrochemical industry and in the cracking process, during the reactions that lead to the production of such products as ethylene and propylene, unfavorable reactions are also formed, which cause the formation of coke in the furnace coils. Appropriate coating of the steel can increase the resistance to hot corrosion and high temperature oxidation, largely prevent coke deposition and result in longer life of the reactors. In this research, in order to increase the anti-coking ratio and improve the resistance to oxidation and carburization of HP-micro alloyed steel, aluminide diffusion coatings were investigated. First, the chemical composition of the substrate was determined by optical spectroscopy and, then, the aluminizing process was employed to create a diffusion coating. The coating operation was carried out at 1000 degrees C and a holding time of 5 hours. The results of the X-ray diffraction test on the aluminized sample indicated the presence of NiAl phase on the surface. In order to evaluate the resistance to coke deposition, the coking test was performed to determine the anti-coking ratio. The results showed that the aluminized specimens significantly prevented the formation of filamentary coke due to the presence of the protective oxide layer, while in the untreated steel, the initial filaments formed by the reaction of hydrocarbon and the active elements of the substrate in large amounts over the surface.

Keywords: Anti-coking, Aluminizing process, Diffusion coatings, HP steels, Cracking unit.

E-mail of Corresponding author: *m.rafiee@ma.iut.ac.ir*

۱- مقدمه

صنعت پتروشیمی با استفاده از مواد و هیدروکربن‌های نفتی و انجام فعل و انفعالات شیمیایی، فرآورده‌های گوناگونی تولید می‌نماید. کراکینگ^۱ یکی از فرآیندهای مهم در این صنعت به شمار می‌رود که در واحد اُلفین^۲ انجام می‌شود و توسط آن هیدروکربن‌های اشباع‌شده تحت عملیات تجزیه و تفکیک، به هیدروکربن‌های کوچک‌تر شکسته می‌شوند. در این صنایع به دلیل مجاورت تجهیزات و اتصالاتی نظیر لوله‌ها، فلنج‌ها و مبدل‌های حرارتی با دمای بالا و محیط خورنده از آلیاژهای مقاوم به خوردگی داغ و اکسیداسیون دمابالا استفاده می‌شود. این آلیاژها مقاومت خوبی در مقابل حمله و ورود گازهای داغ، خوردگی اتمسفری، کربوره شدن و خزش از خود نشان می‌دهند [۱]. از مهم‌ترین واحدها در صنایع پتروشیمی که در معرض دمای بالاست، واحد الفین است که به‌عنوان قلب پتروشیمی نامیده می‌شود. این واحدها متشکل از کویل‌ها و لوله‌هایی از جنس فولاد نسوز HP است که دمای کاری آن‌ها به 1150°C می‌رسد. عمر مفید این لوله‌ها در صورت قرار گرفتن در دمای 900°C تقریباً یکصد هزار ساعت است. فولاد HP از جمله فولادهای مقاوم به حرارت است که در خانواده فولادهای مقاوم به حرارت آهن-نیکل-کروم قرار می‌گیرد. این آلیاژ در تمام دماها آستنیتی بوده و به دلیل درصد نیکل بالای آن حساس به تشکیل فاز سیگما نیست [۲ و ۳]. فرایند تخریب حرارتی با بخار هیدروکربن‌ها (پیرولیز^۳) یک واکنش به‌شدت گرماگیر است و انرژی لازم توسط یک کوره تأمین می‌گردد. کوره اتاقک عایق شده‌ای است که گرمای تولیدشده در آن توسط احتراق سوخت، توسط مکانیزم تشعشع^۴ به سیال منتقل می‌گردد. سیال فرایند در داخل لوله‌هایی جریان دارد که معمولاً در امتداد جداره‌ها و سقف محفظه احتراق نصب گردیده‌اند. در کوره‌های پیرولیز طی

واکنش‌های مطلوب، واکنش‌های نامطلوب نیز شکل می‌گیرند که باعث ایجاد کُک در کویل‌های کوره (راکتور) می‌گردد [۴]. پدیده کُکینگ^۵ یک مشکل حاد محسوب می‌شود و زمان کارکرد کوره را محدود نموده و منجر به از دست دادن موقت ظرفیت تولید و انجام عملیات کک زدایی می‌گردد. منابع اصلی تشکیل کک موادی چون الفین‌ها، بنزن، تولوئن، زایلن و استایرن است. بررسی‌های مطالعاتی نشان می‌دهد که کک رسوب کرده با ضخامت چندین میلی‌متر تا چند سانتی‌متر باعث انتقال حرارت ضعیف، افت فشار، خوردگی، ایجاد نقاط داغ و کربوره شدن داخل لوله‌ها می‌شود. کاهش نرخ تشکیل کک مستلزم شناخت آلیاژ مناسب در ساخت راکتور، گزینش مناسب مواد شیمیایی بازدارنده و پوشش محافظ روی سطح داخلی راکتور می‌باشد [۵].

