POLITECHNIKA GDAŃSKA

Wydział Mechaniczny

mgr inż. Grzegorz Gajowiec

"Mechanizmy pylenia metalu w rafineryjnych instalacjach reformingu katalitycznego benzyn"

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. inż. **Marek Szkodo**, prof. nadzw. PG Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania

Gdańsk, 2012

Autor sklada serdeczne podziekowania: Pierwszemu promotorowi niniejszej pracy s.p. Pani dr hab. inz. Joannie Hucinskiej, prof. nadzw. PG za pomysł tematu, cenne uwagi, ogromne zaangazowanie, a takze za cierpliwosc i wyrozumialosc dla jej autora

Drugiemu promotorowi Panu dr hab. inz. Markowi Szkodo za pomoc w szybkim ukończeniu rozprawy i jego cenne uwagi redakcyjne

SPIS TREŚCI

1.	Wprowadzenie	4
2.	Geneza pracy	6
3.	Analiza stanu wiedzy	7
	3.1. Rafineryjne instalacje reformingu katalitycznego/platformingu CCR	7
	3.2. Degradacja środowiskowa rur pieców w sekcji reaktorowej instalacji	
	reformingu katalitycznego/platformingu CCR w Grupie Lotos S.A	11
	3.3. Charakterystyka korozji typu pylenie metalu i mechanizmów korozji	12
	3.3.1.Środowiska przemysłowe	24
	3.3.2. Środowiska laboratoryjne	29
	3.4. Ochrona materiałów przed degradacją spowodowaną pyleniem	46
4.	Teza pracy	55
5.	Cele i program pracy	55
6.	Obiekt badań, materiał i metodyka badań	57
	6.1. Instalacja platformingu CCR i reformingu katalitycznego	
	w Grupie Lotos S.A.	57
	6.2. Materiały do badań pobrane z instalacji	58
	6.3. Metodyka badań próbek materiałów pobranych z instalacji	60
7.	Stal 10CrMo9-10 po 10 latach eksploatacji w instalacji reformingu	
	katalitycznego semiregeneratywnego	62
	7.1. Badania metalograficzne	62
	7.1.1. Badania przy pomocy mikroskopii świetlnej	62
	7.1.2. Badania przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej	63
	7.2. Badania dyfrakcyjne XRD	71
	7.3. Pomiary mikrotwardości	71
	7.4. Omówienie wyników badań i przedstawienie mechanizmu pylenia	
	metalu rur stalowych 10CrMo9-10 w piecach sekcji reaktorowej	
	instalacji platformingu katalitycznego semiregeneratywnego	73
8.	Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji w instalacji reformingu katalitycznego	
	CCR	76
	8.1. Badania metalograficzne	76
	8.1.1.Badania przy pomocy mikroskopii świetlnej	76
	8.1.2. Badania przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej	77

8.1.3. Badania przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej	83
8.2. Badania dyfrakcyjne XRD	91
8.3. Pomiary mikrotwardości	91
8.4. Omówienie wyników badań i przedstawienie mechanizmu pylenia	
metalu rur stalowych X11CrMo9-1 w piecach sekcji reaktorowej	
instalacji reformingu katalitycznego CCR	93
9. Wnioski	99
Literatura	101

1. Wprowadzenie

Problematyka przeciwkorozyjnej ochrony materiałów strukturalnych W wysokiej aktywności wegla środowiskach 0 W zakładach rafineryjnych, petrochemicznych i chemicznych ma coraz większe znaczenie w Polsce i w świecie. Skuteczna ochrona pozwala na zwiększenie agresywności środowisk i wzrost wydajności procesów technologicznych oraz wydłużenie projektowych czasów eksploatacji urządzeń.

Jednym z ważniejszych procesów stosowanych obecnie w rafineriach ropy naftowej jest reforming katalityczny, prowadzony w celu podwyższenia liczby oktanowej benzyny, głównie na skutek zwiększenia zawartości weglowodorów aromatycznych i w mniejszym stopniu dzięki izomeryzacji i hydrokrakingowi. We współczesnych rafineriach jest to, obok krakingu katalitycznego, główny proces dostarczający wysokooktanowych składników do komponowania benzyn. Jest również ważnym źródłem wodoru dla realizacji hydroprocesów, a także dostarcza węglowodory aromatyczne dla przemysłu chemicznego. Rozwój technologii reformingu katalitycznego trwa do chwili obecnej. Najbardziej przyszłościowa technologie stanowi wersja z katalizatorem platynowym osadzonym na tlenku glinu, regenerowanym w sposób ciągły. Tak realizowany reforming katalityczny benzyn, na licencji Universal Oil Product UOP (USA), określony jest mianem platformingu CCR (continuous catalyst regeneration).

W instalacjach reformingu katalitycznego występuje szereg zagrożeń dla sprawnej i bezpiecznej eksploatacji, związanych m.in. z destrukcyjnym wpływem podwyższonej temperatury i agresywnego medium procesowego w sekcji reaktorowej instalacji na platynowy katalizator oraz na materiały konstrukcyjne pieców, reaktorów i rurociągów, wykonanych ze stali chromowo-molibdenowych. Największe zagrożenia związane są z wysoką aktywnością węgla we wsadzie. Sprzyja to powstawaniu koksu na katalizatorze, którego nadmiar wpływa niekorzystnie na całokształt funkcjonowania instalacji, utrudnia regenerację katalizatora i może skutkować awaryjnym zatrzymaniem instalacji. Największym zagrożeniem dla materiałów konstrukcyjnych są natomiast zjawiska nawęglenia i pylenia metalu, określanego w literaturze anglojęzycznej terminem "metal dusting".

Elementami narażonymi w największym stopniu na atak aktywnego węgla są rury pieców – podgrzewaczy wsadu reaktorów, wykonywane obecnie najczęściej ze stali

typu 9Cr-1Mo, a także ze stali 2,25Cr-1Mo. W części reaktorowej instalacji znajdują się zwykle 4 piece, połączone szeregowo na przemian z reaktorami. Zjawisko pylenia metalu powoduje degradację materiału rur i powstanie pyłu, złożonego z grafitu, cząstek żelaza i węglików stopowych. Duża masa pyłów z twardymi węglikami, transportowana w gazowym strumieniu mieszaniny procesowej powoduje erozyjne uszkodzenia ścian kolektorów pieców, a przechodząc przez katalizator w reaktorach niebezpiecznie powiększa osadzoną już masę koksu.

Identyfikacja mechanizmu pylenia metalu ma zasadnicze znaczenie dla zaprojektowania skutecznej ochrony przeciwkorozyjnej każdej instalacji przemysłowej. Dlatego w niniejszej pracy podjęto próbę przedstawienia mechanizmów pylenia metalu dla dwóch stali o różnej zawartości chromu tj. 2,25% i 9% i tej samej zawartości molibdenu tj. 1% na podstawie badań przeprowadzonych na próbkach stalowych pobranych z rzeczywistych instalacji reformingu katalitycznego benzyn, które eksploatowane były w Rafinerii Gdańskiej.

2. Geneza pracy

Pierwsze dane o przyspieszonej degradacji środowiskowej rur pieców w instalacjach platformingu CCR opublikowano w 1997 roku w materiałach cyklicznej konferencji Corrosion 97, gdzie przedstawiono przypadek pylenia rur ze stali 10CrMo9-10 [65] (P22 wg ASTM) o zawartości 2,25% Cr i 1% Mo. Problematyka pylenia metalu w instalacjach platformingu CCR była również dyskutowana na konferencji EFC (European Federation of Corrosion) Eurocorr 99 [7]. W obydwu przypadkach wykazano wpływ wzrostu temperatury eksploatacji rur pieców oraz obniżenia zawartości związków siarki we wsadzie na szybkość postępu korozji w wyniku pylenia metalu. Podsumowanie wyników badań rur z ponad 50 pieców instalacji reformingu katalitycznego przedstawiono na konferencji Corrosion 2001 [45]. Wykazano istnienie tzw. okresu inkubacyjnego, który w przypadku tych instalacji wynosi ok. 100 tys. godzin, po którym następuje szybki postęp korozji mogącej przyjmować zróżnicowaną postać: od głębokich wżerów do korozji równomiernej. Problematyka pylenia metalu w instalacjach platformingu CCR była również dyskutowana na konferencji EFC Eurocorr 99 w sekcji "Refinery Corrosion" [7]. Podkreślono duży wpływ zbyt wysokiej temperatury rur i niskiej zawartości siarki we wsadzie na szybkość postępu procesu pylenia metalu.

3. Analiza stanu wiedzy

3.1. Rafineryjne instalacje reformingu katalitycznego/platformingu CCR

Reforming katalityczny prowadzony jest w celu otrzymywania z alkanów i naftenów weglowodorów aromatycznych i wodoru, który jest wykorzystany w innych procesach petrochemicznych, np. hydrorafinacja, hydrokraking. Proces ten jest również wykorzystywany w celu podwyższenia liczby oktanowej benzyny, głównie w wyniku zwiększenia zawartości węglowodorów aromatycznych, a także w wyniku hydrokrakingu i izomeryzacji. Najważniejsze reakcje zachodzące w procesie katalitycznego to: odwodornienie naftenów do weglowodorów reformingu aromatycznych, izomeryzacja naftenów, dehydrocyklizacja alkanów do weglowodorów aromatycznych, izomeryzacja alkanów oraz hydrokraking alkanów. Reakcje te zostały schematycznie przedstawione na rys. 3.1. Większość powyższych reakcji jest endotermiczna, dlatego w czasie prowadzenia procesu zachodzi konieczność podgrzewania wsadu. Zostało to rozwiązane w ten sposób, iż w instalacji występuje kilka reaktorów. Pomiędzy kolejnymi reaktorami umieszczone są piece, których zadaniem jest podgrzanie częściowo przetworzonego już wsadu do temperatury wymaganej do dalszego prowadzenia procesu. Produktem ubocznym procesu reformowania benzyn jest koks, który osadza się na katalizatorze, powodując jego dezaktywację i obniżenie wydajności procesu. Z tego powodu konieczna jest okresowa regeneracja katalizatora. Instalacje reformingu katalitycznego, ze względu na sposób regeneracji katalizatora można podzielić na:

- semiregeneratywne
- cykliczne
- z ruchomym złożem

Najstarszymi i jednocześnie najprostszymi konstrukcjami są instalacje semiregenertywne, przedstawione schematycznie na rys. 3.2. Podstawową wadą tych konstrukcji jest konieczność okresowego zatrzymywania całej instalacji w celu regeneracji katalizatora. Okresy między regeneracjami wynosiły od 6 miesięcy do roku. Pracowały one przy stosunkowo wysokim ciśnieniu do 3 a nawet 3,5 MPa. W Polsce były to stare reformingi w rafinerii w Płocku. Problem okresowych postojów instalacji związanych z regeneracją katalizatora został rozwiązany w instalacjach cyklicznych (rys. 3.3). W instalacjach tych występuje dodatkowy reaktor, tzw. "swing reaktor",

1. ODWODOROWANIE NAFTENÓW



2. IZOMERYZACJA NAFTENÓW



3. DEHYDROCYKLIZACJA



Rys. 3.1. Podstawowe reakcje zachodzące w instalacjach reformingu katalitycznego

który może być włączony w miejsce każdego z pozostałych reaktorów. Konstrukcja taka umożliwia regenerację katalizatora w dowolnym reaktorze bez zatrzymywania całej instalacji, jednakże dany reaktor na czas regeneracji katalizatora musi być wyłączony. Jednostki te pracowały przy niższym ciśnieniu 0,7-1,5 MPa dzięki czemu

można było uzyskać wyższe liczby oktanowe benzyn. Ale niskie ciśnienie powodowało znacznie szybsze zakoksowanie i regenerację trzeba było prowadzi co 5 do 14 dni.



Rys. 3.2. Schemat instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego [87]



Rys. 3.3. Schemat instalacji reformingu katalitycznego cyklicznego [87]

Częściej regenerowano reaktor ostatni niż pierwszy ponieważ w nim była wyższa średnia temperatura. W instalacjach cyklicznych wydajności wodoru i produktu ciekłego były bardziej stabilne. Katalizator wytrzymywał do 600 regeneracji. Instalacją tego rodzaju był stary reforming w rafinerii w Gdańsku.

Dalsze prace prowadzone w celu wyeliminowania konieczności okresowego wyłączania poszczególnych reaktorów oraz uproszczenia procesu regeneracji katalizatora doprowadziły do opracowania instalacji z ruchomym złożem. W instalacjach tych reaktory są tak skonstruowane, że katalizator może przemieszczać się wewnątrz nich. Dzięki takiemu rozwiązaniu regeneracja katalizatora odbywa się w sposób ciągły – katalizator przemieszcza się od pierwszego do ostatniego reaktora, skąd jest odbierany i kierowany do regeneracji, następnie powraca do pierwszego reaktora i cykl zaczyna się od początku.

Ze względu na sposób transportu katalizatora można wyróżnić dwa typy procesów z ciągłą regeneracją katalizatora:

- reaktory są umieszczone na jednym poziomie i katalizator jest transportowany pneumatycznie pomiędzy nimi,
- reaktory stoją jeden nad drugim i katalizator jest grawitacyjnie transportowany z góry na dół.

W drugim przypadku w instalacji są zwykle 4 reaktory o różnej pojemności, w których katalizator pod własnym ciężarem zsuwa się na dół do specjalnego odbieralnika, do którego doprowadza się dodatkowo wodór. Strumień wodoru transportuje kulkowy katalizator na szczyt następnego reaktora. Surowiec jest podawany na szczyt reaktora i razem z wodorem przepływa współprądowo z katalizatorem. Benzyna między stopniami jest podgrzewana do temperatury reakcji. Katalizator z odbieralnika po ostatnim reaktorze jest transportowany na szczyt regeneratora gdzie jest sekcja przedmuchania gazem obojętnym, utleniania, chlorowania i redukcji. Wymaga to odpowiednich zaworów i regulacji strumieni, tak aby nie spotkały się gazy palne i utleniające.

Niezależnie od typu procesu na wyniki reformowania, obok ciśnienia i temperatury, wpływają szybkość objętościowa, stosunek molowy wodoru do węglowodorów typ, ilość i względne rozmiary reaktorów i oczywiście katalizator.

Technologia reformingu katalitycznego jest wciąż rozwijana. Obecnie najnowocześniejszym procesem jest reforming katalityczny realizowany na

katalizatorze platynowym, od którego wzięła się nazwa – platforming CCR (continuous catalyst regeneration) przedstawiony schematycznie na rys. 3.4.



Rys. 3.4. Schemat instalacji reformingu katalitycznego z ruchomym złożem [87]

3.2. Degradacja środowiskowa rur pieców w sekcji reaktorowej instalacji reformingu katalitycznego/platformingu CCR w Grupie Lotos S.A

Korozja typu pylenie metalu została zidentyfikowana w piecach instalacji platformingu CCR w Grupie Lotos SA w czasie postoju remontowego w 2005 r. Po 10 latach eksploatacji pieców, na wewnętrznej powierzchni rur ze stali X11CrMo9-1 (P9 wg norm ASTM) o zawartości 9% Cr i 1% Mo utworzyła się cienka warstwa koksu zawierającego grafit, żelazo i węgliki stopowe. Korozja miała charakter równomierny, a grubość ścianek rur pozostała w zakresie tolerancji wymiarowej wyrobów. Szybkość korozji nie miała charakteru katastrofalnego, co ma zwykle miejsce w środowiskach z udziałem wodoru, pary wodnej i tlenku węgla. Pyły koksu, usuwane z powierzchni rur i transportowane w strumieniu medium, były przyczyną erozji kolektorów pieca i zanieczyszczenia katalizatora w reaktorach.

Wykonano badania pozwalające na rozpoznanie mechanizmu pylenia stali X11CrMo9-1 w środowisku pieców. Wykazano, że mechanizm pylenia metalu na wewnętrznej powierzchni rur pieców złożony jest z kilku etapów. Pierwszym etapem jest transport węgla z fazy gazowej do metalu, a końcowym – rozpad fazy metalicznej na pył złożony z cząstek węglików stopowych/żelaza, z dużym udziałem węglików w produktach korozji. Ustalono, że rozpoznany mechanizm korozji stali chromowo-molibdenowej w przemysłowym środowisku wodoru i węglowodorów jest inny niż przewidywany na podstawie modeli teoretycznych, a także opracowanych w oparciu o któtkotrwałe badania w środowiskach laboratoryjnych o szczególnie wysokiej aktywności węgla. Zasadnicza różnica związana jest z dordzeniową dyfuzją chromu w warunkach rzeczywistych, której modele nie uwzględniają.

Pełne poznanie mechanizmu pylenia metalu rur pieców w instalacji platformingu katalitycznego wymaga określenia m.in. wpływu chromu w stali na proces korozyjny. Dlatego porównawczo wykonano takie same badania ale na próbkach pobranych z wcześniejszej instalacji reformingu katalicznego, która była wykorzystywana w Grupie Lotos S.A do roku 1995. Wcześniejsza instalacja reformingu katalicznego w części reaktorowej posiadała piece spełniające rolę podgrzewaczy wsadu reaktorów takie same jak piece w instalacji platformingu CCR. W komorze każdego pieca znajdował się układ U-rur pionowych ogrzewanych palnikami, które wykonane były ze stali 10CrMo9-10 o zawartości 2,25% Cr i 1%Mo. Ponieważ czas pracy oraz warunki pracy stali porównawczej były zbliżone do warunków pracy rur ze stali X11CrMo9-1 a także obie stale posiadały taką samą zawartość molibdenu i zbliżoną zawartość węgla można było próbować określić wpływ chromu na przebieg procesu pylenia dla obu stopów.

3.3. Charakterystyka korozji typu pylenie metalu i mechanizmów korozji

Degradacja metalu spowodowana jego pyleniem jest rodzajem korozji, która występuje w podwyższonej temperaturze (400-800 °C) w środowisku silnie nawęglających gazów, w których aktywność węgla $a_c>1$. Taki rodzaj korozji obserwowano zarówno w nisko jak i wysokostopowych stalach konstrukcyjnych ale także w stopach na bazie niklu i kobaltu. Zaproponowany mechanizm [38, 10] pylenia stopów na bazie żelaza wiąże się z przesyceniem żelaza węglem i następnym wydzielaniu się warstwy cementytu na powierzchni korodującego metalu. Wytworzona warstwa cementytu działa jak bariera dla dalszej dyfuzji węgla. W związku z tym, grafit osadza się na powierzchni cementytu, co obniża aktywności węgla na powierzchni rozdziału obu faz do wartości $a_c = 1$. Obniżenie aktywności węgla zapoczątkowuje

rozpad cementytu. Zakłada się, że atomy żelaza powstałe z rozkładu Fe₃C dyfundują w grafit na zewnątrz i tworzą małe cząsteczki żelaza. Cząstki te następnie katalizują dalsze odkładanie węgla, powodując silny wzrost koksu, który jest produktem pylenia.

Grabke [37] na podstawie badań termograwimetrycznych i obserwacji mikroskopowych [10, 14, 15, 19, 38, 62], zaproponował mechanizm pylenia czystego żelaza i stali niskostopowych. Zgodnie z tym mechanizmem w zakresie temperatur 400 – 650 °C w mieszaninie gazowej składającej się z wodoru, tlenku węgla i pary wodnej na żelazie lub niskostopowej stali zachodzią w następującej kolejności reakcje:

1. Powstający z reakcji:

$$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$$
 (1)

węgiel rozpuszcza się w ferrycie powodując jego przesycenie tak, że następuje równowaga pomiędzy aktywnością węgla w przesyconym ferrycie i grafitem ($a_c=1$) oraz cementytem (a_c)_{*Fe/Fe3C*} tj. aktywność węgla osiąga wartość nieco większą niż 1 (patrz rys. 3.5a). Względnie duże przesycenie ferrytu węglem było obserwowane przy pomocy mikrosondy elektronowej.

- 2. W przesyconym węglem ferrycie rozpoczyna się zarodkowanie cementytu, który wzrasta głównie na powierzchni metalu ale także na granicach ziaren. Powstaje nieregularna warstwa cementytu, w której kryształy *Fe₃C* rozrastają się w głąb metalu z charakterystycznymi protruzjami (rys. 3.5b). Z powodu niskiego współczynnika dyfuzji węgla w cementycie [61, 70, 73] powstała warstwa cementytu stanowi barierę do jego dalszego przenikania w głąb metalu dlatego aktywność węgla na powierzchni wzrasta i lokalnie grafit zaczyna zarodkować na powierzchni.
- 3. W konsekwencji obniża się aktywność węgla do wartości $a_c=1$ co powoduje niestabilność cementytu.
- 4. Cementyt rozpada się na grafit i żelazo zgodnie z reakcją $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$, w rzeczywistości przez wzrost grafitu w cementyt (rys. 3.5c). Atomy węgla z rozpadu Fe_3C dołączają do płaszczyzn grafitu wzrastając mniej lub bardziej prostopadle do Fe_3C [62]. Mikroskopy transmisyjne wysokiej rozdzielczości (HRTEM) pozwalają zaobserwować 'języki' grafitu wchodzące w cementyt (rys. 3.5d). Atomy żelaza dyfundują na zewnątrz poprzez grafit i po osiągnięciu stężenia 3-4% aglomerują i tworzą drobne cząstki Fe o średnicy około 20 nm. Do tych drobnych cząstek żelaza wnika z atmosfery gazowej węgiel, powstający w dalszym ciągu wg reakcji (1) (aktywność węgla w atmosferze gazowej $a_c > 1$).



