

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Wydział Mechaniczny

mgr inż. **Jan Dampe**

**„Ocena przyczyn i sposoby ograniczenia  
degradacji eksploatacyjnej rur pieców  
w rafineryjnej instalacji platformingu CCR”**

Praca doktorska

Promotor:

dr hab. inż. **Marek Szkodo**, prof. nadzw. PG

Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania

**Gdańsk, 2012**

*Autor składa serdeczne podziękowania:*

*Pierwszemu promotorowi niniejszej pracy  
ś.p. Pani dr hab. inż. Joannie Hucińskiej, prof. nadzw.PG  
za pomysł tematu, cenne uwagi, ogromne zaangażowanie,  
a także za cierpliwość i wyrozumiałość dla jej autora*

*Drugiemu promotorowi Panu dr hab. inż. Markowi Szkoło  
za zmobilizowanie do napisania rozprawy oraz cenne uwagi  
merytoryczne i redakcyjne*

## SPIS TREŚCI

1.	Wprowadzenie .....	4
2.	Geneza pracy .....	6
3.	Analiza stanu wiedzy .....	10
3.1.	Reforming katalityczny oraz rafineryjne instalacje reformingu katalitycznego/platformingu CCR.....	10
3.2.	Charakterystyka korozji typu pylenie metalu .....	12
3.2.1.	Kinetyka przebiegu reakcji przy nawęglaniu żelaza .....	16
3.2.2.	Model pylenia żelaza i stali niskostopowych .....	21
3.2.3.	Model pylenia stali wysokostopowych .....	24
3.2.4.	Laboratoryjne wyniki badań procesu pylenia żelaza i stali .....	29
3.3.	Ochrona materiałów przed degradacją spowodowaną pyleniem .....	47
3.3.1.	Rola siarki w atmosferze nawęglającej .....	47
3.3.2.	Warstwy tlenkowe .....	51
4.	Teza pracy .....	57
5.	Cele i program pracy .....	57
6.	Badania stali X11CrMo9-1 po eksploatacji w instalacji platformingu CCR .....	59
6.1.	Materiały do badań pobrane z instalacji .....	59
6.2.	Metodyka badań próbek materiałów pobranych z instalacji .....	60
6.3.	Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji w instalacji platformingu katalitycznego CCR .....	61
6.4.	Stal X11CrMo9-1 po 14 latach eksploatacji w instalacji platformingu katalitycznego CCR .....	65
7.	Badania modelowe wpływu dodatku związków siarki do wsadu instalacji platformingu CCR na proces pylenia metalu rur pieców .....	69
7.1.	Metodyka badań materiałowych .....	69
7.2.	Siarkowanie próbek materiału poeksploatacyjnego w atmosferze $H_2 + H_2S$ ....	70
7.2.1.	Siarkowanie przy prężności par $H_2S$ niższej od prężności par $FeS$ .....	70
7.2.2.	Siarkowanie przy prężności par $H_2S$ wyższej od prężności par $FeS$ .....	76
7.3.	Wyżarzanie próbek materiału poeksploatacyjnego w atmosferze $H_2$ .....	81
8.	Wyżarzanie próbek stali X11CrMo9-1 w stanie wyjściowym w atmosferze $CH_4$ oraz w atmosferze $CH_4 + H_2 + H_2S$ .....	88
9.	Omówienie wyników badań.....	93

10. Wnioski.....	98
Literatura .....	100

## 1. Wprowadzenie

Jednym z ważniejszych procesów w rafineriach ropy naftowej jest reforming katalityczny prowadzony w celu podwyższenia liczby oktanowej benzyny, głównie na skutek zwiększenia zawartości węglowodorów aromatycznych, i w mniejszym stopniu dzięki izomeryzacji i hydrokrakingowi. Jest on, obok krakingu katalitycznego, głównym procesem dostarczającym wysokooktanowych składników do komponowania benzyn we współczesnych rafineriach. 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 przyszłościową technologię 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), określany jest mianem platformingu CCR (continuous catalyst regeneration).

Materiały konstrukcyjne w reaktorowych sekcjach reformingu katalitycznego pracują w środowiskach o wysokiej aktywności węgla, które sprzyjają procesom nawęglenia i pylenia metalu, który określany jest w literaturze anglojęzycznej terminem „metal dusting”. Elementami narażonymi w największym stopniu na atak aktywnego węgla są rury pieców – podgrzewaczy wsadu reaktorów, wykonane ze stali chromowo-molibdenowych (Cr-Mo), zwykle typu 9Cr-1Mo lub 2,25Cr-1Mo. Temperatura projektowa rur ze stali 9Cr-1Mo wynosi 635°C.

Począwszy od 1997 roku, odnotowano szereg przypadków nawęglenia i pylenia metalu rur w piecach reformingu katalitycznego, w tym również w instalacjach platformingu CCR [1-6]. Ustalono, że atak korozyjny występuje głównie tam, gdzie temperatura rur jest najwyższa, często przekraczająca wartości projektowe [1, 3, 4]. Na podstawie badań ponad pięćdziesięciu pieców w różnych instalacjach reformingu ustalono, że pylenie metalu występuje zwykle po 100 000 godzin pracy [2], choć przypadki uszkodzeń odnotowano również po krótszym czasie [3]. Korozja ma zróżnicowaną postać: od równomiernych ubytków do głębokich wżerów [1-6]. Są również doniesienia, że przy wyższej temperaturze eksploatacji, głównie w wypadku rur ze stali 9Cr-1Mo, przeważającą formą uszkodzeń jest nawęglenie [1, 5].

W instalacjach reformingu katalitycznego występuje więc 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.

Problematyka ochrony przeciwkorozyjnej materiałów strukturalnych w środowiskach o wysokiej aktywności węgla w zakładach rafineryjnych, petrochemicznych i chemicznych ma więc 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.

W praktyce przemysłowej reformingu katalitycznego na świecie, w tym w krajach Unii Europejskiej, podejmowane są próby ochrony materiałów sekcji reaktorowej przed degradacją przy pomocy ciągłego dozowania małych, kontrolowanych ilości związków siarki do wsadu instalacji w celu ograniczenia problemów związanych ze zjawiskiem pylenia metalu. Sposób ten zaleca UOP, licencjodawca technologii platformingu CCR. Z opublikowanych danych wynika jednak, że nie ma wyraźnych dowodów na skuteczność tak realizowanej ochrony materiałów [1-3, 7]. Brak jest ponadto podstaw teoretycznych uzasadniających warunki ochronnego wpływu związków siarki na materiały długotrwale ekspozowane w środowiskach mieszanin węglowodorów i wodoru.

## 2. Geneza pracy

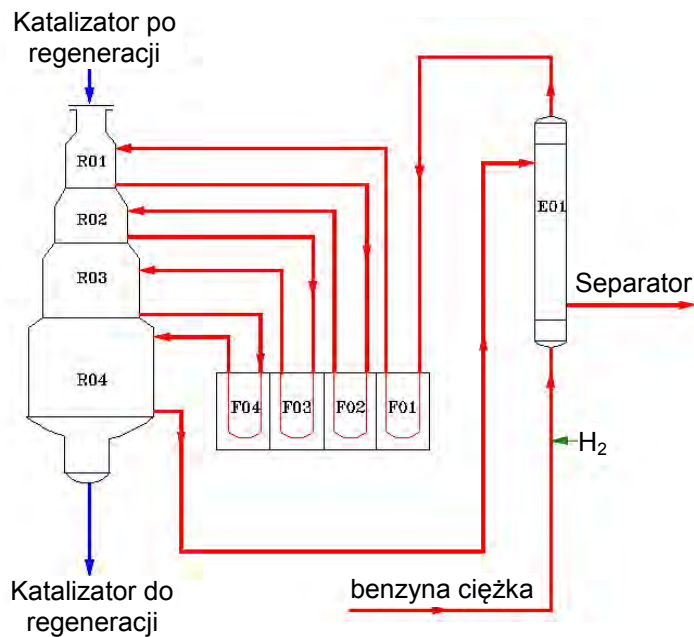
Instalację platformingu CCR 440 w Grupie Lotos S.A. uruchomiono w 1995 r. W procesie platformingu benzyna podwyższa swoją liczbę oktanową przede wszystkim na skutek zwiększenia zawartości węglowodorów aromatycznych. W części reaktorowej instalacji znajdują się cztery piece 440-F1' F4 spełniające rolę podgrzewaczy wsadu reaktorów 440-R01'R 04. W komorze każdego pieca znajduje się układ 20 U-rur pionowych ogrzewanych palnikami. U-rury połączone są kolektorami wlotowymi i wylotowymi, usytuowanymi poza przestrzenią pieca. Mieszanina reakcyjna dopływa do rur pieca 440-F01 z przestrzeni grzanej podgrzewacza wsadu 440-E01. Po podgrzaniu odpływa do reaktora 440-R01. Następnie przepływa kolejno przez piec 440-F02, reaktor 440-R02, piec 440-F03, reaktor 440-R03, piec 440-F04, reaktor 440-R04 i powraca do wymiennika 440-E01 do przestrzeni grzejnej jako mieszanina poreakcyjna. Charakterystykę parametrów wsadu pieców przedstawiono w Tabeli 1 a na rys. 2.1 pokazano schemat instalacji CCR.

Tabela 1. Charakterystyka parametrów wsadu pieców 440-F1' F4

<i>Cecha</i>	<i>Charakterystyka</i>
Wsad	Odsiarczona benzyna ciężka i gaz wodorowy
Temperatura	470-520°C
Ciśnienie	~ 0,8 MPag (ppH <sub>2</sub> ~0,6 MPag)
S w benzynie	~ 0,2 ppm
H <sub>2</sub> S w gazie wodorowym	< 0,5 ppm

Rury pieców, gatunku P9 wg normy ASTM SA-335, zostały wykonane ze stali o nominalnej zawartości chromu 9% masy i molibdenu 1% masy (stal 9Cr-1Mo odpowiednik stali X11CrMo9-1 wg PN-EN). Nominalna średnica i grubość ścianki rur wynosiły 114 mm i 6 mm. Rury były wyżarzone izotermicznie w temperaturach 940 °C i 720 °C. Skład chemiczny i właściwości mechaniczne materiału w stanie zerowym były zgodne z wymaganiami normy. Obliczeniowa temperatura metalu była równa 635 °C. W czasie eksploatacji maksymalna temperatura zewnętrznej powierzchni rur wynosiła 600 °C.

W stanie zerowym (1995) i w czasie postojów remontowych (1997, 1999, 2002, 2005) wykonano badania nieniszczące rur pieców. Badano rury wylotowe w odległości 3-5 m od podłogi. W stanie zerowym przeprowadzono badania wszystkich wylotowych rur; w czasie remontów badano po 4 rury wylotowe w każdym piecu. Mierzono grubość ścianek rur i współczynnik intensywności tłumienia fali ultradźwiękowej  $A_{12HB}^L$



Rys. 2.1. Schemat części reaktorowej instalacji platformingu CCR: R – reaktor, E – wymiennik, F – piec

stosując metodę WIT [8]. Wykonawcą była firma WITEX S.A. W remoncie 2002 i 2005 laboratorium badawcze Mechaniczna Kontrola Jakości w Grupie Lotos S.A. przeprowadziło ultradźwiękowe pomiary grubości ścianek wszystkich rur pieców.

Badania nieniszczące wykazały, że grubość ścianek rur zmniejszyła się w niewielkim stopniu w trakcie 10-letniej eksploatacji; ubytki grubości zarejestrowane w remoncie 2005 zawarte były w przedziale 0-0,8 mm.

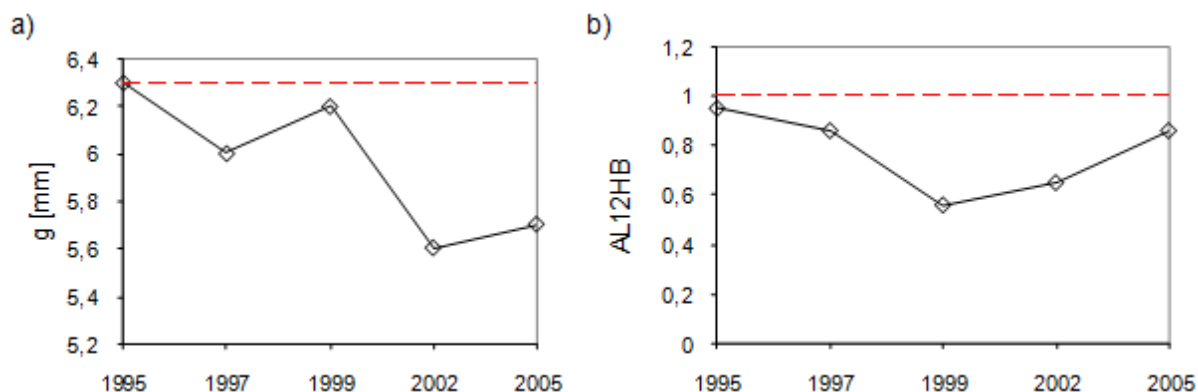
Współczynnik  $A_{12HB}^L$  w stanie zerowym był równy 0,69-0,99, z przewagą wartości powyżej 0,90. Oznaczało to, że materiał rur spełniał kryterium WIT  $A_{12HB}^L \leq 1$  i posiadał poprawną, drobnoziarnistą strukturę bez skłonności do tworzenia kruchych pęknięć. W czasie eksploatacji, wartości  $A_{12HB}^L$  miały tendencję spadkową. Można było przypuszczać, że mimo spełnienia kryterium WIT, w materiale rur zachodziły procesy wpływające w niekorzystny sposób na mikrostrukturę stali.

Zmiany grubości ścianki i współczynnika  $A_{12HB}^L$  przedstawiono na przykładzie rury z pieca 440-F4 na rys. 2.2.

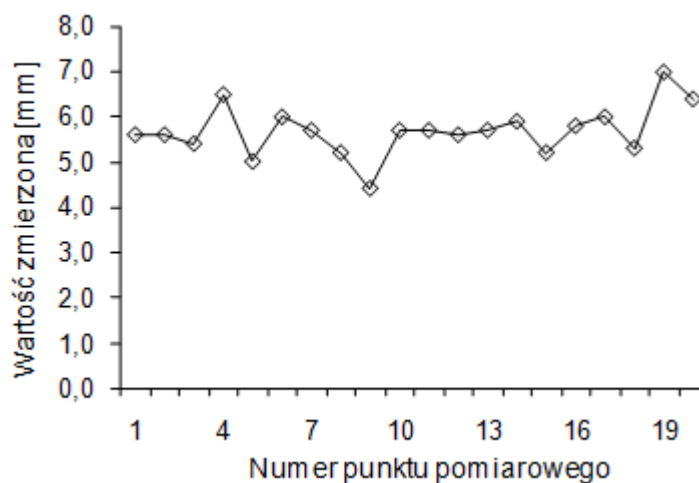
Z uwagi na zmiany współczynnika  $A_{12HB}^L$ , oraz ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę metalu 600°C i brak danych literaturowych o charakterze degradacji strukturalnej stali 9Cr-1Mo w tej temperaturze, w remoncie 2005 wycięto jedną z rur, z przeznaczeniem do badań niszczących. Wybrano rurę nr 9 z pieca 440-F4, w której oprócz opisanych zmian stwierdzono najmniejszą grubość ścianki (rys. 2.3). Badaniom



niszczącym poddano wewnętrzny odcinek U-rury, położony w odległości 2-4 m od podłogi pieca [9].



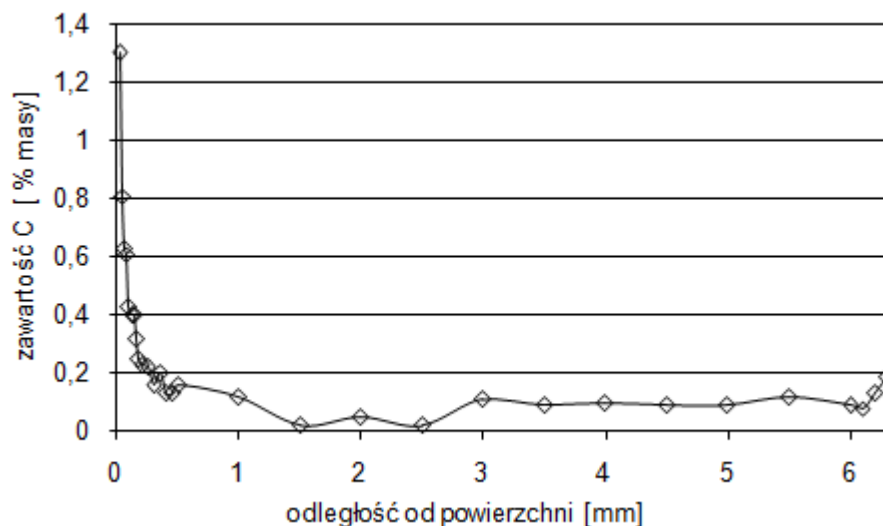
Rys. 2.2. Zmiany grubości  $g$  ścianki rury pieca 440-F4 i współczynnika  $A_{12HB}^L$  (WITEX S.A.) w poszczególnych latach eksploatacji [10]



Rys. 2.3. Wyniki pomiarów grubości ścianek rur pieca 440-F04 (Mechaniczna Kontrola Jakości) [10]

Na podstawie badań wizualnych ustalono, że wewnętrzna powierzchnia ścianki badanego odcinka była pokryta cienką warstwą luźnego, smolistego osadu. Grubość ścianki, pomierzona na próbkach wyciętych z odcinka, była zbliżona do wymiaru nominalnego.

Wykazano, że mikrostruktura rdzenia złożona była z ferrytu i drobnych wydzielin, a warstwa wierzchnia pod wewnętrzną powierzchnią rury została silnie nawęglona w wyniku długotrwałego wpływu wsadu pieca. Profil węgla otrzymany na mikroanalizatorze rentgenowskim (EPMA) był stromy; grubość nawęglonej warstwy była równa około 500  $\mu\text{m}$  (rys. 2.4). Nieznaczne nawęglenie materiału pod zewnętrzną powierzchnią rury było skutkiem działania atmosfery komory pieca.



Rys. 2.4. Stężenie węgla w funkcji odległości od wewnętrznej powierzchni rury, zgląd nietrawiony, EPMA [10]

Przeprowadzono badania udarności wg PN-EN 10045-1 na młocie Zwick 5111, stosując próbki ISO-V 5x10 mm pobrane z rdzenia ścianki rury. Wykazano, że temperatura przejściowa kruchości FATT50 (FATT50 – temperatura, w której przelom próbki udarnościowej jest w 50% ciągliwy), wyznaczona według ASTM A370, wynosiła plus 93°C.

Na podstawie opisanych wyników badań można było wnosić, że niszczenie wewnętrznych powierzchni rur pieca 440-F4 związane było z wysokotemperaturową korozją w środowisku o wysokiej aktywności węgla, tzw. pyleniem metalu. Warstwa wierzchnia pod wewnętrzną powierzchnią rury uległa przesyleniu węglem, konsekwencją czego był rozpad materiału strefy przypowierzchniowej na pył grafitu i cząstek metalicznych. W materiale rdzenia zachodziły natomiast procesy sprzyjające kruchemu pękaniu. Wobec podobnych wyników badań nieniszczących rur w piecach 440-F1÷F4 przyjęto, że charakter degradacji materiału wszystkich rur był analogiczny.

W celu ograniczenia postępu degradacji materiału rur, zalecono ciągłe dozowanie małych ilości związków siarki do wsadu pieców, na podstawie doświadczenia licencjodawcy (UOP). Należało jednak rozważyć zasadność tego rozwiązania w sytuacji znacznego zaawansowania procesu pylenia metalu.

W celu uzyskania argumentów przemawiających za lub przeciw dozowaniu siarki, konieczne było wykonanie szeregu badań. Przeprowadzono badania materiału rdzenia rur w stanie wyjściowym i po eksploatacji oraz badania mechanizmu pylenia stali 9Cr-1Mo w środowisku pieców 440. Wykonano próby długotrwałego siarkowania

poeksploatacyjnych próbek stali w warunkach laboratoryjnych i określono wpływ siarki na postęp degradacji stali.