شجاع و همکاران [۱] با استفاده از نفتای سبک و سنگین به عنوان عمومی‌ترین خوراک ورودی به راکتورها، آلیاژهای HP-MicroSS304 و HP-Mod، SS316 را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که آلیاژ SS316 به علت درصد بالای Ni و Cr در ساختارش بیشترین سرعت نشست کک و آلیاژ HP-micro به علت داشتن افزودنی‌های میکرو مانند تیتانیوم و زیرکونیوم کمترین سرعت نشست کک را داراست. پوشش‌دهی به روی این دسته از آلیاژها مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون دمای بالا را افزایش می‌دهد و تا حد زیادی از نشست کک جلوگیری کرده و پدیده مخرب کک‌گیری را به حداقل می‌رساند و منجر به طولانی شدن عمر راکتورها می‌شود.

ازجمله تحقیقات انجام گرفته در زمینه‌ی پوشش‌دهی می‌توان به اعمال پوشش‌های بر پایه شیشه (SiO₂, BaO, CaO)، توسط لی و همکاران اشاره کرد [۶]. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که هیچ رشته‌ای روی سطح

⁴ Radiation mechanism

⁵ Coking

¹ Cracking

² Olefin unit

³ Pyrolysis

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از فولاد HP-micro تولید شده به روش ریخته‌گری گریز از مرکز به عنوان زیرلایه، جهت اعمال پوشش آلومینایدی و بررسی رفتار آنتی ککینگ آن استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد به وسیله طیف سنجی نوری تعیین شد که در جدول ۱ ارائه شده است. ترکیب شیمیایی ارائه شده در محدوده استاندارد تعریف شده برای این آلیاژ می‌باشد [۹]. مخلوط پودری که برای فرایند آلومینایزینگ به روش سمیتاسیون پودری استفاده شد، شامل پودرهای آلومینا به عنوان پرکننده (به میزان ۸۵٪ وزنی)، آلومینیوم به عنوان عنصر نفوذی (به میزان ۱۰٪ وزنی) و آمونیوم کلرید به عنوان فعال کننده (به میزان ۵٪ وزنی) بود. نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش به صورت کوپن‌هایی با ابعاد ۸ × ۱۵ × ۳۰ میلی‌متر تهیه شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی HP-micro

عصر	درصد وزنی
C	۰/۴۲
Si	۱/۴
Mn	۱/۲۵
Cr	۲۵
Ni	۳۵/۴
Nb	۱/۰۵
Mo	۰/۱۵
S	۰/۰۱
P	۰/۰۱
Fe	پایه

نمونه‌های زیرلایه‌ی فولادی پس از سنباده‌زنی با کاغذ SiC تا شماره ۱۲۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آلتراسونیک و الکل قرارگرفت و سپس برای فعالسازی سطح، نمونه‌ها برای زمان ۱ دقیقه در هیدروکلریک اسید ۵ درصد وزنی

پوشش شیشه‌ای یافت نشد و تنها تعداد کمی ذرات کروی کربن رسوب کرده است؛ بنابراین روی سطح پوشش شیشه‌ای کک کاتالیزوری تشکیل نمی‌شود. در تحقیقات انجام شده از روش‌های مختلف پوشش‌دهی از جمله رسوب شیمیایی بخار^۱، دوغابی، آلومینایزینگ^۲ و غیره در شرایط مختلف دمایی استفاده شده است که نتایج حاکی از کاهش چشم‌گیر تشکیل کک رشته‌ای می‌باشد. این نکته حائز اهمیت است که انتخاب فرایند پوشش‌دهی به طراحی قطعه و کاربرد آن بستگی دارد. از میان روش‌های ذکر شده، روش سمیتاسیون پودری^۳ ارزان‌ترین و ساده‌ترین روش برای ایجاد پوشش‌های نفوذی است که از یک مخلوط پودری شامل منبع حاوی عنصر پوشش‌دهی استفاده می‌شود [۷]. در واحد الفین صنعت پتروشیمی، هر چه سرعت تشکیل کک در داخل کویل‌ها کمتر باشد، بازه‌ی زمانی کارکرد کوره‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه انجام عملیات کک‌زدایی به تعویق می‌افتد. لذا این عمل باعث بهینه‌سازی سالانه مصرف انرژی، صرفه جویی در وقت و همچنین کاهش آلاینده‌های زیست محیطی می‌شود.