Rys. 3.5. Schematyczna ilustracja procesu pylenia, żelaza, niklu oraz niskostopowych stali. Przemieszczanie się węgla z atmosfery gazowej i przesycenie roztworu stałego – rys. a), zarodkowanie i wzrost cementytu na powierzchni metalu – rys. b), zarodkowanie i wzrost grafitu do cementytu – rys. c) przez atomy węgla dołączające do płaszczyzn sieciowych grafitu wzrastające bardziej lub mniej prostopadle do Fe₃C (obserwacje z TME) – rys. d), przez wzrost włókien węglowych pomiędzy oderwanymi cząstkami metalu (obserwacje na SEM) – rys. e), ustalony stan pylenia Fe i stali niskostopowych w temperaturach niższych niż 600 °C, wewnętrzny wzrost Fe₃C powodujący dezintegracje zewnętrznej jego części znajdującej się pod warstwą koksu – rys. f), ustalony stan pylenia Fe i stali niskostopowych w temperaturach miż rom stali niskostopowych w temperaturach wyższych niż 700 °C, tworzenie warstwy żelaza pomiędzy Fe₃C i koksem, dyfuzja węgla przez tą warstwę i zanikanie Fe₃C – rys. g) [37]

Węgiel dyfunduje przez cząstki *Fe* do miejsc, w których łatwo zarodkuje grafit. W tych miejscach grafit zaczyna wzrastać często w postaci włókien (rys. 3.5e i f). Prędkość wzrostu włókien węglowych a tym samym prędkość tworzenia koksu zależy od prędkości przemieszczania się atomów węgla w cząstkach żelaza.

Morfologia produktów pylenia zmienia się w temperaturach wyższych niż 700 °C. Żelazo powstałe z rozpadu cementytu nie ma postaci drobnych cząstek ale tworzy ciągłą warstwę, przez którą musi dyfundować węgiel aby dołączyć do zewnętrznej warstwy grafitu (rys. 3.5g). Dlatego proces pylenia metalu jest wolniejszy i jest kontrolowany przez dyfuzję węgla w ferrycie a w wyższych temperaturach w austenicie. W systemie: zewnętrzna warstwa grafitu, warstwa metalu, warstwa cementytu i metalowa faza, granica międzyfazowa grafit/metal jest niestabilna wobec tego grafitowe intruzje wzrastają w metalową warstwę szybciej aż do przerwania tej warstwy [72, 85].

W temperaturach 900 i 1000 °C w atmosferze nawęglającej zawierającą CH_4 - H_2 aktywność węgla jest większa niż 1 ($a_c > 1$) dlatego nie obserwuje się powstawania cementytu. Z przesyconego roztworu stałego węgiel dyfunduje przez warstwę austenitu do wzrastającej na powierzchni metalu warstwy grafitu. Również i w tym przypadku mocno wzrastają grafitowe intruzje świadcząc o niestabilności granicy międzyfazowej grafit/metal. Po dłuższym czasie również obserwuje się pylenie metalu ale nie poprzez tworzenie cementytu. Proces ten jest zilustrowany na rys. 3.5 d i h i dotyczy on również pylenia niklu.

Prędkość ubytku metalu w procesie pylenia w niskostopowych stalach była tematem pracy [15]. Próbki były wygrzewane w temperaturze 400-600 °C w mieszaninie gazowej zawierającej 74% H_2 , 24% CO i 2% H_2O . Po 1 – 2 dniach koks był usuwany z powierzchni próbek a następnie poddawany analizie chemicznej w celu określenia zawartości w nim żelaza. Na początku procesu prędkości ubytku metalu (w mg/cm²·h) były stałe i niezależne od czasu. W temperaturze 475 °C eksperymenty były prowadzone przy różnym składzie atmosfery gazowej a prędkości ubytku metalu były niezależne od aktywności atomów węgla i tlenu znajdujących się w atmosferze gazowej. Wobec tego prędkość ubytku metalu r_M na jednostkę powierzchni A i czasu t, tj. rozpadu cementytu $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$, może być zapisana [62]:

$$r_M = \frac{dm_M}{Adt} = k_M \tag{2}$$

Na rys. 3.6 przedstawiono zależność pomiędzy $log r_M$ a odwrotnością temperatury procesu pylenia 1/T. Jak widać na wykresie do temperatury około 540 °C, występuje liniowa zależność pomiędzy obu wielkościami co wskazuje, że dla energii aktywacji



Rys. 3.6. Wykres Arrheniusa dla powtarzanej ekspozycji różnych próbek stalowych pylonych na całej ich powierzchni, przedstawiający prędkość ubytku metalu określonej na podstawie analizy składu chemicznego koksu [37]

około 40 kcal/mol dla stali o strukturach ferrytycznej i austenitycznej zawierających od 1 – 20% Cr, rozpad cementytu jest zsynchronizowany z prędkością pylenia metalu. Rys. 3.6 i 3.7 są wykonane dla próbek, w których pylenie występowało na całej ich powierzchni.

Rozpad cementytu prowadzi do powstania dużej liczby drobnych cząstek metalicznych o mniej więcej takich samych rozmiarach, których masa rośnie z czasem a przyrost ich masy można opisać wzorem otrzymanym po przekształceniu wyrażenia (2) tj.

$$\frac{\Delta m_M}{A} = k_M \cdot t \tag{3}$$

Drobne cząstki metalu katalizują osadzanie węgla. Można wnioskować, że prędkość osadzania węgla jest proporcjonalna do masy metalicznych cząstek tj.

$$r_{C} = \frac{dm_{C}}{Adt} = k_{C} \cdot (\frac{\Delta m_{M}}{A}) \cdot f(p_{i}) = k_{C} \cdot k_{M} \cdot f(p_{i}) \cdot t$$
(4)

17

gdzie k_C i k_M są stałymi prędkościami osadzania węgla i ubytku masy a $f(p_i)$ funkcją ciśnienia cząstkowego. Po zcałkowaniu obu stron równania (4) względem czasu, otrzymuje się wyrażenie opisujące przyrost masy koksu w procesie pylenia :



Rys. 3.7. Wykres Arrheniusa dla powtarzanej ekspozycji różnych próbek stalowych pylonych na całej ich powierzchni, przedstawiający prędkość narastania koksu określonej na podstawie ważenia usuwanego koksu [37]

$$2(\frac{\Delta m_C}{A}) = k_C \cdot k_M \cdot f(p_i) \cdot t^2$$
(5)

Jak wynika z równania (5) masa osadzanego koksu powinna rosnąć z kwadratem czasu. Zależność ta została potwierdzona w pracy [15], w której opisano wyniki procesu pylenia stali niskostopowej w czasie od 10 – 15 godz..

Wykres Arrheniusa przedstawiający szybkość przyrastania masy koksu wykazuje różnice dla ferrytu i austenitu. Na stalach austenitycznych prędkość tworzenia koksu jest znacznie większa niż na stalach ferrytycznych (patrz rys.3.7). Energia aktywacji tworzenia się koksu zawiera dwie stałe wartości energii, które są zawarte w równaniu (5) tj. w stałych k_c i k_M . Dlatego energia aktywacji procesu pylenia jest sumą wartości

energii dla ubytku metalu tj. 40 kcal/mol (patrz rys. 3.6) oraz energii aktywacji dla dyfuzji węgla tj. 55 kcal/mol w przypadku stali ferrytycznych lub 51 kcal/mol dla stali austenitycznych (rys. 3.7). Przyrost masy koksu zależy także od ciśnienia cząstkowego gazów zawartych w atmosferze nawęglającej $f(p_i)$. W pracy [15] wykazano, że w temperaturze 475 °C prędkość tworzenia się koksu była proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego tlenku węgla (*pCO*) i prędkość ta wzrastała wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego wodoru (*pH*₂) i obniżała się ze wzrostem ciśnienia cząstkowego pary wodnej (*pH*₂*O*). Takie zależności są zgodne z wyrażeniem opisującym prędkość transferu węgla powstałego wg. reakcji (1) do roztworu stałego Fe(α) podanej w pracy [31] tj.:

$$v = k_1 \cdot pCO \cdot \frac{1}{1 + K_o \cdot pH_2O/pH_2} (1 - a_C/(a_C)_1)$$
(6)

gdzie *v* jest prędkością wyrażoną w molach na jednostkę powierzchni i czasu, k_1 jest stałą a K_o jest stałą adsorbcji. Wielkości a_c oraz $(a_c)_1$ można wyliczyć z zależności:

$$\Delta G = -RT \ln a_C \tag{7}$$

$$(a_c)_1 = K_1 \frac{pCO \cdot pH_2}{pH_2O}$$
(8)

gdzie ΔG jest przyrostem energii swobodnej Gibbsa, *R* jest stałą gazową, *T* jest temperaturą a K_1 stałą, którą można obliczyć ze wzoru:

$$\log K_1 = \frac{7100}{T} - 7,496\tag{9}$$

Powyższa analiza jest słuszna dla temperatur niższych niż 550 °C. Kinetyka procesu pylenia stali zmienia się w wyższych temperaturach. Energie aktywacji dla ubytku metalu i tworzenia koksu są niższe a prędkość ubytku metalu staje się zależna od iloczynu $pCO \cdot pH_2$ [55] co wskazuje, że transfer węgla uzależniony jest bardziej od prędkości jego dyfuzji. Potrzebne są dalsze szczegółowe badania w celu określenia zależności pomiędzy ubytkiem metalu, tworzeniem koksu, temperaturą, czasem i ciśnieniem cząstkowym gazów przy pyleniu żelaza i stali w zakresie temperatur 550 – 750 °C. W temperaturach wyższych niż 750 °C kinetyka procesu pylenia zmienia się ponownie. Wydaje się, że prędkość dyfuzji węgla w austenicie powinna określać prędkość wzrostu koksu.

Niskostopowe stale konstrukcyjne takie jak 1CrMo czy 2,25CrMo są odporne na utlenianie i mogą pracować w temperaturach do 600 °C ale w warunkach w jakich występuje proces pylenia metalu $(a_c > 1)$ moga być stosowane tylko wtedy gdy pracuja w środowisku o wystarczająco dużej ilości pary wodnej i/lub dwutlenku wegla. W takich warunkach może się na ich powierzchni tworzyć magnetyt (Fe_3O_4), który stanowi barierę na drodze dyfuzji atomów wegla. Zazwyczaj jednak środowisko w jakim pracują stale sprzyja ich degradacji na skutek procesu pylenia. Proces pylenia rozpoczyna się wówczas natychmiast tak, że po kilku godzinach prędkość ubytku metalu przyjmuje stałą wartość [15]. Na powierzchni stali o dużej zawartości chromu tworzą się tlenki, które stanowią ochronę przed degradacją na skutek pylenia. Tlenki takie występują na powierzchni stali o strukturze ferrytycznej, które zawierają ponad 11% Cr oraz na stalach o strukturze austenitycznej zawierających ponad 17% Cr [14, 18]. Różnica w zawartości chromu, przy której na powierzchni stali tworzą się tlenki jest spowodowana większym współczynnikiem dyfuzji chromu w sieci krystalicznej ferrytu (A2) niż austenitu (A1). Ciągła dyfuzja do powierzchni atomów chromu jest konieczna do formowania na powierzchni stali ochronnej warstwy, która składa się z dwóch podwarstw. Zewnętrzna podwarstwa składa się ze spinelu (Mn,Fe)Cr₂O₄ a wewnetrzna z tlenku Cr2O3. W wielu opracowaniach naukowych autorzy donosili o korzystnym wpływie zwiększenia ilości dyfundującego chromu poprzez wytworzenie w stali drobnoziarnistej struktury i/lub obróbkę powierzchniową, na skutek której zwiekszała się gęstość dyslokacji [20, 23, 25, 26, 27, 53, 54]. Zabiegi te zwiększały odporność stali z chromem na ich degradacje spowodowana pyleniem metalu poprzez ułatwienie dyfuzji atomów chromu do powierzchni stali.

Ale nawet wysokostopowe stale z odpowiednią zawartością chromu, pracujące w warunkach sprzyjających pyleniu, po któtszym lub dłuższym czasie podlegają tej formie degradacji. W zasadzie w stalach takich występuje ten sam mechanizm pylenia jak w żelazie czy niklu jednak zachodzą jeszcze dodatkowe procesy tak jak to przedstawiono na rys. 3.8. Grabke [37] zaproponował model pylenia stopów żelaza i niklu zawierających chrom. Zgodnie z tym modelem:

- 1. W niektórych 'słabych' obszarach następuje przerwanie warstwy tlenku chromu.
- Przerwana warstwa tlenków umożliwia dyfuzję węgla z atmosfery nawęglającej do stopu (rys. 3.8 a).



Rys. 3.8. Schematyczna ilustracja procesu pylenia stopów na bazie niklu oraz stali wysokostopowych zawierających dostateczną ilość chromu do tworzenia warstwy ochronnej. Przerwanie warstwy ochronnej umożliwiające dyfuzję atomów węgla z atmosfery gazowej – rys. a), formowanie węglików M₂₃C₆ i M₇C₃ (M=Cr, Fe, Ni) pod ochronną warstwą – rys. b), zarodkowanie grafitu po przesyceniu węglem roztworu stałego i jego wewnętrzny wzrost – rys. c), zewnętrzny wzrost koksu zawierającego włókna węglowe, węgliki, cząstki metalu i cząstki tlenków [37]

- 3. Dyfuzja reakcyjna węgla do stopu umożliwia tworzenie się w podłożu stabilnych węglików M₂₃C₆ i M₇C₃, których głównym składnikiem jest Cr oraz węglików typu MC gdzie M=Ti, Zr,V,Nb,W lub węglików Mo₂C. Ze względu na stosunkowo niskie temperatury pod ochronną warstwą powstaje strefa z wydzieleniami bardzo drobnych węglików (rys. 3.8b). Po utworzeniu węglików w strefie tej następuje przesycenie roztworu stałego węglem.
- Po przesyceniu węglem podłoża rozpoczyna się degradacja stopu tak jak to opisano wyżej dla żelaza i niklu (patrz rys. 3.5), w wyniku której powstają drobne cząstki metalu.
- 5. Drobne cząstki metaliczne katalizują szybkie osadzanie się węgla i zewnętrzne narastanie warstwy koksu w miejscach przerwania warstwy tlenków chromu (rys.3.8c). Jeśli warstwa tlenku jest słaba i niestabilna powstają płaskie rozległe

wżery spowodowane pyleniem metalu. W przypadku stabilnej warstwy tlenku wżery przyjmują kształt półkuli. W warunkach przemysłowych przepływający gaz porywa cząstki koksu dlatego morfologia wżerów jest inna niż tych, które obserwuje się w warunkach laboratoryjnych [18].

 Kiedy niechroniony przez warstwę tlenków stop degraduje na skutek pylenia jednocześnie utlenianiu podlegają węgliki M₂₃C₆ i M₇C₃ i MC.

Z przedstawionej analizy wynika, że jeżeli w atmosferze nawęglającej znajdują się również składniki powodujące utlenianie stopu to podczas pylenia wysokostopowych stali i stopów na bazie Ni, obserwuje się powstawanie na stopach warstwy spinelu i tlenku chromu. Jednak generalnie nie jest to proces charakterystyczny dla pylenia metali.

Wysoka zawartość chromu odgrywa istotną rolę w pyleniu stopów oraz stali ferrytycznych o zawartości chromu od 12 do 28%, które uznaje się za materiały odporne na ten rodzaj degradacji [14, 18]. W odróżnieniu, stale austenityczne z podobną zawartością chromu są bardziej podatne na pylenie ze względu, jak już wspomniano wyżej, na mniejszy współczynnik dyfuzji chromu w austenicie. Szczególnie wiele opracowań dotyczyło pylenia stopu żelaza o strukturze austenitycznej zawierającego 32% Ni i 21% Cr (Alloy 800) [57, 59, 64, 66, 75, 79]. Na materiale tym testowano również wpływ różnych dodatków stopowych na przebieg procesu pylenia [75]. Jak przedstawiono na rys. 3.9 Alloy 800 wykazuje w krótkim czasie poważny ubytek masy spowodowany jego pyleniem. Węglikotwórcze dodatki stopowe takie jak Nb, Mo, czy W wprowadzone do stopu w ilości 3% masowych opóźniają rozpoczęcie procesu pylenia aż o ponad 500 godzin. Wpływ pierwiastków węglikotwórczych na proces pylenia można wytłumaczyć tym, że tworzą one stabilne węgliki i tym samym przyczyniają się do opóźnienia przesycenia węglem austenitu.

Kinetykę tworzenia węglików przedstawia równanie opisujące głębokość penetracji *x* przy powstawaniu wewnętrznych węglików [68]:

$$x^{2} = 2 \frac{D_{C} \cdot c_{C}}{v \cdot c_{M}} \cdot t \tag{10}$$

gdzie: - D_C współczynnik dyfuzji węgla w osnowie po wydzieleniu się węglików,

- c_C rozpuszczalność węgla w osnowie po wydzieleniu się węglików,

- *c*_M stężenie pierwiastków węglikotwórczych,

- v średnia liczba stechiometryczna dla wszystkich wydzielonych węglików MC_v.

Jak wynika z równania (10) wzrost stężenia pierwiastków węglikotwórczych c_M opóźnia rozpoczęcie procesu pylenia. Taka interpretacja roli pierwiastków węglikotwórczych została potwierdzona w pracy [75] opisującej proces pylenia stopu Alloy 800 z dodatkiem 3% W i porównawczo tego samego stopu z dodatkiem 3% W i 0,25% C (rys.



Rys. 3.9. Ubytek masy stopu Fe-32Ni-21Cr (Alloy 800) spowodowany pyleniem oraz tego samego stopu z różnymi dodatkami stopowymi [75]

3.10). Jak wynika z rys. 3.10 rozpoczęcie procesu pylenia dla stopu Alloy 800 z dodatkiem 3% W i 0,25% C rozpoczynało się znacznie szybciej niż dla stopu Alloy 800 z dodatkiem 3% W ze względu na znacznie szybsze formowanie się węglików wolframu.

Jeżeli wydzielenie węglika pojawia się na powierzchni i jest on utleniany, to wówczas wzrost objętości tlenków na węgliku utrudnia tworzenie się i wzrost ochronnej warstwy tlenkowej na stopie [47, 48] i miejsce to może być 'słabym' obszarem na powierzchni, w którym następuje rozpoczęcie procesu pylenia metalu. Jak widać na rys. 3.9 cer dodany do stopu Alloy 800 w ilości 0,05% znacznie przyśpiesza rozpoczęcie procesu pylenia stopu. Taki wpływ może być spowodowany podobnym efektem czyli utlenianiem faz międzymetalicznych z udziałem ceru wydzielonych na powierzchni stopu.

Z kolei obserwuje się korzystny wpływ krzemu i aluminium [75]. W próbkach stalowych, które w swoim składzie chemicznym zawierały 2,5% Si i 4,5% Al nie

obserwowano pylenia aż do 1500 godzin ekspozycji, jednak po tym czasie na powierzchni można było już wykryć małe obszary inicjacji procesu pylenia. W niskich



Rys. 3.10. Ubytek masy stopu Fe-32Ni-21Cr (Alloy 800) z 3% dodatkiem wolframu oraz tego samego stopu z dodatkiem 3% wolframu i 0,25% węgla [75]

temperaturach nie tworzą się warstwy tlenków SiO₂ i Al₂O₃ na całej powierzchni stopu. Jednak w początkowym okresie ekspozycji próbek w środowisku nawęglającoutleniającym, krzem i aluminium podlegały selektywnemu utlenianiu tworząc obszary tlenków, które zapobiegały wnikaniu atomów węgla i w ten sposób przyczyniały się do tego, że atomy chromu miały dostatecznie dużo czasu aby poprzez dyfuzję z rdzenia dotrzeć do powierzchni i utworzyć na niej ochronną warstwę tlenków.

W badaniach in-situ tego zjawiska na stali 20Cr-32Ni z dodatkami Si i Al [22, 77], przy użyciu spektroskopii elektronów Auger (AES), po 3 godzinach ekspozycji obserwowano formowanie się tlenków SiO₂ i Al₂O₃ na powierzchni warstwy tlenkowej bogatej w chrom [75]. Tlenki te tworzyły się w początkowym, przejściowym stanie formowania się warstwy tlenkowej, chociaż zgodnie z zasadami termodynamiki przy długim utlenianiu powinny one powstawać pod warstwą Cr_2O_3 .

Koks jest mieszaniną cząstek metalu i osadzonego węgla. Koks często, występuje w postaci włókien zawierających drobne cząstki metalu zlokalizowane na końcu włókien lub w ich wnętrzu. Zgodnie z wyżej wymienionym mechanizmem cząstki te powinny występować w postaci żelaza. W rzeczywistości drobne cząstki żelaza wykryto za pomocą mikroskopu elektronowego (TEM) jedynie w produktach korozji próbek czystego żelaza [10, 63]. W niektórych opracowaniach [40, 73, 76, 81, 82] można znaleźć również informacje, że w pyle skorodowanego materiału istotnym składnikiem

a czasami nawet jedyną fazą zawierającą żelazo jest cementyt. Hochman [12] zidentyfikował włókna występujące w produktach korozji jako żelazo, ale w niektórych przypadkach zamiast żelaza występowały wegliki. Jednak nie podał szczegółów w jakich sytuacjach identyfikowane było żelazo a w jakich wegliki. Z kolei Wei et al. [81] donosili, że w koksie cząsteczki żelaza występowały wtedy gdy aktywność wegla w atmosferze nawęglającej była niska (np. gdy $a_c = 3,3$) natomiast gdy aktywność węgla była bardzo wysoka ($a_c = 4580$ w temperaturze 500 °C) to w koksie występowały jedynie cząsteczki węglików [73, 81]. Także Toh et al. [76] analizowali przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz mikroskopu transmisyjnego produkty korozji dla stali Fe-25Cr-(0-25)Ni po jej degradacji w środowisku zawierającym 68% CO-26% H₂-6% H₂O w temperaturze 680 °C i aktywności węgla $a_c = 2,9$. W swoich badaniach doszli do wniosku, że dla stali o małej zawartości niklu (0-5% mas.) w produktach korozji na końcach włókien występuje jedynie cementyt. Dla stopów o wysokiej zawartości niklu (10-25% mas.) obok węglików znajdowano również cząsteczki austenitu. Zeng et al. [82] donosili natomiast, że po nawęglaniu żelaza w temperaturze 593 °C w gazie o składzie 72,4% H₂–8,1% CO₂–17,2% CO–2,3% H₂O i aktywności węgla $a_c = 27,3$ w koksie występuje cementyt w fazie zawierającej żelazo. Wszystkie te doniesienia dowodza, że skład produktów korozji typu pylenie metalu zależy od rodzaju degradowanego materiału oraz od warunków w jakich przebiega korozja. Ostateczny mechanizm formowania się składników korozji nie jest do końca jasny i wymaga jeszcze wielu badań.