### **3. Analiza stanu wiedzy**

#### **3.1. Reforming katalityczny oraz rafineryjne instalacje reformingu katalitycznego/ platformingu CCR**

W latach 30-tych XX wieku, dla poprawy jakości benzyn i dla wytwarzania aromatów, stosowany był reforming termiczny w temperaturze 510-590°C pod ciśnieniem 5-7 MPa. W tym samym czasie w Niemczech opracowano reforming katalityczny na katalizatorze molibdenowym osadzonym na tlenku glinu (DHD). Jednak prawdziwy rozwój tego procesu datuje się od roku 1949 kiedy to Universal Oil Product (UOP) uruchomił pierwszą przemysłową instalację Platformingu (Vladimir Haensl), stosując katalizator platynowy (~0,5% wag.) osadzony na tlenku glinu. Technologia okazała się przełomowa – reforming stanowi nie tylko stosunkowo prosty i tani sposób otrzymywania dużych ilości benzyny wysokooktanowej ale jest też źródłem taniego, dosyć czystego gazu wodorowego, co umożliwiło ekonomiczną realizację wielu innych procesów jak hydorafinacja i hydrokraking (hydroizomeryzacja, hydrodealkilacja i inne). Od katalizatora platynowego przyjęło się określać reforming katalityczny benzyn mianem platformingu. W latach 50 i 60-tych XX wieku nastąpił gwałtowny ilościowy i jakościowy rozwój metod reformowania, pojawiło się wiele różnych procesów przemysłowych i katalizatory bi- i polimetaliczne. Rozwój ten trwa do chwili obecnej.

Surowcem do procesu jest benzyna o granicach wrzenia od 60-80°C do 160-190°C. W wyniku reformowania temperatura końca wrzenia wzrasta o około 15°C ponieważ węglowodory aromatyczne mają wyższe temperatury wrzenia. W wielu przypadkach stosowane są węższe frakcje, zwłaszcza gdy celem jest wytwarzanie węglowodorów aromatycznych, a nie benzyny wysokooktanowej. Maksymalna dopuszczalna temperatura końca wrzenia surowca wynosi 204°C.

Obecnie, w związku z ograniczaniem zawartości benzenu w benzynach, z wsadu na reforming usuwa się prekursor benzenu, zwłaszcza nafteny C6. Dlatego początek temperatury wrzenia wsadu jest obecnie powyżej 85°C – dla usunięcia wszystkich prekursorów należałoby stosować surowiec o początku wrzenia 104-110°C. Lekka

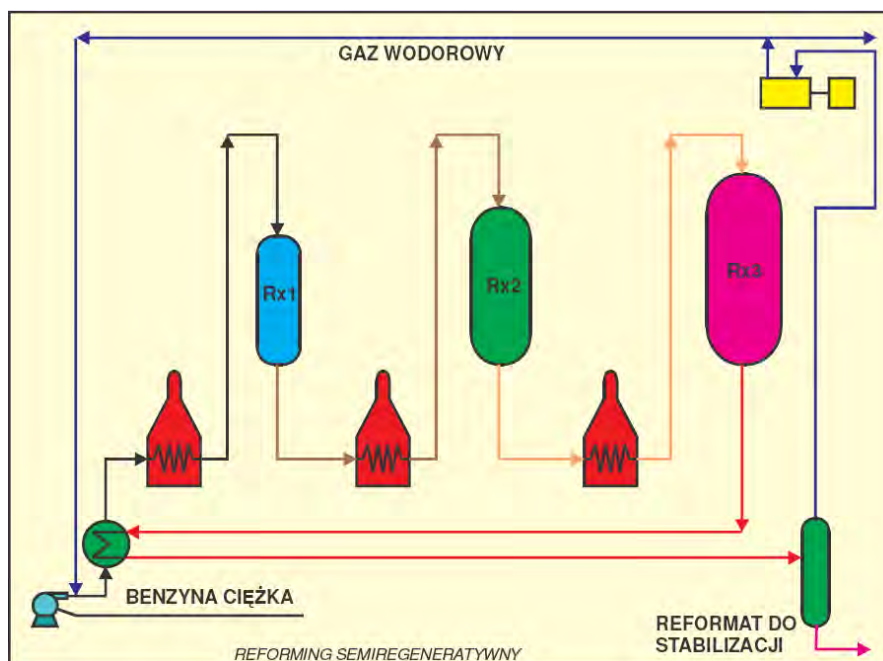
benzyna, wrząca poniżej tej temperatury jest zwykle kierowana do procesu hydroizomeryzacji, jednak możliwość ta jest ograniczona ze względu na dopuszczalną zawartość benzenu i heptanu we wsadzie na ten proces.

Surowiec do reformowania nie może zawierać olefin (starsze procesy prowadzone przy wyższym ciśnieniu dopuszczały zawartość olefin do 2 %). Siarka (i jej związki) są trucizną dla katalizatora reformingowego, dlatego surowce muszą być głęboko rafinowane. Kiedyś dopuszczano zawartość siarki do 10 ppm. Współczesne instalacje wymagają zawartości siarki poniżej 0,5 ppm a nawet poniżej 0,2 ppm, zawartości azotu poniżej 0,5 ppm. Surowce zawierające dużo węglowodorów parafinowych są mniej przydatne dla reformowania, wymagają wyższych temperatur pracy i częstszych regeneracji, dają mniejszą wydajność produktu o określonej liczbie oktanowej. Zawartość węglowodorów aromatycznych w surowcu wynosi około 20 % lub zwykle mniej.

Większość reakcji chemicznych zachodzących w trakcie reformingu katalitycznego 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 semiregeneratywne, przedstawione schematycznie na rys. 3.1. 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. W instalacjach tych występuje dodatkowy reaktor, tzw. „swing reaktor”, który może być



Rys. 3.1. Schemat instalacji reformingu katalitycznego semiregeneratywnego

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 zakokosowanie i regenerację trzeba było prowadzi co 5 do 14 dni.

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.

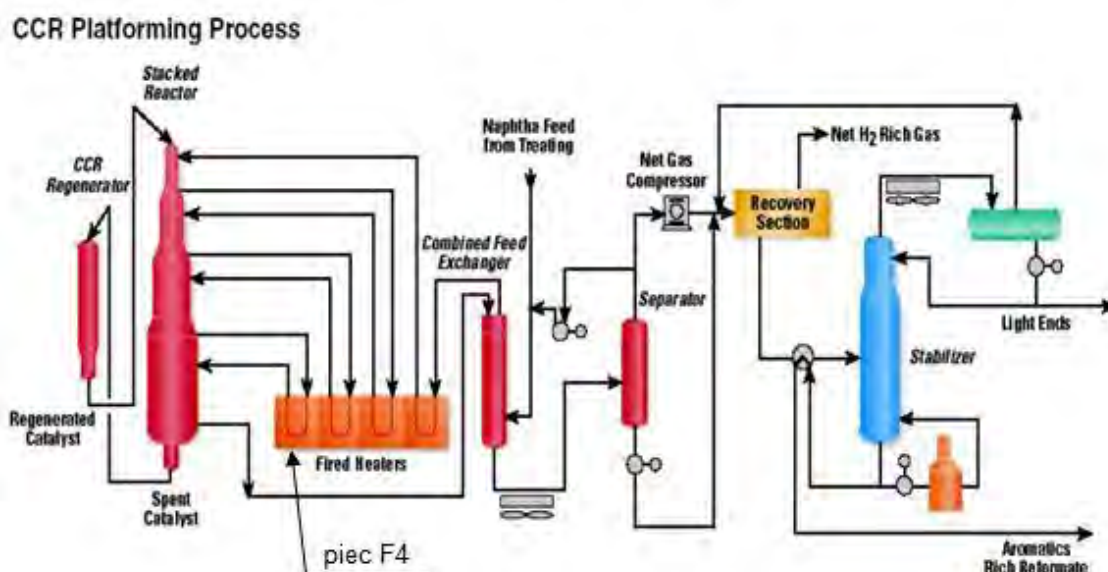
Niezależnie od typu procesu na wyniki reformowania, obok ciśnienia i temperatury, wpływają szybkość objętościowa, stosunek molowy wodoru do węglowodorów, typ ilość i względne rozmiary reaktorów i oczywiście katalizator.

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). Na rys. 3.2. przedstawiono instalację platformingu CCR, która funkcjonuje w Grupie Lotos S.A. w Gdańsku.

### **3.2. Charakterystyka korozji typu pylenie metalu**

Stopy żelaza z węglem mają bardzo duże znaczenie techniczne, ale także są interesujące z punktu widzenia nauki nie tylko z powodu występowania stabilnego układu Fe-grafit i metastabilnego Fe-Fe<sub>3</sub>C ale także z powodu dużej różnorodności mikrostruktur, które można osiągnąć przy różnej zawartości węgla w stopie czy po różnej obróbce cieplnej. Także reakcje chemiczne oraz procesy zachodzące w czasie gazowego nawęglania żelaza czy stali są bardzo złożone. Dodatkowo mogą występować różnego rodzaju procesy korozyjne powodowane atmosferą nawęglającą tj.

powstawanie węglików w wysokostopowych stalach czy pylenie metalu czyli rozpad metalowego materiału na pył grafitu i metalowych cząstek co ma miejsce w silnie nawęglających atmosferach ( $a_C > 1$ ).



Rys. 3.2. Schemat instalacji reformingu katalitycznego z ruchomym złożem

W atmosferze nawęglającej, w której aktywność węgla  $a_C < 1$ , chemicznie czynne atomy węgla dyfundują do roztworu stałego (ferrytu bądź austenitu) i powstają bardzo dobrze opisane i znane struktury równowagowe [11]. Dla aktywności węgla w atmosferze nawęglającej  $a_C = 1$  powstają struktury zgodne z układem równowagi żelazo grafit.

Procesy korozyjne podczas nawęglania występują gdy atomy węgla wnikają do wysokostopowych stali w wyniku czego tworzą się w stali węgliki, które zwiększają kruchość stali, inicjują pęknięcia i obniżają odporność stali na utlenianie [12, 13]. W wysokostopowych stalach np. dla walcowanej stali 20Cr-32Ni (Alloy 800) czy dla staliwa 25Cr-20Ni (HK 40) chrom występuje w wydzielanych węglikach  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$  ( $M = Cr, Fe, Ni$ ). Ten rodzaj degradacji stali jest problemem szczególnie przy pękaniu rur grzewczych stosowanych przy produkcji etylenu w procesie pirolizy węglowodorów w temperaturach 900-1150 °C i przy aktywności węgla w atmosferze  $a_C < 1$ , ale także dla rur grzewczych innych składników instalacji w piecach przemysłowych np. stosowanych do hartowania uprzednio nawęglanych stali.

Inny rodzaj korozji zwany „pyleniem metalu” występuje także w piecach przemysłowych ale głównie w przemyśle chemicznym i petrochemicznym, kiedy materiał pracuje w atmosferze  $H_2-CO-H_2O-CO_2$ , w której występuje wysoka aktywność

atomów węgla  $a_C > 1$ . Pylenie metalu, jest zjawiskiem znanym od ponad 60 lat. Taki rodzaj korozji występuje głównie w zakładach obróbki cieplno-chemicznej, przemyśle hutniczym, przemyśle petrochemicznym i rafineryjnym [14-21]. Wspólną cechą wymienionych środowisk jest, obok wysokiej aktywności węgla, temperatura rzędu 450-800 °C. Pierwsze dane o uszkodzeniach związanych z pyleniem metalu zostały opublikowane przez Campa w 1945 roku [22]. 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 [23]. 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 tlenu węgla. Taka modyfikacja procesu stwarza bardziej agresywne środowisko, o niższym ciśnieniu cząstkowym tlenu i wyższej aktywności węgla, sprzyjające rozwojowi procesu pylenia metalu [24].

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 [25]. Korozja, w zależności od położenia elementów w kotle przyjmowała postać od wżerowej – w wyższej



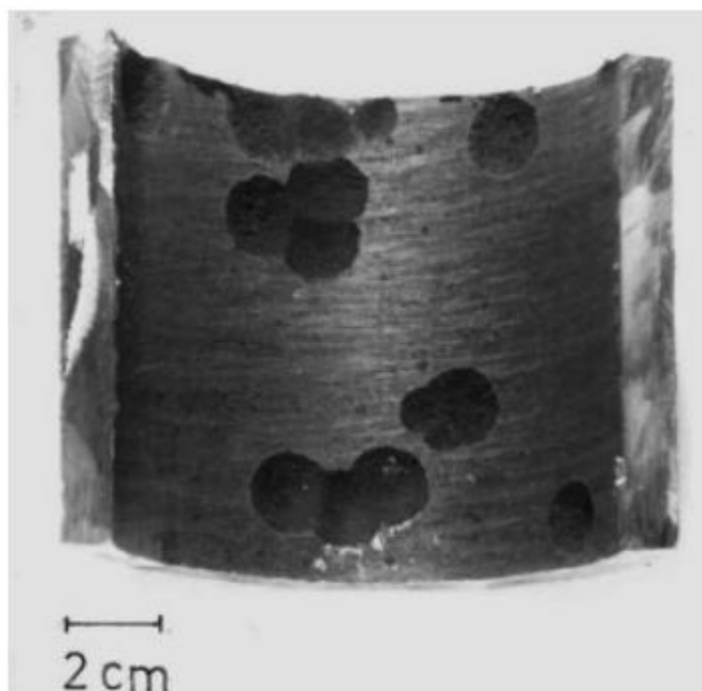
temperaturze, do ogólnej – w niższej. Problem ten nie został wyjaśniony, jednakże prawdopodobną przyczyną tak szybkiego postępu ubytków metalu była korozja spowodowana cyklicznym nawęglaniem i utlenianiem. Uszkodzenia elementów podgrzewaczy ze stali 25Cr-20Ni (310), pracujących w atmosferze gazu syntezowego zaobserwowali również Hoyt i Caughey w instalacji syntezy benzyny [26]. 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 14-miesięcznej 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.

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 [27]. Przykłady uszkodzeń elementów pieca wykonanych ze staliwa HK40 (25%Cr-20%Ni) oraz stopu niklu 25Cr-10Fe (Alloy 601) zostały przedstawione na rys. 3.13 i 3.14.

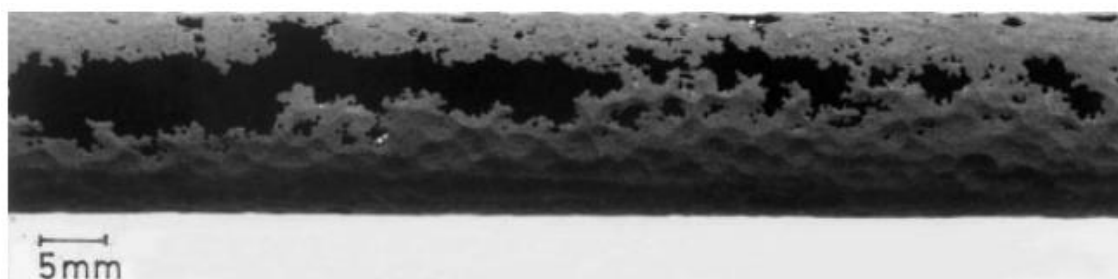
Zjawisko pylenia metalu występuje również w zakładach obróbki cieplno-chemicznej. Temperatura robocza komory grzewczej i oprzyrządowania wynosi około 900-950 °C. W miejscach, gdzie temperatura jest obniżona do 800-450 °C powstają warunki sprzyjające korozji w wyniku pylenia metalu. Podobne uszkodzenia w postaci wżerów zaobserwowano w części wlotowej retorty ze stali Fe36Ni21Cr pieca do obróbki cieplnej [27-29].

### **3.2.1. Kinetyka przebiegu reakcji przy nawęglaniu żelaza**

W silnie nawęglającej atmosferze gazowej chemicznie aktywne atomy węgla zdolne do dyfuzji w głąb materiału mogą powstawać w następujących reakcjach chemicznych:



Rys. 3.13. Atak korozji typu pylenie metalu ujawniony w rurze grzewczej pracującej w temperaturze około 600 °C. Rura wykonana ze staliwa HK40 (25%Cr-20%Ni) [27]

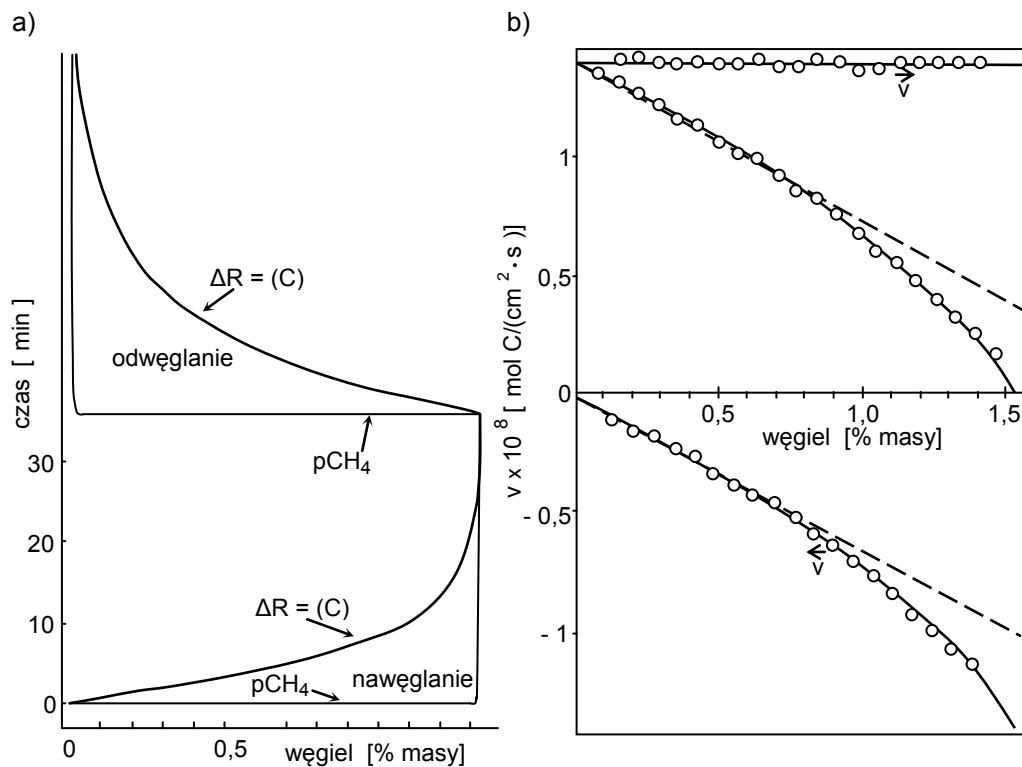


Rys. 3.14. Atak korozji typu pylenie metalu ujawniony na rurze wymiennika ciepła wykonanego ze stopu Alloy 601 (stop niklu o maksymalnej zawartości 25% Cr i około 10% Fe) [27]



Z punktu widzenia termodynamiki powyższe reakcje są dobrze rozpoznane [11]. Kinetyka tych reakcji była dogłębnie badana od roku 1965 [29-33] przy użyciu metody termograwimetrycznej dla nawęglania i odwęglania cienkich folii żelaznych umieszczonych w przepływającej mieszaninie gazów nawęglających czy metody badania oporności elektrycznej (patrz rys. 3.15). W niniejszej pracy zostaną przedstawione jedynie podstawowe zależności i reakcje opisujące kinetykę reakcji zachodzących na powierzchni pylonego metalu. Reakcja (1) zachodzi najszybciej, jest

uważana za najważniejszą reakcję podczas nawęglania żelaza i zachodzi w dwóch etapach:



Rys. 3.15. Przebieg nawęglania w atmosferze  $CH_4-H_2$  i odwęglania w  $H_2$  żelaznej folii o grubości  $10 \mu m$  w temperaturze  $1000^\circ C$  zarejestrowany metodą zmiany oporności elektrycznej próbki – rys. a), wykres sporządzony na podstawie rys. a) przedstawiający prędkość nawęglania  $v_3$ , odwęglania  $\bar{v}_3$  oraz prędkości reakcji  $\vec{v} = v_3 + \bar{v}$  ( $v_3$  patrz w tekście równanie (8)) – rys. b) [29]



gdzie  $(ad)$  oznacza zaadsorbowany. Etap (1a) kontroluje prędkość reakcji a etap (1b) jest wirtualnym stanem równowagowym reakcji. Etap (1b) zachodzi gwałtownie i znacznie szybciej niż (1a). Prędkość rozpuszczania węgla może być zapisana równaniem [31, 33, 34]:

$$v_1 = k_1 \cdot pCO \cdot \frac{1}{1 + K_O \cdot pH_2O / pH_2} - k_1' \cdot a_c \cdot \frac{K_O \cdot pH_2O / pH_2}{1 + K_O \cdot pH_2O / pH_2} \quad (4)$$

gdzie  $v_1$  wyrażone jest w  $[mol/(cm^2 \cdot s)]$  i oznacza prędkość rozpuszczania węgla w żelazie,  $k_1$  i  $k_1'$  są stałymi,  $p$  oznacza ciśnienia cząstkowe,  $K_O$  jest stałą równowagi równowagowej adsorpcji cząsteczek  $H_2O = O(ad) + H_2$  a  $a_c$  jest aktywnością atomów węgla. Przebieg prędkości reakcji (4) jest proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego

tlenku węgla i zależy także od wielkości powierzchni  $(1-\theta_O)$ , która jest wolna od zaadsorbowanych atomów tlenu. Przebieg reakcji w drugą stronę jest proporcjonalny do  $a_C$  i do  $\theta_O$ , tj. do stopnia pokrycia nawęglanej powierzchni przez atomy  $O(ad)$ . Wielkość tej powierzchni jest opisana przez izotermę Langmuir:

$$\theta_O = \frac{K_O \cdot pH_2O / pH_2}{1 + K_O \cdot pH_2O / pH_2} \quad (5)$$

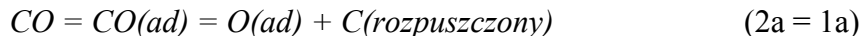
Równanie (4) może być też zapisane w postaci:

$$v_1 = k_1 \cdot pCO \cdot \frac{1}{1 + K_O \cdot pH_2O / pH_2} (1 - a_C / a_C^{eq}) \quad (6)$$

gdzie  $a_C^{eq}$  jest aktywnością węgla w równowadze z daną nawęglającą atmosferą gazową. W przypadku gdy  $K_O \cdot pH_2O / pH_2 \gg 1$  szybkość nawęglania może być opisana dobrze znaną empiryczną zależnością:

$$v_1 \approx \frac{pCO \cdot pH_2}{pH_2O} \quad (7)$$

Także reakcja (2) zachodzi w dwóch etapach tj.:



Pierwszy etap czyli adsorpcja cząsteczek tlenku węgla oraz ich dysocjacja są takie same zarówno dla reakcji (1) jak i (2). Kolejny etap tj. usuwanie z powierzchni zaadsorbowanych wcześniej atomów tlenu  $O(ad)$  poprzez ich reakcję z cząsteczkami  $CO$ , jest znacznie wolniejsze niż w przypadku ich usuwania poprzez reakcję z cząsteczkami  $H_2$ , więc przebieg całej reakcji (2) jest wolniejszy niż reakcji (1). Dodatkowo cząsteczki  $H_2$  przyspieszają wnikanie atomów węgla powstających z dysocjacji  $CO$  do żelaza [31, 33, 34].