در این پژوهش به بررسی تاثیر پوشش‌های آلومینایدی جهت افزایش مقاومت به اکسیداسیون و جلوگیری از نفوذ کربن و کاهش پدیده ککینگ پرداخته شد. روش آلومینایزینگ (آلومینیوم‌دهی پودری) از لحاظ یکنواختی ضخامت پوشش، تمیزی سطح و کنترل ریزساختار بسیار مناسب است [۸]. در همین راستا با توجه به مزایای ذکر شده، هدف از انجام این پژوهش، افزایش زمان کارکرد واحد کراکینگ به واسطه‌ی اعمال پوشش نفوذی آلومینایدی جهت به تأخیر افتادن پدیده ککینگ است.

² Aluminizing

³ Pack cementation

¹ Chemical vapour deposition

محصولات حاصل از عملیات کراکینگ، گازهای اشتعال زایی نظیر هیدروژن و هیدروکربن‌های سبک‌تر می‌باشد، لذا جهت مهار محصولات حاصل از انجام عملیات کراکینگ، گازهای خروجی وارد سیستم خنک کننده شد و در نهایت به بیرون انتقال یافت. پس از اتمام آزمون ککینگ گاز متان قطع شد و به مدت ۱۵ دقیقه گاز آرگون جهت خروج کامل گازهای حاصل از عملیات کراکینگ به درون محفظه با دبی ۶ لیتر بر ساعت دمیده شد. قبل و بعد از فرایند ککینگ، کلیه نمونه‌ها توزین شدند و نسبت آنتی ککینگ که نشان دهنده میزان مقابله نمونه‌ها با نشت کک است محاسبه شد. جهت بررسی فازهای موجود در پوشش‌های آلومینایدی، آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه XRD مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده، مدل MPD Expert ساخت شرکت فیلیپس و مجهز به لامپ تولید پرتو ایکس از جنس مس (Cu-K α) با طول موج پرتو ایکس تابیده شده ۱/۵۴۲ آنگستروم بود. پس از فرایند پوشش‌دهی به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها و سطح مقطع آن‌ها، نمونه‌ها تا سنباده ۲۴۰۰ سنباده زنی شدند و سپس با استفاده از پودر آلومینا سطح نمونه‌ها پولیش شد. در ادامه نمونه‌ها با الکل شست‌وشو داده و خشک شدند. برای بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ مدل PhilipsXL30 و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ استفاده شد. همچنین به منظور شناخت چگونگی پراکندگی عناصر در نواحی مختلف ریزساختار، از آنالیز عنصری طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) استفاده شد.

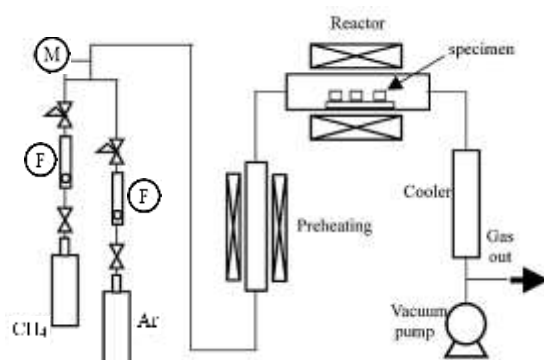
۳- نتایج و بحث

۳-۱ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ی آلومینایز شده پس از فرآیند پوشش‌دهی در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس این نتایج، فاز غالب بر سطح، فاز AINi بوده که به

غوطه ور شدند و در نهایت شسته و خشک شدند. بعد از این مرحله عملیات پوشش‌دهی روی نمونه‌ها انجام شد. در فرایند پوشش‌دهی، نمونه‌ها درون مخلوط پودری و در بوتله آلومینایی قرار گرفت و عملیات پوشش‌دهی آلومینایدی به روش سم‌تاسیون پودری در کوره به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام یافت. پس از گذشت زمان عملیات، نمونه‌ها در کوره سرد شدند.