3.3.1. Środowiska przemysłowe

Korozja tworzyw konstrukcyjnych w środowiskach przemysłowych o wysokiej aktywności węgla – tzw. metal dusting – pylenie metalu, jest zjawiskiem znanym od ponad 60 lat. Zjawisko występuje głównie w zakładach obróbki cieplno-chemicznej, przemyśle hutniczym, przemyśle petrochemicznym i rafineryjnym [1, 2, 4, 11, 35, 41, 43, 50]. Wspólną cechą wymienionych środowisk jest, obok wysokiej aktywności węgla, temperatura rzędu 450-800 °C [14]. Pierwsze dane o uszkodzeniach związanych z pyleniem metalu zostały opublikowane przez Campa w 1945 roku [40]. Uszkodzonym urządzeniem był przegrzewacz wsadu w rafineryjnej instalacji reformowania benzyny.

W 1950 roku Burns dokonał analizy przypadków korozji szeregu stopów metali pod wpływem różnych środowisk w zakładach rafineryjnych [9]. Wykazał on, że w przypadku przerobu ropy naftowej o niskiej zawartości siarki, rzędu 0,2% masy, mogą powstać znaczne ubytki korozyjne w urządzeniach instalacji destylacji ropy pracujących w temperaturze do około 400 °C. Problem ten nie został wyjaśniony, jest jednak prawdopodobne, że przyczyną szybkiego postępu ubytków metalu była korozja spowodowana wysoką aktywnością węgla.

W ostatnich latach, dużo uwagi poświęcono zjawisku pylenia metalu w instalacjach petrochemicznych. Jest ono częstym problemem w procesie otrzymywania gazu syntezowego, gdzie w wyniku reformowania naturalnego gazu ziemnego otrzymuje się mieszaninę CO, H_2 , CO_2 i H_2O . Gaz syntezowy wykorzystywany jest następnie do produkcji wodoru, amoniaku, metanolu i ciekłych węglowodorów. W celu podwyższenia efektywności produkcji, prowadzi się procesy przy mniejszym udziale pary wodnej i większym udziale tlenku węgla. Taka modyfikacja procesu stwarza bardziej agresywne środowisko, o niższym ciśnieniu cząstkowym tlenu i wyższej aktywności węgla, sprzyjające rozwojowi procesu pylenia metalu [29]. Proces powstawania węgla w postaci atomowej zachodzi według reakcji (1).

W instalacjach reformowania gazu ziemnego stosowane są m.in. stopy niklu i stopy żelaza z wysoką zawartością pierwiastków stopowych, chromu i niklu. W wypadku tych stopów, korozja ma szczególnie niebezpieczny, selektywny charakter. Tworzące się wżery penetrują ścianki elementu na wskroś w krótkim czasie. Wżery mogą powstać w ciągu kilku dni, prowadząc do poważnych awarii urządzeń. Przykład takiej "błyskawicznej" awarii, do której doszło po trzytygodniowej eksploatacji, został przedstawiony przez Eberle'a i Wylie'a, którzy analizowali uszkodzenia elementów kotła wykonanych ze stali 25Cr-20Ni (310) i 18Cr-8Ni (347), pracujących w atmosferze gazu syntezowego w przedziale temperatur 400-950 °C [12]. Korozja, w zależności od położenia elementów w kotle przyjmowała postać od wżerowej - w wyższej temperaturze, do ogólnej - w niższej. Problem ten nie został wyjaśniony, jednakże prawdopodobną przyczyną tak szybkiego postępu ubytków metalu była korozja spowodowana cyklicznym nawęglaniem i utlenianiem. Uszkodzenia elementów podgrzewaczy ze stali 25Cr-20Ni (310), pracujących w atmosferze gazu syntezowego zaobserwowali również Hoyt i Caughey w instalacji syntezy benzyny [42]. Pierwsze ubytki metalu w postaci korozji wżerowej zaobserwowano w rurach wymienników

ciepła po około czteromiesięcznej eksploatacji w temperaturze 650-700 °C. W wymiennikach podgrzewających wstępnie wsad, pracujących w niższej temperaturze 500-550 °C poważne uszkodzenia w postaci znacznych ubytków grubości ścianek rur i korozji wżerowej wystąpiły dopiero po 16 miesiącach pracy, przy czym badania po 14miesięcznej eksploatacji nie wykazały obecności uszkodzeń, co sugeruje istnienie tzw. okresu inkubacyjnego, po którym następuje szybki postęp korozji. Elementy instalacji wykonane ze stali 18Cr-8Ni (304) eksploatowane w podobnych warunkach nie uległy korozji.

Przykład wżerowych uszkodzeń elementów z instalacji reformingu zamieszczono na rys. 3.11 i 3.12. Na rys. 3.11 widoczne są wżery korozyjne na elemencie ze staliwa 25Cr-10Ni (HK40) pracującego w temperaturze 500 °C [36], a na rys. 3.12 zamieszczono obraz uszkodzeń płyty ze stopu 40Fe-32Ni-20Cr (Alloy 800) eksploatowanej w tempe-



Rys. 3.11. Degradacja staliwa 25Cr-20Ni (HK40) spowodowana pyleniem metalu w atmosferze *CO-H*₂ w temperaturze około 500 °C. Obraz zewnętrznej powierzchni rury reformera – rys. a) oraz zdjęcia przekroju poprzecznego rury obrazujące wżery oraz nawęgloną warstwę wierzchnią – rys. b) i c) [36]

raturze 550 °C [14]. Szczegółowa analiza uszkodzeń wymiennika ciepła wykonanego ze stopu 40Fe-32Ni-20Cr (Alloy 800) wykazała, że szybkość ubytków korozyjnych w

temperaturze 350-575 °C była rzędu 2-3 mm/rok, przy czym materiał o większym ziarnie charakteryzował się większą podatnością na korozję typu pylenie metalu [30]. Uszkodzenia korozyjne w instalacjach reformingu mogą być potęgowane przez zanie-



Rys. 3.12. Efekt pylenia metalu na stali 20%Cr-32%Ni (alloy 800) pracującej w środowisku gazu syntezowego ($CO+H_2$) w temperaturze około 550 °C [14]

czyszczenia związkami chloru znajdującymi się w przegrzanej parze wodnej, co wykazano na przykładzie rurek wymiennika ciepła, wykonanych ze stopu 22Cr-62Ni (Alloy 601), w instalacji syntezy amoniaku [30].

Gaz syntezowy jest również wykorzystywany w przemyśle hutniczym w procesie redukcji rud żelaza, dlatego zastosowanie znalazły tu podobne materiały, co w instalacjach reformingu gazu ziemnego. Występują tu również analogiczne problemy związane ze zjawiskiem pylenia metalu. Uszkodzenia w postaci głębokich wżerów zaobserwowano w podgrzewaczu gazu reakcyjnego ze staliwa 25Cr-10Ni (HK40) eksploatowanym od temperatury otoczenia do 950 °C [30]. Prawdopodobną przyczyną uszkodzeń była zbyt niska zawartość związków siarki we wsadzie.

Poważne uszkodzenia w wyniku pylenia metalu zaobserwowano również na przegrodach pieca wykonanych ze stopu 45Fe-32Ni-20Cr (Incoloy 800), po 6 miesiącach eksploatacji w przedziale temperatur 400-500 °C, gdzie wcześniej pracowały przez 20 lat, nie wykazując większych uszkodzeń [30]. Szczegółowa analiza

wykazała, że konieczne dodatki związków chloru spowalniające proces wzrostu alg w dalej położonym układzie chłodzenia mogły spowodować uszkodzenie warstwy pasywnej na stopie i przyspieszyć korozję.

Zjawisko pylenia metalu występuje również w zakładach obróbki cieplno-chemicznej. Temperatura robocza komory grzewczej i oprzyrządowania wynosi około 900-950 °C. W miejscach, gdzie temperatura jest obniżona do 800-450 °C powstają warunki sprzyjające korozji w wyniku pylenia metalu. Przykłady uszkodzeń elementów pieca do nawęglania wykonanych ze stali wysokostopowej oraz stopu 15Cr-72Ni (Alloy 600) zostały przedstawione na rys. 3.13 i 3.14 [19]. Podobne uszkodzenia w postaci wżerów zaobserwowano w części wlotowej retorty ze stali Fe36Ni21Cr pieca do obróbki cieplnej.

W przeciwieństwie do procesów przemysłowych przebiegających w środowiskach o charakterze redukująco-utleniajacym, w procesach prowadzonych we frakcjach węglowodorowych w reformingu ropy naftowej, aktywność węgla w środowisku jest



Rys. 3.13. Rura nagrzewnicy pieca instalacji do nawęglania i hartowania stali pobrana z miejsca występowania niskich temperatur i wysokiej aktywności węgla $(a_c > I)$ [19]



Rys. 3.14. Uszkodzenia typu pylenie matalu zidentyfikowane na stopie niklu (Inconel 600). Widoczne wżery, które były wypełnione twardymi produktami korozji [19]

znacznie mniejsza. Z tego powodu korozja w wyniku pylenia metalu w rafineriach ropy naftowej jest zjawiskiem nader rzadkim, zwłaszcza w obecności dużych ilości siarki w surowej ropie i frakcjach naftowych, która zapobiega pyleniu metalu w wyniku utworzenia na powierzchni elementów warstwy zgorzeliny siarczkowej. W środowisku węglowodorów aktywny węgiel powstaje w wyniku następującej reakcji:

$$CnH2n+2 \rightarrow CaH2a+2 + CbH2b+2 + C, \text{ gdzie: } n = a + b + 1$$
(11)

Problem pylenia metalu występuje obecnie w instalacjach reformingu katalitycznego. Zadaniem instalacji jest podwyższenie liczby oktanowej benzyny, głównie w wyniku zwiększenia zawartości węglowodorów aromatycznych, a także w mniejszym stopniu w wyniku izomeryzacji i hydrokrakingu. Reforming katalityczny, obok krakingu katalitycznego, jest głównym procesem dostarczającym składników do wytwarzania benzyn, a także węglowodorów aromatycznych dla przemysłu chemicznego i gazu wodorowego o dużej czystości. Jednym z rodzajów instalacji reformingo katalitycznego jest platforming CCR. Nazwa platforming pochodzi od zastosowanego katalizatora platynowego, natomiast człon CCR jest skrótem od Continuous Catalyst Regeneration, czyli jest to tzw. platforming z ciągłą regeneracja katalizatora.

W instalacjach tych rury podgrzewaczy wsadu wykonuje się najczęściej ze stali chromowo-molibdenowych 1,25Cr-0,5Mo, 2,25Cr-1Mo, %5Cr-0,5Mo i 9Cr-1Mo. Do niedawna nie obserwowano problemów związanych z degradacją środowiskową stali w gazowych mieszaninach węglowodorów i wodoru o wysokiej aktywności węgla, jednakże parametry eksploatacji były dużo niższe od projektowych, w wyniku czego czas eksploatacji rur był znacznie dłuższy od czasu obliczeniowego. W ostatnich latach, w celu zwiększenia wydajności, wzrosła temperatura eksploatacji pieców. Jednocześnie do przerobu kierowane są frakcje o niskiej zawartości siarki.

3.3.2. Środowiska laboratoryjne

Można spotkać wiele prac poświęconych badaniu zjawiska pylenia materiału, które przeprowadzane były w warunkach laboratoryjnych. Na przykład Zhang *et al.* [84] badali pylenie czystego żelaza w atmosferze o składzie (5 – 75)% CO; 24,81% H₂;

0,19% H_2O w temperaturze 700 °C. Termograwimetryczna analiza wykazała, że dla gazu, w którym zawartość *CO* wynosiła 75%, początkowo następowało szybkie nawęglanie po czym szybkość przyrostu masy próbki malała aby po pewnym czasie ponownie znacząco wzrosnąć (rys. 3.15).

Obserwacje na przekrojach poprzecznych wykazały, że łącznie z cienką warstwą grafitu, cementyt formował się na powierzchni próbek już po 10 min reakcji z atmosferą. Po 4 godz. na powierzchni uformowała się gruba warstwa koksu (rys. 3.16). Badania na skaningowym mikroskopie wykazały, że w warstwie koksu tworzyły się włókna grafitu. Z kolei analiza dyfraktogramu XRD oraz widma Mossbauer'a potwier-



Rys. 3.15. Przyrost masy próbki czystego żelaza podczas nawęglania [84]

dziła obecność cementytu w osadzonym na powierzchni próbki węglu oraz niewielkich ilości węglika Fe₂C przy całkowitym braku Fe_{α}. Natomiast badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykazały występowanie w koksie cienkich o przypadkowym kształcie i powyginanych włókien grafitu o średnicy około 200 nm. Na końcach włókien oraz wzdłuż całej ich długości znajdowały się cząstki zawierające żelazo, które zidentyfikowane zostały jako cementyt. Pył, który formował się na powierzchni próbki w atmosferze nawęglającej o mniejszej zawartości *CO* (np. 5%) również w swoim składzie zawierał węgliki i żelazo. Jednak gdy w atmosferze nawęglającej zwiększano zawartość *CO* do wartości większych niż 30% wówczas w pyle znajdowano jedynie węgliki żelaza (rys. 3.17).





Rys. 3.16. Przekroje poprzeczne żelaznych próbek nawęglanych w atmosferze 75% CO; 24,81% H₂; 0,19% H₂O w temperaturze 700 °C po 10 min – rys. a) i 4 godz. – rys. b) [84]



Rys. 3.17. Dyfraktogramy koksu powstałego przy różnej zawartości *CO* w atmosferze [84]

takcie zarówno z grafitem jak i atmosferą nawęglającą. W takim przypadku można rozważać zajście dwóch reakcji: (a) katalityczną dysocjację gazowej atmosfery, podczas której tworzące się aktywne atomy węgla są adsorbowane na powierzchni cząstki, absorbowane a następnie dyfundują w metalicznej cząstce, (b) Przemieszczanie się węgla z metalicznej cząstki do grafitu. Od granicznych warunków panujących na obu powierzchniach rozdziału faz zależy wielkość strumienia dyfundujących atomów węgla. Przemieszczenie się węgla z gazu do cząstki wymaga bowiem powstania siły napędowej dyfuzji w postaci różnicy w aktywności węgla w gazowej atmosferze o wartości $a_c^{g/p}$ do wartości $a_c^{p/g}$ na powierzchni cząstki. Podobna sytuacja występuje na



Rys. 3.18. Schemat ilustrujący metaliczną cząstkę w kontakcie z włóknami grafitu i nawęglającą atmosferą [84]

granicy rozdziału cząstka/grafit. Wewnątrz cząstki powstaje zatem gradient aktywności węgla, od którego zależy strumień węgla dyfundującego przez cząstkę. Jeżeli aktywność węgla na granicy rozdziału cząstka/grafit $a_c^{p/gr}$ jest większa niż aktywność węgla w cementycie a_c^{cem} z cząstki powstaje cementyt, jeżeli zaś jest mniejsza na granicy rozdziału cząstka/gaz może tworzyć się ferryt. W sytuacji gdy $a_c^{p/gr}$ jest większa niż aktywność węgla w Fe₂C a_c^{Fe2C} z cząstki powstaje węglik Fe₂C.

Wydaje się również oczywistym, że charakter powstającej cząstki zależy od aktywności węgla w atmosferze gazowej a_c^g . Nie dziwi więc fakt, że przy niskiej zawartości *CO* w atmosferze (np. 5 % *CO*) aktywność węgla w gazie wynosi $a_c^g = 15,8$ i powstają

wówczas cząski ferrytu. Można również oczekiwać, że szybkość reakcji zależy od morfologii cząstki i krystalograficznych warunków na powierzchni cząstki. Dla danego składu atmosfery gazowej mogły powstawać zarówno cząstki ferrytu, cementytu oraz węglika Fe₂C.

Pylenie czystego żelaza było też przedmiotem badań prowadzonych przez Schneidera [72], który wygrzewał próbki w temperaturze 700 °C w gazowej atmosferze mieszaniny $CO-H_2-H_2O$. Aktywność węgla w ośrodku gazowym wynosiła $a_c = 15,9$ i $a_c = 20$, i uzyskiwana była przy stałej 5% zawartości CO i zmiennej zawartości H_2 i H_2O w atmosferze. Do obliczeń aktywności węgla posługiwano się zależnościami podanymi w pracy [17]. Aktywność węgla była wyższa niż wartość równowagowa dla Fe_a + Fe₃C. Przemieszczanie się węgla z gazowej atmosfery do ciała stałego (α -Fe(C), Fe₃C, grafit) może przebiegać w dwóch reakcjach: według równania (1)

dla
$$a_c = K_1 \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}}$$
 (12)

lub według równania:

$$2CO = C + CO_2$$
 dla $a_c = K_2 \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$ (13)

Zgodnie z Grabke *et al.* [31, 38, 74] ustalenie się stanu aktywności węgla na powierzchni próbki zdeterminowane jest przez reakcję (1).

Termograwimetryczna krzywa nawęglania przedstawiona na rys. 3.19 obrazuje przyrost masy próbki podczas nawęglania. Jak wynika z rys. 3.19 w zakresie czasów nawęglania od 1 do 4 godzin przyrost masy próbki zmieniał się według prawa parabolitycznego. Taka zmiana masy wskazuje na to, że dyfuzja węgla powodowała wzrost warstwy cementytu. Po 4 godzinach masa próbki dalej wzrastała ale już nie wg. prawa parabolicznego. Szybkość przyrostu masy próbki osiągnęła maksymalną wartość po około 8,5 godzinach nawęglania. Jak wykazały badania metalograficzne po 4 godzinach następowało osadzanie się grafitu na powstałym cementycie co zapoczątkowywało rozpad cementytu na powierzchni rozdziału cementyt/grafit. Używając analizy XRD oraz spektralnej analizy elektronów Augera (rys. 3.20) wykazano, że cząstki żelaza Tworzenie się warstwy ferrytu wynika z występujących termodynamicznych sił napędowych reakcji w systemie Fe_a/Fe₃C/ Fe_a/grafit (rys. 3. 21) wyrażonych różnicą energii Gibbsa poszczególnych faz układu. Wzrost warstwy żelaza Siła napędowa tej dyfuzji zanikała po całkowitym rozpadzie cementytu. Po osadzeniu się grafitu na warstwie cementytu aktywność węgla lokalnie obniża się do wartości $a_c = 1$ i cementyt



Rys. 3.19. Termograwimetryczna krzywa dla próbek żelaza nawęglanych w temperaturze 700 °C w atmosferze, w której aktywność węgla wynosiła $a_c = 20$ [72] wzrastały pomiędzy cementytem a grafitem, tworząc drobnoziarnistą zwartą warstwę żelaza, która po pewnym okresie czasu zanikała.



Rys. 3.20. Zdjęcie nawęglonej warstwy na przekroju poprzecznym próbki po 6,5 godz. nawęglania w atmosferze o aktywności węgla $a_c = 15,8 - rys.$ a), oraz spektra elektronów Augera z pozycji zaznaczonych na rys. a) – rys. b) [72]

zaczyna rozpadać się na żelazo α i grafit [19, 32, 36, 56, 62]. Można przypuszczać, że atomy żelaza nie przemieszczają się podczas dyfuzji węgla od cementytu do grafitu przez cząstki żelaza. Liczne cząstki żelaza tworzące się pomiędzy Fe₃C i grafitem powiększają się i w wyniku koagulacji tworzy się warstwa żelaza.

Powstawanie warstwy żelaza, podczas rozpadu cementytu zapoczątkowuje proces pylenia metalu. Innym procesem, który również wydaje się być odpowiedzialnym za degradację materiału jest dyfuzja atomów żelaza do koksu. Jak donosi Schneider [72] warstwa żelaza zanikała po 20 godzinach nawęglania. W celu wyjaśnienia tego zjawiska Grabke *et al.* [62] zaproponował mechanizm, w którym atomy żelaza dyfundują przez warstwę grafitu a następnie tworzą klastry, na których osadza się koks. To zjawisko powoduje przyśpieszenie kinetyki wzrostu masy próbki co jest widoczne na rys. 3.19 w



Rys. 3.21. Obliczona energia Gibbsa dla układu Fe – C w temperaturze 700 °C [72]

przedziale czasu pomiędzy 7 a 8,5 godz. Taka drastyczna zmiana w przebiegu krzywej przyrostu masy wskazuje na osadzanie się koksu. Podobny przebieg krzywej termograwimetrycznej przedstawiany jest w wielu publikacjach dotyczących pylenia metalu [15, 33, 36, 38].

Z kolei Zhang *et al.* [83] analizując rozpad cementytu w nawęglanych próbkach czystego żelaza zauważyli, że cementyt powstały w próbce oraz cementyt znajdujący się w koksie wykazują różnice w ich rozpadzie podczas wygrzewania w atmosferze obojętnej helu i odwęglającej mieszaninie helu i wodoru. Cementyt znajdujący się w próbce szybko ulegał dekompozycji a prędkość jego rozpadu w *He* i mieszaninie *He* i H_2 była porównywalna. Natomiast cementyt znajdujący się w koksie był bardziej stabilny szczególnie gdy był wygrzewany w atmosferze *He*.