Transfer atomów węgla z cząsteczek metanu wg reakcji (3) jest znacznie wolniejszy niż dla obu wcześniej opisanych reakcji (1) i (2) i zachodzi poprzez odwodornienie stosunkowo stabilnych molekuł  $CH_4$  [30, 32]. Wobec tego węgiel powstający z cząsteczek metanu odgrywa pomijająco małą rolę w procesie nawęglania żelaza przebiegającego w gazowej atmosferze mieszaniny  $CO-H_2O-CO_2-CH_4$ . Prędkość reakcji (3) podana w pracach [30, 32] wynosi:

$$v_3 = k_3 \cdot pCH_4 / (pH_2)^{1/2} - k_3' \cdot a_C \cdot (pH_2)^{3/2} \quad (8)$$

Równanie (8) wskazuje na to, że po zaadsorbowaniu na powierzchni żelaza cząsteczki metanu tracony jest przez nią jeden atom wodoru a prędkość rozpadu molekuly  $CH_3$  określa prędkość nawęglania. Prędkość zachodzenia reakcji odwrotnej jest kontrolowana przez powstawanie cząsteczek  $CH_3$ . Prędkość przebiegu reakcji odwrotnej jest proporcjonalna do aktywności atomów węgla  $a_C$  a nie do stężenia atomów węgla rozpuszczonych w żelazie co widoczne jest na rys. 3.15. Prędkość odwęglania w atmosferze  $H_2$  wzrasta bardziej niż wynika to z proporcji stężenia węgla w roztworze stałym. Jest to spowodowane dobrze znanym odchyleniem od idealnego wykresu Fe-C przy wysokiej zawartości węgla.

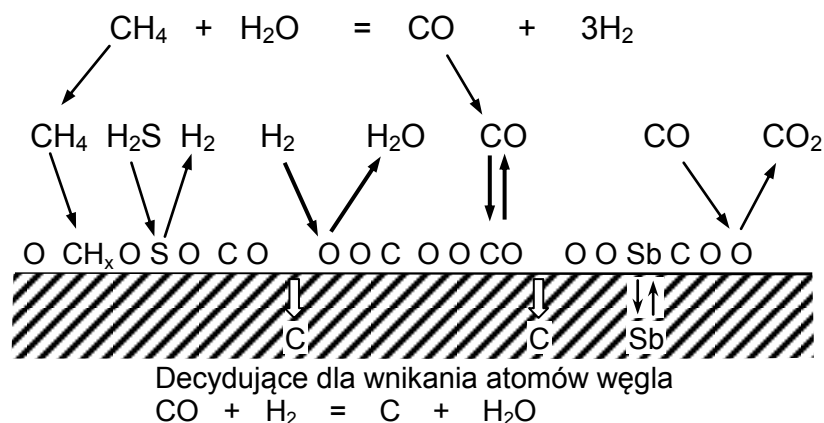
Stałe reakcji prędkości nawęglania żelaza w temperaturze 920 °C zostały podane w pracy [31]:

$$k_1 = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s bar}$$

$$k_2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s bar}$$

$$k_3 = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s bar}$$

Rys. 3.16 przedstawia model atomowy opisanych wyżej reakcji powstawania chemicznie czynnych atomów węgla. Rozpad cząsteczek  $CH_4$  wymaga albo gorącego podłoża albo katalizatora np. niklowego [35]. Warto zauważyć, że rozpad cząsteczek



Rys. 3.16. Schemat częściowych reakcji w atmosferze  $CO-CO_2-H_2-H_2O-CH_4-H_2S$  przy nawęglaniu żelaza. Grubość strzałek charakteryzuje prędkość zachodzenia reakcji.

Pokazano również zaadsorbowane i pogrupowane atomy, które zajmują miejsce na powierzchni i blokują wnikanie atomów węgla [29]

$CH_4$  jest bardzo wolny jedynie w przypadku nawęglania żelaza. Badania procesu nawęglania cienkich folii wykonanych ze stopów Fe-Ni, Fe-Cr i Fe-Mn wykazały, że dodatki stopowe powodują drastyczny wzrost prędkości nawęglania [36]. Od czystego żelaza do czystego niklu stała  $k_3$  wzrasta dwukrotnie dlatego, że nikiel jest dobrym

katalizatorem dla rozpadu metanu w wysokich temperaturach i jego tworzenia w niskich temperaturach.

W ostatnich latach coraz częściej stosuje się obróbkę cieplno-chemiczną stali polegającą na nawęglaniu jej warstwy wierzchniej z zastosowaniem substancji organicznych takich jak aceton, propanol, etanal czy etan octanowy [37, 38]. Substancje te szybko rozpadają się w temperaturach nawęglania dostarczając prostych gazów wchodzących w skład atmosfery nawęglającej  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  i  $H_2O$ . Nawęglanie zachodzi wówczas głównie wg reakcji (1). Na przykład metanol w wysokich temperaturach szybko rozpada się zgodnie z reakcją  $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$  a ciśnienia cząstkowe powstających gazów umożliwiają nawęglanie ze stałą prędkością.

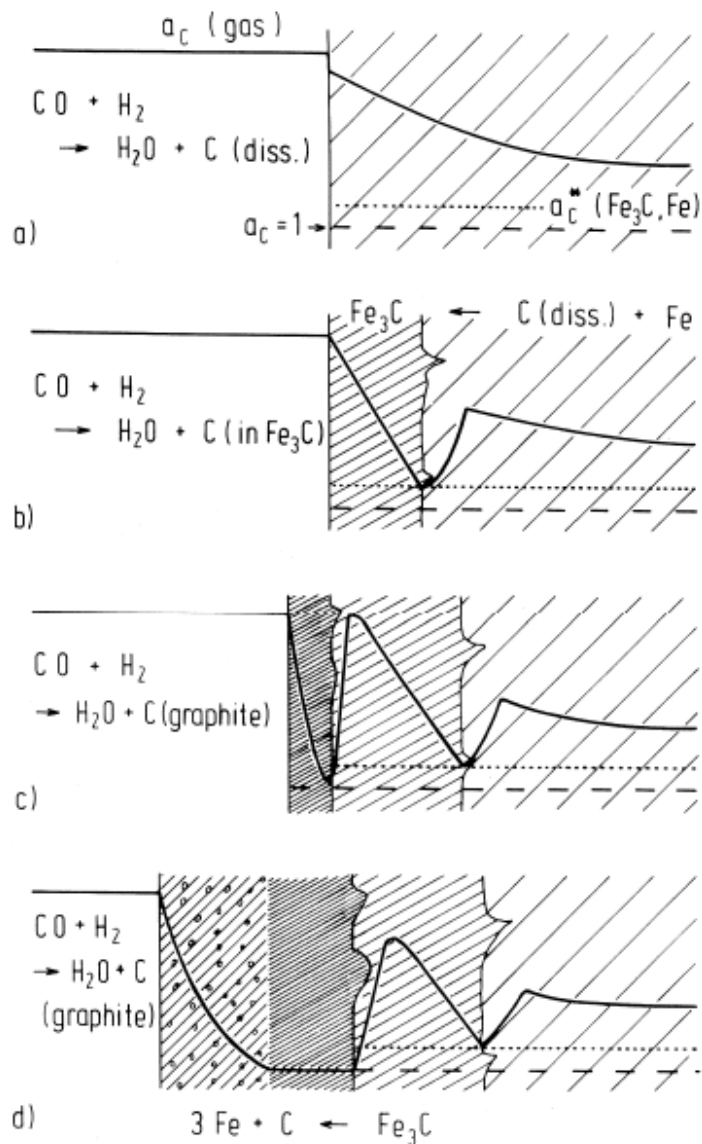
### 3.2.2. Model pylenia żelaza i stali niskostopowych

Pylenie metalu polega na rozpadzie metali i stopów na pył składający się z metalowych cząstek i grafit. Taki rodzaj degradacji występuje wtedy gdy materiał przebywa w atmosferze nawęglającej, w której aktywność atomów węgla  $a_C > 1$ . W końcowej fazie pylenia metalu powstaje grafit ponieważ układ dąży do obniżenia energii Gibbsa zgodnie z równaniem  $\Delta G = -RT \cdot \ln(a_C)$  gdzie  $R$  jest stałą gazową, a  $T$  temperaturą wyrażoną w Kelwinach. Grafit przyrasta na powierzchni po przesyconiu węglem metalowego podłoża. Mechanizm pylenia może przebiegać w różny sposób w zależności od rodzaju metalu czy stopu.

Grabke [39] na podstawie badań termogravimetrycznych i obserwacji mikroskopowych [28, 40- 44], 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 zachodzą w następującej kolejności reakcje:

- i. Powstający z reakcji (1) węgiel rozpuszcza się w ferrycie powodując jego przesyconie tak, że następuje równowaga pomiędzy aktywnością węgla w przesyconym ferrycie i grafitem ( $a_C=1$ ) oraz cemenytem ( $a_C$ )<sub>Fe/Fe<sub>3</sub>C</sub> tj. aktywność węgla osiąga wartość nieco większą niż 1 (patrz rys. 3.17a).
- ii. W przesyconym węglem ferrycie rozpoczyna się zarodkowanie cemenyту, który wzrasta głównie na powierzchni metalu, ale także na granicach ziaren. Powstaje nieregularna warstwa cemenyту, w której kryształy  $Fe_3C$  rozrastają się w głąb

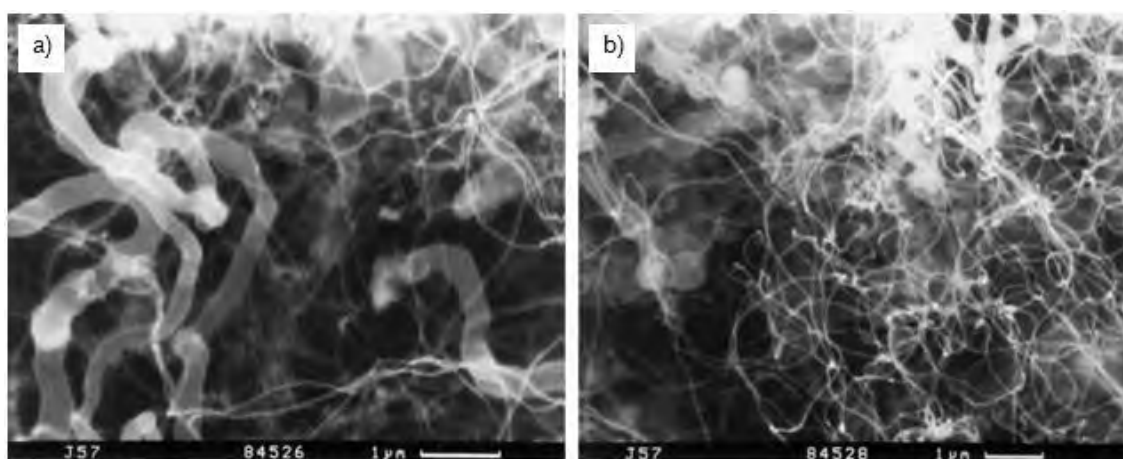
metalowi z charakterystycznymi protruzjami (rys. 3.17b). Z powodu niskiego współczynnika dyfuzji węgla w cementycie [45-47] powstała warstwa cementytu stanowi barierę do jego dalszego przenikania w głąb metalu, dlatego aktywność węgla na powierzchni wzrasta i lokalnie grafit zaczyna zarodkować na powierzchni. W konsekwencji obniża się aktywność węgla do wartości  $a_c=1$  co powoduje niestabilność cementytu (patrz rys. 3.17c).



Rys. 3.17. Schemat mechanizmu pylenia żelaza i stali niskostopowych [40, 43, 48, 50].  
 Przesycenie żelaza rozpuszczonym węglem – rys. a), wzrost warstwy cementytu na powierzchni – rys. b), osadzenie się grafitu na powierzchni cementytu ( $a_c \rightarrow 1$ ) – rys. c), rozpad cementytu oraz katalityczne osadzenie cząstek metalu powstających z rozpadu cementytu – rys. d)

- iii. Cementyt rozpada się na grafit i żelazo zgodnie z reakcją  $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ , w rzeczywistości przez wzrost grafitu w cementyt (rys. 3.17c). Atomy węgla z rozpadu  $Fe_3C$  dołączają do płaszczyzn grafitu wzrastając mniej lub bardziej prostopadle do  $Fe_3C$  [44]. Mikroskopy transmisyjne wysokiej rozdzielczości (HRTEM) pozwalają zaobserwować „języki” grafitu wchodzące w cementyt tak jak to przedstawiono na rys. 3.17d). 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  $a_c > 1$ ).

Węgiel dyfunduje przez cząstki  $Fe$  do miejsc, w których łatwo zarodkuje grafit. W tych miejscach grafit zaczyna wzrastać często w postaci włókien tak jak to przedstawia rys.3.18. Prędkość wzrostu włókien węglowych, a tym samym prędkość tworzenia koksu zależy od prędkości przemieszczania się atomów węgla w cząstkach żelaza.



Rys. 3.18. Struktura włókien grafitowych o dwóch różnych średnicach: 0,3  $\mu\text{m}$  – rys. a) i 50 nm – rys. b) po 7 godz. nawęglania żelaza w mieszaninie gazowej 30%  $\text{CO}$ -69,81%  $\text{H}_2$ -0,19%  $\text{H}_2\text{O}$  [51]

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. 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 [51, 52].



W temperaturach 900 i 1000 °C w atmosferze nawęglającej zawierającej  $CH_4-H_2$  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.

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 [42, 53]. W niektórych opracowaniach [22, 46, 54, 55, 56] można znaleźć również informacje, że w pyłe skorodowanego materiału istotnym składnikiem, a czasami nawet jedyną fazą zawierającą żelazo jest cementyt. W pracy [25] zidentyfikowano włókna występujące w produktach korozji jako żelazo, ale w niektórych przypadkach zamiast żelaza występowały węgliki. Jednak nie podano szczegółów w jakich sytuacjach identyfikowane było żelazo, a w jakich węgliki. Z kolei Wei *et al.* [55] donosili, że w koksie cząsteczki żelaza występowały wtedy, gdy aktywność węgla 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 [46, 55]. Zeng *et al.* [56] donosili natomiast, że po nawęglaniu żelaza w temperaturze 593 °C w gazie o składzie 72,4%  $H_2$ –8,1%  $CO_2$ –17,2%  $CO$ –2,3%  $H_2O$  i aktywności węgla  $a_c = 27,3$  w koksie występuje cementyt w fazie zawierającej żelazo. Wszystkie te doniesienia dowodzą, 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.

### 3.2.3. Model pylenia stali wysokostopowych

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 ( $a_c > 1$ ) mogą być stosowane tylko wtedy, gdy pracują

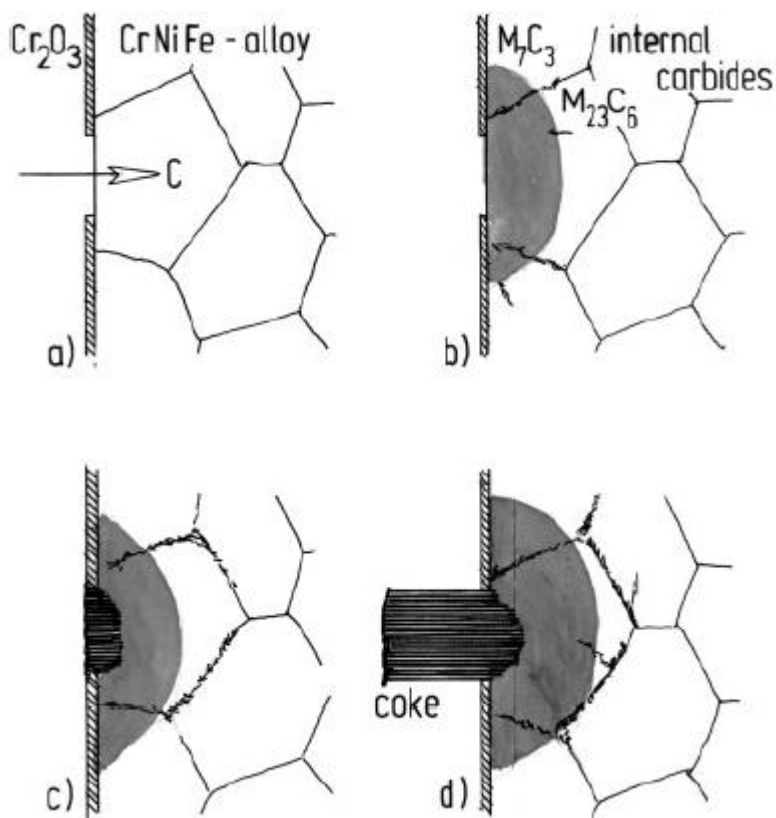
w środowisku o wystarczająco dużej ilości pary wodnej i/lub dwutlenku węgla. W takich warunkach może się na ich powierzchni tworzyć magnetyt ( $Fe_3O_4$ ), który stanowi barierę na drodze dyfuzji atomów węgla. Zazwyczaj jednak środowisko w jakim pracują stale sprzyja ich degradacji na skutek procesu pylenia. Proces pylenia rozpoczyna się wówczas natychmiast tak, że po kilku godzinach prędkość ubytku metalu przyjmuje stałą wartość [40]. 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 [41, 57]. 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  $(Mn,Fe)Cr_2O_4$  a wewnętrzna z tlenku  $Cr_2O_3$ . 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 zwiększała się gęstość dyslokacji [50, 58-63]. Zabiegi te zwiększały odporność stali z chromem na ich degradację spowodowaną pyleniem metalu poprzez ułatwienie dyfuzji atomów chromu do powierzchni stali.

Ale nawet wysokostopowe stale z odpowiednią zawartością chromu, pracujące w warunkach sprzyjających pyleniu, po krótszym 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. 3.19. Grabke [39] zaproponował model pylenia stopów żelaza i niklu zawierających chrom. Zgodnie z tym modelem:

- i. W niektórych „słabych” obszarach następuje przerwanie warstwy tlenku chromu.
- ii. Przerwana warstwa tlenków umożliwia dyfuzję węgla z atmosfery nawęglającej do stopu (rys. 3.19 a).
- iii. Dyfuzja reakcyjna węgla do stopu umożliwia tworzenie się w podłożu stabilnych węglików  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$ , których głównym składnikiem jest Cr oraz węglików typu MC gdzie  $M = Ti, Zr, V, Nb, W$  lub węglików  $Mo_2C$ . Ze względu na stosunkowo niskie temperatury pod ochronną warstwą powstaje strefa z wydzieleniami bardzo

drobnych węglików (rys. 3.19b). Po utworzeniu węglików w strefie tej następuje przesylenie roztworu stałego węglem.