شکل ۱ تصویر نمادینی از سیستم طراحی شده برای آزمون ککینگ را نشان می‌دهد. مطابق شکل، از گازهای آرگون و متان (CH $_4$) به عنوان خوراک اولیه استفاده شد. دمای انجام آزمون ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. نمونه‌ها روی یک ظرف سرامیکی نسوز گذاشته شدند و درون کوره لوله‌ای قرار گرفتند. قبل از اینکه کوره به دما برسد جهت خروج هوا از محفظه، گاز آرگون با دبی ۴/۸ لیتر بر ساعت به داخل کوره تزریق شد. پس از به دما رسیدن کوره، گاز متان نیز به طور مشابه با دبی ۴/۸ لیتر بر ساعت به همراه گاز آرگون در سیستم تزریق شد. در نهایت گاز وارد کوره لوله‌ای که در دو طرف آن درپوش‌هایی قرار گرفته بود، شد. مدت زمان آزمون ککینگ ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۱. تصویر نمادین آزمون ککینگ.

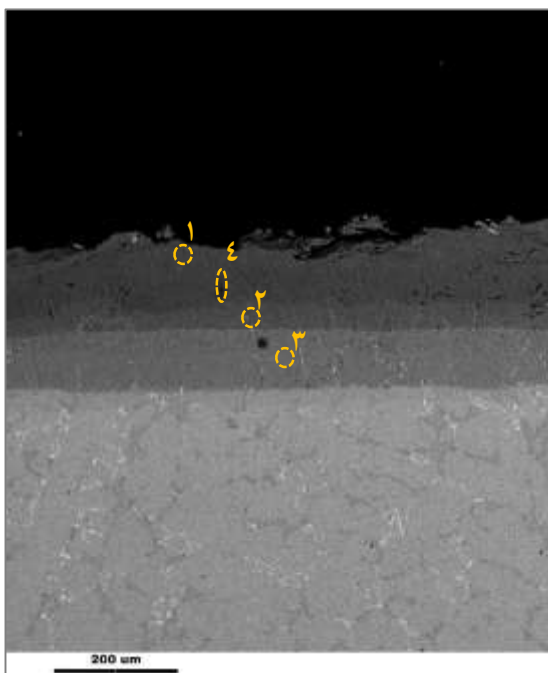
² Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

¹ Scanning electron microscopy (SEM)

دلیل نفوذ نیکل به سمت خارج همراه با نشست آلومینیوم روی سطح تشکیل شده است. علاوه بر نفوذ نیکل به سمت بیرون، مقدار قابل توجهی آهن و کروم نیز نفوذ به سمت بیرون داشته‌اند که توسط فازبندی قابل شناسایی است.

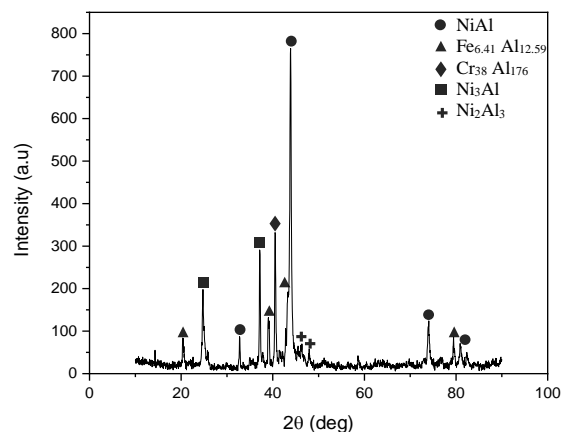
۲-۳ بررسی ریزساختاری پوشش

شکل ۳ تصویر میکروسکوپی مقطع عرضی گرفته شده از نمونه پوشش‌دار آلومینایز شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش اعمال شده از نظر ضخامت دارای یکنواختی بسیار خوبی با میانگین ضخامت ۲۵۰ میکرون است. پوشش آلومینایدی ایجاد شده از دو منطقه شامل لایه آلومینایدی خارجی با متوسط ضخامت ۱۵۰ میکرون و ناحیه نفوذی با متوسط ضخامت ۱۰۰ میکرون تشکیل شده است.



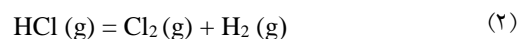
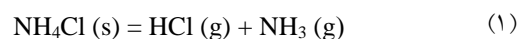
شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی از مقطع عرضی نمونه آلومینایز شده.

نتایج آنالیز عنصری از نقاط مختلف از مقطع عرضی نمونه آلومینایز شده در جدول ۲ نشان داده شده است. لایه‌ی بیرونی پوشش با توجه به غلظت آلومینیوم شامل مقداری کروم، نیکل و آهن است که به همراه نیکل به خارج از زمینه نفوذ کرده‌اند (نقطه ۱). براساس آنالیز عنصری نقطه‌ای انجام شده از نقطه ۲ در نواحی فصل مشترک بین ناحیه



شکل ۲. الگوی XRD به دست آمده از سطح نمونه آلومینایز شده.