Po zamknięciu dopływu atmosfery nawęglającej masa próbki przyrastała jeszcze przez około pół godziny. W tym czasie bowiem wyczerpywała się zawartość *CO* w atmosferze i w dalszym ciągu tworzył się cementyt (patrz rys. 3. 22). Po osiągnięciu w
atmosferze wygrzewającej nowych warunków nastąpiło zapoczątkowanie zarodkowania ferrytu na granicy fazowej grafitu i cementytu. Przy wygrzewaniu próbki w helu, po całkowitej przemianie warstwy cementytu na ferryt masa próbki nie ulegała zmianie co wskazywało na to, że grafit nie ulegał gazyfikacji i nie przechodził do gazowej atmosfery. Chociaż w próbce warstwa cementytu uległa przemianie na ferryt to małe



Rys. 3. 22. Zmiana masy żelaznych próbek podczas 4 godz. nawęglania w mieszaninie 50% CO-49,81% H₂-0,19% H₂O w temperaturze 700 °C i następnie wygrzewanych w atmosferze obojętnej helu i atmosferach odwęglających H₂-He oraz H₂-He-H₂O w tej samej temperaturze [83]

cząstki cementytu znajdujące się w koksie nie ulegały przemianie co można zauważyć na rys. 3. 23c i 3.23d. Cząstki te będąc w kontakcie z grafitem znajdują się w stanie metastabilnym. Żeby mogły one ulec przemianie potrzebne jest rozpoczęcie zarodkowania ferrytu. Energia aktywacji wymagana do rozpoczęcia zarodkowania ferrytu jest w obu przypadkach taka sama jednak w odróżnieniu od ciągłej warstwy cementytu w próbce, małe cząstki cementytu w koksie mają jednak niewielką liczbę miejsc możliwych do zarodkowania ferrytu. Wobec tego czas inkubacji potrzebny do rozpoczęcia zarodkowania ferrytu jest znacznie dłuższy w koksie niż w próbce.

W przypadku wygrzewania próbki w atmosferze odwęglającej $He+H_2$ po około 2 godz. rozpoczął się spadek masy próbki. Było to spowodowane przemianą, na granicy rozdziału ferryt/grafit wg reakcji $C+2H_2 = CH_4$. Wodór w atmosferze przyśpiesza rozpad Fe_3C co było również obserwowane przez Walker'a *et al.* [80], którzy donosili,



Rys. 3. 23. Obrazy koksu uzyskane na TEM próbek żelaza nawęglanych w mieszaninie gazów 50% CO-49,81% H₂-0,19% H₂O w temperaturze 700 °C przez 4 godz. rys. – a) i b) i następnie wygrzewanych przez 14 godz. w atmosferze obojętnej helu rys. – c) i d) i atmosferach odwęglających H₂-He przez 6 godz. rys. – e) i f) oraz 10 godz. rys. – g) i h) [83]

że cząstki cementytu ulegały całkowitej przemianie w ferryt po dodowaniu do atmosfery wygrzewającej wodoru z szybkością 6,5 ml/s w czasie 1 godz. z temperaturze 600 °C.

Jak wynika z rys. 3.22. gazyfikacja koksu w atmosferze odwęglającej przebiega coraz szybciej wraz z przyrostem czasu wygrzewania. Badania fazowe XRD wykazały, że po 2 godz. wygrzewania w mieszaninie gazowej $He+H_2$ cementyt był ciągle główną fazą zawierającą żelazo. Po 3,5 godz. wygrzewania ilość ferrytu zwiększyła się, stając się główną fazą zawierającą żelazo, a po 10 godz. nie stwierdzono już występowania cementytu w koksie. Wyniki te wskazują na to, że w przypadku ferrytu katalityczny efekt dla reakcji $C+2H_2 = CH_4$ jest bardziej widoczny niż dla cementytu. Obecność metanu podczas gazyfikacji grafitu wskazywana była w wielu pracach [5, 13, 58]. Wzrost intensywności powstawania metanu widoczny jest gdy do atmosfery odwęglającej dodaje się niewielkie ilości pary wodnej (patrz rys. 3.22). Jest to spowodowane tym, że wówczas powstaje dodatkowy wodór w reakcji $H_2O + C = CO$ $+ H_2$ [58].

Autorzy pracy [85] wskazywali natomiast na związek pomiędzy składem atmosfery nawęglającej i rozpadem cementytu oraz na wpływ składu atmosfery na formowanie się koksu na powierzchni żelaznych próbek. Rozkład cementytu oraz formowanie koksu podczas procesu pylenia żelaza był analizowany w temperaturze 700 °C w mieszaninie gazowej $CO-H_2-H_2O$. Osadzanie się grafitu na powierzchni próbki zapoczątkowywało rozpad cementytu na żelazo i grafit. Morfologia produktów reakcji zależała jednak od składu atmosfery nawęglającej.

Przy małej zawartości *CO* (5% obj.) w atmosferze nawęglającej po 1 godzinie nawęglania można było rozróżnić dwa obszary powstawania grafitu (rys. 3. 24). W obu obszarach grubość osadzanego grafitu była różna. Po 2 godzinach nawęglania w dalszym ciągu można było obserwować dwa różne obszary osadzania grafitu. Powierzchnia typu *A* pokryta była grafitem włóknistym, a większość powierzchni *B* składała się z 2 części: osadzonego grafitu i mieszaniny klastrów grafitowych i drobnych włókien węglowych wystających ponad powierzchnię (rys. 3. 25). Obraz z mikroskopu SEM uzyskany przy pomocy wstecznie rozproszonych elektronów ujawnił liczne jasne punkty niejednorodnie rozłożone w klastrach grafitu (patrz rys. 3. 25 d), których średnica zawierała się w przedziale od 0,4 do 1 μm. Analiza EDX wykazała, że te jasne punkty zawierają żelazo. Po 8 godz. nawęglania grafitowe klastry przyjęły zna-



Rys. 3.24. Budowa powierzchni żelaznych próbek po 1 godz. nawęglania w mieszaninie gazowej 5% CO-94,81% H₂-0,19% H₂O z zaznaczonymi obszarami typu A i B [85]



Rys. 3. 25. Powierzchniowa budowa grafitu na żelaznej próbce po 2 godz. nawęglania w mieszaninie gazowej 5% CO-94,81% H₂-0,19% H₂O: obraz z mikroskopu skaningowego przy małym powiększeniu przedstawiający 2 typy grafitu: włóknisty w obszarach A i porowate klastry w obszarach B – rys. a), większe powiększenie rys. a) – rys. b), obraz SEM powierzchni typu B – rys. c) oraz odpowiadający mu obraz uzyskany przy pomocy wstecznie rozproszonych elektronów – rys. d) [85]

cznie większe rozmiary. W klastrach tych nie odnotowano występowania włókien grafitu. Wydłużenie czasu nawęglania do 18 godz. nie zmieniło już budowy tych obszarów, powodowało natomiast zwiększenie ich grubości [72].

Inaczej przebiegało osadzanie się grafitu na żelaznych próbkach gdy zawartość *CO* w mieszaninie gazów nawęglających przyjmowało średnie wartości (30% obj.). Wówczas już po jednej godzinie nawęglania pojawiała się wybrzuszona i popękana warstwa grafitu wskazująca na szybki jej wzrost (rys. 3. 26). Na tej warstwie można było zaobserwować występowanie któtkich włókien grafitu. Po 5 godzinach nawęglania widać było już duże zwarte i popękane cząstki grafitu pokrywające powierzchnię. Dal-



Rys. 3. 26. Morfologia warstwy grafitu na powierzchni żelaznych próbek nawęglanych w mieszaninie gazowej 30% CO-69,81% H₂-0,19% H₂O po 1 godz. – rys. a) oraz po 5 godz. – rys. b) [85]

sze wydłużanie czasu nawęglania do 7 godzin intensyfikowało pękanie grafitu. W tej fazie nawęglania można było rozróżnić dwie formy grafitu. Zewnętrzną zwartą formę o jasnym wyglądzie i grubość około 7 – 10 μ m oraz wewnętrzną nierówną składającą się z poprzeplatanych włókien grafitu i porowatych klastrów. Porowate klastry i włókna grafitu cząściowo wystawały ze szczelin zwartego grafitu. Rys. 3. 27 przedstawia włókna grafitowe o dwóch różnych typowych średnicach zidentyfikowanych na powierzchni próbki (około 0,3 μ m i 50 nm). Po 10 godz. nawęglania grafit na zewnętrznej powierzchni stał się bardziej "puszysty" ponieważ porowate klastry grafitu i grafitowe włókna wystawały w większej ilości ponad szczeliny zwartego grafitu. Jak przedstawia rys. 3. 28 niektóre klastry grafitu wzrastały razem z węglowymi włóknami. Średnica osadzonych cząstek żelaza w grafitowych klastrach wynosiła około 0,4 μ m (rys. 3. 29).

Jeszcze inaczej wyglądała morfologia grafitu osadzanego na powierzchni żelaza gdy atmosfera nawęglająca posiadała dużą ilość *CO* (75% obj.). Po 10 min nawęglania powierzchnia próbki pokryta była grafitem o budowie pasmowej. Wzdłuż pasm grafitu występowały drobne świecące cząstki oraz krótkie włókna. Na przekroju poprzecznym



Rys. 3. 27. Struktura włókien grafitowych o dwóch różnych średnicach: 0,3 μm – rys. a) i 50 nm – rys. b) po 7 godz. nawęglania w mieszaninie gazowej 30% CO-69,81% H₂-0,19% H₂O [85]



Rys. 3. 28. Porowaty klaster grafitu wzrastający na grafitowym włóknie na powierzchni żelaznej próbki po 10 godz. nawęglania w mieszaninie gazowej 30% CO-69,81% H₂-0,19% H₂O [85]

próbki można było zaobserwować utworzony cementyt oraz osadzoną na nim warstwę grafitu. Po 30 min nawęglania warstwa osadzonego grafitu zwiększała swoją grubość a na powierzchni była widoczna mniejsza liczba świecących cząstek oraz włókien.

Włókna posiadały jednak większą długość. Topografia grafitu stała sie guzkowata. Po godzinie nawęglania grafit na powierzchni przyjmował zwartą postać a powierzchnia grafitu stawała się bardziej gładka. Analiza EDX nie wykazywała obecności cząstek żelaza w takiej warstwie grafitu. W pobliżu pęknięć warstwy grafitu można było zaobserwować grafitowe włókna. Po dwóch godzinach warstwa grafitu stawała się bar-



Rys. 3. 29. Budowa grafitu na powierzchni żelaznej próbki po 10 godz. nawęglania w mieszaninie gazowej 30% CO-69,81% H₂-0,19% H₂O [85]



Rys. 3.30. Budowa warstwy grafitu osadzonego na powierzchni żelaznej próbki po 2 godz. nawęglania w atmosferze zawierającej 75% CO [85]

dziej zdeformowana i popękana. Pod spodem zwartego grafitu widoczne były w dużej ilości splecione włókna grafitu. Wzrost tych włókien powodował pękanie zwartej warstwy grafitu (rys. 3.30). Po 4 godz. nawęglania, niektóre włókna zdołały wypchać fragmenty zwartej warstwy grafitu i wydostać się ponad nią. Na końcach tych włókien

widoczne były świecące cząstki. Średnica włókien wynosiła około 0,2-0,3 μm (rys. 3.31).

Jak wynika z przedstawionej analizy podczas nawęglania w zależności od zawartości



Rys. 3.31. Włókna wystające ponad zwartą warstwę grafitu zawierające na końcach świecące cząstki, uwidocznione po 4 godz. nawęglania [85]

CO w mieszaninie gazów nawęglających na powierzchni próbek formowały się różne postacie grafitu: porowate klastry grafitu, grafit zwarty i grafit w postaci włókien. Budowa grafitu zmieniała się również w trakcie trwania nawęglania.

Pylenie metalu zaczyna się od rozpuszczania węgla w żelazie i powstawania warstwy cementytu na jego powierzchni. Formowanie się cementytu skutkuje wzrostem objętości metalu co wywołuje naprężenia w warstwie wierzchniej. Z powodu pojawienia się cementytu rozpuszczanie się atomów węgla w żelazie zwalnia. W tym samym czasie na cementycie narasta warstwa grafitu. Pierwszy grafit osadzony na cementycie prawdopodobnie wzrasta z atomów węgla powstałych z rozpadu atmosfery nawęglającej. Po osadzeniu się na cementycie pierwszego grafitu, obniża się stabilność cementytu co zapoczątkowuje jego rozpad [33, 38]. Obserwacje krótkich drobnych włókien grafitu utworzonych w początkowym stadium nawęglania (rys. 3.26a) potwierdzają ten rozpad ponieważ włókna wzrastają na skutek katalitycznego efektu drobnych cząstek żelaza powstałych z rozpadu cementytu.

Przy niskiej zawartości *CO* w atmosferze (5%) obserwowano na powierzchni przeważnie porowate klastry grafitu z osadzonymi metalicznymi cząstkami o średnicy 0,4 - 1 µm. Po 18 godz. nawęglania poza grafitem na powierzchni występował cementyt i żelazo. Powierzchnia rozdziału cementytu i grafitu miała charakterystyczny

zabkowany kształt [10, 72]. Wydaje się bardzo prawdopodobne, że czastki cementytu sa odpryskami z powierzchni powstałymi na skutek jego rozpadu. Grafit natomiast katalizuje rozpad tych cząstek i następne ich odrywanie z powierzchni próbki. Przy zawartości CO w atmosferze naweglającej 30% lub większej na powierzchni próbki obserwowano z kolei dwie warstwy grafitu. Wewnętrzna warstwa zawierała mieszaninę porowatych klastrów grafitu i splątanych włókien grafitowych. W klastrach porowatego grafitu oraz na końcach włókien lub w ich środku znajdowały się cząstki zawierające żelazo. Taka budowa sugeruje, że wewnętrzna warstwa grafitu powstaje na skutek niejednorodnej katalitycznej reakcji. Zewnętrzna warstwa posiadała natomiast niejednorodną grubość i zwartą kolumnową strukturę bez metalicznych cząstek co wskazuje na inny mechanizm formowania się grafitu. Osadzanie się grafitu w zewnętrznej warstwie jest wynikiem jednorodnego rozpadu wegla w gazowej atmosferze [3]. Warstwa ta powstaje na skutek kondensacji wegla z gazowej atmosfery. Preferencyjny wzrost grafitu w tej warstwie jest prostopadły do powierzchni. Podobną warstwową budowę grafitu obserwował Bennett i Price [3], którzy badali morfologię naweglonych w temperaturze 920 -950 °C warstw na rurach ze stali HK 40.

Termograwimetryczna analiza [85] (rys. 3.32) wykazała, że predkość naweglania wzrasta wraz ze wzrostem zawartości *CO* w atmosferze osiągając maksimum przy zawartości około 60 – 75% obj. i spada przy większych zawartościach CO. Podobne spostrzeżenia były podawane przez innych autorów. Walker et al. [80] badali wpływ temperatury i zawartości $CO-H_2$ w atmosferze nawęglającej na prędkość powstawania warstwy grafitu na żelaznych próbkach. Zauważyli oni, że w temperaturze 576 °C skład atmosfery gazowej znacząco wpływa na prędkość formowania się warstwy grafitu. Jednak w temperaturze niższej niż 528 °C wpływ ten był niewielki. Z kolei Olsson i Turkdogan [60] donosili, że prędkość osadzania się grafitu na żelaznych próbkach koresponduje ze składem atmosfery naweglającej, jednak podawali że maksymalna prędkość osadzania występuje dla gazu o innym składzie. Także inne doniesienia różnią się między sobą nawet gdy nawęglanie przebiegało w tych samych temperaturach. Na przykład w temperaturze 600 °C Olsson i Turkdogan [60] podali, że maksymalna prędkość formowania się warstwy wegla występowała gdy zawartość CO w atmosferze nawęglającej CO-H₂ wynosiła 70% obj. a Walker et al. [80] donosili, że maksimum występuje gdy zawartość CO wynosi 91%.

Zhang *et al.* [85] dowodzili, że wodór w atmosferze nawęglającej znacząco wpływa na prędkość osadzania się grafitu. Zgodnie z Grabke *et al.* [31, 33, 38] przypisywali ten wpływ reakcji (1). Przy takim założeniu H_2O musi być głównym składnikiem odprowadzanego gazu a aktywność węgla w gazie może być obliczona z równania:



Rys. 3. 32. Zmiany masy próbek w funkcji czasu przy nawęglaniu w temperaturze 700 °C w atmosferze H₂-CO-H₂O o zawartości 0,19% obj. H₂O i stosunku H₂/CO 96,81/5 i a_c =9,7 (1); 94,81/5 i a_c =15,8 (2); 79,81/20 i a_c =53,1 (3); 69,81/30 i a_c =69,7 (4); 49,81/50 i a_c =82,9 (5); 39,81/60 50 i a_c =79,5 (6); 24,81/75 i a_c =61,9 (7); 14,81/85 i a_c =41,9 (8); 4,81/95 i a_c =15,2 (9) [85]

$$\lg a_c = \lg \left[\frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2 O}} \right] + \frac{7100}{T} - 7,496$$
(14)

Badając skład odprowadzanego gazu Olsson i Turkdogan [60] zauważyli, że poza H_2O występował w nim również w znaczących ilościach CO_2 szczególnie gdy atmosfera nawęglająca zawierała duże ilości CO. W danych warunkach eksperymentu dwutlenek węgla powstawał w wyniku reakcji (13). Dlatego wnioskowali oni, że jeśli zawartość CO w atmosferze nawęglającej jest większa niż 50% to podczas nawęglania zachodzi również reakcja (13) i znacząca część osadzanego grafitu pochodzi z tej reakcji. W podobny sposób Walker *et al.* [80] tłumaczyli zmianę w prędkości nawęglania żelaza w zależności od przebiegu obu reakcji. Zauważyli oni, że w temperaturze powyżej 576 °C około 30-40% osadzonego węgla pochodzi z reakcji (13). To wskazuje, że wkład reakcji (13) nie może być pominięty nawet wówczas gdy w atmosferze nawęglającej jest 65,9% objętości H_2 . W przypadku gdy w atmosferze występuje tylko CO lub zawartość wodoru jest nie większa niż 0,05% obj. prędkość nawęglania jest bardzo mała. Dodatek H_2 zwiększa znacząco prędkość nawęglania. Nie może być to tłumaczone jedynie reakcją (1) dlatego, że w składzie odprowadzanego gazu występują duże ilości CO₂. Biorac to pod uwage Turkdogan i Vinters [78] wnioskowali, że wodór katalizuje rozkład tlenku wegla jak to przedstawia reakcja (13). W konsekwencji przy dużej zawartości wodoru aktywność wegla obliczana wg równania (14) jest wystarczająca do przebiegu nawęglania. Przy wysokiej zawartości CO w atmosferze nawęglającej aktywność węgla potrzebna do przebiegu nawęglania nie może być osiągnięta wg równania (14). Jest to widoczne również w pracy [85], dla eksperymentu, w którym zawartość H_2/CO w atmosferze nawęglającej wynosiła 4,81/95 i 94,81/5. Zgodnie z równaniem (14) w obu atmosferach naweglających aktywność atomów wegla ma bardzo zbliżone wartości odpowiednio $a_c=15,2$ i $a_c=15,8$ (patrz rys. 3.32). Pomimo tego krzywe termograwimetryczne (krzywa 2 i 9 na rys. 3.32) znacząco się różnią. Krzywa 9 otrzymana dla wysokiej zawartości CO wykazuje w tym samym czasie nawęglania o wiele większy przyrost masy. Efekt ten może być wytłumaczony przebiegiem reakcji (13).

3.4. Ochrona materiałów przed degradacją spowodowaną pyleniem

Aby chronić metale i stopy przed degradacją spowodowaną pyleniem należy zablokować możliwość dysocjacji CO, CH₄ i innych węglowodorów tak aby nie dopuścić do utworzenia aktywnych atomów węgla zdolnych do dyfuzji w materiale lub uniemożliwić adsorbcję atomów węgla na powierzchni chronionego materiału. Cele te można osiągnąć gdy powierzchnia metalu pokryta jest szczelną i dobrze przylegającą warstwą tlenków takich jak Cr₂O₃, Al₂O₃ czy spinelami lub gdy na powierzchni zaadsorbowane są atomy siarki. Zaadsorbowane na powierzchni atomy siarki hamują bowiem reakcje dysocjacji na powierzchni i dodatkowo przerywają mechanizm pylenia. Tlenki natomiast uniemożliwiają atomom węgla dyfuzję w głąb materiału poprzez utworzenie skutecznej bariery na drodze ich w głąb materiału.

Rola siarki w procesie pylenia żelaza w atmosferze mieszaniny gazowej $CO-H_2-H_2O-H_2S$ była analizowana w pracach [24, 33, 51]. Żelazne próbki były wygrzewane w różnych temperaturach i przy różnym ciśnieniu cząstkowym H_2S i H_2 w atmosferze gazowej przez około 200 godz. a następnie sprawdzano czy na ich powierzchni

występowała degradacja spowodowana pyleniem. Rys. 3.33 przedstawia wykres $log(pH_2S/pH_2)$ w funkcji 1/T, na którym czarne znaczniki wskazują warunki, w których występowało pylenie żelaza. Znaczniki białe wskazują na brak pylenia żelaza. Izoterma reakcji dla adsorbcji siarki na powierzchni żelaza zgodnie z reakcja:

$$H_2S = H_2 + S \text{ (zaadsorbowane)} \tag{15}$$

była obliczona z pomiarów kinetyki azotowania w atmosferze N_2 i nawęglania w atmosferze CH_4 - H_2 żelaznej folii [28, 34]. Nawęglanie i azotowanie było hamowane wraz ze wzrostem liczby zaadsorbowanych na powierzchni żelaza atomów siarki i wzrostem stopnia pokrycia powierzchni siarką co zależało od stosunku ciśnienia cząstkowego siarkowodoru do ciśnienia cząstkowego wodoru.