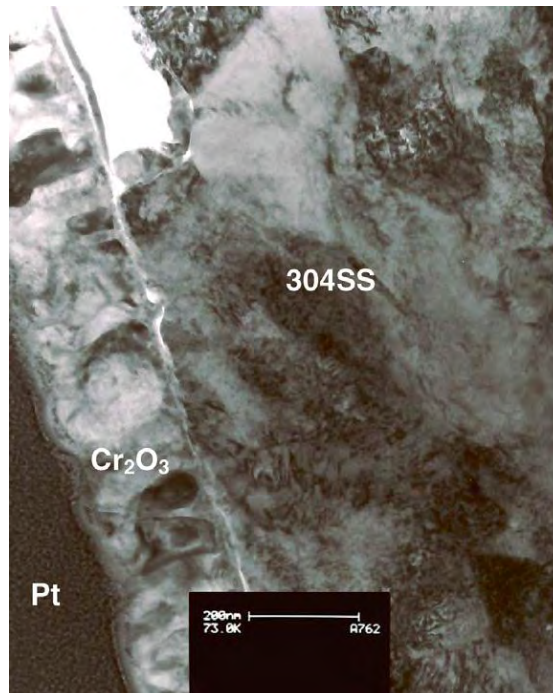
- iv. Po przesyleniu węglem podłoża rozpoczyna się degradacja stopu tak jak to opisano wyżej dla żelaza i stali niskostopowych (patrz rys. 3.17), w wyniku której powstają drobne cząstki metalu.
- v. Drobne cząstki metaliczne katalizują szybkie osadzanie się węgla i zewnętrzne narastanie warstwy koksu w miejscach przzerwania warstwy tlenków chromu (rys.3.19c). 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 [57].



Rys. 3.19. 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  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$  ( $M = Cr, Fe, Ni$ ) pod ochronną warstwą – rys. b), zarodkowanie grafitu po przesyleniu węglem roztworu stałego i jego wewnętrzny wzrost – rys. c), zewnętrzny wzrost koksu zawierającego włókna węglowe, węgliki, cząstki metalu i cząstki tlenków [39]

vi. Kiedy niechroniony przez warstwę tlenków stop degraduje na skutek pylenia jednocześnie utlenianiu podlegają węgliki  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$  i MC.

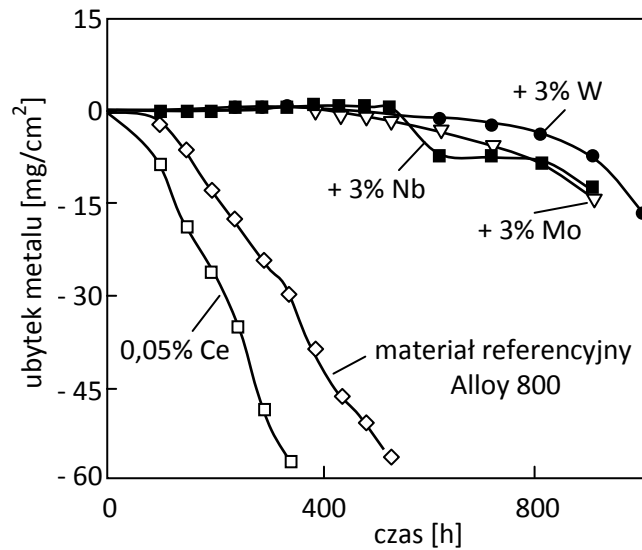
Z przedstawionej analizy wynika, że jeżeli w atmosferze nawęglającej znajdują się również składniki powodujące utlenianie stopu to podczas pylenia wysokostopowych stali i stopów na bazie Ni, obserwuje się powstawanie na stopach warstwy spinelu i tlenku chromu (rys.20). Jednak generalnie nie jest to proces charakterystyczny dla pylenia metali.



Rys. 3.20. Cienka warstwa tlenku  $Cr_2O_3$  na stali chromowo-niklowej. Przekrój poprzeczny TME [85]

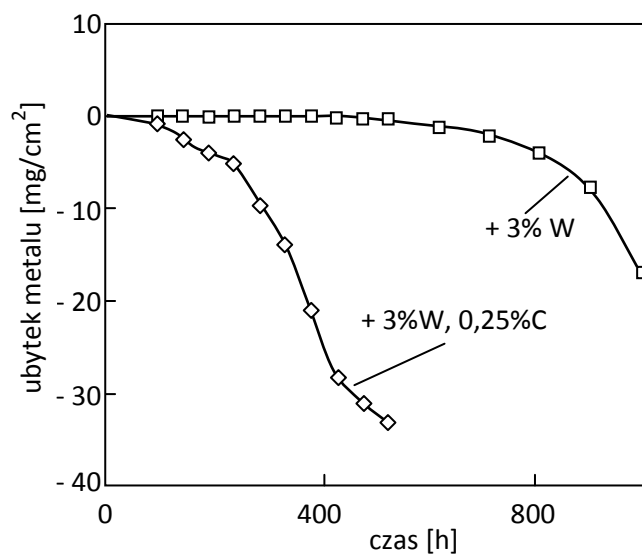
Wysoka zawartość chromu odgrywa istotną rolę w pyleniu stopów oraz stali ferrytycznych o zawartości chromu od 12 do 28%, które uznaje się za materiały odporne na ten rodzaj degradacji [41, 57]. W odróżnieniu, stale austenityczne z podobną zawartością chromu są bardziej podatne na pylenie ze względu, 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) [64-68]. Na materiale tym testowano również wpływ różnych dodatków stopowych na przebieg procesu pylenia [67]. Jak przedstawiono na rys. 3.21 Alloy 800 wykazuje w krótkim czasie poważny ubytek masy spowodowany jego pyleniem. Węglotwórcze 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 węglotwórczych na proces pylenia

można wytłumaczyć tym, że tworzą one stabilne węgliki i tym samym przyczyniają się do opóźnienia przesylenia węglem austenitu.



Rys. 3.21. Ubytek masy stopu Fe-32Ni-21Cr (Alloy 800) spowodowany pyleniem oraz tego samego stopu z różnymi dodatkami stopowymi [67]

Wzrost stężenia pierwiastków węglilotwórczych opóźnia rozpoczęcie procesu pylenia. Taka interpretacja roli pierwiastków węglilotwórczych została potwierdzona w pracy [67] opisującej proces pylenia stopu Alloy 800 z dodatkiem 3% W i porównawczo tego samego stopu z dodatkiem 3% W i 0,25% C (rys. 3.21). Jak wynika z rys. 3.22 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.



Rys. 3.22. Ubytek masy stopu Fe-32Ni-21Cr (Alloy 800) z 3% dodatkiem wolframu oraz tego samego stopu z dodatkiem 3% wolframu i 0,25% węgla [67]

Jeżeli wydzielenie węgla pojawia się na powierzchni i jest on utleniany, to wówczas wzrost objętości tlenków na węglu utrudnia tworzenie się i wzrost ochronnej warstwy tlenkowej na stopie [69, 70] i miejsce to może być „słabym” obszarem na powierzchni, w którym następuje rozpoczęcie procesu pylenia metalu. Jak widać na rys. 3.21 cer dodany do stopu Alloy 800 w ilości 0,05% znacznie przyspiesza 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 [67]. 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 temperaturach nie tworzą się warstwy tlenków  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na całej powierzchni stopu. Jednak w początkowym okresie ekspozycji próbek w środowisku nawęglająco-utleniającym, 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 [71, 72], przy użyciu spektroskopii elektronów Auger (AES), po 3 godzinach ekspozycji obserwowano formowanie się tlenków  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na powierzchni warstwy tlenkowej bogatej w chrom [67]. 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

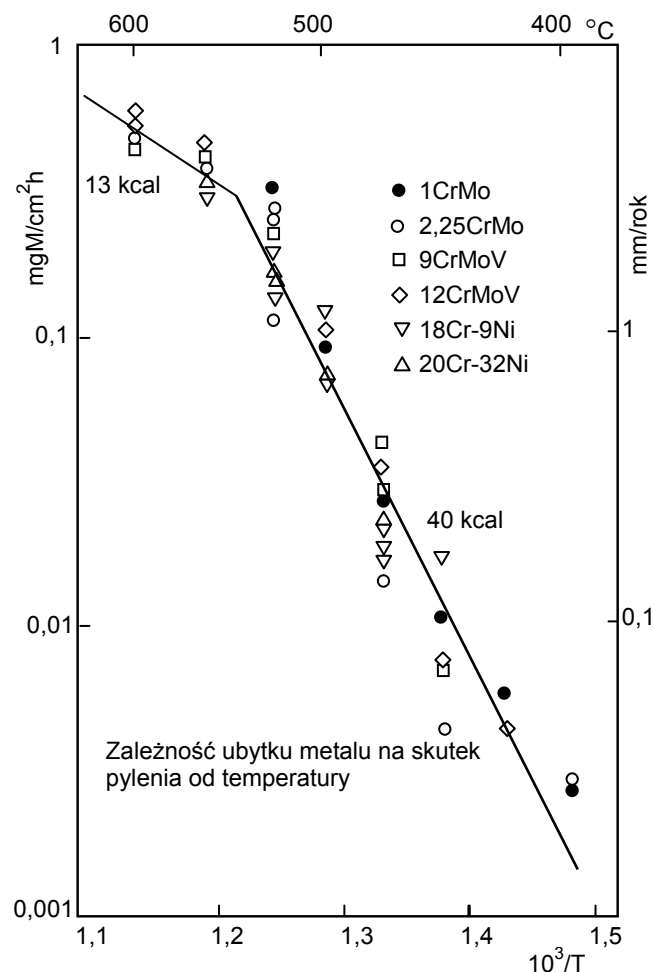
#### **3.2.4. Laboratoryjne wyniki badań procesu pylenia żelaza i stali**

Prędkość ubytku metalu w procesie pylenia w niskostopowych stalach była tematem pracy [40]. Próbki były wygrzewane w temperaturze 400-600 °C w mieszaninie gazowej zawierającej 74%  $\text{H}_2$ , 24%  $\text{CO}$  i 2%  $\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) 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 [44]:

$$r_M = \frac{dm_M}{Adt} = k_M \quad (9)$$

Na rys. 3.23 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 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. 3.23 jest wykonany dla próbek, w których pylenie występowało na całej ich powierzchni.



Rys. 3.23. Wykres Arrheniusa dla powtarzanej ekspozycji różnych próbek stalowych pylonych na całej ich powierzchni, przedstawiający prędkość ubytku metalu określonej na podstawie analizy składu chemicznego koksu [39]

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 (9) tj.

$$\frac{\Delta m_M}{A} = k_M \cdot t \quad (10)$$

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

$$r_C = \frac{dm_C}{Adt} = k_C \cdot \left(\frac{\Delta m_M}{A}\right) \cdot f(p_i) = k_C \cdot k_M \cdot f(p_i) \cdot t \quad (11)$$

gdzie  $k_C$  i  $k_M$  są stałymi prędkościami osadzania węgla i ubytku masy, a  $f(p_i)$  funkcją ciśnienia cząstkowego. Po scałkowaniu obu stron równania (11) względem czasu, otrzymuje się wyrażenie opisujące przyrost masy koksu w procesie pylenia:

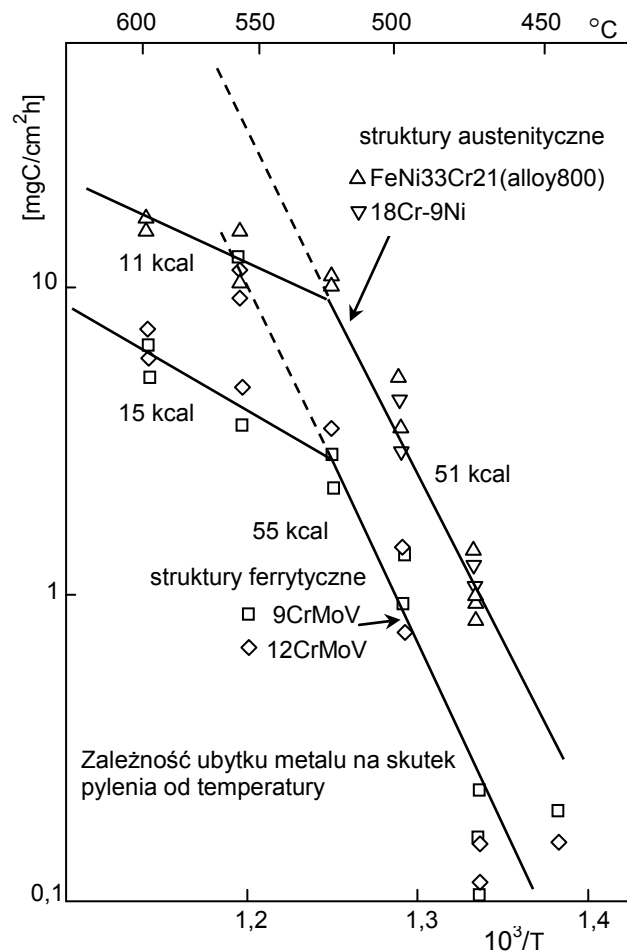
$$2\left(\frac{\Delta m_C}{A}\right) = k_C \cdot k_M \cdot f(p_i) \cdot t^2 \quad (12)$$

Jak wynika z równania (12) masa osadzanego koksu powinna rosnąć z kwadratem czasu. Zależność ta została potwierdzona w pracy [40], 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.3.24). Energia aktywacji powstawania koksu zawiera dwie stałe wartości energii, które są zawarte w równaniu (12) 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. 3.23) oraz energii aktywacji dla dyfuzji węgla tj. 55 kcal/mol w przypadku stali ferrytycznych lub 51 kcal/mol dla stali austenitycznych (rys. 3.24). Przyrost masy koksu zależy także od ciśnienia cząstkowego gazów zawartych w atmosferze nawęglającej  $f(p_i)$ . W pracy [40] wykazano, że w temperaturze 475 °C prędkość tworzenia się koksu była proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego tlenku węgla ( $p_{CO}$ ) i prędkość ta wzrastała wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego wodoru ( $p_{H_2}$ ) i obniżała się ze wzrostem ciśnienia cząstkowego pary wodnej ( $p_{H_2O}$ ). Takie zależności są zgodne z wyrażeniem opisującym prędkość transferu węgla do roztworu stałego Fe( $\alpha$ ) wg. reakcji (1).

Powyzsza analiza jest sluszna dla temperatur nizszych niz 550 °C. Kinytika procesu pylenia stali zmienia sie w wyzszych temperaturach. Energie aktywacji dla ubytku metalu i tworzenia koksu sa nizsze a prędkość ubytku metalu staje się zależna od ilo-





Rys. 3.24. Wykres Arrheniusa dla powtarzanej ekspozycji różnych próbek stalowych pylonych na całej ich powierzchni, przedstawiający prędkość narastania koks określonej na podstawie ważenia usuwanego koks [39]

czynu  $pCO \cdot pH_2$  [73] 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 koks, temperaturą, czasem i ciśnieniem cząstkowym gazów przy pyleniu żelaza i stali w zakresie temperatur 550 – 750  $^{\circ}C$ . W temperaturach wyższych niż 750  $^{\circ}C$  kinetyka procesu pylenia zmienia się ponownie. Wydaje się, że prędkość dyfuzji węgla w austenicie powinna określać prędkość wzrostu koks.

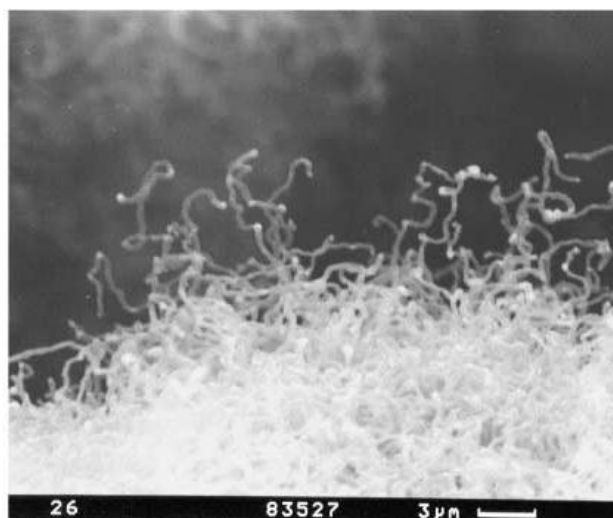
Autorzy pracy [51] wskazywali na związek pomiędzy składem atmosfery nawęglającej i rozpadem cementytu oraz na wpływ składu atmosfery na morfologię warstwy koks na powierzchni żelaznych próbek. Rozkład cementytu oraz formowanie koks podczas procesu pylenia żelaza był analizowany w temperaturze 700  $^{\circ}C$  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. W obu obszarach grubość osadzanego grafitu była różna. Po 2 godzinach nawęglania w dalszym ciągu można było obserwować dwa różne obszary osadzania grafitu. W jednych obszarach powierzchnia była pokryta grafitem włóknistym, a w innych składała się z osadzonego grafitu i mieszaniny klastrów grafitowych i drobnych włókien węglowych wystających ponad powierzchnię. Analiza EDX wykazała, występowanie w klastrach grafitu niejednorodnie rozłożonych cząstek zawierających żelazo, których średnica zawierała się w przedziale od 0,4 do 1  $\mu m$ . Po 8 godz. nawęglania grafitowe klastry przyjęły znacznie 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 [52]. Jak wynika z przedstawionych informacji po 18 godz. nawęglania poza grafitem na powierzchni występował cementyt i żelazo. Powierzchnia rozdziału cementytu i grafitu miała charakterystyczny ząbkowany kształt [42, 52]. Wydaje się bardzo prawdopodobne, że cząstki cementytu są odpryskami z powierzchni powstałymi na skutek jego rozpadu. Grafit natomiast katalizuje rozpad tych cząstek i następne ich odrywanie z powierzchni próbki.

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. Na warstwie tej można było zaobserwować występowanie krótkich włókien grafitu. Po 5 godzinach nawęglania widać już było duże zwarte i popękane cząstki grafitu pokrywające powierzchnię. Dalsze wydłużanie czasu nawęglania do 7 godzin intensyfikowało pękanie grafitu. W tej fazie nawęglania można było rozróżnić dwie formy grafitu. Zewnętrzną zwartą formę o jasnym wygładzie i grubość około 7 – 10  $\mu m$  oraz wewnętrzną nierówną składającą się z poprzeplatanych włókien grafitu i porowatych klastrów. Porowate klastry i włókna grafitu częściowo wystawały ze szczelin zwanego grafitu. 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. Niektóre klastry grafitu wzrastały razem z węglowymi włóknami. Średnica osadzonych cząstek żelaza w grafitowych klastrach wynosiła około 0,4  $\mu\text{m}$ . Jeszcze inaczej wyglądała morfologia grafitu osadzanego na powierzchni żelaza, gdy atmosfera nawęglająca posiadała dużą ilość  $\text{CO}$  (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 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 się 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 bardziej zdeformowana i popękana. Pod spodem zwartego grafitu widoczne były w dużej ilości splecione włókna grafitu. Wzrost tych włókien powodował pękanie zwartej warstwy grafitu. 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  $\mu\text{m}$  (rys. 3.25).

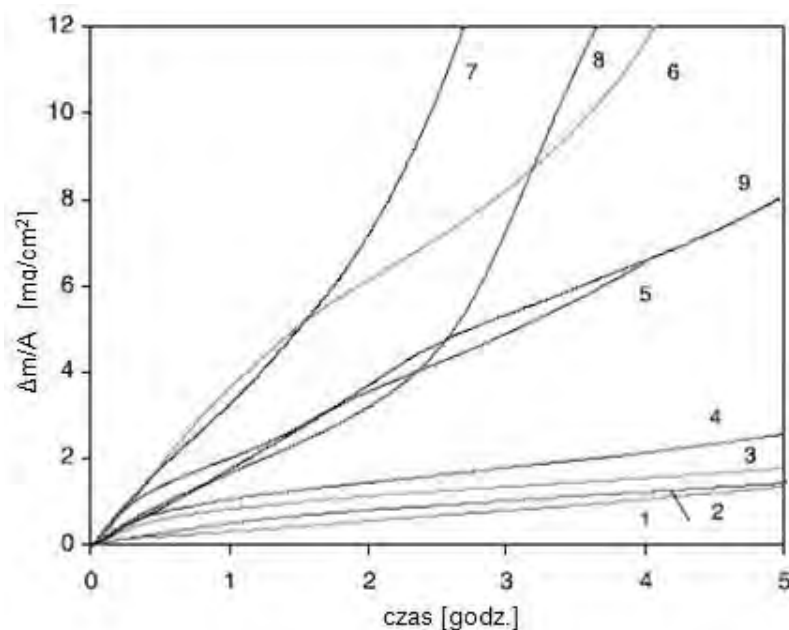


Rys. 3.25. Włókna wystające ponad zwartą warstwę grafitu zawierające na końcach świecące cząstki, uwidocznione po 4 godz. nawęglania [51]

Jak wynika z przedstawionej analizy podczas nawęglania przy zawartości  $\text{CO}$  w atmosferze nawęglającej 30% lub większej na powierzchni próbki obserwowano dwie

warstwy grafitu. Wewnętrzna warstwa zawierała mieszaninę porowatych klastrów grafitu i splecionych 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 węgla w gazowej atmosferze [74]. Warstwa ta powstaje na skutek kondensacji węgla z gazowej atmosfery. Preferencyjny wzrost grafitu w tej warstwie jest prostopadły do powierzchni. Podobną warstwową budowę grafitu obserwował Bennett i Price [74], którzy badali morfologię nawęglonych w temperaturze 920 -950 °C warstw na rurach ze stali HK 40.