واکنش‌های صورت گرفته حین فرایند پوشش‌دهی به صورت زیر است [۱۰].



فعال کننده بر اثر حرارت، داخل مجموعه پودری تبخیر می‌شود و با منبع واکنش داده و اجزای فرار هالیدی از فلز پوشش (آلومینیوم) را ایجاد می‌کند. سپس AlCl به صورت گاز، از سطح حاوی نیکل عبور می‌کند و ترکیبات آلومینایدی AlNi_y بر سطح زیرلایه تشکیل می‌دهد. با توجه به اینکه تمامی واکنش‌ها برگشت پذیر هستند و همانطور که از واکنش (۴) مشخص است، علاوه بر فاز AlNi_y گاز کلر نیز تشکیل می‌گردد. تولید مجدد Cl_2 موجب انجام واکنش (۳) شده و مجدداً با نیکل موجود در زمینه، فاز AlNi_y را تشکیل می‌دهد [۱۱].

می‌کند تا یک لایه سطحی Cr_2O_3 به عنوان پوشش محافظ تشکیل شود؛ علاوه بر آن، امکان مجاورت عناصر آهن و نیکل را در سطح محدود کند و باعث ایجاد مقاومت در برابر ککینگ و کربوره شدن شود [۱۲]. با این حال، لایه اکسید کروم ایجاد شده در اتمسفر حاوی کربن تنها زمانی محافظ است که دمای آن زیر ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد، در غیر این صورت به سرعت کربوره شده و خاصیت محافظتی خود را از دست می‌دهد [۱۳]. نمونه‌ی آلومینایز شده و نمونه‌ی اولیه فولاد HP (بدون پوشش) جهت بررسی آزمون ککینگ مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمون ککینگ در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. جدول ۳ نتایج آزمون ککینگ نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش را نشان می‌دهد. در این جدول میزان کک رسوب شده روی نمونه‌ی بدون پوشش ۱۸ میلی‌گرم است، در حالی‌که پوشش آلومینایز اثر بازدارنده‌ای بر تشکیل کک داشته است. در مقایسه با نمونه بدون پوشش، نمونه‌ی آلومینایز شده دارای نسبت آنتی-ککینگ ۵۸/۹ درصد است.

جدول ۳. نتایج آزمون ککینگ

نمونه	نمونه بدون پوشش
۴/۸	۱۸
تغییرات وزنی (مقدار کک) (میلی‌گرم)	
٪۵۸/۹	٪۰
نسبت آنتی ککینگ (٪)	

نسبت آنتی ککینگ توسط رابطه‌ی (۵) برای نمونه‌های فولاد پوشش‌دار محاسبه شد [۱۴].

$$\eta = \frac{\left(\frac{M_2}{A_2}\right) - \left(\frac{M_1}{A_1}\right)}{\left(\frac{M_2}{A_2}\right)} \times 100\% \quad (5)$$

نفوذی و لایه آلومینایز خارجی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که به دلیل بالاتر بودن شعاع اتمی کروم نسبت به دیگر عناصر، حلالیت محدود در لایه‌ی آلومینایز خارجی و همچنین پایین بودن نرخ نفوذ کروم در این لایه، ناحیه‌ی نفوذی غنی از کروم بوده است که محتوای این عنصر در مرز بین ناحیه نفوذی و ناحیه آلومینایز خارجی به حداکثر مقدار خود میرسد [۱۱ و ۱۲]. به همین دلیل میزان نیکل در این نواحی به شدت افت پیدا کرده و به ۴/۵ درصد وزنی رسیده است و همچنین کروم به ۵۳ درصد وزنی افزایش یافته است. با توجه به آنالیز عنصری نقطه‌ای انجام شده از منطقه نفوذی (نقطه ۳ نشان داده شده در شکل ۳) که در جدول ۲ ارائه شده است، نیکل در این ناحیه ۳۱ درصد وزنی و کروم ۱۲ درصد وزنی می‌باشد.