Rys. 3.33. Wykres *log(pH₂S/pH₂)* w funkcji *1/T* obrazujący wpływ aktywności siarki w atmosferze gazowej na adsorbcje jej atomów na powierzchni żelaza i proces pylenia żelaza. Wypełnione na czarno znaczniki oznaczają, że nie doszło na powierzchni próbek do adsorbcji atomów siarki i postępował proces pylenia metalu. Niewypełnione znaczniki oznaczają uformowanie przez atomy siarki warstwy na powierzchni próbek co powstrzymywało proces pylenia żelaza. Zakreskowany obszar oznacza że atomy siarki częściowo zostały zaadsorbowane na powierzchni próbek ale nie osiągnęły jeszcze stanu nasycenia a proces pylenia postępuje wolno [37]

Zakreskowany obszar na rys. 3.33 odpowiada warunkom, w których na powierzchni żelaznych próbek stan nasycenia atomami siarki osiągnął wartość od 90 do 100%. Zakreskowana strefa dzieli wykres na dwa obszary. Powyżej zakreskowanej strefy

występuje obszar, w którym panujące warunki niedopuszczają do procesu pylenia żelaza a poniżej warunki sprzyjające pyleniu. Jak wynika z rys. 3.33 aby zablokować proces pylenia żelaza, wraz ze wzrostem temperatury, potrzebny jest większy stosunek (pH_2S/pH_2) . Dane przedstawione na rys. 3.33 dobrze korespondują z wynikami podanymi w pracy [21], w której autorzy szukali odpowiedniego stosunku (pH_2S/pH_2) tak aby nie dopuścić do procesu pylenia żelaza w temperaturach 900 i 1000 °C.

Zaadsorbowane na powierzchni atomy siarki blokują powierzchnię przed adsorbcją molekuł *CO*, *CH*⁴ i innych węglowodorów. Molekuły nie mogą ani adsorbować ani dysocjować jeżeli miejsca ich adsorbcji zajęte są przez atomy siarki. Ale nawet przy wysokim stosunku pH_2S/pH_2 nie wszystkie miejsca są obsadzone przez atomy siarki. W takich nieobsadzonych miejscach, szczególnie w wysokich temperaturach może przebiegać reakcja (1) lub (13) i pewna liczba atomów węgla może dyfundować w głąb materiału. W takim przypadku proces pylenia nie zostanie całkowicie powstrzymany. Po przesyceniu żelaza węglem na jego powierzchni, poniżej zaadsorbowanych atomów siarki, zaczyna zarodkować i wzrastać cementyt. Wtedy pojawia się kolejny wpływ siarki poprzez powstrzymywanie zarodkowania grafitu, który mógłby inicjować rozpad cementytu. W rzeczywistości siarka stabilizuje cementyt tak, że w atmosferze *CO-H*₂-*H*₂*O-H*₂*S* jego warstwa może osiągać znaczne grubości [24, 33, 69, 70]. Na takich warstwach mogą być analizowane procesy termodynamiczne zachodzące w czasie pylenia czy też analizowana dyfuzja węgla w cementycie.

Działanie siarki [37] podczas pylenia trzech stali: 2,25CrMo, Alloy 800 oraz HK 40 w temperaturze 600 °C w atmosferze o składzie H_2 -24% CO-2% H_2O przedstawiono na rys. 3.34. W pierwszym okresie próbki były przetrzymywane w atmosferze gazowej bez udziału H_2S aż do osiągnięcia stałej prędkości pylenia. Następnie do atmosfery gazowej wprowadzano H_2S w ilościach 10 ppm co powodowało natychmiastowe wyhamowanie korozji. Zatrzymanie podawania siarkowodoru powodowało ponowny wzrost prędkości pylenia a kolejne podawanie H_2S znowu powstrzymywało degradację stopów. Z tego wynika, że możliwe jest powstrzymywanie i uruchamianie procesu pylenia stopów poprzez dozowanie siarkowodoru lub przez jego usuwanie z atmosfery nawęglającej tak, że zachodzi lub nie równanie adsorbcji siarki (15). Jednak dla trzech badanych stopów wpływ dozowania siarkowodoru nie był taki sam. Jak już opisano wcześniej dla żelaza i niskostopowych stali podczas pylenia obserwuje się ciągły wzrost cementytu. Z tego można wnioskować, że dla stali niskostopowych ochrona stopu poprzez dozowanie siarkowodoru jest znacznie ograniczona a korozja postępuje poprzez wzrost cementytu.

Dla stali 20Cr-32Ni (Alloy 800) obserwowano ciągłe pylenie metalu ale przy podawaniu siarkowodoru proces ten mocno wyhamowywał. Dla staliwa HK40 (25%Cr-20%Ni) podczas okresów, w których podawano H_2S odbudowywała się warstwa tlenków co powodowało, że przy ponownym usunięciu z atmosfery nawęglającej siar-



Rys. 3.34. Zmiana prędkości pylenia w atmosferze nawęglającej bez oraz zawierającej H_2S w temperaturze 600 °C. Logarytm prędkości ubytku metalu w funkcji czasu pylenia dla stali 2,25CrMo, stopu 20Cr-32Ni (Alloy 800) oraz staliwa 25Cr-20Ni (HK 40) [37]

kowodoru proces pylenia metalu był skutecznie powstrzymywany. W przypadku staliwa HK 40 wspólny efekt siarkowania i formowania się na jego powierzchni tlenków chromu skutecznie chronił stop przed pyleniem.

Ochrona stopów poprzez formowanie się na ich powierzchn szczelnej, jednorodnej i zwartej warstwy tlenków jest znacznie skuteczniejsza niż adsorpcja na ich powierzchni jednoatomowej warstwy siarki. Warunkiem skutecznej ochrony jest jednak aby warstwa zbudowana była z tlenków bogatych w chrom tj. w przypadku stali wysokostopowych o strukturze austenitycznej czy ferrytycznej z tlenków Cr_2O_3 a na stalach nisko i średniostopowych generalnie z zewnętrznej warstwy spinelu (Mn,Fe)Cr2O4 i wewnętrznej warstwy chromu. Takie bogate w chrom warstwy nie formują się łatwo w temperaturach pracy tych stali tj. w zakresie około 600 °C ze względu na niski współczynnik dyfuzji chromu w żelazie. Dostarczanie atomów chromu do powierzchni stopu, podczas jego pracy w warunkach pylenia, musi być tak szybkie, żeby mogły one uformować zwartą warstwę ochronną zanim zbyt dużo atomów węgla przeniknie do osnowy stopu i utworzy stabilne węgliki $M_{23}C_6$ i M_7C_3 . Dlatego stale takie powinny posiadać drobne ziarno i/lub powinny być poddawane obróbce powierzchniowej np. piaskowania, nagniatania czy szlifowania tak aby zwiększyć gęstość dyslokacji ułatwiając tym samym szybką dyfuzję chromu. Oczywiście korzystna jest również wysoka zawartość chromu w składzie chemicznym stopu. Korzystniej jest stosować stale ferrytyczne niż austenityczne ze względu na około dwukrotnie większy współczynnik dyfuzji chromu w ferrycie niż w austenicie [22, 23, 26, 27].

Wpływ wielkości ziarna na degradację spowodowaną pyleniem był wykazany w pracy [23] przy analizie zniszczenia wymiennika ciepła wykonanego ze stopu Alloy 800 i stali austenitycznej 304, który schładzał mieszaninę gazową z temperatury 575 °C do 350 °C. W tych samych obszarach wymiennika niektóre blachy ze stopu Alloy 800 wykazywały ubytek metalu od 0 do 10 mm podczas gdy elementy wykonane se stali 304 nie ulegały degradacji wogóle. Analiza składu chemicznego elementów wymiennika wykazała na powierzchni stali 304 obecność ochronnej warstwy tlenków bogatych w chrom i krzem. Podczas gdy drobnoziarnista stal 304 była zdolna do utworzenia takiej warstwy tlenków na całej powierzchni to na gruboziarnistym stopie Alloy 800 bogate w chrom tlenki wzrastały tylko na granicach ziaren austenitu a na pozostałej powierzchni ziaren występowały tlenki bogate w żelazo, niezdolne do ochrony podłoża przed wnikaniem węgla [23].

Korzystny wpływ walcowania na zimno oraz drobnego ziarna był także potwierdzony dla stali 304, 310 i 800, których powierzchnie były szlifowane co wydłużało okres ochrony stopów przed pyleniem [23].

W pracach [22, 23] przedstawiono wyniki badań pylenia czterech stali o strukturze ferrytycznej i dwóch o strukturze austenitycznej, na których określano wpływ szlifowania i trawienia powierzchni (w H₃PO₄-H₂SO₄) na ich pylenie w temperaturach 500, 525, 560 i 600 °C. Odporność na pylenie określano poprzez pomiary zawartości masy metalu w koksie. Zmiany prędkości korozji w funkcji czasu dla pylenia w temperaturze 560 °C przedstawiono na rys. 3.35 i 3.36. Trawione stale o zawartości 2,25% Cr tj. stal 10CrMoV, 9% Cr tj. stal P91 oraz 10,4% Cr tj. stal 12CrMoV korodowały na całej swej powierzchni i już po krótkim czasie ustalała się mniej lub bardziej stała prędkość pylenia stopu. W ten sam sposób przebiegał również proces pylenia obu stali o strukturze austenitycznej (stal 304 i Alloy 800) z tym, że ustalona prędkość pylenia osiągała nieco mniejsze wartości. Stal ferrytyczna 12CrMoV o zawartości 11,2% Cr wykazała się największą odpornością na korozję ponieważ prędkość jej pylenia osiągnęła najniższą wartość. Po szlifowaniu powierzchni wszystkie stale za wyjątkiem stali o zawartości 2,25% Cr wykazały lepszą odporność na pylenie. Na stali 10CrMoV o najniższej zawartości chromu (2,25%) w trakcie wygrzewania w



Rys. 3.35. Zmiany prędkości ubytku metalu spowodowane pyleniem w temperaturze 560 °C różnych trawionych stali [23]



Rys. 3.36. Zmiany prędkości ubytku masy metalu spowodowane pyleniem w temperaturze 560 °C różnych szlifowanych stali [22]

atmosferze nawęglającej na powierzchni nie formowały się tlenki chromu ani przed ani po szlifowaniu. W stanie szlifowanym stal 12CrMoV o zawartości 11,2% Cr oraz stal 304 wykazały się największą odpornością. Odporność na pylenie tych stali była wyższa niż stali Alloy 800, która w swoim składzie chemicznym posiadała najwięcej chromu. Podobne rezultaty osiągnięto dla pozostałych temperatur, w których prowadzono eksperyment.

Wpływ szlifowania na skład chemiczny warstwy tlenkowej powstającej na powierzchni stali 304 po 300 godz. ekspozycji w temperaturze 600 °C przedstawiono na rys. 3.37. Rysynek ten przedstawia profile intensywności elektronów Auger, które odpowiadają stężeniu pierwiastków w utworzonych warstwach tlenkowych. Na najbardziej odpornych na pylenie stalach uformowały się względnie cienkie warstwy, 110 nm na stali 12CrMoV i 45 nm na stali 304, zbudowane z atomów manganu, chromu i tlenu. Tlenki tych warstw prawie wcale nie zawierały atomów żelaza. Tego rodzaju warstwy



Rys. 3.37. Profile rozproszonych elektronów Auger wykonane dla stali 304 po jej ekspozycji w temperaturze 600 °C przez 300 godz. Cienka ochronna warstwa tlenków bogatych w chrom i mangan – rys. a), oraz gruba uformowana na próbce wytrawionej i niechroniąca przed pyleniem warstwa tlenkowa bogata w żelazo [22]

są skuteczną barierą przed wnikaniem atomów węgla do podłoża. Profil intensywności elektronów Auger dla atomów węgla malał monotonicznie od powierzchni warstwy tlenkowej w jej głąb aż do zera. Odmiennie dla próbek z wytrawioną powierzchnią, powstająca warstwa tlenkowa na stali 304 posiadała znacznie większą grubości a w jej

składzie chemicznym znajdowały się zarówno atomy żelaza, chromu a także niklu. Taki skład chemiczny warstwy może sugerować uformowanie się na powierzchni stali spinelu (Fe,Cr,Ni)₃O₄. Tego rodzaju spinel nie stanowi skutecznej bariery dla dyfundujących do podłoża atomów węgla o czym świadczy wysoka intensywność sygnału od atomów węgla na całej grubości warstwy. Jak wykazano, metodą atomów znaczonych, spinel ten nie stanowi także bariery dla atomów siarki [49] prawdopodobnie na skutek występowania w nim por i kanałów.

Podsumowując ochrona stopów przed korozją typu pylenie metalu możliwa jest poprzez zablokowanie dostępu atomom węgla do dyfuzji w metalicznej osnowie albo poprzez zaadsorbowane na powierzchni stopu atomy siarki albo poprzez wytworzenie warstw tlenkowych bogatych w chrom. Adsorbcja atomów siarki powstających na skutek dysocjacji H_2S może chronić stale niskostopowe do temperatury 600 °C. Zawartość H_2S nie musi być duża ale wymagana jest jego stała obecność w atmosferze gazowej. Tylko przy wysokim stosunku H_2O/H_2 oraz CO_2/CO może na ich powierzchni tworzyć się ochronna warstwa tlenkowa magnetytu.

Wysokostopowe stale zdolne są do tworzenia na swoich powierzchniach ochronnych warstw tlenkowych bogatych w chrom ale do ich uformowania potrzebne jest zwiększenie współczynnika dyfuzji chromu w osnowie np. poprzez drobnoziarnistą strukturę lub obróbkę powierzchniową np. szlifowanie czy piaskowanie powierzchni. Dodatkowo można te stale chronić poprzez obecność w atmosferze siarki tak aby blokowała ona dostęp atomom węgla w miejscach, w których warstwa tlenkowa pękła lub odprysnęła, dopóki warstwa tlenkowa nie zostanie odbudowana.

Jeżeli warunki procesu technologicznego nie dopuszczają obecności siarki w atmosferze gazowej wówczas powinno stosować się stopy niklu z dużą zawartością chromu oraz dodatkami aluminium lub krzemu co zapewni odporność materiału na korozję typu pylenie.

4. Teza pracy

Dostępne w literaturze modele opisujące mechanizmy pylenia metalu dla stali nisko i wysokostopowych zostały opracowane na podstawie badań laboratoryjnych, które nie odzwierciedlają parametrów eksploatacji tych materiałów w instalacjach przemysłowych. Większość tych badań, w celu szybkiego wywołania korozji, prowadzono w atmosferach o aktywności wegla znacznie wyższej w porównaniu do atmosfer występujących w instalacjach przemysłowych, a czasy ich trwania były znacznie krótsze od typowych czasów eksploatacji stali żarowytrzymałych w tych instalacjach. Długotrwała eksploatacja w wysokiej temperaturze wywołuje zmiany w mikrostrukturze tych stali, m.in. wydzielanie węglików i faz międzymetalicznych, przemiany weglików oraz zmiany w rozkładzie pierwiastków stopowych pomiędzy osnowę i wydzielenia (zubożenie osnowy w pierwiastki stopowe), które mogą mieć wpływ na mechanizm korozji. Tymczasem przyjęte czasy trwania eksperymentów prowadzonych w warunkach laboratoryjnych były zbyt krótkie, żeby te zjawiska wystapiły, co uniemożliwiło przeanalizowanie ich wpływu na mechanizm pylenia metalu. Analiza obecnego stanu wiedzy odnośnie zjawiska pylenia metalu pozwoliła na postawienie następującej tezy pracy: "Modele opisujące mechanizmy korozji typu pylenie metalu, opracowane na podstawie badań laboratoryjnych, nie opisują w pełni mechanizmów niszczenia stali eksploatowanych w instalacjach przemysłowych. Mechanizmy te mogą być wyznaczone w oparciu o badania materiałów poeksploatacyjnych, podczas gdy prowadzenie badań laboratoryjnych w warunkach odzwierciedlających parametry eksploatacji tych materiałów w instalacjach przemysłowych wymagałoby czasu rzędu dziesiątek tysięcy godzin.".

5. Cel i program pracy

Głównym celem pracy jest udowodnienie (bądź też zaprzeczenie) przyjętej tezy pracy. Aby to osiągnąć wyznaczono następujące cele naukowe:

- Przedstawienie mechanizmu pylenia metalu dla stali X11CrMo9-1 eksploatowanej w rafineryjnej instalacji platformingu CCR
- Przedstawienie mechanizmu pylenia metalu dla stali 10CrMo9-10 eksploatowanej w rafineryjnej instalacji reformingu katalitycznego

3. Wyjaśnienie wpływu głównego pierwiastka stopowego w stalach żarowytrzymałych o osnowie ferrytycznej – chromu na mechanizm pylenia metalu dla tych stali, eksploatowanych w temperaturze około 600 °C w atmosferach o charakterze redukującym, złożonych z węglowodorów i wodoru

Wyznaczenie celów pracy pozwoliło na sformułowanie programu badań tak aby można było te cele osiągnąć. Program badań przedstawiono na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Schemat blokowy przyjętego programu badań

6. Obiekt badań, materiał i metodyka badań

6.1. Instalacja reformingu katalitycznego i platformingu CCR w Grupie Lotos S.A.

Do 1995 roku w Rafinerii Gdańskiej była eksploatowana instalacja reformingu katalitycznego semiregeneratywnego. W części reaktorowej tej instalacji znajdowały się cztery piece. W 1995 roku w Grupie Lotos S.A. uruchomiono nową instalację platformingu CCR, której zadaniem jest podwyższenie liczby oktanowej benzyny. Podobnie jak w starej instalacji, w części reaktorowej nowej instalacji znajdują się cztery piece i cztery reaktory.

Schemat typowego pieca rafineryjnego, ilustrujący układ rur i położenie palników w komorach, przedstawiono na rys. 6.1. Korpusem pieca jest stalowa komora, która jest podzielona na dwie strefy: konwekcyjną, położoną w górnej części pieca i radiacyjną położoną w dolnej części pieca. W obu strefach zamontowane są rury grzewcze, połączone w ciągłą wężownicę. Rury znajdujące się w strefie konwekcyjnej są ułożone poziomo, a rury radiacyjne mają układ pionowy lub poziomy. Palniki są umieszczone w podłodze komory strefy radiacyjnej. Ciepło powstałe ze spalania paliwa, które nie zostało pochłonięte przez rury radiacyjne unosi się do strefy konwekcyjnej, gdzie wstępnie nagrzewa wsad wchodzący do pieca.



Rys. 6.1. Schemat pieca rafineryjnego z pionowymi rurami radiacyjnymi oraz palnikami w podłodze komory; K – korpus pieca, SK – strefa konwekcyjna, SR – strefa radiacyjna, P - palniki, PR – pionowe rury radiacyjne

Po opuszczeniu strefy konwekcji wsad przepływa do wężownicy radiacyjnej i w bezpośrednim sąsiedztwie palników uzyskuje wymaganą temperaturę procesu.

Rury pieców w instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego były wykonane ze stali o nominalnej zawartości chromu 2,25% i molibdenu 1% (stal P22 wg ASTM i 10CrMo9-10 wg PN-EN), a w nowej instalacji platformingu katalitycznego CCR ze stali o nominalnej zawartości chromu 9 % i molibdenu 1 % (stal P9 wg ASTM i X11CrMo9-1 wg PN-EN). W czasie eksploatacji maksymalna temperatura materiału rur w piecach wynosiła około 600 °C.

W stanie zerowym i w czasie postojów remontowych w wykonano badania nieniszczące rur pieców nowej instalacji. Badania te wykazały, że grubość ścianek rur zmniejszyła się w niewielkim stopniu w trakcie 10-letniej eksploatacji, jednakże wartości współczynnika intensywności tłumienia fali ultradźwiękowej WIT wykazywały zmiany, których nie dało się jednoznacznie zinterpretować.

6.2. Materiały do badań pobrane z instalacji

Z uwagi na zmiany współczynnika WIT oraz ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę stali wynoszącą 600 °C po 10 latach z pieca F4 (rys. 6.2), z obszaru, w którym występuje najwyższa temperatura, został wycięty fragment rury wylotowej nr 12, o długości około 2 metrów, z którego następnie pobrano wycinki do badań, tak jak to pokazano na rys. 6.3.



Rys. 6.2. Instalacja platformingu CCR w Grupie Lotos S.A. wraz z zaznaczonym piecem F4, z którego wycięto materiał do badań

Badania metalograficzne przeprowadzono na przekrojach poprzecznych rury, której nominalna średnica wynosiła 114,3 mm, a grubość ścianki była równa 6 mm.



Rys. 6.3. Schemat fragmentu rury wylotowej pieca wraz z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek do badań

W celu określenia wpływu chromu na mechanizm procesu pylenia metalu badaniom poddano również fragment rury z pieca starej instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego, eksploatowanej przez okres 10 lat. W Tabeli 6.1 zestawiono parametry eksploatacji rur w piecach instalacji platformingu CCR w Grupie Lotos S.A. Parametry eksploatacji rur w piecach instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego były zbliżone, z tą różnicą, że ciśnienie wsadu było wyższe.

Tabela 6.1. Parametry eksploatacji rur w piecach instalacji platformingu CCR

Instalacja	platformingu CCR
Wsad	odsiarczona benzyna ciężka i gaz wodorowy
Temperatura wsadu w rurach wylotowych [°C]	500 °C – 520 °C
Ciśnienie wsadu (piec F4)	0,70 MPag; ppH ₂ 0,56 MPag
S w benzynie	~ 0,25 ppm
H ₂ S w gazie wodorowym	< 0,5 ppm
Temperatura stali	~ 600 °C

6.3. Metodyka badań próbek materiałów pobranych z instalacji

Badania metalograficzne pobranych próbek materiału wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego, skaningowego oraz mikroskopu transmisyjnego.

W badaniach użyto mikroskopu świetlnego firmy Leica Reichert MEF4M. Badania metalograficzne przy zastosowaniu tego mikroskopu prowadzono w polu jasnym. Celem badania było określenie grubości nawęglonej warstwy wierzchniej.

W badaniach metalograficznych zastosowano także mikroskop skaningowy S3400N i S4200 firmy Hitachi oraz Nova Nanosem 650 firmy FEI. Przy użyciu tych mikroskopów określano mikrostrukturę materiału rur w różnych odległościach od powierzchni wewnętrznej

Mikroskopy te wyposażone były energodyspersyjne spektrometry rentgenowskie EDS, za pomocą których określano skład chemiczny stali zbierając sygnały zarówno z określonych obszarów jak i składników mikrostruktury. Takie podejście pozwoliło na określenie średniej zawartości pierwiastków w stali, a także na określenie składu chemicznego węglików znajdujących się w różnej odległości od powierzchni wewnętrznej rury. Na mikroskopie skaningowym określono też liniowy rozkład głównych pierwiastków stali tj. żelaza, chromu i molibdenu.