Termogravimetryczna analiza [51] (rys. 3.26) wykazała, że prędkość nawęglania wzrastała wraz ze wzrostem zawartości CO w atmosferze osiągając maksimum przy zawartości około 60 – 75% obj. i spadała przy większych zawartościach CO.



Rys. 3. 26. Zmiany masy próbek w funkcji czasu przy nawęglaniu w temperaturze 700 °C w atmosferze H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O o zawartości 0,19% obj. H<sub>2</sub>O i stosunku H<sub>2</sub>/CO 96,81/5 i a<sub>c</sub>=9,7 (1); 94,81/5 i a<sub>c</sub>=15,8 (2); 79,81/20 i a<sub>c</sub>=53,1 (3); 69,81/30 i a<sub>c</sub>=69,7 (4); 49,81/50 i a<sub>c</sub>=82,9 (5); 39,81/60 50 i a<sub>c</sub>=79,5 (6); 24,81/75 i a<sub>c</sub>=61,9 (7); 14,81/85 i a<sub>c</sub>=41,9 (8); 4,81/95 i a<sub>c</sub>=15,2 (9) [51]

Autorzy [51] dowodzili, że takie zmiany prędkości nawęglania w zależności od składu atmosfery nawęglającej są spowodowane różną ilością wodoru w atmosferze gazowej.

Zgodnie z Grabke *et al.* [33, 43, 75] 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:

$$\lg a_c = \lg \left[ \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O}} \right] + \frac{7100}{T} - 7,496 \quad (13)$$

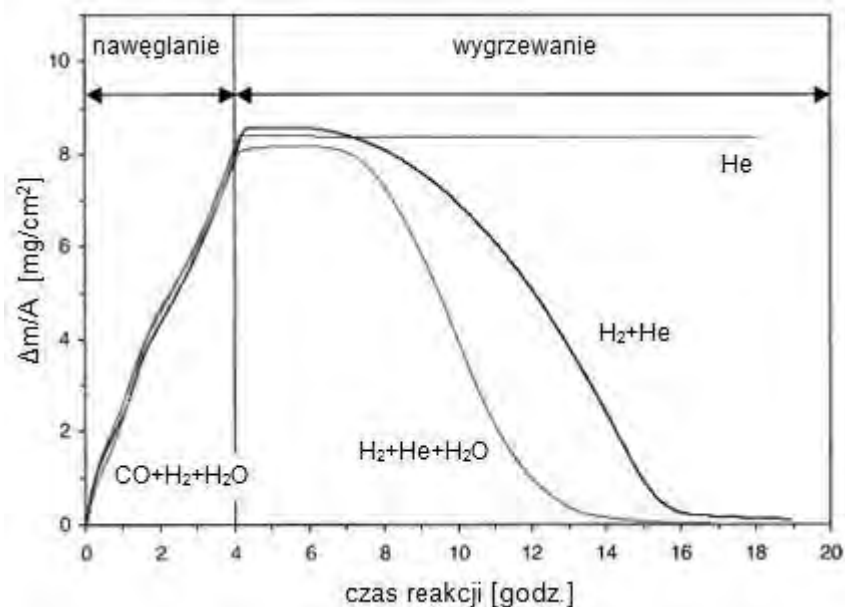
Zgodnie z równaniem (13) dla eksperymentu, w którym zawartość  $H_2/CO$  w atmosferze nawęglającej wynosiła 4,81/95 i 94,81/5 w obu atmosferach nawęglających aktywność atomów węgla miała bardzo zbliżone wartości odpowiednio  $a_c=15,2$  i  $a_c=15,8$  (patrz rys. 3.26). Pomimo tego krzywe termogravimetryczne (krzywa 2 i 9 na rys. 3.26) znacząco się różniły. Krzywa 9 otrzymana dla wysokiej zawartości  $CO$  wykazuje w tym samym czasie nawęglania o wiele większy przyrost masy. Efekt ten może być wytłumaczony tym, że nawęglanie przebiegało w tym przypadku nie wg równania (1) ale według reakcji (2).

Podobne spostrzeżenia były podawane przez innych autorów. Walker *et al.* [76] 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 [77] donosili, że prędkość osadzania się grafitu na żelaznych próbkach koresponduje ze składem atmosfery nawęglającej, 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 [77] podali, że maksymalna prędkość formowania się warstwy węgla występowała gdy zawartość  $CO$  w atmosferze nawęglającej  $CO-H_2$  wynosiła 70% obj. a Walker *et al.* [76] donosili, że maksimum występuje gdy zawartość  $CO$  wynosi 91%. Badając skład odprowadzanego gazu Olsson i Turkdogan [77] 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 (2). Dlatego wnioskowali oni, że jeśli zawartość  $CO$  w atmosferze nawęglającej jest większa niż 50% to podczas nawęglania zachodzi również reakcja (2) i znacząca część osadzanego grafitu pochodzi z tej reakcji. W podobny sposób Walker *et al.* [76] 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 (2). To wskazuje, że wkład reakcji (2) 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  $CO_2$ . Biorąc to pod uwagę Turkdogan i Vinters [78] wnioskowali, że wodór katalizuje rozkład tlenku węgla jak to przedstawia reakcja (2). W konsekwencji przy dużej zawartości wodoru aktywność węgla obliczana wg równania (13) jest wystarczająca do przebiegu nawęglania. Z kolei przy wysokiej zawartości  $CO$  w atmosferze nawęglającej aktywność węgla potrzebna do przebiegu nawęglania nie może być osiągnięta wg równania (13).

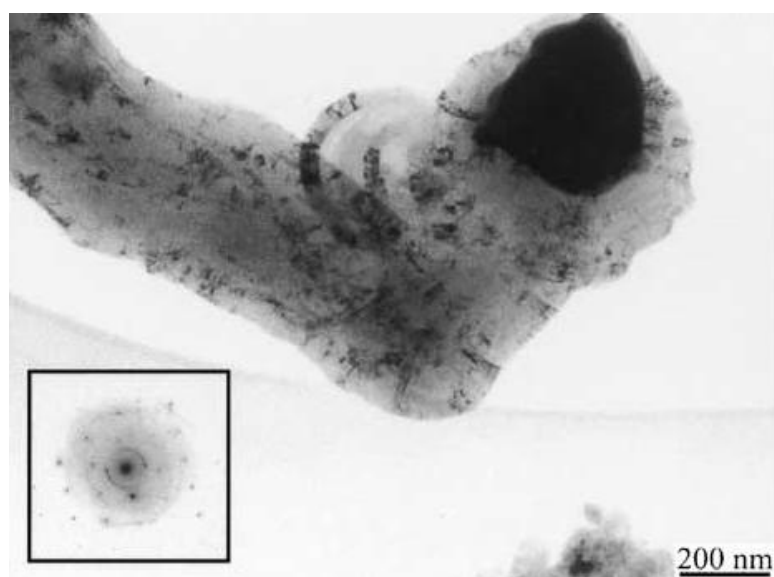
Z kolei Zhang *et al.* [79] analizowali rozpad cementytu w nawęglanych próbkach czystego żelaza. Zauważyli, że cementyt powstały w próbce oraz cementyt znajdujący się w koksie wykazują różnice w rozpadzie podczas wygrzewania w atmosferze obojętnej helu i odwęglającej mieszanie helu i wodoru. Cementyt znajdujący się w próbce szybko ulegał dekompozycji. Natomiast cementyt znajdujący się w koksie był bardziej stabilny szczególnie gdy był wygrzewany w atmosferze  $He$ .

Rys. 3.27 przedstawia zmiany prędkości przy odwęglaniu żelaznych próbek. Jak wynika



Rys. 3. 27. Zmiana masy żelaznych próbek podczas 4 godz. nawęglania w mieszaninie 50%  $CO$ -49,81%  $H_2$ -0,19%  $H_2O$  w temperaturze 700 °C i następnie wygrzewanych w atmosferze obojętnej helu i atmosferach odwęglających  $H_2$ - $He$  oraz  $H_2$ - $He$ - $H_2O$  w tej samej temperaturze [79]

z rys. 3.27 po zamknięciu dopływu atmosfery nawęglającej masa próbki przyrastała jeszcze przez około pół godziny. W tym czasie wyczerpywała się zawartość CO w atmosferze i w dalszym ciągu tworzył się cementyt. 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 cząstki cementytu znajdujące się w koksie nie ulegały przemianie (patrz rys. 3.28).



Rys. 3. 28. Obraz koksu uzyskany na TEM na próbkach żelaza nawęglanych w mieszaninie gazów 50% CO-49,81% H<sub>2</sub>-0,19% H<sub>2</sub>O w temperaturze 700 °C przez 4 godz. i następnie wygrzewanych przez 14 godz. w atmosferze obojętnej helu [79]

Cząstki te będąc w kontakcie z grafitem znajdują się w stanie metastabilnym. Żeby mogły 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.

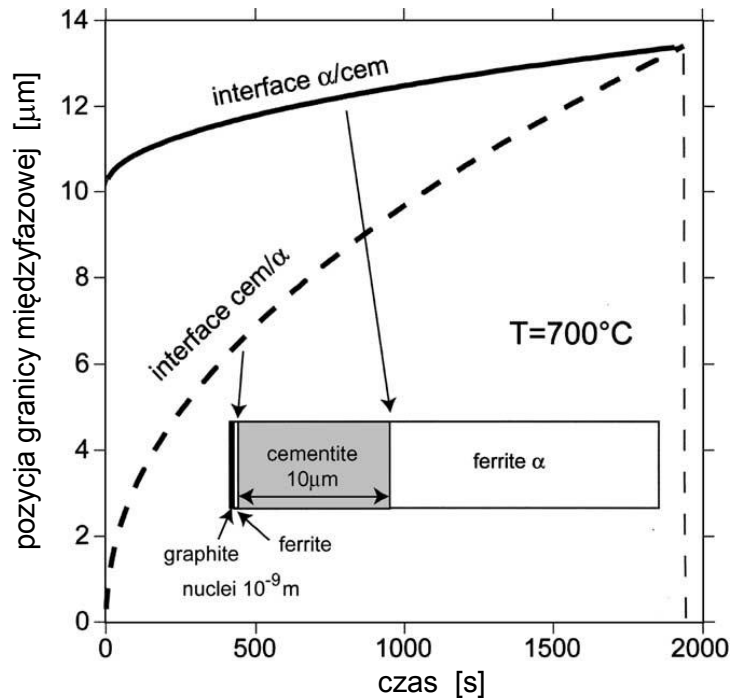
W przypadku wygrzewania próbki w atmosferze odwęglającej  $He+H_2$  po około 2 godz. rozpoczął się spadek masy próbki. Było to spowodowane przemianą, na granicy rozdziału ferryt/grafit wg reakcji  $C+2H_2 = CH_4$ . Wodór w atmosferze przyspiesza

rozpad  $Fe_3C$  co było również obserwowane przez Walker'a *et al.* [76], którzy donosili, że cząstki cementytu ulegały całkowitej przemianie w ferryt po dodawaniu do atmosfery wygrzewającej wodoru z szybkością 6,5 ml/s w czasie 1 godz. w temperaturze 600 °C.

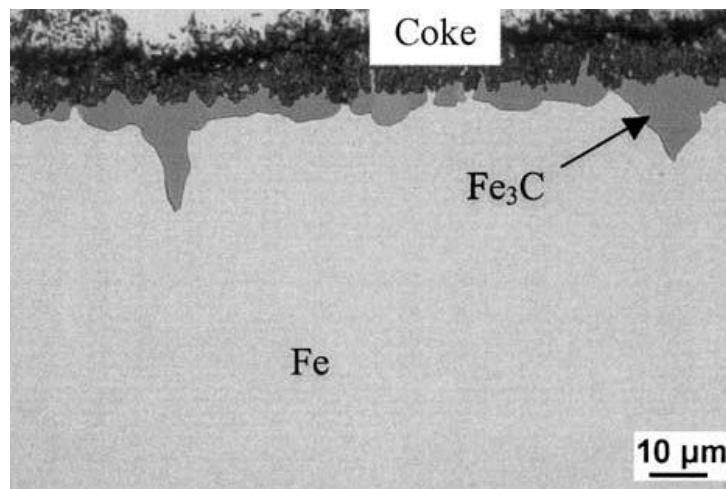
Jak wynika z rys. 3.27 gazyfikacja koksu w atmosferze odwęglającej przebiega coraz szybciej wraz z przyrostem czasu wygrzewania. Badania fazowe XRD wykazały, że po 2 godz. wygrzewania w mieszaninie gazowej  $He+H_2$  cementyt był ciągle główną fazą zawierającą żelazo. Po 3,5 godz. wygrzewania ilość ferrytu 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 [80-82]. Wzrost intensywności powstawania metanu widoczny jest gdy do atmosfery odwęglającej dodaje się niewielkie ilości pary wodnej (patrz rys. 3.27). Jest to spowodowane tym, że wówczas powstaje dodatkowy wodór w reakcji  $H_2O + C = CO + H_2$  [82].

W celu sprawdzenia kinetyki przemiany cementytu przy jego wygrzewaniu w atmosferze wodoru autorzy pracy [79] posłużyli się programem komputerowym DICTRA [83, 84], przy pomocy którego symulowali rozpad  $Fe_3C$ . Symulacja była prowadzona dla próbek o prostokątnym wzdłużnym przekroju tak jak to pokazano na rys. 3.29. Podczas symulacji założono, że początkowo występowała warstwa grafitu i ferrytu o grubości 1 nm. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami mikroskopowymi grubość warstwy cementytu po nawęglaniu wynosiła około 10  $\mu m$  (patrz rys. 3.30). Prędkość przemieszczania się granicy międzyfazowej reprezentuje prędkość rozpadu cementytu. Rys. 3.29 przedstawia rezultat przeprowadzonej symulacji w warunkach występowania dwóch granic międzyfazowych:  $Fe\alpha/Fe_3C$  oraz granicy  $Fe_3C/Fe\alpha$ (warstwa) w funkcji czasu. Warto zauważyć, że przemieszczanie się granicy  $Fe\alpha/Fe_3C$  nie koreluje z przemianą cementytu. Takie przemieszczanie się granicy wynikało ze wzrostu objętości z powodu powstawania grafitu na powierzchni próbki. Zgodnie z otrzymanymi wynikami przedstawionymi na rys. 3.29 warstwa cementytu o grubości 10  $\mu m$  ulegnie rozpadowi po około pół godzinie. Jest to mniej czasu niż to wynika z obserwacji metalograficznych. Zgodnie z tymi obserwacjami warstwa cementytu ulega rozpadowi po około 1-2 godz. wygrzewania (patrz rys. 3.31). Różnice pomiędzy rzeczywistymi wynikami a tymi otrzymanymi z symulacji komputerowej wy-





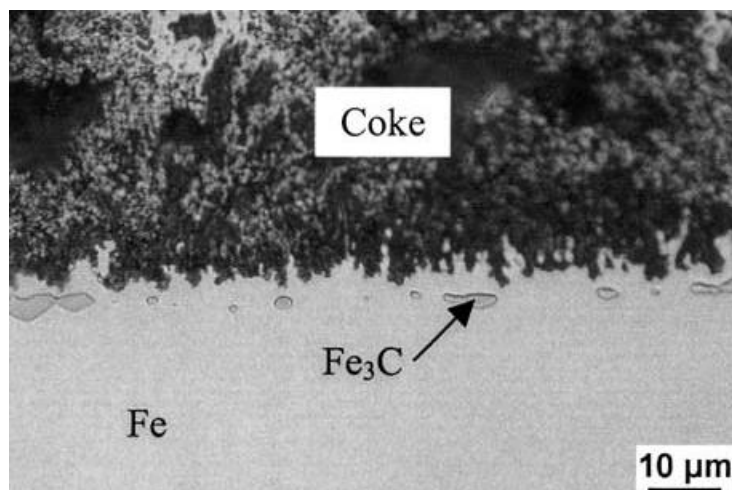
Rys. 3.29. Symulacja zmiany położenia granicy międzyfazowej  $\text{Fe}\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$  oraz granicy  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}\alpha$  (warstwa) w czasie dla temperatury 700 °C, przy zastosowaniu programu komputerowego DICTRA [79]



Rys. 3.30. Przekrój poprzeczny żelaznej próbki po 4 godz nawęglania w atmosferze gazowej 50%CO–49,81%H<sub>2</sub>–0,19%H<sub>2</sub>O w temperaturze 700 °C [79]

nikwały z tego, że w symulacji nie uwzględniono faktu, że po zamknięciu dopływu gazu nawęglającego jeszcze przez około pół godziny wyczerpywał się zapas nawęglającej mieszaniny gazów. Ta bezwładność stanowiska badawczego była również widoczna przy pomiarach termograwimetrycznych (patrz rys. 3.27).

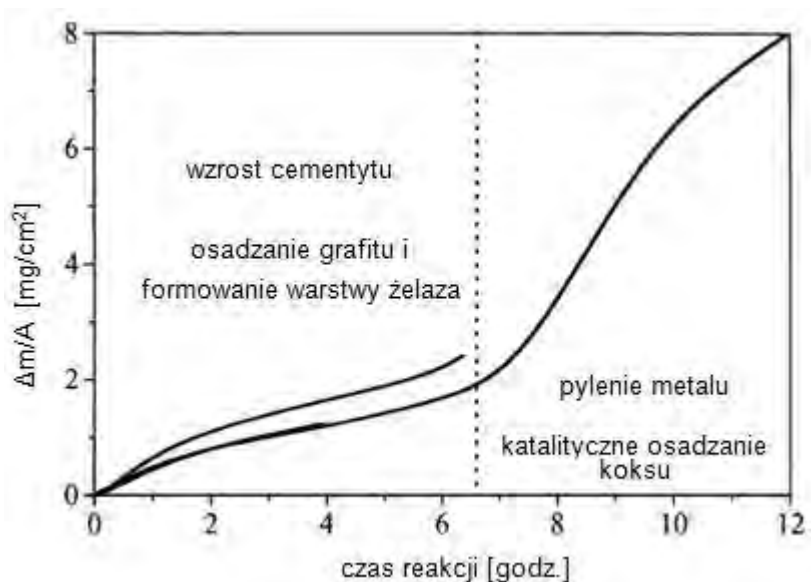
Pylenie czystego żelaza było też przedmiotem badań prowadzonych przez Schneidera [52], który wygrzewał próbki w temperaturze 700 °C w gazowej atmosferze mieszaniny



Rys. 3.31. Przekrój poprzeczny żelaznej próbki po 4 godz nawęglania w atmosferze gazowej 50%CO–49,81%H<sub>2</sub>–0,19%H<sub>2</sub>O w temperaturze 700 °C a następnie wygrzewanej w tej samej temperaturze w atmosferze He + H<sub>2</sub> w czasie 1 godz [79]

CO–H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. 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<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O w atmosferze.