جدول ۲. آنالیز عنصری از نقاط مختلف پوشش آلومینایز (بر

حسب درصد وزنی)

ناحیه	نقطه ۱	نقطه ۲	نقطه ۳	نقطه ۴
Al	۵۴/۷۱	۲۷/۶۹	۲۶/۰۳	۶۰/۹۶
Cr	۱۰/۳۴	۵۳/۹۱	۱۱/۹۸	-
Fe	۱۴/۲۰	۱۳/۹۱	۲۹/۷۲	-
Ni	۲۰/۷۴	۴/۴۹	۳۱/۱۳	-
O	-	-	۱/۱۳	۳۹/۰۴

علاوه بر نقاط مشخص شده، رسوبات تیره رنگ در ساختار شکل ۳ مشاهده شد. آنالیز EDS نقطه‌ای انجام شده روی این ذرات (نقطه ۴)، مقدار بالای اکسیژن و آلومینیوم را نشان داد که نشان دهنده ذرات اکسید آلومینیوم است.

۳-۳ بررسی پدیده ککینگ

رسوب کربن روی سطوح داخلی کویل‌های کراکینگ از دلایل اصلی خاموش شدن کوره اتیلن به‌شمار می‌آید. کُک کاتالیزوری یکی از عوامل اصلی رسوب کربن است که به وسیله آن عناصر کاتالیزوری مانند آهن و نیکل رسوب و تجمع کربن را تا حد زیادی تسهیل می‌کنند. در صنعت قبل از اولین استفاده از کویل‌ها آنها را با بخار آب پیش‌اکسیده

در این رابطه η نسبت آنتی ککینگ، M_2 وزن کک رسوب کرده روی نمونه‌ی بدون پوشش، M_1 وزن کک روی پوشش آلومینایدی و همچنین A_2 و A_1 به ترتیب سطح نمونه بدون پوشش و پوشش‌دار را نشان می‌دهد.

در راستای تحقیقات انجام شده، تقی پور و همکاران [۱۵] از پوشش‌های آلومینایدی جهت افزایش نسبت آنتی ککینگ و بهبود مقاومت به اکسیداسیون و کربوره شدن آلیاژ HP به روش آلومینایزینگ فاز گازی استفاده کردند. آن‌ها دریافتند پوشش‌های فاز گازی به‌طور چشمگیری از تشکیل کک رشته‌ای جلوگیری کرده و عمدتاً کک کروی که حاصل از واکنش‌های گازی است روی آن تشکیل می‌شود. همچنین گانگ و همکاران [۱۶] با پژوهش بر رفتار آنتی ککینگ پوشش‌های $Al_2O_3-TiO_2$ به این نتیجه رسیدند که افزایش دمای رسوب پوشش‌ها بر روی سطح زیرلایه، اثر مضاعفی بر مهارکنندگی پوشش‌ها در برابر نشست کک دارد.

پس از کراکینگ گاز متان، جهت بررسی عملکرد آنتی-ککینگ نمونه‌ها، سطح آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مورد بررسی قرار گرفت.

در شکل ۴ (الف) سطح نمونه بدون پوشش پس از عملیات کراکینگ نشان داده شده است؛ روی سطح نمونه پیش اکسیده شده به خوبی کک‌های رشته‌ای و یا کاتالیزوری درهم تنیده قابل مشاهده می‌باشند، به گونه‌ای که کل سطح را پوشانده است و نشان می‌دهد اکسید کروم تشکیل شده روی فولاد HP-micro به خوبی نتوانسته از سطح محافظت کند. تشکیل رشته‌های اولیه به واکنش بین هیدروکربن موجود و عناصر فعال زیرلایه نظیر آهن و نیکل برمی‌گردد [۱۷]. اتم‌های کربن تولید شده از فرایند کراکینگ به داخل ساختار نفوذ کرده و با رشد رو به بیرون، بلورهای فلزی که به‌صورت نقاطی روشن می‌باشند را از سطح جدا کرده و نهایتاً کک‌های رشته‌ای تشکیل شده است. علاوه بر این، رشته‌های کربن می‌توانند از طریق واکنش‌های رادیکالی بین