W badaniach metalograficznych wykorzystano również transmisyjny mikroskop elektronowy JEM 100C, który był wyposażony w przystawkę skaningową ASID 4-D oraz energodyspersyjny spektrometr rentgenowski ISIS 300.

Badania na mikroskopie transmisyjnym prowadzono na replikach ekstrakcyjnych. W tym celu na przekroju poprzecznym rury wykonano zgład metalograficzny, który wytrawiono elektrolitycznie, a następnie zdjęto repliki węglowe, na które zostały wyekstrahowane węgliki. Badano dwa obszary: przy wewnętrznej powierzchni rury oraz ze środka grubości próbki. Obserwacje mikrostruktury wykonano przy napięciu przyśpieszającym 100 kV, a analizy składu chemicznego przy 40 kV. Analizy były wykonywane w różnych odległościach od powierzchni, z węglików różniących się kształtem i wielkością. Jednocześnie, były czynione próby otrzymania dyfrakcji elektronowej z poszczególnych typów węglików w celu ich identyfikacji.

W celu identyfikacji składników fazowych znajdujących się w produktach korozji przeprowadzono badania dyfrakcyjne XRD przy wykorzystaniu dyfraktometru XPERT PRO z anodą miedzianą, która emituje promieniowanie rentgenowskie o długości fali 0,154 nm.

Aby określić przybliżoną zawartość węgla w nawęglonej warstwie stali przeprowadzono badania mikrotwardości metodą Vickersa przy obciążeniu 0,4905 N (50 G). Przy dokonywaniu pomiarów twardości stosowano się do procedur opisanych w Polskich Normach PN-EN ISO 6507-1. Na każdej głębokości wykonano po pięć pomiarów, obliczono średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników oraz wyznaczono odchylenie standardowe, a także określano przedział zmienności uzyskanych wyników.

7. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji w instalacji reformingu katalitycznego CCR

7.1. Badania metalograficzne

Badania makroskopowe wykazały, że powierzchnia wewnętrzna rur pokryta jest ciekną warstwą ciemnego, przypominającego sadzę osadu. Pomiary grubości wykonane na pobranym z instalacji wycinku rury wykazały, że grubość ścianek rur była zbliżona do wartości nominalnej. W celu określenia zmian w mikrostrukturze stali, wywołanych eksploatacją w instalacji platformingu CCR, wykonano zgłady metalograficzne na przekrojach poprzecznych rur, które następnie trawiono odczynnikiem o składzie: 4 g kwasu pikrynowego, 1 cm³ kwasu solnego i 100cm³ alkoholu metylowego.

7.1.1. Badania przy pomocy mikroskopii świetlnej

Badania metalograficzne przy użyciu mikroskopu optycznego wykazały, że pod powierzchnią wewnętrzną rur występuje warstwa o zmienionej mikrostrukturze, której grubość wynosi około 100 μm (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Przekrój poprzeczny rur ze stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji w instalacji platformingu CCR

Na rys. 7.2 pokazano tą warstwę przy większym powiększeniu. Bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur widoczna jest jasna warstwa o grubości kilku mikrometrów, złożona z licznych, drobnych wydzieleń. Poniżej widoczne są wydzielenia sferoidalne i płytkowe rozmieszczone zarówno po granicach, jak i wewnątrz ziaren silnie nawęglonego ferrytu stopowego.



Rys. 7.2. Mikrostruktura nawęglonej warstwy widocznej na rys. 7.1

W celu dokładniejszego określenia mikrostruktury stali w nawęglonej warstwie wykonano badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

7.1.2. Skaningowy mikroskop elektronowy

Na rys. 7.3 przedstawiono przekrój poprzeczny ścianki rury, z widoczną na powierzchni wewnętrznej warstwą produktów korozji o grubości około 10-20 µm. W celu ochrony warstwy produktów korozji przed zniszczeniem w czasie preparatyki zgładu metalograficznego, próbka została wcześniej pokryta elektrolitycznie powloką niklową. Obserwacje wykonane przy większym powiększeniu wykazały, że warstwa ta złożona jest z licznych, drobnych włókien, narastających prostopadle do powierzchni wewnętrznej rury (tablica 7.1).



Rys. 7.3. Przekrój poprzeczny ścianki rury z zabezpieczoną warstwą produktów korozji; zgład nietrafiony



Tablica 7.1. Budowa produktów korozji na powierzchni wewnętrznej rury

W tablicy 7.2. przedstawiono obrazy mikrostruktury silnie nawęglonej warstwy. W wyniku intensywnego transportu węgla do stali doszło do zaniku osnowy ferrytycznej i utworzenia pseudoosnowy złożonej z licznych, drobnych wydzieleń (tablica 7.2 rysunek c i d). Widoczne są tu również znacznie większe, wydłużone węgliki pierwotne, rozmieszczone zarówno wewnątrz, jak i po granicach ziaren. Dla porównania na rys. 7.4 przedstawiono mikrostrukturę materiału poeksploatacyjnego na głębokości znacznie większej od grubości nawęglonej warstwy (w rdzeniu rury). Analizy EDS składników mikrostruktury w nawęglonej warstwie wykazały, że zawartość pierwiastków stopowych – chromu i molibdenu zarówno w węglikach pierwotnych jak i pseudoosnowie węglikowej jest wyższa od ich nominalnej zawartości w stali X11CrMo9 (tablica 7.3).



Tablica 7.2. Obrazy mikrostruktury nawęglonej warstwy



Rys. 7.4. Mikrostruktura rur ze stali X11CrMo9-1 po 10-cio letniej eksploatacji w instalacji platformingu CCR na głębokości większej od grubości nawęglonej warstwy



Tablica 8.7. Analizy EDS składników mikrostruktury w nawęglonej warstwie

Na podstawie tych analiz wysunięto hipotezę ,że w wyniku 10-cio letniej eksploatacji w temperaturze ~ 600°C w atmosferze nawęglającej wystąpiła odrdzenoiwa dyfuzja pierwiastków stopowych – chromu i molibdenu, które mają większe powinowactwo do węgla, niż żelazo. Hipotezę tą potwierdziły analizy rozkładu liniowego pierwiastków, wykonane w kierunku prostopadłym do powierzchni rur. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 7.5. Ponieważ mikrostruktura stali w nawęglonej warstwie jest niejednorodna: wysokostopowe węgliki pierwotne rozmieszczone po granicach ziaren silnie nawęglonego ferrytu stopowego z licznymi wydzieleniami niżej stopowych

węglików/pseudoosnowy węglikowej o niższej średniej zawartości pierwiastków stopowych, linie przedstawiające zawartość poszczególnych pierwiastków są silnie pofalowane, jednakże wyraźnie widoczny jest wzrost zawartości chromu i molibdenu, oraz analogiczny spadek zawartości żelaza wraz ze zmniejszaniem się odległości od powierzchni wewnętrznej rur.



Rys. 7.5. Wyniki analizy liniowej rozkładu pierwiastków w nawęglonej warstwie stali X11CrMo9-1

W celu wyznaczenia przybliżonego rozkładu pierwiastków stopowych w nawęglonej warstwie wykonano również analizy EDS w mikroobszarach o szerokości około 100 µm i grubości około 10 µm w rożnych odległościach od powierzchni wewnętrznej rur. Wyniki tych badań przedstawiono w tabelach 7.1 i 7.2, oraz na rysunkach 7.6 i 7.7.

Odległość od		Pomiar	Śradnia	Odchylenie		
powierzchni [µm]	1		<i>III</i>	Sreuma	standardowe	
20	17,00	21,31	18,38	18,90	2,20	
40	12,85	15,13	13,14	13,71	1,24	
70	11,93	14,12	12,56	12,87	1,13	
100	12,22	14,39	11,12	12,58	1,66	
250	-	10,96	9,75	10,36	0,86	
400	-	-	9,08	9,08	0,00	

Tabela 7.1. Zawartość chromu w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury w stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji

Tabela 7.2. Zawartość molibdenu w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury w stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji

Odległość od		Pomiar	Śradnia	Odchylenie	
powierzchni [µm]	1			Sreuma	standardowe
20	1,64	1,86	2,98	2,16	0,72
40	-	1,12	1,77	1,45	0,46
70	1,7	1,3	0,81	1,27	0,45
100	1,58	1,13	1,52	1,41	0,24
250	-	-	1,14	1,14	0,00



Rys. 7.6. Rozkład zawartości chromu w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rur ze stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji



Rys. 7.7. Rozkład zawartości chromu w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rur ze stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji

Zawartość chromu i molibdenu, które pod powierzchnią wewnętrzną rur jest znacznie wyższe od ich zawartości nominalnej w stali, początkowo szybko się obniża, jednakże wraz ze wzrostem głębokości gradient stężenia maleje i na głębokości około 250 µm zawartość chromu i molibdenu osiąga wartość zbliżoną do ich nominalnej zawartości w stali. Ponieważ przebieg krzywych rozkładu chromu i molibdenu, które są pierwiastkami o większym powinowactwie do węgla niż żelazo, przypomina typowy rozkład stężenia pierwiastków w warstwach dyfuzyjnych, a analizy zawartości węgla przy pomocy techniki EDS obarczone są dużymi niepewnościami pomiarowymi przyjęto, że rozkład tych pierwiastków odzwierciedla przebieg zmian stężenia węgla w nawęglonej warstwie.

Bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur, gdzie stężenie węgla w stali było największe, utworzyła się cienka warstwa, złożona z licznych, drobnych wydzieleń. Analizy EDS w tej warstwie wykazały, że jest ona silnie wzbogacona w chrom (tablica 7.4). Parametry eksploatacji, mikrostruktura, oraz wyniki analiz EDS wskazują, że warstwa ta zbudowana jest z licznych, drobnych węglików o wysokiej średniej zawartości chromu.

Tablica 7.4. Mikrostruktura i analizy EDS stali bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur



Rys. 7.8. Mikrostruktura stali X11CrMo9-1 bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur: a) "rozmyta", ulęgająca rozpadowi warstwa węglikowa, b) "pierzaste", rozpadające się i przechodzące do warstwy koksu węgliki

Zanik ferrytu stopowego i utworzenie ciągłej warstwy węglikowej bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur doprowadziło do zablokowania dalszego transportu węgla do stali i osadzania węgla w postaci grafitu na powierzchni wewnętrznej rury. Aktywność węgla na granicy międzyfazowej grafit – warstwa węglikowa obniżyła się do wartości $a_c = 1$, co doprowadziło do destabilizacji i rozpadu niskostopowych, metastabilnych węglików typu M_3C . Występujące w warstwie wysokostopowe, stabilne węgliki nie ulegały rozpadowi i przechodziły w całości do produktów korozji – koksu. Mikrostrukturę warstwy wierzchniej z warstwą węglikową w fazie rozpadu przedstawiono na rys. 7.8.

7.2. Badania dyfrakcyjne

Analizę składu fazowego produktów korozji na wewnętrznej powierzchni rury wykonano przy pomocy techniki XRD. Wyniki tych badań zamieszczono na rys. 7.9.



Rys. 7.9. Wynik analizy dyfrakcyjnej wykonanej na powierzchni wewnętrznej rury ze stali X11CrMo9-1

Analiza dyfraktogramu wykazała obecność grafitu, żelaza oraz węglików stopowych typu M_7C_3 – charakterystycznych produktów pylenia metalu dla stali stopowych.

7.3. Pomiary mikrotwardości

Analizy zawartości węgla przy pomocy techniki EDS obarczone są dużymi niepewnościami pomiarowymi, dlatego przyjęto, że profile pierwiastków stopowych o większym powinowactwie do węgla niż żelazo – chromu i molibdenu, dla których wyniki analiz EDS charakteryzują się znacznie większą dokładnością, odzwierciedlają rozmieszczenie węgla w nawęglonej warstwie. W celu weryfikacji tej hipotezy wykonano pomiary mikrotwardości metodą Vickersa. Ze względu na wielkość odcisków powstających w trakcie wykonywania pomiarów, pierwsze pomiary w każdej serii wykonano na głębokości 20 µm. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 7.3. Na podstawie tych wyników sporządzono wykres przedstawiający profil twardości materiału w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury (rys. 7.10).

Odległość od	Pomiar				Śnadnia	Odahulania atau dandawa	
powierzchni [µm]	Ι	II	III	IV	V	Sreunia	Oachylenie sianaaraowe
20	296	447	487	367	358	391	75,90
40	429	412	329	317	329	363,2	52,88
60	367	353	296	306	286	321,6	36,10
80	329	341	277	260	341	309,6	38,31
100	306	296	286	252	341	296,2	32,25
120	268	260	268	216	260	254,4	21,84
140	268	229	244	223	260	244,8	19,33
160	252	204	252	193	237	227,6	27,54
180	210	237	223	199	229	219,6	15,16
200	199	210	223	188	210	206	13,17
250	216	210	244	193	204	213,4	19,10
300	210	210	216	174	204	202,8	16,65
400	210	204	210	210	210	208,8	2,68
2000	204	199	193	193	210	199,8	7,33

Tabela 7.3. Wyniki pomiarów mikrotwardości na przekroju poprzecznym rury ze stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji



Rys. 7.10. Profil twardości na przekroju poprzecznym rury ze stali X11CrMo9-1
Rozkład twardości na przekroju poprzecznym rury jest zbliżony do rozkładu pierwiastków stopowych – chromu i molibdenu. Najwyższą twardość zmierzono w materiale rur położonym w odległości 20 µm od powierzchni wewnętrznej rur. Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej rur twardość maleje i na głębokości około 200 µm przyjmuje wartość stałą, odpowiadającą twardości stali w rdzeniu.

7.4. Omówienie wyników badań i przedstawienie mechanizmu pylenia metalu rur ze stali X11CrMo9-1 eksploatowanych w piecach sekcji reaktorowej instalacji platformingu CCR

Analiza wyników badań próbek stali pobranych z rur pieca instalacji platformingu CCR po 10 latach eksploatacji wykazała, że występują istotne różnice pomiędzy mechanizmem pylenia metalu opracowanym w warunkach laboratoryjnych, a niszczenia stali X11CrMo9-1 mechanizmem eksploatowanej w warunkach przemysłowych. Istotnym elementem, którego nie uwzględniono w dotychczas zaproponowanych modelach korozji, jest zjawisko odrdzeniowej dyfuzji pierwiastków stopowych, które mają większe powinowactwo do wegla, niż żelazo. Transport wegla ze środowiska do stali skutkuje wzrostem jego aktywności w warstwie wierzchniej materiału, w wyniku czego zaczynają wydzielać się węgliki o wysokiej zawartości pierwiastków stopowych - chromu i molibdenu, co prowadzi do obniżenia zawartości tych pierwiastków w osnowie ferrytycznej. Spadkowi stężenia chromu i molibdenu w osnowie ferrytycznej przeciwdziała zjawisko dyfuzji tych pierwiastków z położonego głębiej materiału. Procesy transportu wegla do stali, wydzielania weglików stopowych oraz odrdzeniowej dyfuzji chromu i molibdenu prowadzą do zaniku ferrytu stopowego i utworzenia warstwy złożonej z licznych, drobnych weglików, o wyższej średniej zawartości pierwiastków stopowych od ich nominalnej zawartości w stali. Warstwa ta stanowi barierę dla dalszego transportu węgla w głab stali.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano model korozji typu pylenie metalu dla stali X11CrMo9-1 (P9 wg norm ASTM) eksploatowanej w środowisku o charakterze redukującym, złożonym z węglowodorów i wodoru.

1. Stal X11CrMo9-1 w stanie wyjściowym tj. po wyżarzaniu normalizującym i odpuszczaniu wysokim, posiada strukturę ferrytu stopowego α z węglikami stopowymi $M_X C_Y (M_2 C, M_{23} C_6)$. W wyniku termicznego rozpadu węglowodorów, w

fazie gazowej powstają wolne atomy węgla, co prowadzi do wzrostu aktywności węgla a_C w tej fazie. Wolne atomy węgla ulegają adsorpcji na powierzchni fazy metalicznej, absorpcji, a następnie dyfundują w głąb stali. Wzrasta aktywność węgla w warstwie wierzchniej stali i tworzy się przesycony węglem ferryt stopowy.

- W wyniku wzrostu aktywności węgla w warstwie wierzchniej zaczynają wydzielać się węgliki stopowe o wysokiej zawartości chromu i molibdenu, które są pierwiastkami o większym powinowactwie do węgla niż żelazo.
- 3. Proces wydzielania węglików powoduje obniżenie aktywności węgla, jednakże ciągły, intensywny transport węgla do stali powoduje dalszy jego wzrost aktywności w warstwie wierzchniej. Proces wydzielania węglików prowadzi również do spadku zawartości pierwiastków stopowych w osnowie ferrytycznej w warstwie wierzchniej, jednakże jest on częściowo kompensowany poprzez dyfuzję odrdzeniową tych pierwiastków.
- 4. Ciągły, intensywny transport węgla do stali, odrdzeniowa dyfuzja pierwiastków stopowych oraz procesy wydzielania węglików prowadzą do utworzenia w warstwie wierzchniej licznych, drobnych węglików stopowych. Średnia zawartość pierwiastków stopowych w tej strefie jest wyższa od ich nominalnej zawartości w stali. W materiale położonym bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur, gdzie aktywność węgla jest najwyższa, proces zarodkowania i wydzielania węglików prowadzą do zaniku osnowy ferrytycznej i utworzenia w tym miejscu warstwy złożonej z licznych, drobnych węglików.
- 5. Z uwagi na ograniczoną dyfuzję węgla w fazach węglikowych w temperaturze eksploatacji stali równej około 600°C [77, 78, 79, 80], zanik ferrytu stopowego i utworzenie ciągłej warstwy węglikowej blokują dalszy transport węgla do stali. Na powierzchni wewnętrznej rur osadza się węgiel w postaci grafitu.
- 6. W wyniku utworzenia warstwy grafitowej aktywność węgla na granicy międzyfazowej grafit – węgliki obniża się do wartości $a_C = 1$, co powoduje destabilizację niskostopowych, metastabilnych węglików M_3C (gdzie M to głównie Fe, co oznacza, że w przybliżeniu jest to cementyt) i ich rozpad zgodnie z reakcją: $M_3C \rightarrow 3M + C$. Uwolniony węgiel dołącza do warstwy grafitu wrastającej w cementyt, a atomy żelaza dyfundują przez warstwę grafitu na zewnątrz, zgodnie z malejącym gradientem stężenia, gdzie łączą się w cząsteczki katalizujące dalsze osadzanie węgla w postaci włókien z fazy gazowej. Wysokostopowe, stabilne węgliki nie ulegają rozpadowi i przechodzą do produktów korozji – koksu.

Korozja ma charakter równomierny i przebiega z małą szybkością. Ubytki grubości ścianek rur po 10 latach były praktycznie bez znaczenia dla dalszej eksploatacji pieców. Niekorzystnym zjawiskiem jest natomiast tworzenie się pyłów zawierających cząstki twardych węglików, które unoszone w strumieniu medium procesowego mogą powodować erozję dalej położonych elementów instalacji, co miało miejsce w instalacji platformingu CCR w Grupie Lotos S.A.

8. Stal 10CrMo9-10 po 10 latach eksploatacji w instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego

8.1. Badania metalograficzne

Badania makroskopowe ujawniły obecność cienkiej, przypominającej sadzę, warstwy osadów na powierzchni wewnętrznej rur. Pomiary grubości ścianek rur wykazały, że jest ona zbliżona do wartości nominalnej. W celu określenia zmian w mikrostrukturze stali, wywołanych eksploatacją w instalacji reformingu katalitycznego, wykonano zgłady metalograficzne na przekrojach poprzecznych rur, które następnie trawiono 4% roztworem kwasu azotowego w alkoholu metylowym.

8.1.1. Badania przy pomocy mikroskopii świetlnej

Na rys. 8.1 przedstawiono obraz przekroju poprzecznego ścianki rur. Pod powierzchnią wewnętrzną rur widoczna jest warstwa o zmienionej mikrostrukturze, której grubość wynosi ok. 1 – 1,5 mm.



Rys. 8.1. Przekrój poprzeczny rur ze stali 10CrMo9-10 po eksploatacji w instalacji reformingu katalitycznego

W celu dokładniejszego określenia mikrostruktury stali w tej warstwie wykonano badania przy pomocy skaningowego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

8.1.2. Badania przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej

W tablicy 8.1 zamieszczono zdjęcia mikrostruktury stali wykonane w różnych odległościach od powierzchni wewnętrznej rur.

Tablica 8.1. Obrazy mikrostruktury stali 10CrMo9-10 po 10 latach eksploatacji wykonane na przekroju poprzecznym rur w różnych odległościach od powierzchni wewnętrznej





W celu lepszego uwidocznienia szczegółów mikrostruktury w tablicy 8.2 pokazano obrazy wykonane na tych samych głębokościach przy większym powiększeniu.

Tablica 8.2. Obrazy mikrostruktury stali 10CrMo9-10po 10 latach eksploatacji wykonane na przekroju poprzecznym rur w różnych odległościach od powierzchni wewnętrznej





W wyniku 10-cio letniej eksploatacji w instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego materiał rur uległ nawęgleniu do głębokości około 2 mm. Pod powierzchnią wewnętrzną rur widoczne są liczne, duże, sferoidalne węgliki, równomiernie rozłożone w osnowie ferrytycznej (tablica 8.1 obraz a). Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej udział węglików strukturze stali oraz ich rozmiary ulegają zmniejszeniu. Zmienia się również ich budowa – już na głębokości

150 μm zaobserwować można węgliki płytkowe (tablica 8.1 obraz b), których udział wzrasta wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej.

Powierzchnia wewnętrzna rur pokryta jest warstwą koksu, której grubość zawiera się w granicach od 5 do 10 μ m. Poniżej, bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur występuje cienka, ciągła warstwa o grubości około 1 – 2 μ m (tablica 8.2 obraz a). Obserwacje przy większych powiększeniach wykazały, że warstwa ta utworzyła się w wyniku rozrostu i łączenia sąsiadujących z sobą węglików (rys. 8.2).