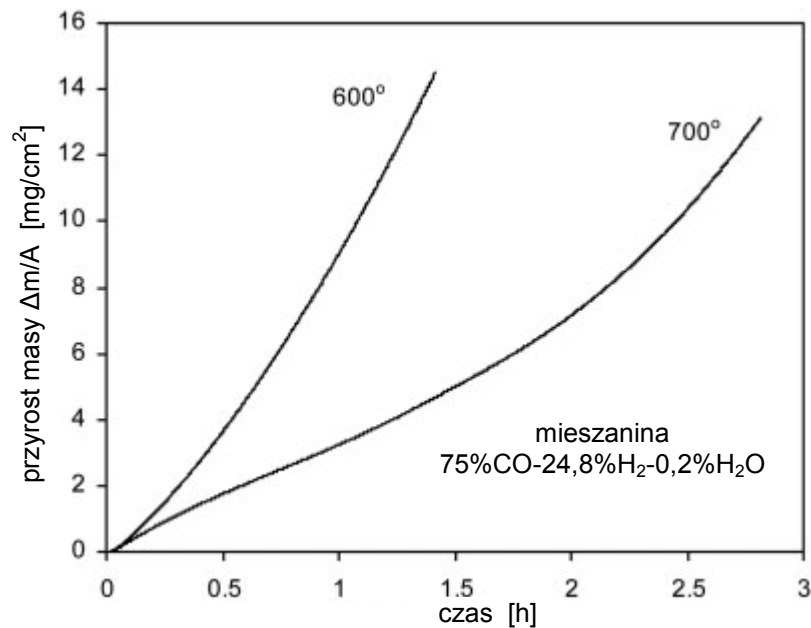
Termograwimetryczna krzywa nawęglania przedstawiona na rys. 3.32 obrazuje przyrost masy próbki podczas nawęglania. Jak wynika z rys. 3.32 w zakresie czasów nawęglania od 1 do 4 godzin przyrost masy próbki zmieniał się według prawa parabolicznego. Taka zmiana masy wskazuje na to, że dyfuzja węgla powodowała wzrost warstwy



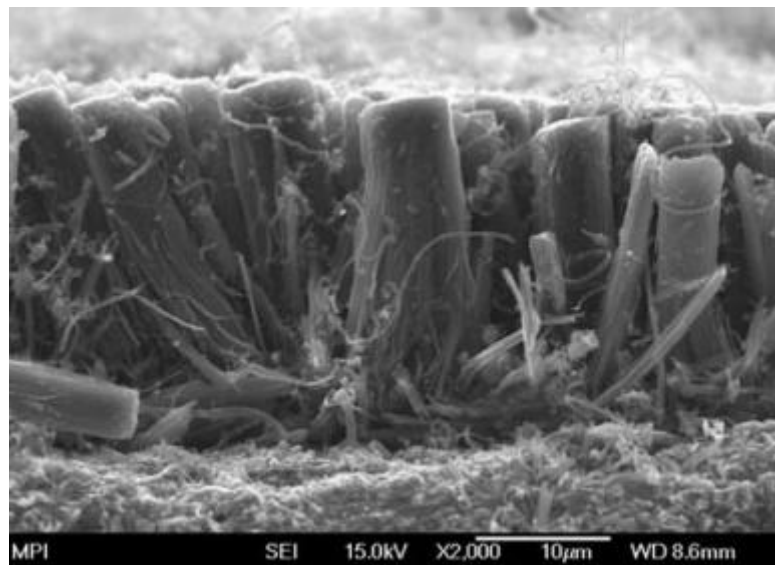
Rys. 3.32. Termograwimetryczna krzywa dla próbek żelaza nawęglanych w temperaturze 700 °C w atmosferze, w której aktywność węgla wynosiła  $a_c = 20$  [52] wzrastały pomiędzy cementytem a grafitem, tworząc drobnoziarnistą zwartą warstwę

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. Wzrost warstwy żelaza  $\alpha$  następował poprzez dyfuzję węgla z cementytu do grafitu przez warstwę żelaza. Siła napędowa tej dyfuzji zanikała po całkowitym rozpadzie cementytu. Po osadzeniu się grafitu na warstwie cementytu aktywność węgla lokalnie obniżała się do wartości  $a_c = 1$  i cementyt zaczynał rozpadać się na żelazo  $\alpha$  i grafit [28, 44, 49, 86, 87]. Autor przypuszczał [52], że atomy żelaza nie przemieszczały się podczas dyfuzji węgla od cementytu do grafitu przez cząstki żelaza. Liczne cząstki żelaza tworzące się pomiędzy  $\text{Fe}_3\text{C}$  i grafitem powiększały się i w wyniku koagulacji tworzyła się warstwa żelaza. Powstawanie warstwy żelaza, podczas rozpadu cementytu zapoczątkowało więc proces pylenia metalu. Innym procesem odpowiedzialnym za degradację materiału była też wg autora dyfuzja atomów żelaza do koksu.

Z kolei Zhang *et al.* [88] badali nawęglanie żelaza w dwóch temperaturach 600 i 700 °C w atmosferze składającej się z 75%CO-24,8%H<sub>2</sub>-0,2%H<sub>2</sub>O. Badania metalograficzne na przekrojach poprzecznych oraz analiza termograwimetryczna ujawniła silniejsze nawęglanie w temperaturze 600 °C w porównaniu z nawęglaniem w temperaturze 700 °C (patrz rys. 3.33). Jak wykazały badania metalograficzne przeprowadzone na skaningowym mikroskopie elektronowym struktura warstwy koksu utworzonego podczas nawęglania w temperaturze 700 °C składała się z dwóch podwarstw. Wewnętrzna podwarstwa składała się z włókien grafitu podczas gdy zewnętrzna była zbudowana ze zwartych kolumn grafitu. Katalityczny wzrost włókien warstwy wewnętrznej powodował wypychanie i pękanie podwarstwy zewnętrznej, a następnie rozrastanie się włókien tak, że w końcu pokrywały one całą nawęglaną powierzchnię. W przypadku nawęglania w temperaturze 600 °C warstwa koksu zbudowana była głównie z grafitu kolumnowego ułożonego prostopadle do nawęglonej powierzchni (rys. 3.34). Każda kolumna grafitu była zbudowana z licznych drobnych koherentnych włókien przebiegających równolegle wzdłuż osi kolumn. Włókna wzrastały na zewnątrz poprzez szczeliny pomiędzy kolumnami grafitu i wzdłuż siatki pęknięć rozmieszczonych nierównomiernie na powierzchni koksu. Analiza XRD ujawniła występowanie na końcach i wzdłuż włókien drobnych metalicznych cząstek cementytu.



Rys. 3.33. Krzywe termograwimetryczne nawęglania żelaza w mieszaninie gazowej 75%CO-24,8%H<sub>2</sub>-0,2%H<sub>2</sub>O dla temperatur 600 i 700 °C [88]

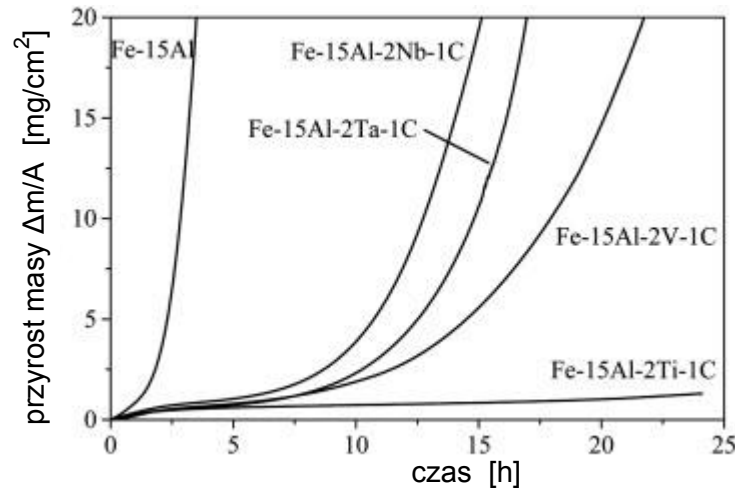


Rys. 3.34. Struktura grafitu kolumnowego ujawniona w koksie powstałym po 2 godz. nawęglania żelaza w mieszaninie 75%CO-24,8%H<sub>2</sub>-0,2%H<sub>2</sub>O w temperaturze 600 °C [88]

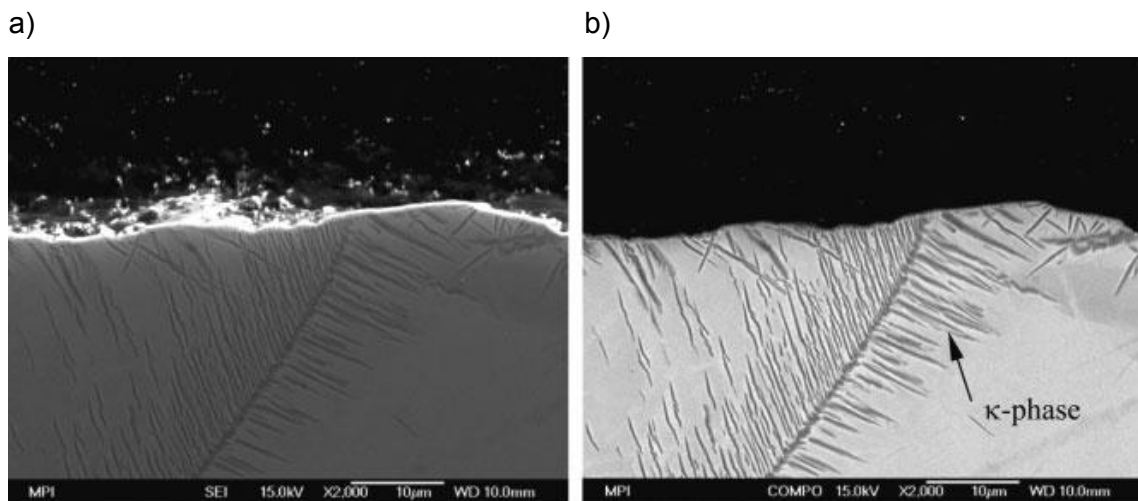
Autorzy nie wyjaśnili jednak przyczyny większej degradacji żelaza w niższej temperaturze.

Schneider i Zhang [89] badali natomiast proces pylenia stali Fe-15Al oraz stali o składzie chemicznym Fe-15Al-2M-1C gdzie M = Ti, V, Nb, Ta (w % atomowych). Proces pylenia przeprowadzany był w temperaturze 650 °C w mieszaninie gazowej składającej się z CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, w której aktywność węgla wynosiła  $a_C = 28$ . Analiza

termogravimetryczna (rys. 3.35) wykazała zmniejszenie przyrostu masy próbek dla stali z dodatkami stopowymi Ti, V, Nb i Ta. Badania metalograficzne na mikroskopie



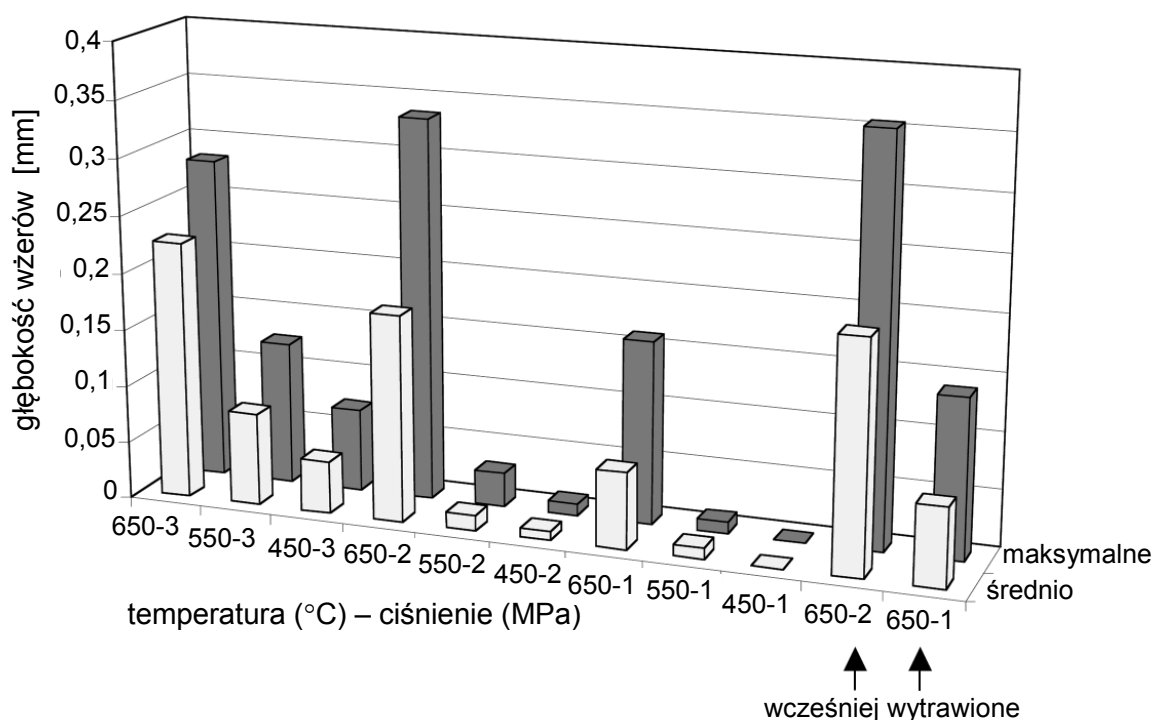
Rys. 3.35. Krzywe termogravimetryczne próbek nawęglanych w temperaturze 650 °C w atmosferze nawęglającej o aktywności atomów węgla  $a_C = 28$  [89]



Rys. 3.36. Obrazy SEM uzyskane na przekroju poprzecznym stali Fe-15Al nawęglanych przez 4 godz. w temperaturze 650 °C w atmosferze o aktywności atomów węgla  $a_C = 28$ . Obraz uzyskany za pomocą elektronów wtórnych – rys. a) oraz wstecznie rozproszonych – rys. b) [89]

skaningowym pozwoliły na ujawnienie morfologii warstw koksu, które składały się głównie z włókien grafitowych zawierających cząstki żelaza. Obliczenia termodynamiczne wskazywały, że podczas nawęglania jako pierwsza powinna powstawać faza  $\kappa$  ( $Fe_3AlC_x$ ), a w następnej kolejności dopiero cementyt co zostało potwierdzone doświadczalnie (rys. 3.36). Autorzy nie wyjaśnili jednak roli węglików w procesie degradacji stali.

Levi *et al.* [90] badali z kolei proces pylenia stali chromowo-niklowej o strukturze austenitycznej (316). Próbki były przetrzymywane przez 48 godz. w mieszaninie gazowej 75% $H_2$ -25% $CO$  w temperaturach 450 – 650 °C przy ciśnieniu 1 – 3 MPa. Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost ciśnienia mieszaniny gazowej i temperatury zwiększa atak korozji typu pylenie metalu (rys. 3.37). Również morfologia warstw koksu zmieniała się wraz ze zmianą parametrów mieszaniny gazowej. W niższych temperaturach autorzy obserwowali wżery w postaci półkolistej,

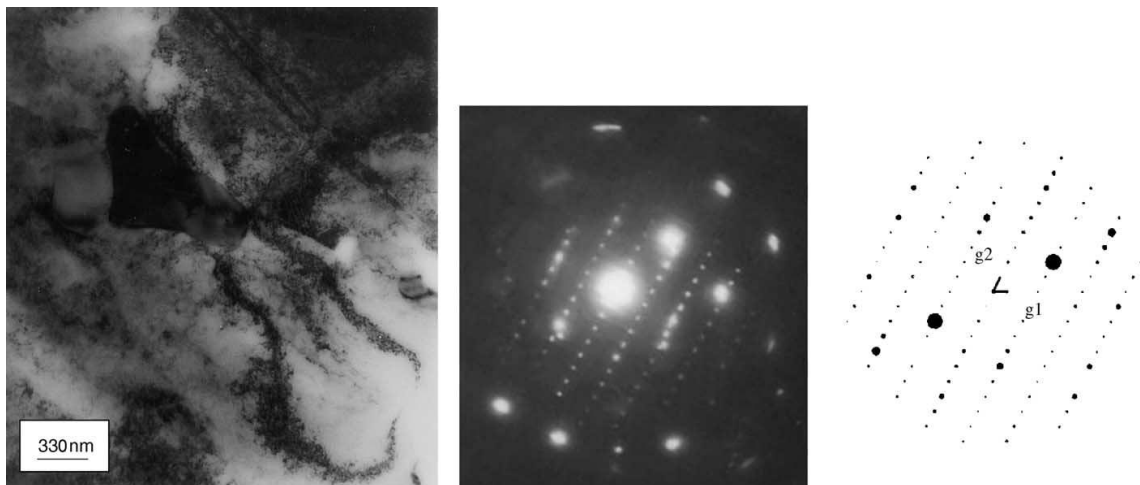


Rys. 3.37. Zmiana głębokości wżerów korozyjnych przy pyleniu stali 316 w zależności od temperatury i ciśnienia mieszaniny gazów nawęglających [90]

a w wyższych na dnie połączonych sąsiednich wżerów półkolistych pojawiały się dodatkowe drobne wżery. Również i w tej pracy autorzy nie wyjaśnili wpływu temperatury i ciśnienia na zaobserwowane mechanizmy pylenia.

Ta sama stal w postaci drutu była również przedmiotem badań prowadzonych przez Stevensa *et al.* [91], którzy przy użyciu transmisyjnego mikroskopu i techniki XRD identyfikowali fazy wydzielające się podczas procesu pylenia w mieszaninie 25% $CO$ –75% $H_2$  w temperaturze 450–650 °C przy ciśnieniu 40 barów. Z ich badań wynika, że podczas pylenia występują takie fazy jak  $Cr_3C_2$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $R$ ,  $\chi$ , chromit  $Fe(Cr_2O_4)_2$ , grafit i austenit. W pierwszym etapie nawęglania atomy węgla dyfundowały głównie poprzez granice ziaren austenitu i dyslokacje. Węgiel łatwo też przemieszczał

się w głąb stali z powodu dużej gęstości bliźniaków odkształcenia powstałych podczas formowania drutu (rys. 3.38). Obszary położone bliżej powierzchni stawały się z cza-



Rys. 3.38. Faza R zawierająca 7,7% Mo, 9,2% Ni, 22,1% Cr i 61% Fe (% masowy) ujawniona przy użyciu TEM i techniki EDAX. Dyfraktogram ujawnia również bliźniaki w austenicie [91]

sem nasycone węglem, który segregował i następnie tworzył wydzielenia węglików głównie  $M_6C$  i  $M_{23}C_6$ . Na skutek wydzielenia się węglików austenityczna osnowa stawała się bardziej uboga w chrom co zmniejszało jej możliwość tworzenia na powierzchni ochronnej warstwy tlenku chromu i przez to była bardziej podatna do degradacji. Powstające inne fazy tj. faza  $R$  oraz  $\chi$ , również zmniejszały zawartość chromu w austenitycznej osnowie. Wraz ze wzrostem zawartości węgla w austenicie formowało się coraz więcej wydzieleni węglkowych bogatych w węgiel tj. węgliki typu  $M_7C_3$  oraz  $Cr_3C_2$ . Z czasem dominującym węglikiem stawały się wydzielenia  $Cr_3C_2$  o małych rozmiarach. W koksie nie obserwowano występowania żadnych węglików, ale stwierdzono, że grafit pokryty był chromitem i cząstkami austenitu.

Jak wskazują przytoczone badania mechanizmów pylenia żelaza i stali, nie ma zgodności co do przebiegu procesu degradacji stopów żelaza. Jedni autorzy na przykład wykazywali, że przy temperaturze 600 °C występował większy atak korozyjny typu pylenie metalu niż w temperaturze 700 °C [88]. Levi *et al.* [90] z kolei dowodzili, że występuje sytuacja odwrotna tj. atak korozyjny zwiększał się, gdy podczas eksperymentu zwiększała się temperatura i ciśnienie gazów nawęglających. Brak jest też zgody co do roli węglików podczas przebiegu procesu pylenia metalu.

### 3.3. Ochrona materiałów przed degradacją spowodowaną pyleniem

#### 3.3.1. Rola siarki w atmosferze nawęglającej

Przebieg reakcji (1) i (3) był również analizowany jeżeli w atmosferze nawęglającej znajdowała się niewielka ilość siarkowodoru. Wówczas na żelazie adsorbowane są bardzo mocno atomy siarki zgodnie z reakcją:

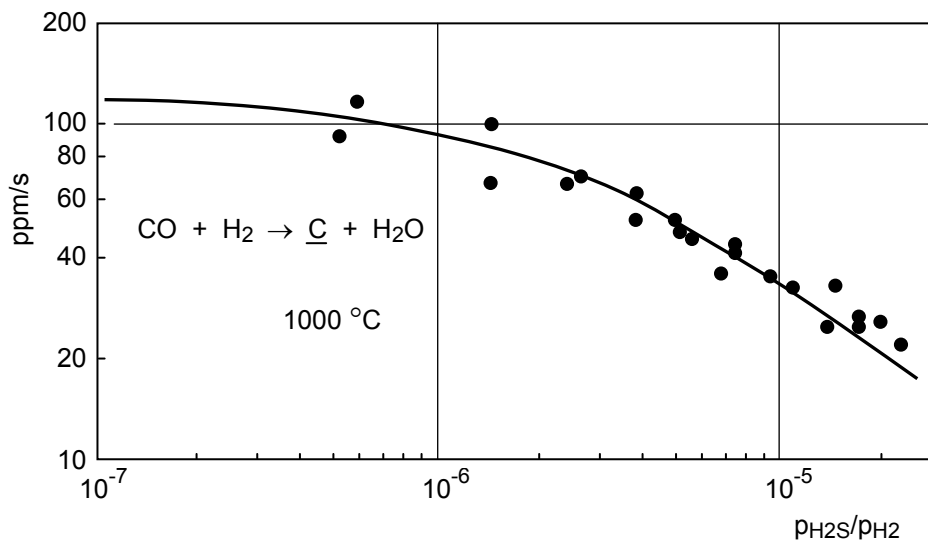


Nawet przy względnie niskiej aktywności atomów siarki w atmosferze nawęglającej, którą można obliczyć z przybliżonej zależności  $a_S \sim pH_2S/pH_2$  tworzy się na powierzchni materiału cienka jednoatomowa warstwa atomów siarki. Dzieje się tak np. w temperaturze 850 °C przy  $pH_2S/pH_2 \approx 10^{-6}$  [92, 93]. Zaadsorbowane na powierzchni atomy siarki podobnie jak zaadsorbowane atomy tlenu blokują dostęp atomom węgla i w ten sposób chronią warstwę wierzchnią przed nawęglaniem. Wobec tego wraz ze wzrostem stosunku  $pH_2S/pH_2$  obserwuje się spadek prędkości nawęglania, a prędkość tą można obliczyć z zależności:

$$\vec{v}_1 = k_1 \cdot pCO \cdot \frac{1}{1 + K_S \cdot pH_2S / pH_2 + K_O \cdot pH_2O / pH_2} \quad (15)$$

Jak wspomniano wyżej transport atomów węgla jest możliwy tylko poprzez miejsca na powierzchni nieobsadzone przez atomy siarki czy tlenu, tak jak to schematycznie przedstawiono na rys. 3.16. Zależność prędkości nawęglania  $v_l$  w funkcji zmierzonej aktywności atomów siarki w atmosferze nawęglającej składającej się z mieszaniny CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S w temperaturze 1000 °C przedstawiono na rys. 3.39. Jak wynika z rys. 3.39 już przy stosunku  $pH_2S/pH_2 \approx 10^{-5}$  widoczne jest znaczące zmniejszenie prędkości nawęglania [29]. Przy wyższej aktywności atomów siarki w atmosferze nawęglającej prędkość nawęglania  $v_l$  staje się odwrotnie proporcjonalna do aktywności atomów siarki co oznacza, że atomy siarki dążą do utworzenia na powierzchni atomowej monowarstwy. Nawet w stanie równowagi osiągniętej wg równania (14) niektóre atomy siarki opuszczają swoje miejsce na powierzchni doprowadzając do powstawania wakansów, poprzez które mogą przemieszczać się atomy węgla. Taka sytuacja ma miejsce aż do momentu gdy aktywności siarki w atmosferze nawęglającej osiągnie taką wartość, że na powierzchni żelaza zacznie powstawać siarczek FeS tj. przy stosunku  $pH_2S/pH_2 = 5,5 \cdot 10^{-3}$  w temperaturze 1000 °C.