اجزاء ساختاری زمینه و کک سطحی رشد جانبی نیز داشته باشد. رشد کاتالیزوری یا رشته‌ای کربن می‌تواند به علت انتقال کربن از سطحی از فلز که تمایل به نشست کربن ندارد به سطح دیگر از فلز که تمایل به رسوب کربن دارد، باشد و در نتیجه رشته‌های کربن در یک جهت از انتهای ذرات فلزی رشد می‌کنند. البته در برخی موارد ذرات فلزی در وسط رشته‌های کربن قرار گرفته‌اند که نشان می‌دهد ممکن است کربن از دو طرف رشد کرده باشد [۱۸]. در شکل ۴ (ب) سطح نمونه‌ی آلومینایز شده نشان داده شده است. با توجه به مورفولوژی سطح پوشش می‌توان دریافت که تنها مقدار جزئی کک کاتالیزوری تشکیل شده است که بسیار کمتر از نمونه‌ی بدون پوشش می‌باشد. در سطح نمونه‌ی پوشش‌دار، به‌طور عمده ذرات کربن بی‌نظم کروی تشکیل شده است به گونه‌ای که هیچ اثری از نقاط روشن روی این ذرات کروی شکل وجود ندارد، بنابراین ذرات تشکیل شده نمی‌توانند جوانه‌های کک کاتالیزوری باشند و پوشش توانسته به خوبی جلوی جوانه‌زنی کک رشته‌ای را بگیرد. در نتیجه این ساختار نشان می‌دهد کک‌های تشکیل شده بر اثر واکنش‌های انجام شده در فاز گازی شکل گرفته‌اند. مقایسه‌ی نمونه‌ی آلومینایز شده با نمونه بدون پوشش حاکی از آن است که کک کاتالیزوری تشکیل شده بر سطح نمونه پوشش‌دار به مراتب کمتر است. بنابراین می‌توان گفت که پوشش آلومینایدی توانسته است با ممانعت از تماس مستقیم هیدروکربن‌ها با سطح فولاد HP، تشکیل کک را محدود کرده است.

جدول ۴ نتایج طیف EDS سطح لایه‌های کک روی پوشش آلومینایدی را در کراکینگ متان نشان می‌دهد. با توجه به این‌که کک کاتالیزوری، عناصر فلزی زمینه را روی رشته‌های خود جایگذاری می‌کند، فلزات موجود در زمینه نظیر آهن و نیکل در ترکیب شیمیایی سطح آشکار شده‌اند. از

دارای فاز β -AlNi به طور یکنواخت روی فولاد شد و در ناحیه‌ی نفوذی کاربیدهای کروم و نیوبیوم نیز مشاهده شد.

۲- پوشش آلومینایدی به صورت دولایه با ضخامت کل حدود ۲۵۰ میکرون روی فولاد HP تشکیل شد. پوشش حاوی ترکیبات نیکل-آلومینایدی $AlNi_3$ بر سطح زیرلایه فولادی بود.

۳- پس از آزمون ککینگ، در سطح نمونه بدون پوشش به علت عدم حفاظت کافی لایه اکسیدی Cr_2O_3 ، مقدار فراوانی کک رشته‌ای ناشی از واکنش بین خوراک هیدروکربنی ورودی و فلزات فعال زیرلایه نظیر آهن و نیکل تشکیل شد. در حالی که پوشش آلومینایدی به طور چشمگیری از تشکیل کک رشته‌ای جلوگیری کرد و اثر بازدارنده‌ای بر نشست کربن داشت.

۴- نمونه‌ی آلومینایز شده نسبت آنتی ککینگ ۵۸/۹ درصد را نشان داد و فرایند ککینگ را محدود نمود.

مراجع

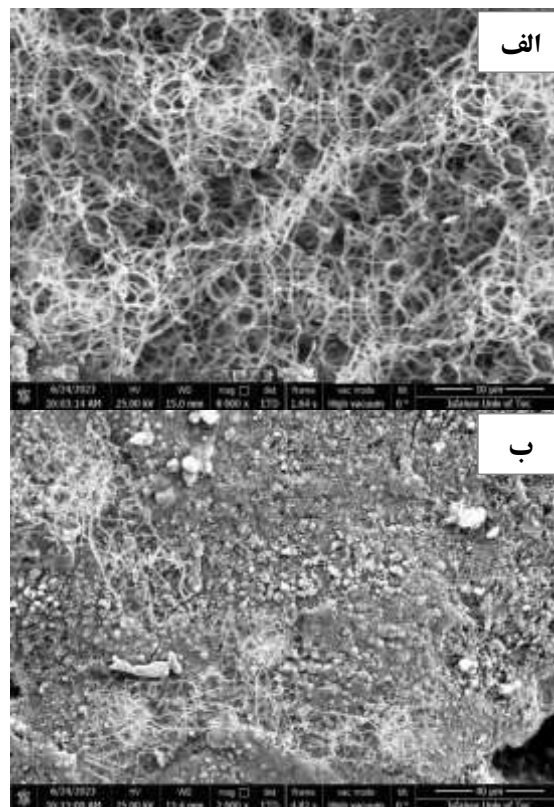
[۱] شجاع محمدرضا، بررسی عوامل مؤثر بر مورفولوژی و سرعت نشست کک در کوره‌های شکست حرارتی، فصلنامه علمی ترویجی فرایند نو، (۱۳۹۴) ۱۵۲-۱۶۵. [2] M.