Rys. 8.2. Obrazy mikrostruktury obszaru przypowierzchniowego: a) w górnej części obrazu widoczna warstwa koksu, poniżej ciągła warstwa węglikowa (zlepione węgliki), a pod nią węgliki w osnowie ferrytu stopowego, b) powiększenie fragmentu z rys. a



Rys. 8.3. Obraz granicy międzyfazowej koks - ciągła warstwa węglikowa

Charakterystyczną cechą tej warstwy jest występowanie rozwiniętej granicy międzyfazowej koks – warstwa węglikowa (rys. 8.3). Widoczne są tu liczne zagłębienia, przypominające kształtem wżery, wypełnione produktami korozji. Taka budowa warstwy węglikowej świadczy o tym, że ulega ona rozpadowi w wyniku procesu pylenia metalu.

Analizy zawartości węgla przy pomocy techniki EDS obarczone są dużymi niepewnościami pomiarowymi, dlatego w celu określenia przybliżonego rozkładu węgla w nawęglonej warstwie wykonano badania rozkładu pierwiastków stopowych – Cr i Mo, które mają większe powinowactwo do węgla, niż żelazo. Rozkład pierwiastków stopowych pomiędzy węgliki i osnowę ferrytyczną jest różny, dlatego w celu określenia średniej zawartości tych pierwiastków w stali w rożnych odległościach od powierzchni wewnętrznej rury, wykonano analizy w obszarach, tak jak to pokazano na rys. 8.4. Wyniki tych analiz przedstawiono w tabeli 8.1, oraz w postaci wykresu na rys. 8.5.



Rys. 8.4. Przekrój poprzeczny rury z zaznaczonymi obszarami, z których określano średni skład chemiczny stali.

Jak wynika z rys. 8.5 zawartość pierwiastków stopowych, Cr i Mo w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej jest stała – nie wystąpiła tu odrdzeniowa dyfuzja tych pierwiastków, jak to miało miejsce w przypadku rur ze stali X11CrMo9-1 eksploatowanych w piecach instalacji platformingu CCR.

Odległość od	Pierwiastek					
powierzchni [µm]	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	
0	3,90	2,67	0,58	91,23	1,62	
40	2,28	2,81	0,00	94,16	0,75	
110	2,17	2,49	0,64	93,62	1,08	
190	1,98	2,60	0,46	94,96	0,00	
260	2,15	2,25	0,93	94,67	0,00	
340	2,04	2,67	0,00	94,31	0,98	
400	2,06	2,55	0,50	94,24	0,65	
500	2,23	2,38	0,00	94,48	0,91	
580	2,06	2,61	0,54	93,64	1,15	
660	2,20	2,60	0,51	93,63	1,06	
740	1,90	2,45	0,67	93,89	1,09	
830	2,12	2,72	0,52	94,00	0,64	
Średnia	2,26	2,57	0,45	93,90	0.83	

Tabela 8.1. Zawartość pierwiastków w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej w stali 10CrMo9-10 po 10 latach eksploatacji



Rys. 8.5. Rozkład chromu i molibdenu w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej w stali 10CrMo9-10 po 10 latach eksploatacji

8.1.3. Badania przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej

W celu określenia morfologii oraz składu chemicznego wydzieleń, wykonano repliki ekstrakcyjne, które następnie analizowano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Powierzchnia wewnętrzna rur pokryta jest warstwą produktów korozji o grubości około 15 μm, którą pokazano na rys. 8.6.



Rys. 8.6. Obraz repliki ekstrakcyjnej wykonanej na krawędzi próbki. Widoczne fragmenty produktów korozji o budowie włóknistej, narastające prostopadle do powierzchni wewnętrznej rury, oraz duże, sferoidalne wydzielenia występujące w stali pod powierzchnią wewnętrzną rury

Analizy dyfrakcyjne z wyekstrahowanych fragmentów produktów korozji wykazały obecność cementytu oraz węglików $M_{23}C_6$ (rys. 8.7).



Rys. 8.7. Dyfraktogramy z fragmentów produktów korozji pokazanych na rys. 8.6: a) zidentyfikowany na podstawie pierścieni jako cementyt, b) zidentyfikowany jako węglik M₂₃C₆

Bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rury występuje warstwa złożona z dużych połączonych ze sobą wydzieleń, których nie udało się wyekstrahować na replikę; zaobserwować można jedynie odciski ich kształtów. W materiale położonym poniżej tej warstwy występują duże sferoidalne wydzielenia, pomiędzy którymi widoczne są mniejsze wydzielenia o budowie płytkowej (rys. 8.8). Refleksy dyfrakcji z wydzieleń sferoidalnych (rys. 8.9) w przybliżeniu pasują zarówno do węglika Fe₃C jak i Fe₂MoC. Prawdopodobnie będą to węgliki Fe_{3-x}Mo_xC, gdzie x \in (0;1). Refleksy dyfrakcji z wydzieleń płytkowych (rys. 8.10) przybliżeniu pasują zarówno do węglika Fe₂MoC, Fe₃C oraz M₂₃C₆. Prawdopodobnie będą to węgliki ulegające przemianie M₂₃C₆ \rightarrow M₃C.



Rys. 8.8. Duże, sferoidalne, oraz mniejsze, płytkowe wydzielenia występujące w materiale w odległości 5-10 μm od powierzchni wewnętrznej rury



Rys. 8.9. Dyfraktogram z wydzieleń sferoidalnych pokazanych na rys. 8.8; refleksy dyfrakcji w przybliżeniu pasują zarówno do cementytu oraz węglika Fe₂MoC



Rys. 8.10. Dyfraktogramy z płytkowych wydzieleń pokazanych na rys. 8.8: a) zidentyfikowanych jako węglik M₂₃C₆ (występują odchylenia zmierzonych kątów międzypłaszczyznowych od wartości tablicowych) b) refleksy dyfrakcji w najlepszym przybliżeniu pasują do węglika Fe₂MoC, ale również do cementytu jak i węglika M₂₃C₆ (z nieco większymi niedopasowaniami kątowymi)

Płytkowe wydzielenia zaobserwować można również na dnie odcisków dużych, sferoidalnych wydzieleń, których nie udało się wyekstrahować na replikę (rys. 8.11). Są to prawdopodobnie węgliki, które zarodkują na granicach międzyfazowych wcześniej utworzone wydzielenia – osnowa ferrytyczna.



Rys. 8.11. Drobne, płytkowe wydzielenia na dnie odcisków po nie wyekstrahowanych, dużych sferoidalnych wydzieleniach

Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej rury zwiększa się udział wydzieleń płytkowych (rys. 8.12). Dyfrakcja z tych wydzieleń w jednakowym stopniu pasuje do węglika Fe₂MoC jak i do Fe₃C (rys. 8.13).



Rys. 8.12. Obraz wydzieleń występujących na głębokości około 50 µm



Rys. 8.13. Dyfraktogram z płytkowych wydzieleń pokazanych na rys. 8.12, refleksy w przybliżeniu pasują zarówno do węglika Fe₂MoC jak i cementytu, jednakże dla obydwu występują odchylenia kątowe

Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej rury zmniejszają się również rozmiary wydzieleń sferoidalnych (rys. 8.14). Na głębokości około 350 μ m zaczynają przeważać wydzielenia o budowie płytkowej (rys. 8.15). Refleksy dyfrakcji z tych wydzieleń zostały zidentyfikowane jako węgliki typu M₂₃C₆ (rys 8.16). Na głębokości około 500 μ m widoczna jest wyraźna przewaga wydzieleń o budowie płytkowej (rys. 8.17). Morfologia wydzieleń występujących w stali na głębokości większej od grubości nawęglonej warstwy (w rdzeniu rury) została przedstawiona na rys. 8.18. Analizy dyfrakcyjne wykazały, że dominującym typem wydzieleń w rdzeniu rury są węgliki typu M₂₃C₆ (rys. 8.19).



Rys. 8.14. Obraz wydzieleń występujących na głębokości około 130 µm



Rys. 8.15. Obraz wydzieleń występujących na głębokości około 350 μm



Rys. 8.16. Dyfraktogram z płytkowych wydzieleń pokazanych na rys. 8.14, zidentyfikowanych jako węglik $\rm M_{23}C_6$



Rys. 8.17. Obraz repliki ekstrakcyjnej na głębokości około 500 µm



Rys. 8.18. Obraz repliki ekstrakcyjnej na głębokości większej od grubości nawęglonej warstwy



Rys. 8.19. Dyfraktogramy z płytkowych wydzieleń pokazanych na rys. 8.17, zidentyfikowanych jako węgliki M₂₃C₆

Przy pomocy techniki EDS wykonano również analizy składu chemicznego wydzieleń. Wyniki tych analiz zamieszczono w tabeli 8.2. Analizy z warstwy produktów korozji oznaczono jako odległość zerowa.

Odległość od	Pierwiastek					
powierzchni [µm]	Cr	Fe	Мо	Cr/Fe	Mo/Fe	
0	7,26	92,74	-	0,08	-	
0	9,88	84,47	5,65	0,12	0,07	
0	10,87	78,70	10,43	0,14	0,13	
5	5,62	92,93	1,45	0,06	0,02	
5	5,64	93,27	1,09	0,06	0,01	
5	6,2	92,1	1,8	0,07	0,02	
5	6,0	92,8	1,2	0,06	0,01	
10	6,11	92,64	1,24	0,07	0,01	
15	7,7	90,4	1,9	0,09	0,02	
50	8,2	89,7	2,1	0,09	0,02	
50	9,5	82,1	8,3	0,12	0,10	
130	9,8	86,4	3,8	0,11	0,04	
130	7,4	89,3	3,3	0,08	0,04	
350	11,8	83,8	4,5	0,14	0,05	
350	11,1	84,9	4,0	0,13	0,05	
350	12,6	82,5	4,9	0,15	0,06	
350	12,3	81,7	5,9	0,15	0,07	
500	16,1	76,0	8,0	0,21	0,11	
500	17,4	74,7	7,9	0,23	0,11	
700	17,9	74,1	8,0	0,24	0,11	
700	20,4	71,9	7,7	0,28	0,11	
800	19,3	68,0	12,7	0,28	0,19	
900	32,0	30,6	37,4	1,05	1,22	
900	13,1	81,5	5,4	0,16	0,07	
900	26,6	64,8	8,7	0,41	0,13	
1000	45,9	22,1	32,0	2,08	1,45	
1000	21,7	69,4	8,9	0,31	0,13	
1100	38,3	35,6	26,1	1,08	0,73	

Tabela. 8.2. Udział Cr, Fe i Mo w węglikach [% masy]

W celu lepszego zobrazowania zmian składu chemicznego wydzieleń w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury na podstawie wyników badań zamieszczonych w tabeli 8.2 wykonano wykresy, które przedstawiono na rys 8.20 i 8.21. Jak wynika z poniższych wykresów, zawartość pierwiastków stopowych w wydzieleniach zwiększa się wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej rury.



Rys. 8.20. Zmiana zawartości chromu, molibdenu i żelaza w węglikach w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury



Rys. 8.21. Względna zmiana zawartości chromu i molibdenu w węglikach

Na podstawie wyników badań uzyskanych przy wykorzystaniu skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej stwierdzono, iż w wyniku wzrostu aktywności węgla w stali 10CrMo9-10 w pierwszej kolejności zaczynają wydzielać się wysokostopowe węgliki typu $M_{23}C_6$. Węgliki te zarodkują na granicach międzyfazowych ferryt – węgliki pierwotne. Obniżenie zawartości pierwiastków stopowych w osnowie i dalszy wzrost aktywności węgla powodują, iż zaczynają wydzielać się niskostopowe węgliki typu M_3C . Procesy tworzenia się kolejnych węglików, koagulacji, sferoidyzacji, dyfuzji pierwiastków stopowych w obrębie faz węglikowych oraz przemiany węglików wywołane długotrwałą eksploatacją w

wysokiej temperaturze prowadzą do utworzenia dużych, sferoidalnych, niskostopowych wydzieleń, złożonych głównie z węglika M₃C.

8.2. Badania dyfrakcyjne

Skład fazowy produktów korozji na powierzchni wewnętrznej rury analizowano przy pomocy techniki XRD. Wyniki tych badań zamieszczono na rys. 8.22.



Rys. 8.22. Wynik analizy dyfrakcyjnej wykonanej na powierzchni wewnętrznej rury

Analiza dyfraktogramu wykazała obecność grafitu, żelaza oraz węglików M_3C , M_7C_3 i $M_{23}C_6$ – charakterystycznych produktów pylenia metalu dla stali stopowych.

8.3. Pomiary mikrotwardości

Analizy zawartości węgla przy pomocy techniki EDS obarczone są dużymi niepewnościami pomiarowymi, dlatego w celu określenia przybliżonego rozkładu węgla w nawęglonej warstwie wykonano pomiary mikrotwardości metodą Vickersa. Ze względu na wielkość odcisków powstających w trakcie wykonywania pomiarów, pierwsze pomiary w każdej serii wykonano na głębokości 20 µm. W Tabeli 8.3 zestawiono uzyskane wyniki a rys. 8.23 przedstawia profil rozkładu twardości materiału w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury, uzyskany z wartości średnich, na którym dodatkowo zaznaczono odchylenia standardowe z każdej serii pięciu pomiarów.

Odległość od	Pomiar				άι.	Odchylenie	
powierzchni [µm]	Ι	II	III	IV	V	Sreania	standardowe
20	296	317	317	306	306	308,4	8,85
40	277	296	286	296	296	290,2	8,56
60	268	277	286	286	296	282,6	10,57
80	252	268	277	277	277	270,2	10,89
100	252	277	268	268	277	268,4	10,21
120	252	268	260	260	268	261,6	6,69
140	244	260	268	260	268	260	9,80
160	244	260	260	268	260	258,4	8,76
180	252	268	252	252	268	258,4	8,76
200	244	260	252	252	260	253,6	6,69
250	244	244	244	244	252	245,6	3,58
300	237	244	237	237	252	241,4	6,66
350	237	244	237	237	237	238,4	3,13
400	229	223	237	237	237	232,6	6,39
450	237	223	229	229	237	231	6,00
500	216	229	223	210	223	220,2	7,33
600	204	199	216	216	216	210,2	8,14
700	199	204	216	204	204	205,4	6,31
800	199	199	210	204	210	204,4	5,50
900	193	199	199	199	204	198,8	3,90
1000	188	204	199	199	193	196,6	6,19
1200	193	193	188	188	188	190	2,74
1400	188	188	183	178	183	184	4,18
1600	183	178	183	178	178	180	2,74
1800	183	183	183	178	178	181	2,74
2000	188	178	178	174	178	179,2	5,22
2500	169	174	178	174	174	173,8	3,19
3000	174	174	174	178	169	173,8	3,19

Tabela 8.3. Wyniki pomiarów mikrotwardości na przekroju poprzecznym rury ze stali 10CrMo9-10 po 10 latach eksploatacji



Rys. 8.23. Profil twardości na przekroju poprzecznym rury ze stali 10CrMo9-10

Ponieważ badanym materiałem jest stal stopowa, a mikrostruktura nawęglonej w wyniku 10-cio letniej eksploatacji warstwy przypomina mikrostrukturę stali po wyżarzaniu sferoidyzującym, ustalenie zawartości węgla w stali na podstawie pomiarów twardości nie jest możliwe, jednakże na ich podstawie można jakościowo określić rozkład zawartości węgla w nawęglonej warstwie. Rozkład twardości w nawęglonej warstwie przypomina typowy rozkład twardości dla warstw dyfuzyjnych. Początkowo twardość szybko maleje, jednakże wraz ze wzrostem odległości od powierzchni wewnętrznej rury spadek jest coraz mniejszy i na głębokości powyżej 2 mm przyjmuje wartość stałą, odpowiadającą twardości stali w rdzeniu.

8.4. Omówienie wyników badań i przedstawienie mechanizmu pylenia metalu rur ze stali 10CrMo9-10 eksploatowanych w piecach sekcji reaktorowej instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego

Analiza wyników badań próbek stali pobranych z rur pieca instalacji reformingu semiregeneratywnego po 10 latach eksploatacji wykazała, że występują istotne różnice pomiędzy mechanizmem pylenia metalu opracowanym w warunkach laboratoryjnych, a mechanizmem niszczenia stali 10CrMo9-10 eksploatowanej warunkach W przemysłowych. Elementami, których nie uwzględniono dotychczas W zaproponowanych modelach korozji, są procesy powstawania węglików stopowych M_XC_Y przy wzroście aktywności wegla w stali (modele laboratoryjne zakładają, że w stalach niskostopowych, podobnie jak w niestopowych, powstaje jedynie metastabilny węglik M₃C), sposób ich zarodkowania i rozrostu z uwzględnieniem obecności weglików pierwotnych, oraz ich przemiany w wyniku długotrwałej eksploatacji w wysokiej temperaturze. Istotnym elementem mechanizmu korozji z punktu widzenia eksploatacji urządzeń jest utworzenie warstwy naweglonej o dużej grubości, której obecność może negatywnie wpłynąć na własności plastyczne materiału, co również nie było obserwowane w warunkach laboratoryjnych. Transport wegla ze środowiska do stali skutkuje wzrostem jego aktywności w warstwie wierzchniej materiału i utworzeniem w pierwszej kolejności stabilnych węglików stopowych typu $M_{23}C_6$, które zarodkują na granicach międzyfazowych pierwotnych węglików i osnowy metalicznej. Ich rozrost skutkuje powstaniem dużych sferoidalnych wydzieleń, tym większych im większa jest aktywność wegla w stali, tj. im bliżej materiał jest położony względem wewnętrznej powierzchni rury. Zwiększeniu objętości wydzieleń towarzyszy spadek zawartości pierwiastków stopowych w osnowie, w wyniku czego zawartość tych

pierwiastków w nowopowstających węglikach jest coraz niższa. Wzrost aktywności węgla powyżej wartości równowagowej tworzenia węglików typu M_3C skutkuje powstaniem tych węglików. W wyniku dyfuzji pierwiastków stopowych w obrębie wydzieleń złożonych z różnorodnych węglików, oraz ich przemian będących skutkiem długotrwałej eksploatacji stali w wysokiej temperaturze, powstają niskostopowe wydzielenia, złożone głównie z metastabilnych węglików typu M_3C .

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano model korozji typu pylenie metalu dla stali 10CrMo9-10 (P22 wg norm ASTM) eksploatowanej w środowisku o charakterze redukującym, złożonym z węglowodorów i wodoru.

1. Stal 10CrMo9-10 w stanie wyjściowym tj. po wyżarzaniu normalizującym i odpuszczaniu wysokim, posiada strukturę ferrytu stopowego α z węglikami stopowymi M_XC_Y (M_2C , M_6C , M_7C_3). W wyniku termicznego rozpadu węglowodorów, w fazie gazowej powstają wolne atomy węgla, co prowadzi do wzrostu aktywności węgla a_C w tej fazie. Wolne atomy węgla ulegają adsorpcji na powierzchni fazy metalicznej, absorpcji, a następnie dyfundują w głąb stali. Wzrasta aktywność węgla w warstwie wierzchniej stali i tworzy się przesycony węglem ferryt stopowy $\alpha(C)$, tak jak to schematycznie przedstawiono na rys. 8.24.



Rys. 8.24. Etap I – wzrost aktywności węgla w warstwie wierzchniej i utworzenie i ferrytu stopowego przesyconego węglem

2. Wzrost aktywności węgla powyżej wartości aktywności równowagowej tworzenia węglików typu $M_X C_Y$ ($a_{\alpha(C)/M_X C_Y}$) powoduje, że na granicach międzyfazowych

ferryt – pierwotne węgliki $M_X C_Y$ wydzielają się i rozrastają nowe węgliki $M_X C_Y$ ', co prowadzi do wzrostu wielkości cząstek węglikowych. Zawartość pierwiastków stopowych – chromu i molibdenu w ferrycie obniża się, w wyniku czego ich zawartość w nowopowstających węglikach jest coraz niższa, a typ powstających wydzieleń zmienia się (patrz rys. 8.25).



Rys. 8.25. Etap II – zarodkowanie i rozrost nowych węglików $M_X C_Y$ ' na granicach międzyfazowych ferryt – pierwotne węgliki $M_X C_Y$

- 3. Proces wydzielania węglików powoduje obniżenie aktywności węgla, jednakże ciągły, intensywny transport węgla do stali powoduje dalszy wzrost jego aktywności w warstwie wierzchniej. Proces wydzielania węglików stopowych powoduje również ciągłe obniżanie zawartości tych pierwiastków w ferrycie. Po spadku zawartości pierwiastków stopowych w ferrycie i przekroczeniu aktywności węgla odpowiadającej tworzeniu się węglików M_3C ($a_C > a_{\alpha(C)/M3C}$), na granicach międzyfazowych ferryt węgliki postępuje proces zarodkowania i wzrostu niskostopowych, metastabilnych węglików M_3C (rys. 8.26).
- 4. Obniżanie się zawartości pierwiastków stopowych w ferrycie oraz procesy tworzenia się kolejnych węglików na węglikach pierwotnych, koagulacji, sferoidyzacji oraz dyfuzji pierwiastków w obrębie faz węglikowych powodują, że tworzą się duże sferoidalne cząstki o złożonej budowie, zawierające tym mniej pierwiastków stopowych, im bliżej powierzchni metalu są położone. Bezpośrednio pod powierzchnią, gdzie aktywność węgla jest najwyższa, proces zarodkowania i wzrostu węglików zachodzi najintensywniej, co prowadzi do powstania cienkiej

strefy złożonej wyłącznie z połączonych ze sobą wydzieleń węglikowych, o złożonej strukturze ($M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_3C) i średnim składzie chemicznym zbliżonym do składu nominalnego stali. Dominującym typem węglika w tych wydzieleniach jest niskostopowy, metastabilny węglik typu M_3C (rys. 8.27).