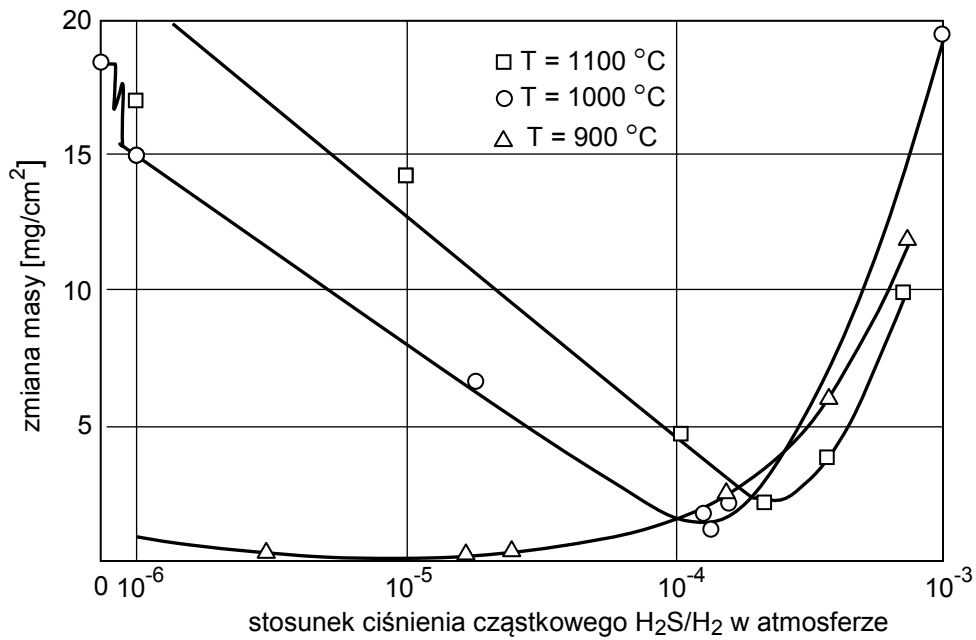




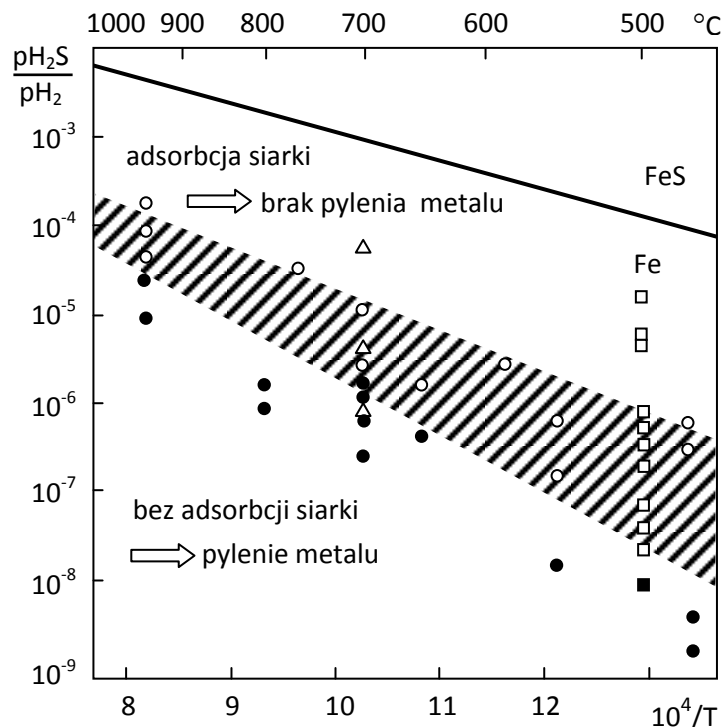
Rys. 3.39. Początkowa prędkość nawęglania żelaznej folii w funkcji stosunku  $pH_2S/pH_2$  (aktywności siarki) określona na podstawie pomiarów oporu elektrycznego. Wyniki uzyskane w temperaturze 1000 °C w mieszaninie gazowej  $H_2$ -CO- $H_2S$  [29]

Wnikanie atomów węgla może być blokowane nie tylko poprzez adsorpcje na powierzchni metalu atomów tlenu czy siarki, ale również poprzez segregacje pierwiastków śladowych znajdujących się w fazie metalicznej. Taka sytuacja została przedstawiona w pracach [94, 95], w której autorzy donosili, że dla hartowanej stali zawierającej śladowe ilości antymonu (około 100 ppm) następowało drastyczne ograniczenie transferu węgla z atmosfery gazowej do stali (patrz rys. 3.16). Taka sama zawartość w stali miedzi, cyny czy arsenu mniej efektywnie powstrzymywały atomy węgla przed wnikaniem do stali.

Wpływ zawartości siarki w atmosferze nawęglającej składającej się z mieszaniny  $CH_4$ - $H_2$ - $H_2S$  na degradację stopu Alloy 800 w temperaturze 900 – 1100 °C przedstawiony został na rys. 3.40. Jak wynika z rys. 3.40 w temperaturze 1000 °C nawęglanie i powstawanie wewnętrznych węglików najefektywniej jest powstrzymywane, gdy stosunek  $pH_2S/pH_2$  wynosi około  $10^{-4}$ . Przy wyższych wartościach  $pH_2S/pH_2$  materiał jest narażony na wiązanie siarki i powstawanie siarczków pierwiastków stopowych np. chromu czy manganu. Badania kinetyki reakcji (1) i (3) wskazują, że przy stosunku  $pH_2S/pH_2 \approx 10^{-4}$  prędkość wnikania atomów węgla do żelaza zmniejsza się około dwukrotnie [92, 93] w porównaniu z prędkością wnikania atomów węgla przy braku w atmosferze nawęglającej siarkowodoru. Przeprowadzone badania wskazują także, że przy tej wartości  $pH_2S/pH_2$  w temperaturze 1000 °C na warstwie żelaza powstaje monowarstwa złożona z atomów siarki (patrz rys. 3.41). Na rys. 4.41 przedstawiono



Rys. 3.40. Wpływ siarki na zmianę masy (powstawanie węglików) stopu Fe-20Cr-32Ni po 100 godz. nawęglania w temperaturach 900, 1000 i 1100 °C w mieszaninie gazowej  $CH_4-H_2-H_2S$  o aktywności węgla  $a_C = 1$  w zależności od stosunku  $H_2S/H_2$  [96]



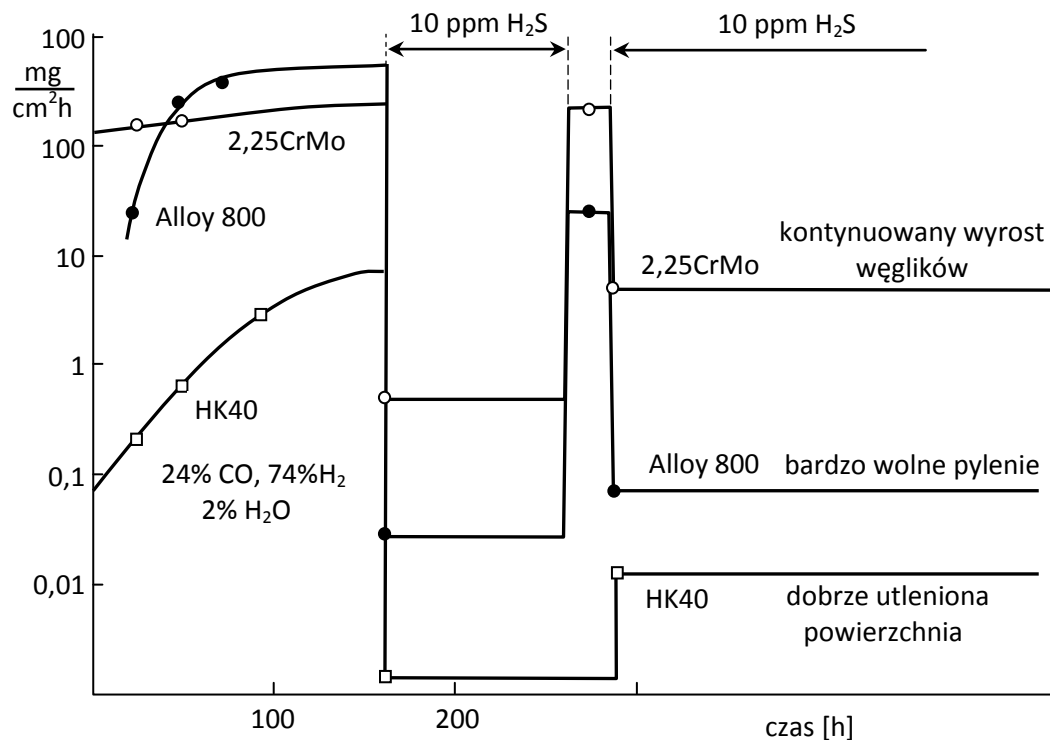
Rys. 3.41. Wykres  $\log(pH_2S/pH_2)$  w funkcji  $1/T$  obrazujący wpływ aktywności siarki w atmosferze gazowej na adsorbpcje jej atomów na powierzchni żelaza i proces pylenia żelaza [39]

wykres  $\log(pH_2S/pH_2)$  w funkcji  $1/T$  obrazujący wpływ temperatury i aktywności siarki w atmosferze gazowej na adsorbpcje jej atomów na powierzchni żelaza i proces pylenia żelaza. Wypełnione na czarno znaczki oznaczają, że nie doszło na

powierzchni próbek do adsorpcji atomów siarki i postępował proces pylenia metalu. Niewypełnione znaczniki oznaczają uformowanie przez atomy siarki warstwy na powierzchni próbek co powstrzymywało proces pylenia żelaza. Zakresowany obszar oznacza że atomy siarki częściowo zostały zaadsorbowane na powierzchni próbek, ale nie osiągnęły jeszcze stanu nasycenia, a proces pylenia postępuje wolno.

Jak wynika z powyższej analizy obecność siarki w atmosferze gazowej skutecznie powstrzymuje proces pylenia żelaza i jego stopów poprzez hamowanie rozpuszczania się węgla w ferryście i niedopuszczanie do jego przesylenia. 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 (2) i pewna liczba atomów węgla może dyfundować w głąb materiału. W takim przypadku proces pylenia nie zostanie całkowicie powstrzymany. Po przesyleniu 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 obserwowano ciągły jego wzrost bez rozpadu zarówno w atmosferze  $CO-H_2-H_2O-H_2S$  jak i  $CH_4-H_2-H_2S$ . Atomy siarki zapobiegają więc zmniejszeniu aktywności zaadsorbowanych na powierzchni cementytu atomów węgla do wartości mniejszych niż 1 co nie dopuszcza do rozpadu  $Fe_3C$  [47, 97- 99].

Działanie siarki [39] 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. 3.42. 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 adsorpcji siarki (14). 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.



Rys. 3.42. Zmiana prędkości pylenia w atmosferze nawęglającej bez oraz zawierającej  $\text{H}_2\text{S}$  w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ . Logarytm prędkości ubytku metalu w funkcji czasu pylenia dla stali 2,25CrMo, stopu 20Cr-32Ni (Alloy 800) oraz staliwa 25Cr-20Ni (HK 40) [39]

Dla stali 20Cr-32Ni (Alloy 800) obserwowano ciągle pylenie metalu, ale przy podawaniu siarkowodoru proces ten mocno wyhamowywał. Dla staliwa HK40 (25%Cr-20%Ni) podczas okresów, w których podawano  $\text{H}_2\text{S}$  odbudowywała się warstwa tlenków co powodowało, że przy ponownym usunięciu z atmosfery nawęglającej siarkowodoru 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.

Podsumowując ochrona stopów przed korozją typu pylenie metalu możliwa jest poprzez zablokowanie dostępu atomom węgla do dyfuzji w metalicznej osnowie poprzez zaadsorbowane na powierzchni stopu atomy siarki. Adsorbpcja atomów siarki powstających na skutek dysocjacji  $\text{H}_2\text{S}$  może chronić stale niskostopowe do temperatury  $600^\circ\text{C}$ . Zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  nie musi być duża, ale wymagana jest jego stała obecność w atmosferze gazowej. Tylko przy wysokim stosunku  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  oraz  $\text{CO}_2/\text{CO}$  może na ich powierzchni tworzyć się dodatkowo ochronna warstwa tlenkowa magnetytu.

Jeżeli warunki procesu technologicznego nie dopuszczają obecności siarki w atmosferze gazowej wówczas powinno stosować się stopy niklu z dużą zawartością chromu oraz

dotatkami aluminium lub krzemu co zapewni odporność materiału na korozję typu pylenie.

### 3.3.2. Warstwy tlenkowe

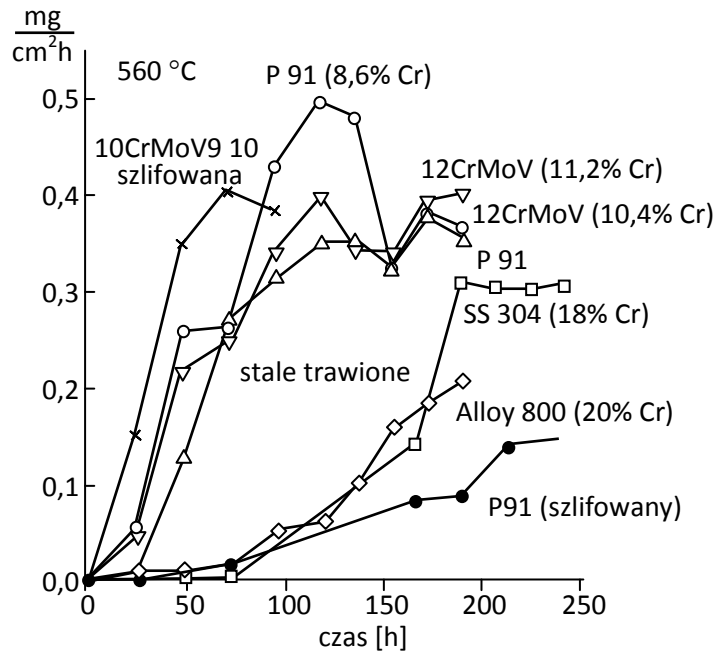
Ochrona stopów poprzez formowanie się na ich powierzchni szczelnej, jednorodnej i zwartej warstwy tlenków jest znacznie skuteczniejsza niż adsorpcja na ich powierzchni jednoatomowej warstwy siarki. Warunkiem skutecznej ochrony jest jednak, aby warstwa zbudowana była z tlenków bogatych w chrom tj. w przypadku stali wysokostopowych o strukturze austenitycznej czy ferrytycznej z tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a na stalach nisko i średniostopowych generalnie z zewnętrznej warstwy spinelu  $(\text{Mn,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  i wewnętrznej warstwy bogatej w chrom. Takie bogate w chrom warstwy nie formują się łatwo w temperaturach pracy tych stali tj. w zakresie około  $600\text{ }^\circ\text{C}$  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  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  i  $\text{M}_7\text{C}_3$ . 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 [50, 59, 61, 71].

Wpływ wielkości ziarna na degradację spowodowaną pyleniem był wykazany w pracy [61] przy analizie zniszczenia wymiennika ciepła wykonanego ze stali Alloy 800 i stali austenitycznej 304, który schładzał mieszaninę gazową z temperatury  $575\text{ }^\circ\text{C}$  do  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . W tych samych obszarach wymiennika niektóre blachy ze stopu Alloy 800 wykazywały ubytek metalu od 0 do 10 mm podczas gdy elementy wykonane ze stali 304 nie ulegały degradacji wcale. 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.

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 [61].

W pracach [59, 61, 71] przedstawiono wyniki badań pylenia czterech stali o strukturze ferrytycznej i dwóch o strukturze austenitycznej, na których określano wpływ szlifowania i trawienia powierzchni (w  $H_3PO_4-H_2SO_4$ ) 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. 3.43 i 3.44. Trawione stale o zawartości 2,25% Cr tj. stal 10CrMoV, 9% Cr tj. stal P91 oraz 10,4% Cr tj. stal 12CrMoV korodo-

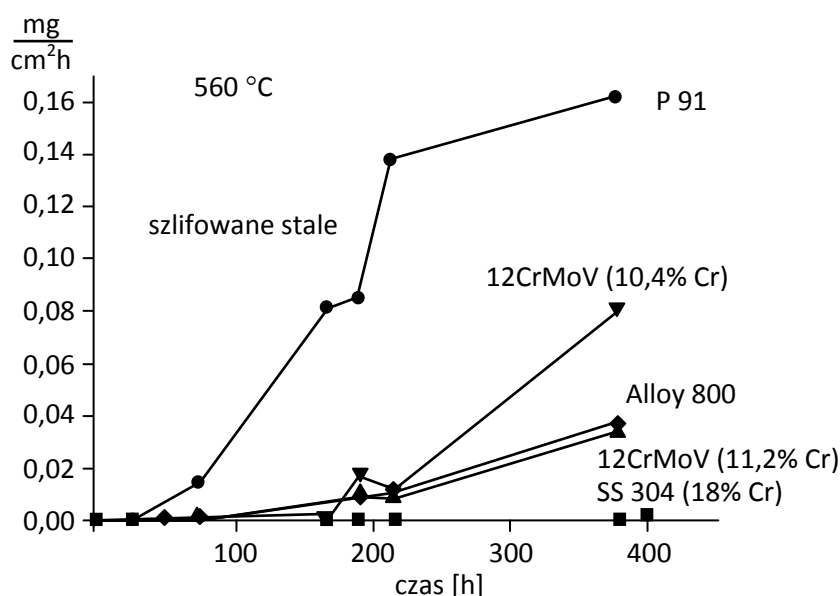


Rys. 3.43. Zmiany prędkości ubytku metalu spowodowane pyleniem w temperaturze 560 °C różnych trawionych stali [59]

wały 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 z 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 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 na pylenie. 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.