Rafiee, A. Shafyei, *Investigating the Corrosion Behavior of Roller Plates in Two Environments of C60 Water and Fresh Water in a Pelletizing Unit*, Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal), 1(2023) 73-83.

[3] L. H. Almeida, A. F. Ribeiro, M. I. Le, *Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes*, Materials Characterization, 49(2002) 219-229.

[4] C. S. M Angeira, *Hydrocarbons thermal cracking selectivity depending on their structure and cracking parameters*, (2008).

طرفی پوشش آلومینایدی با تشکیل لایه محافظ از نشست کربن تا حد زیادی جلوگیری کرده است.



شکل ۴. تصاویر FESEM از سطح نمونه‌ها پس از فرایند ککینگ، (الف) نمونه بدون پوشش، (ب) نمونه پوشش دار.

جدول ۴. آنالیز عنصری سطح نمونه‌ها (برحسب درصد وزنی)

عنصر	نمونه بدون پوشش	نمونه آلومینایز شده
C	۳۱/۲۴	۱۴/۳۰
Al	-	۴۹/۹۵
Cr	۲۰/۶۹	۹/۳۱
Ni	۲۵/۵۰	۱۶/۱۷
Fe	۱۲/۶۵	۱۰/۲۷
O	۹/۹۲	-

۴- نتیجه گیری

۱- فرایند پوشش دهی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت منجر به تشکیل لایه‌ی آلومینایدی خارجی

- [15] M. Taghipour, A. Eslami, M. Salehi, A. Bahrami, *An investigation on anti-coking behavior of gas phase aluminide coatings applied on a high performance micro alloyed (HP-MA) steel*, Surface and Coatings Technology, 389(2020)125607.
- [16] X. Gong, T. Zou, S. Deng, Q. Zhu, *Anti-coking application of TiO₂-Al₂O₃ composite coating prepared by MOCVD*, Transactions of the IMF, 1(2020) 37-41.
- [17] Y. Zhang, S. Zhang, T. Zhang, T. Zou, Q. Zhu, J. Wang, X. Li, *Characterization of MOCVD TiO₂ coating and its anti-coking application in cyclohexane pyrolysis*, Surface and Coatings Technology, 296(2016) 108–116.
- [18] Y. Sun, M. Huang, J. Li, Z. Wang, J. Zhou, *Anti-coking performance of Cr/CeO₂ coating prepared by high velocity oxygen fuel spraying*, Fuel Processing Technology, 225(2022) 107043.
- [5] M. R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi, *Progress in catalytic naphtha reforming process*, Applied Energy, 109(2013) 79-93.
- [6] C. S. Li, Y. S. Yang, *A glass based coating for enhancing anti-coking and anti-carburizingabilities of heat-resistant steel HP*, Surface and Coatings Technology, 185(2004) 68–73.
- [7] J. R. Nicholls, *Designing oxidation-resistant coatings*, Metals and Materials Society, 52 (2000) 28-35.
- [۸] شرفی شهرام، اثر فرایند آلومینایزینگ بر مقاومت به کربوریزاسیون فولاد زنگ نزن نسوز DIN 1.4337. (۱۳۸۵).
- [9] j. E. Bringas, *Handbook of comparative World Steel Standard*, third edition, (2004).
- [10] A. Eslami, H. Arabi, S. Rastegari, *Gas phase aluminizing of a nickel base superalloy by a single step HTHA aluminizing process*, Canadian Metallurgical Quarterly, 48(2009), 91–98.
- [11] Y. N. Wu, F. H. Wang, W. G. Hua, J. Gong, C. Sun, L. S. Wen, *Oxidation behavior of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying*, Surface and Coating Technology, 166(2003) 189-194.
- [12] J. Li, X. Yu, R. Wang, Z. Wang, L. Wang, J. Zhou, *Ti–Mn coating prepared by tungsten inert gas cladding and its inhibiting coking property*, Asia- Pacific Journal of Chemical Engineering, 2(2021).
- [13] G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless plating*, Fundamentals and applications, William Andrew, (1990).
- [14] S. Tang, S. Gao, S. Wang, J. Wang, Q. Zhu, Y. Chen, X. Li, *Characterization of CVD TiN coating at different deposition temperatures and its application in hydrocarbon pyrolysis*, Surface and Coatings Technology, 258(2014) 1060–1067.