Rys. 8.26. Etap III – zarodkowanie i wzrost węglików M₃C na granicach międzyfazowych ferryt – węgliki



Rys. 8.27. Etap IV – utworzenie cienkiej warstwy złożonej z połączonych ze sobą wydzieleń węglikowych

5. Z uwagi na ograniczoną dyfuzję węgla w fazach węglikowych w temperaturze eksploatacji stali równej około 600°C [77, 78, 79, 80], transport węgla z fazy

gazowej do stali zostaje ograniczony. Na powierzchni stali osadza się węgiel w postaci grafitu, a aktywność węgla na granicy międzyfazowej grafit – węgliki obniża się do wartości $a_C = 1$ (rys. 8.28).



Rys. 8.28. Etap V – zarodkowanie i wzrost warstwy grafitu na powierzchni stali; obniżenie aktywności węgla w materiale położonym pod warstwą grafitu



Rys. 8.29. Etap VI – destabilizacja i rozpad niskostopowych, metastabilnych węglików typu M_3C

6. Występujący w warstwie wierzchniej niskostopowy, metastabilny węglik M_3C , gdzie M to głównie Fe (co oznacza, że w przybliżeniu jest to cementyt) staje się

niestabilny i zaczyna rozpadać się zgodnie z reakcją: $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$. Uwolniony węgiel dołącza do warstwy grafitu wrastającej w cementyt, a atomy żelaza dyfundują przez warstwę grafitu na zewnątrz, zgodnie z malejącym gradientem stężenia, gdzie łączą się w cząsteczki katalizujące dalsze osadzanie węgla z fazy gazowej w postaci włókien (rys.8.29). Wysokostopowe, stabilne węgliki nie ulegają rozpadowi i przechodzą do produktów korozji – koksu.

Korozja ma charakter równomierny i przebiega z małą szybkością – ubytki grubości ścianek rur po 10 latach były praktycznie bez znaczenia dla dalszej eksploatacji pieców. Niekorzystnym zjawiskiem jest natomiast nawęglenie materiału rur na dużą głębokość, co ma negatywny wpływ na jego własności plastyczne.

9. Wnioski

Przedstawione wyniki badań potwierdzają przyjętą tezę, że przedstawione w literaturze modele mechanizmu pylenia metalu opracowane na podstawie badań laboratoryjnych różnią się od mechanizmów niszczenia stali eksploatowanych w instalacjach przemysłowych.

przypadku stali X11CrMo9-1 najistotniejszą różnicą jest występowanie W odrdzeniowej dyfuzji pierwiastków stopowych o wyższym powinowactwie do wegla niż żelazo – chromu i molibdenu. W wyniku tego procesu stal ta zachowuje się jak stal wyżej stopowa – w warstwie wierzchniej materiału intensywnie zachodzą procesy wydzielania węglików już przy aktywności węgla niższej od $a_{a(C)/M3C}$, co prowadzi do utworzenia w tej warstwie wysokostopowych weglików M_xC_y. Wegliki te sa bardziej stabilne od niskostopowych węglików M₃C, co pozytywnie wpływa na obniżenie szybkości korozji (poprzez zmniejszenie liczby metastabilnych, łatwo ulegających grafityzacji węglików M₃C). Odrdzeniowa dyfuzja chromu i molibdenu powoduje też, że wnikający ze środowiska do stali wegiel jest intensywnie wiązany przez te pierwiastki w warstwie wierzchniej i nie może dalej dyfundować, co chroni położony głębiej materiał przed nawęgleniem, zanim bezpośrednio pod powierzchnią stali utworzy się ciągła warstwa węglikowa, blokująca transport węgla do stali. Dzięki temu pod powierzchnią stali tworzy się warstwa nawęglona charakteryzująca się niewielką grubością, a ubytki grubości ścianek elementów są niewielkie. Największym problemem w przypadku stali X11CrMo9-1 jest budowa nawęglonej warstwy - składa się ona z licznych, drobnych, słabo związanych ze sobą węglików, które mogą się łatwo wykruszać pod wpływem np. naprężeń termicznych, a następnie unoszone w strumieniu medium procesowego powodować erozję dalej położonych elementów instalacji.

Mechanizm pylenia metalu dla stali 10CrMo9-10 eksploatowanej w instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego jest bardziej zbliżony do modeli opracowanych na podstawie badań laboratoryjnych. Co prawda w wyniku wzrostu aktywności węgla w stali w pierwszej kolejności wydzielają się wysokostopowe węgliki M_xC_Y , czego modele teoretyczne nie uwzględniają, jednakże w późniejszym etapie węgliki te na skutek długotrwałej eksploatacji stali w wysokiej temperaturze, niskiej zawartości chromu oraz dalszego wzrostu aktywności węgla w stali prawdopodobnie ulęgają przemianie w metastabilne węgliki M_3C . Z opisanych wyżej powodów proces wydzielania węglików M_XC_Y nie wpływa istotnie na mechanizm korozji, jak to ma miejsce w przypadku stali X11CrMo9-1. Natomiast istotną różnicą zarówno w stosunku do modeli mechanizmu pylenia metalu opracowanych na podstawie badań laboratoryjnych, jak i modelu mechanizmu pylenia metalu dla stali X11CrMo9-1 eksploatowanej w instalacji platformingu CCR jest utworzenie silnie naweglonej warstwy o znacznie większej grubości. Ciśnienie medium w instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego było wyższe niż w instalacji platformiggu CCR, dlatego reakcje rozpadu węglowodorów: $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_aH_{2a+2} + C_bH_{2b+2} + C$, gdzie: n = a + b + 1 zachodziły wolniej, a więc aktywność węgla w medium procesowym jak i szybkość wnikania węgla do stali były niższe. Ponadto stężenie chromu w tej stali jest również niższe i nie wystąpiła tu odrdzeniowa dyfuzja tego pierwiastka (w porównaniu do stali X11CrMo9-1), dlatego proces tworzenia weglików zachodził mniej intensywnie tak więc wnikający do stali wegiel miał więcej czasu na oddyfundowanie do położonego głębiej materiału. Wobec tego mechanizm niszczenia tej stali był bardziej złożony. Nastapiło tu zarówno naweglenie w stosunkowo niskiej temperaturze na dużą głębokość, natomiast materiał położony bezpośrednio pod powierzchnią wewnętrzną rur ulegał niszczeniu w wyniku pylenia metalu. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia eksploatacji urządzeń. Silne nawęglenie stali na dużą głębokość będzie skutkowało znacznym pogorszeniem jej własności plastycznych. Jednocześnie pomiary grubości ścianek elementów będą wskazywały na niewielki postęp ubytków korozyjnych, co będzie prowadziło do błędnych wniosków odnośnie możliwości ich dalszej eksploatacji i w rezultacie może przyczynić się do powstania poważnych awarii na skutek kruchego pękania tych elementów.

Przedstawione wyniki badań dowodzą również, że modele mechanizmu pylenia metalu mogą zostać opracowane na podstawie badań materiałów poeksploatacyjnych pobranych z uszkodzonych elementów instalacji. Ponadto takie podejście umożliwia uzyskanie pełniejszej informacji odnośnie mechanizmu niszczenia elementów eksploatowanych w instalacjach przemysłowych, w porównaniu do kosztownych eksperymentów prowadzonych w warunkach laboratoryjnych, które często nie odzwierciedlają parametrów eksploatacji tych instalacji.

Literatura

- Ackermann H., Karduck P., Koehne H., Lucka K., Lucks L., von Richthofen A.: Metal dusting in low-NOx recirculation burners for fuel oil. Corrosion Engineering, Science and Technology 40(3) (2005) 233-238.
- [2] Albertsen J. Z., Grong Ø., Mathiesen R. H., Schmid B.: Metallurgical investigation of metal dusting corrosion in plant-exposed nickel-based alloy 602CA. Corrosion Engineering, Science and Technology 40(3) (2005) 239-243
- [3] Bennett M. J., Price J. B.: A physical and chemical examination of an ethylene steam cracker coke and of the underlying pyrolysis tube. J. Mater. Sci. 16 (1981) 170-188.
- [4] Bennett M. J.: Carbon deposition: A major technological problem. Materials and Corrosion 49 (1998) 345-351.
- [5] Bernardo C. A., Trimm D. L.: Kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts carbon 17 (1979) 115-120.
- [6] Blendin-Fultz D.: Working Party "Refinery Corrosion" meeting at EUROCORR '99, Aachen, Germany 1999.
- [7] Blending-Fulz D: Metal dusting on catalytic reformer. WP15 Rafinery Corrosion Conference & Working Party Meeting. Eurocorr 1999.
- [8] Brizes Wm.F., Cadoff L.H., Tobin J.M.: Carbon diffusion in the carbides of niobium. Journal of Nuclear Materials 20 (1966) 57-67.
- [9] Burns L. D.: Corrosion on new distillation unit processing low sulfur crude. Corrosion 6 (1950) 169-177.
- [10] Chun C. M., Ramanarayanan T. A., Mumford J. D.: Relationship between coking and metal dusting. Materials and Corrosion 50 (1999) 634-639.
- [11] Dettenwanger F., Grotmann D., Friedrich H., Berghof-Hasselbächer E., Schorr M., Schütze M.: Damage of a heat-treatment retort by metal dusting attack. Materials and Corrosion 50 (1999) 289-293.
- [12] Eberle F., Wylie R. D.: Attack on metals by synthesis gas from methane-oxygen combustion. Corrosion 15 (1959) 622t-626t.
- [13] Figueiredo J. L., Trimm D. L.: Gasification of carbon deposits on nickel catalysts. J. Catal. 40 (1975) 154-159.
- [14] Grabke H. J. : Metal dusting of low- and high-alloy steels. Corrosion 51 (9) (1995) 711-720.
- [15] Grabke H. J., Bracho-Troconis C. B., Müller-Lorenz E. M.: Metal dusting of low alloy steels. Werkstoffe und Korrosion 45 (1994) 215-221.
- [16] Grabke H. J., Gerk C.: Effects of temperature and of hydrogen sulphide and trichloroethylene additions in the metal dusting by hydrocarbons. European Corrosion Congress Eurocorr'99, Aachen, Germany, Dechema 1999.
- [17] Grabke H. J., Grassl D., Schachinger H., Weissohn K. H., Wunning J., Wyss U.: Harterei-Tech. Mitt. 49 (1994) 306.

- [18] Grabke H. J., Krajak R., Müller-Lorenz E. M.: Metal dusting of high temperature alloys. Materials and Corrosion 49 (1998) 89-97.
- [19] Grabke H. J., Krajak R., Nava Paz J. C.: On the machanism of catastrophic carburization: Metal dusting. Corrosion Science 35 (1993) 1141-1150.
- [20] Grabke H. J., Martinz H. P., Müller-Lorenz E. M.: Metal dusting resistance of high chromium alloys. Materials and Corrosion 54(11) (2003) 860-863.
- [21] Grabke H. J., Moller R., Schnaas A.: Werkst u. Korr. 30 (1979) 794.
- [22] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M., Eltester B., Lucas M., Monceau D.: Resistance of 9-20%Cr-steels against metal dusting. Steel Research 68 (1997) 179-185.
- [23] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M., Strauss S., Pippel E., Woltersdorf J.: Effects of grain size cold working. and surface finish on metal-dusting resistance of steels. Oxidation of Metals. 50 (3/4) (1998) 241-254.
- [24] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.: Effect of sulfur on the stability of cementite. Steel Research 66 (1995) 254-258.
- [25] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.: Occurrence and prevention of metal dusting on stainless steels. No. 01373. March 11-16. 2001. NACE. Houston. TX. USA.
- [26] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.: Protection of high alloy steels against metal dusting by oxide scales. Materials and Corrosion 49 (1998) 317-320.
- [27] Grabke H. J., Müller-Lorenz E., Eltester M. B., Lucas M.: Formation of chromium rich oxide scales for protection against metal dusting Materials at High Temperatures 17 (2) (2000) 339-345.
- [28] Grabke H. J., Petersen E. M., Srinivasan S. R.: Influence of adsorbed sulfur on surface reaction kinetics and surface self-diffusion on iron. Surface Sci. 67 (1977) 501-516.
- [29] Grabke H. J., Schütze M.: Corrosion by carbon and nitrogen. European Federation of Corrosion Publications nr 41. ss. 162.
- [30] Grabke H. J., Spiegel M.: Occurrence of metal dusting referring to failure cases. Materials and Corrosion 54(10) (2003) 799-804.
- [31] Grabke H. J., Tauber. G.: Kinetics of the decarburization of alpha and gamma iron in H2O-H2 mixtures and of carburization in CO-H2 mixtures. Archiv. Eisenhüttenwes 46 (1975) 215-222.
- [32] Grabke H. J., Krajak R.: Metal Dusting eine korrosive Aufkohlung. Härterei-Tech. Mitt. 49 (1994) s150.
- [33] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M., Schneider A.: Carburization and metal dusting on iron. ISIJ International. 41(2001). Supplement. S1-S8
- [34] Grabke H. J.: Adsorption. segregation and reactions of non-metal atoms on iron surfaces. Materials Sci. & Eng. 42 (1980) 91-99.
- [35] Grabke H. J.: Corrosion of alloy 600 in a carburization furnace. Materials and Corrosion 52 (2001) 546-551.
- [36] Grabke H. J.: Mechanisms of metal dusting of low and high alloy steels. Solid State Phenomena 41 (1995) 3-16.

- [37] Grabke H. J.: Metal dusting. Materials and Corrosion 54(10) 2003 736-746.
- [38] Grabke H. J.: Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting. Materials and Corrosion 49 (1998) 303-308.
- [39] Gundlach R.B., Doane D.V.: Heat treating of high-alloy irons. Heat Treating. 4 (1991) 697-708.
- [40] Hochman R. F.: Catastrophic deterioration of high temperature alloys in carbonaceous atmospheres. Proceedings of the Symposium on properties of High Temperature Alloys 1976 715-732.
- [41] Holland M. L., De Bruyn H. J.: Metal dusting failures in methane reforming plant. Int. J. Pres. Ves. & Piping 1996 66. ss. 125-133.
- [42] Hoyt W. B.. Caughey R.. H.: High temperature metal deterioration in atmospheres containing carbon-monoxide and hydrogen. Corrosion 15 (1959) 627t-630t.
- [43] Krikke R. H., Hoving J., Smit K.: Monitoring the carburization of furnace tubes in ethylene plants. Materials Performance (1976) 9-14.
- [44] Kuczynski G. C. Landauer R. J.: Measurement of carbon diffusion in metallic carbides. Appl. Phys. 22 (1951) 952-955.
- [45] Lant T., Tomkings A. B.: Operating experience of metal dusting failures. Corrosion 2001, Paper No. 01378, NACE Int. Houston, Texas 2001.
- [46] Lee H. M., Barbett L.R.: Diffusion of carbon and uranium in uranium carbide. Journal of Nuclear Materials 27 (1968) 275-284.
- [47] Litz J., Rahmel A., Schorr M., Weisst J.: Scale formation on the Ni base super alloys IN939 and IN738LC. Oxidation of Metals 32 (1989) 167-184.
- [48] Litz J., Rahmel A., Schorr M.: Selective carbide oxidation and internal nitridation of the Ni-base superalloys IN738LC and IN939 in air. Oxidation of Metals 29 (1988) 95-105.
- [49] Lobnig R., Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.: Corrosion Sci. 30 (1990) 1045.
- [50] Lopez-Lopez D., Wong-Moreno A., Teran-Sarabia A., Velasco-Tellez A., Martinez L.: Mechanistic aspects of carburization in oil-fired power plants. Materials and Corrosion 49 (1998) 272-277.
- [51] Maier M., Norton J. F., Frampton P. D.: Metal dusting of 9-20% Cr steels in increased pressure environments at 560°C. Mat. Corr. 49 (1998) 330-335.
- [52] Moszyński D., Grabke H. J., Schneider A.: Effect of sulphur on the formation of graphite at the surface of carburized iron. Surface and Interface Analysis 34 (2002) 380-383.
- [53] Müller-Lorenz E. M., Grabke H. J.: Metal dusting exposures of modified stainless steels. Materials Science Forum 369-372. (2001) 955-962.
- [54] Müller-Lorenz E. M., Strauss S., Grabke H. J.: Effects of surface state. microstructure and alloying additions on the metal dusting resistance of high alloy steels. No. 24. EURRCCORR 98. The European Corrosion Congress. Sept. 28-Oct. 1. 1998. Utrecht. The Nertherlands.
- [55] Műller-Lorenz E. M., Grabke H. J.: Coking by metal dusting of steels. Materials and Corrosion 50 (1999) 614-621.

- [56] Nava Paz J. C., Grabke H. J.: Metal dusting. Oxid. Met. 39 (1993) 437-456.
- [57] Nishiyama Y., Kudo T., Otsuka N.: Effect of syngas composition on metal dusting of Alloy 800H in simulated reforming gas atmospheres. Corrosion 62(1) (2006).
- [58] Nishiyama Y., Tamai Y.: Deposition of carbon and its hydrogenation catalyzed by nickel. Carbon 14 (1976) 13-17.
- [59] Nishiyama Y., Kudo T., Otsuka N.: Effect of syngas composition on metal dusting of Alloy 800H in simulated reforming gas atmospheres. Corrosion 62. (2006) 54-63.
- [60] Olsson R. G., Turkdogan E. T.: Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. II. Effect of additions of H2. H2O. C02. SO2 and H2S. Metall. Trans. 5 (1974) 21-26.
- [61] Ozturk B., Fearing V. L., Ruth J. A., Simkovich G.: The diffusion coefficient of carbon in cementite Fe3C at 450°C. Solid State Ionics 12 (1984) 145-151.
- [62] Pippel E., Woltersdorf J., Grabke H. J., Straub S.: Microprocesses of metal dusting on iron. Steel Research 66 (5) (1995) 217-221.
- [63] Pippel E., Woltersdorf J., Schneider R.: Micromechanisms of metal dusting on Febase and Ni-base alloys. Materials and Corrosion 49 (1998) 309-316.
- [64] Putrevu A., Varma S. K., Durrer W. G., Zeng Z., Natesan K.: Metal dusting induced pitting in Alloy 800. Materials Science & Technology 2005 Conference and Exhibition 1446-1451.
- [65] Ravestein M. H.: Metal dusting in catalytic reforming furnace tubes. Corrosion 496 (1997) 1-12.
- [66] Rohnert D., Phillipp F., Reuther H., Weber T., Wessel E., Schutze M.: Initial stages in the metal-dusting process on Alloy 800. Oxidation of Metals 68 (2007) 271-293.
- [67] Sarian S.: Diffusion of carbon in TiC. Journal of Applied Physics 39 (1968) 3305-3310.
- [68] Schnaas A., Grabke H. J.: High-temperature and creep of Ni-Cr-Fe alloys in carburizing and oxidizing environments. Oxid. Metals 12 (1978) 387-404.
- [69] Schneider A., Inden G., Grabke H. J., Wie Q., Pippel E., Woltersdorf J.: Effect of H2S on formation and decomposition of Fe3C and Fe5C2 under metal dusting conditions. Steel Research 71 (2000) 179-184.
- [70] Schneider A., Inden G., Grabke H. J.: Interface Controlled Materials Vol. 9 (2000) EUROMAT 99. M. Ruhle. H. Gleiter (EDS). Wiley-VCH. 30 – 37.
- [71] Schneider A., Viefhaus H., Inden G., Grabke H. J., Muler-Lorenz E. M.: Influence of H2S on metal dusting. Materials and Corrosion 49 (1998) 336-339.
- [72] Schneider A.: Iron layer formation during cementite decomposition in carburising atmospheres. Corrosion Science 44 (2002) 2353-2365.
- [73] Schneider. A., Inden. G., Grabke H. J., Wei. Q., Pippel. E., Woltersdorf. J.: Effect of H2S on formation and decomposition of Fe3C and Fe5C2 under metal dusting conditions. Steel Research 71 No.5 (2000) 179-184.

- [74] Shatynski S. R., Grabke H. J.: Archiv Eisenhüttenwes. 49 (1978) 129.
- [75] Strauss S., Grabke H. J.: Role of alloying elements in steels on metal dusting. Mat. Corr. 49 (1998) 321-327.
- [76] Toh C. H., Munroe P. R., Young D. J.: Metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys under cyclic conditions. Oxidation of Metals 58 (2002) 1-21.
- [77] Tokei Zs., Viefhaus H., Grabke H. J.: Initial stages of oxidation of a 9CrMoV steel: role of segregation and martensite lath. Applied Surface Sci. 165 (2000) 23-33.
- [78] Turkdogan E. T., Vinters J. V.: Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. I. Carbon deposition in H2-CO mixtures Metall. Trans. 5 (1974) 11-19.
- [79] Voisey K.T., Liu Z., Stott F. H.: Inhibition of metal dusting of Alloy 800H by laser surface melting. Applied Surface Science 252(10) (2006) 3658-3666.
- [80] Walker P. L., Jr. Rakszawski J. F., Imperial G. R.: Carbon mixture over iron catalysts. II. Rates of carbon formation. J. Phys. Chem. 63(2) (1959) 140-149.
- [81] Wei Q., Pippel E., Woltersdorf J., Grabke H. J.: Microprocesses of coke formation in metal dusting. Materials and Corrosion 50 (1999) 628-633.
- [82] Zeng Z., Natesan K., Maroni V. A.: Investigation of metal-dusting mechanism in Fe-base alloys using Raman Spectroscopy. X-Ray Diffraction and Electron Microscopy. Oxidation of metals 58 (2002) 147-170.
- [83] Zhang J., Schneider A., Inden G.: Cementite decomposition and coke gasification in He and H2-He gas mixtures. Corrosion Science 46 (2004) 667-679.
- [84] Zhang J., Schneider A., Inden G.: Characterisation of the coke formed during metal dusting of iron in CO-H2-H2O gas mixtures. Corrosion Science 45 (2003) 1329-1341.
- [85] Zhang J., Schneider A., Inden G.: Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron. Corrosion Sci. 45 (2003) 281-299.
- [86] Zhang L., Koka R. V.: A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina–titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy. Materials Chemistry and Physics 57 (1998) 23-32.
- [87] http://www.nw.pwr.wroc.pl/~trawczynski/wyklady/Reformingbenzyn_www.pdf