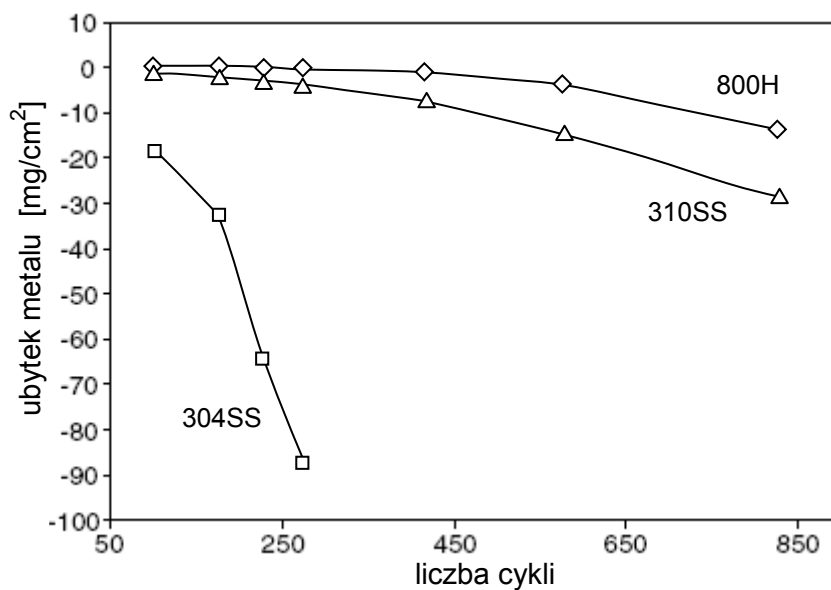
W pracy [85] przedstawiono natomiast wyniki badań pylenia trzech stali chromowo-niklowych o różnej zawartości niklu: 304SS (19Cr-9Ni), 310SS (25Cr-20Ni) oraz 800H (20Cr-32Ni). Eksperyment prowadzono w temperaturze 680 °C w atmosferze gazowej o składzie  $68\%CO-31\%H_2-1\%H_2O$  i aktywności atomów węgla w atmosferze  $a_C = 19$ . Do stali dodawano miedź w ilości 5, 10 i 20% (% at.).



Rys. 3.44. Zmiany prędkości ubytku masy metalu spowodowane pyleniem w temperaturze 560 °C różnych gatunków stali po szlifowaniu ich powierzchni [71]

Pomiary kinetyki pylenia stopów wykazały, że wszystkie stopy, które nie były stopowane miedzią ulegały pyleniu, przy czym stal 304SS wykazywała w tym samym czasie największy ubytek metalu (rys. 3.45). Zgodnie z Hansel *et al.* [101] w czasie pylenia stali nierdzewnych i żaroodpornych możliwe jest powstawanie wydzielen w austenitycznej osnowie, które powstają zgodnie z poniższymi reakcjami:





Rys. 3.45. Ubytki metalu podczas pylenia różnych stali austenitycznych [85]



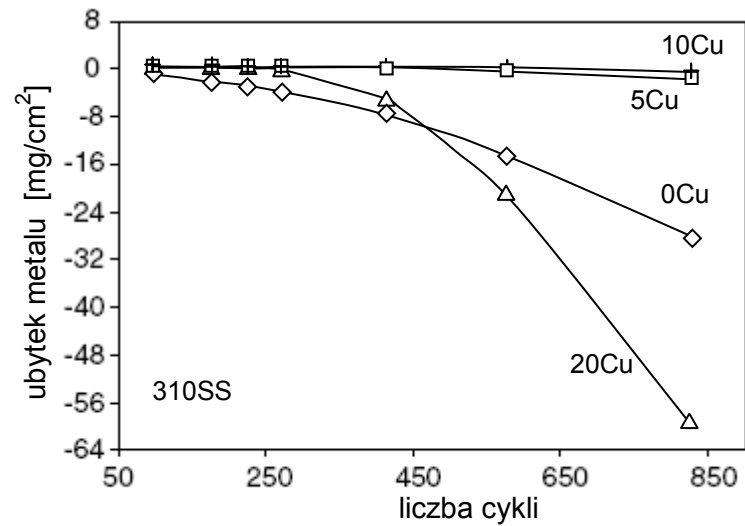
Powstające wydzielenia węglików i tlenków zubożały austenit w chrom. To z kolei prowadziło do tego, że przy powierzchni stopów powstawała warstwa składająca się z wydzieleni spinelu  $FeCr_2O_4$  zamiast zwartej warstwy tlenku  $Cr_2O_3$  na powierzchni stopów.

Dodatek miedzi nie miał wpływu na proces pylenia stali 304SS natomiast hamował atak korozyjny dla stopów 310SS i 800H z dodatkiem miedzi w ilości 5 i 10% (rys. 3.46). Dodatek miedzi w ilości 5 i 10% zmniejszał liczbę wydzieleni spinelu oraz zmniejszał rozpuszczalność węgla w austenicie co zmniejszało intensywność nawęglania stopów. Dodatek miedzi w ilości 20% powodował, że w mikrostrukturze stopów występowały w dużej ilości wydzielenia bogate w miedź, które były promotorem wewnętrznej grafityzacji i przyspieszały proces pylenia.

Podsumowując ochrona stopów przed korozją typu pylenie metalu możliwa jest poprzez zablokowanie dostępu atomom węgla do dyfuzji w metalicznej osnowie poprzez wytworzenie warstw tlenkowych bogatych w chrom. 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.



Rys. 3.46. Wpływ dodatku miedzi na ubytki stali 310SS spowodowane pyleniem [85]

#### **4. Teza pracy**

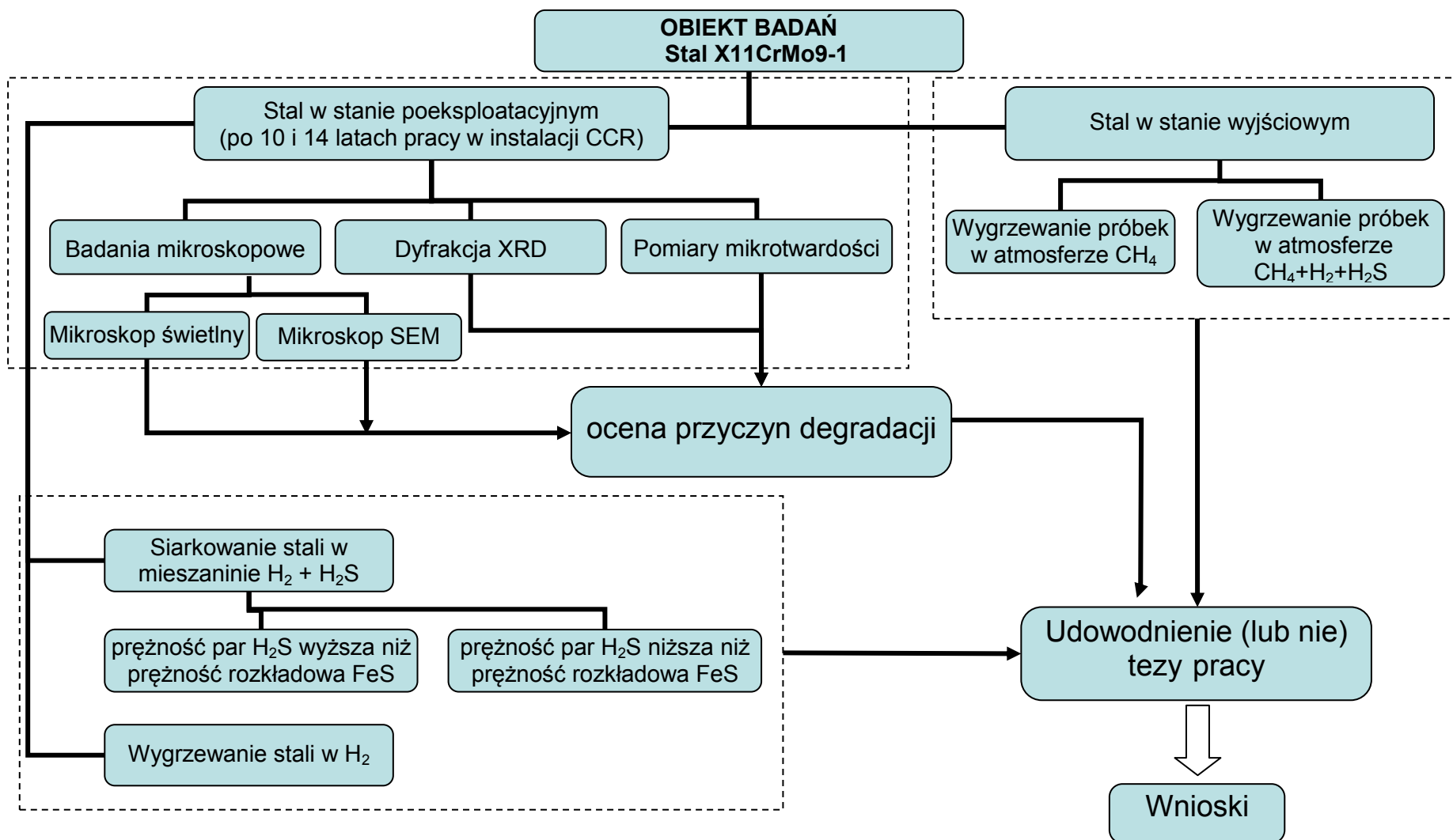
Wyniki badań przedstawiane w literaturze świadczą o tym, że w warunkach laboratoryjnych dozowanie niewielkich ilości siarki do atmosfery powodującej degradację stopów żelaza poprzez pylenie powoduje wytworzenie na powierzchni materiału cienkiej jednoatomowej grubości warstwy siarki, która skutecznie hamuje proces pylenia metalu. Brak jest jednak informacji jak dozowanie niewielkich ilości siarki do atmosfery nawęglającej wpłynie na proces pylenia stopu, który jest już w zaawansowanym stadium. W niniejszej pracy przyjęta teza brzmi: dozowanie niewielkich ilości siarki do atmosfery składającej się z metanu i wodoru może niekorzystnie wpływać na stal X11CrMo9-1 (P9 wg norm ASTM), która już znajduje się w zaawansowanym procesie pylenia metalu bowiem może tworzyć się zgorzelina siarczkowa, która będzie przyspieszać rozpad warstwy powierzchniowej stali. Ponadto zasady ochrony instalacji przed degradacją środowiskową mogą być wyznaczone w oparciu o badania materiału poeksploatacyjnego, podczas gdy modelowanie korozyjne w warunkach laboratoryjnych wymaga badań w złożonych mieszaninach węglowodorów i wodoru w czasie rzędu dziesiątek tysięcy godzin.

#### **5. Cele i program pracy**

Głównym celem pracy jest udowodnienie przyjętej tezy pracy. Aby to osiągnąć wyznaczono dodatkowe cele. Na podstawie przeprowadzonego rozpoznania literaturowego założono osiągnięcie celów naukowych i użytkowych pracy. Za cele naukowe przyjęto:

1. Ocena przyczyn degradacji stali X11CrMo9-1 (P9 wg norm ASTM) po 10 i 14 latach eksploatacji w instalacji platformingu CCR w środowisku węglowodorów i wodoru w temperaturze 600 °C.
2. Wyjaśnienie wpływu śladowych dodatków związków siarki do wsadu instalacji na postępowanie procesu degradacji stali X11CrMo9-1 w zaawansowanym stanie pylenia.
3. Modelowanie procesu pylenia stali w stanie wyjściowym w atmosferze węglowodorów i atmosferze składającej się z mieszaniny węglowodorów, wodoru i siarkowodoru.

Celem użytkowym pracy jest przedstawienie zasad ochrony instalacji platformingu CCR przed degradacją środowiskową.



Rys. 5.1. Schemat blokowy przyjętego programu badań

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

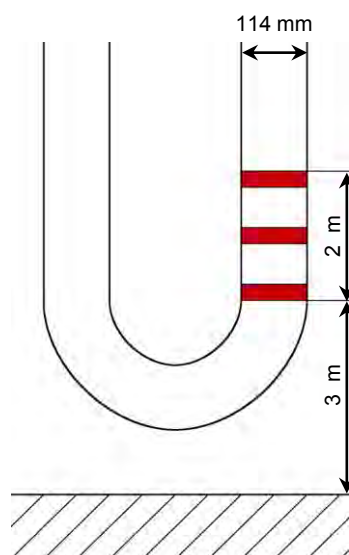
Program badań przedstawiono na rys. 5.1.

## 6. Badania stali X11CrMo9-1 po eksploatacji w instalacji platformingu CCR

### 6.1. Materiał do badań pobrany z instalacji

Z uwagi na zmiany współczynnika WIT oraz ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę metalu wynoszącą 600 °C po 10 latach z pieca F4 (patrz rys. 3.2), w obszarze, w którym występuje najwyższa temperatura, został wycięty fragment rury wylotowej nr 12, tak jak to pokazano na rys. 6.1. Po przeprowadzeniu remontu w czasie rozruchu instalacji, w celu zmniejszenia aktywności nowego katalizatora przez pewien czas dozowano niewielkie ilości związków siarki. W czasie kolejnego remontu przeprowadzonego po następnych 4 latach eksploatacji zostały ponownie pobrane próbki z wszystkich czterech pieców z miejsc jak opisano wyżej.

Badania metalograficzne przeprowadzono na przekroju poprzecznym rury, której nominalna średnica wynosiła 114 mm, a grubość ścianki była równa 6 mm.



Rys. 6.1. Schemat fragmentu rury wylotowej pieca wraz z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek do badań

W Tabeli 2 zestawiono parametry środowiska korozyjnego, w którym przebywał piec oraz parametry pracy pieca.

Tabela 2. Parametry pracy pieca oraz środowiska korozyjnego

Lata	1995-2005	2005-2009
<b>Wsad</b>	Odsiarczona benzyna ciężka i gaz wodorowy	Odsiarczona benzyna ciężka i gaz wodorowy z dodatkiem związku siarki w czasie rozruchu instalacji w celu zmniejszenia aktywności nowego katalizatora
<b>Temperatura wsadu w rurach wylotowych</b>	500°C – 520°C	500°C – 515°C
<b>Ciśnienie wsadu</b>	0,78 MPag (F1) - 0,70 MPag (F4), ppH <sub>2</sub> : 0,55 MPag (F1) - 0,56 MPag (F4)	0,78 MPag (F1) - 0,70 MPag (F4), ppH <sub>2</sub> : 0,55 MPag (F1) - 0,56 MPag (F4)
<b>S w benzynie</b>	~ 0,25 ppm	~ 0,25 ppm
<b>H<sub>2</sub>S w gazie wodorowym</b>	< 0,5 ppm	< 0,5 ppm
<b>Temperatura metalu</b>	~ 600°C	~ 600°C

## 6.2. Metodyka badań próbek materiałów pobranych z instalacji

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

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.

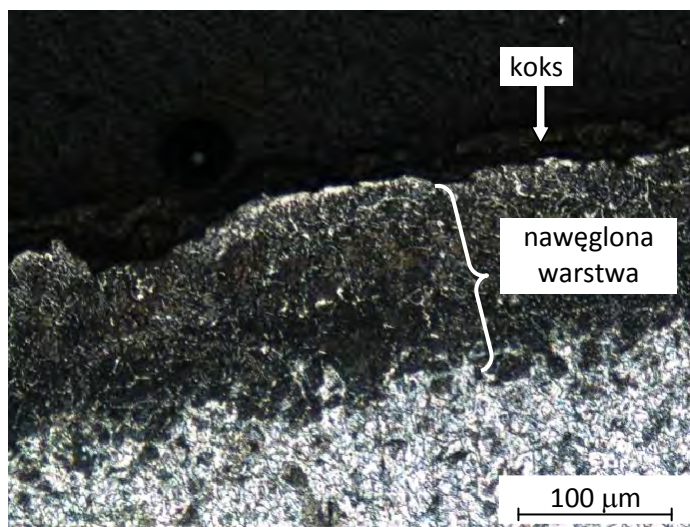
W badaniach metalograficznych zastosowano także mikroskop skaningowy firmy Hitachi S3400N oraz S4200. W badaniach metalograficznych przy użyciu tych mikroskopów określano mikrostrukturę materiału, a także przy zastosowaniu przystawki EDS określano skład chemiczny stali zbierając sygnały zarówno z określonej powierzchni jak i punktów mikrostruktury.

W celu identyfikacji składników fazowych znajdujących się w produktach korozji przeprowadzono badania dyfrakcyjne XRD przy wykorzystaniu dyfraktometru XPERT PRO z miedzianą anodą emitującą wiązkę elektronów o długości fali 0,07 Å.

Aby określić przybliżoną zawartość węgla w nawęglonej warstwie stali przeprowadzono także 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, a następnie obliczono średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników oraz wyznaczono odchylenie standardowe.

### 6.3. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji w instalacji platformingu katalitycznego CCR

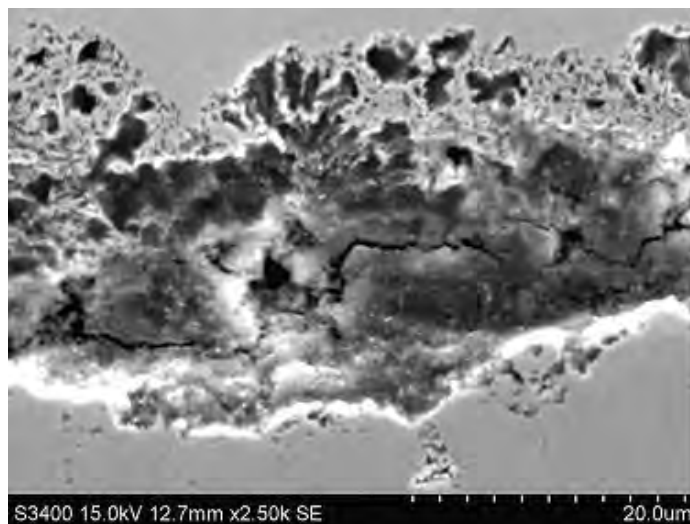
Powierzchnia wewnętrzna rur pokryta była cienką warstwą ciemnego osadu. Rys. 6.2. przedstawia obraz przekroju poprzecznego rury, na którym widoczne są trzy warstwy: warstwa produktów korozji (koks), warstwa nawęglonego materiału oraz podłoże. Grubość warstwy koksu nie jest stała i zmienia się w granicach około 15-25  $\mu\text{m}$ , natomiast warstwa nawęglona posiada grubość około 100-150  $\mu\text{m}$ . Przy



Rys. 6.2. Mikrostruktura ujawniona na przekroju poprzecznym rury po 10 latach eksploatacji. Zgląd trawiony nitałem, mikroskop świetlny

większym powiększeniu, przy użyciu mikroskopu skaningowego, widoczne są produkty korozji tak jak przedstawia to rys. 6.3. Granica rozdziału pomiędzy produktami korozji a metalicznym podłożem posiada załączki charakterystycznych dla procesu pylenia „języków”. Badania metalograficzne zglądów nietrawionych wykazały, że warstwa produktów korozji była silnie porowata (patrz rys. 6.3).

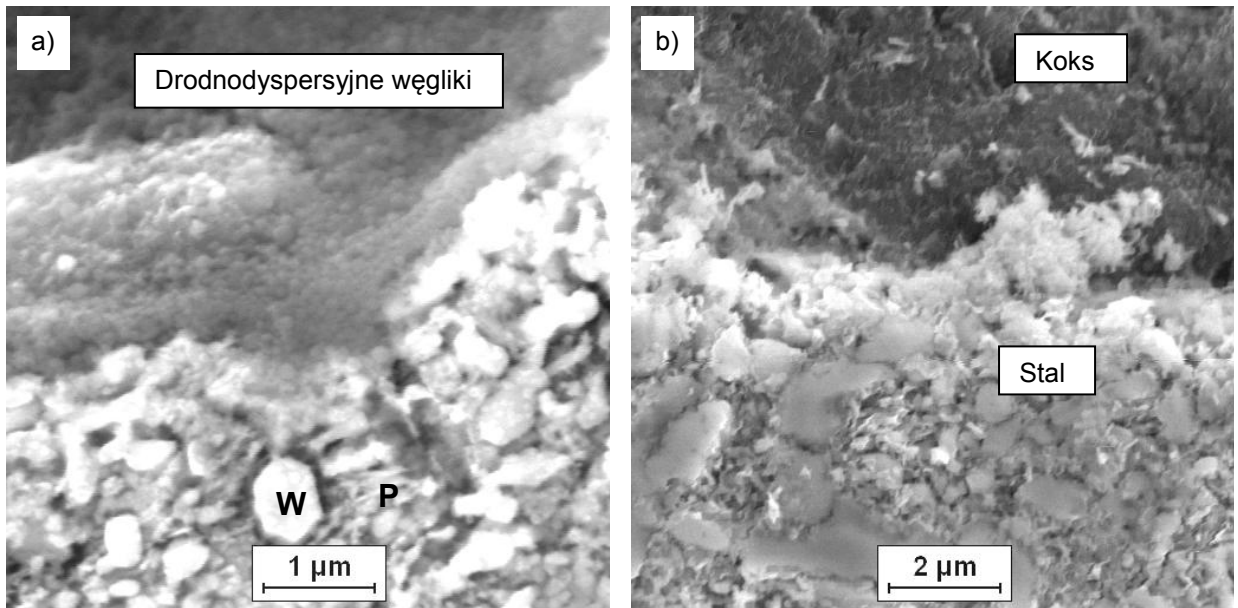
Jak wykazały badania metalograficzne zglądów trawionych warstwa wierzchnia stali została silnie nawęglona do wartości skutkującej całkowitym zanikiem osnowy metalicznej w strefie przypowierzchniowej. W strefie tej utworzyła się „pseudoosnowa”



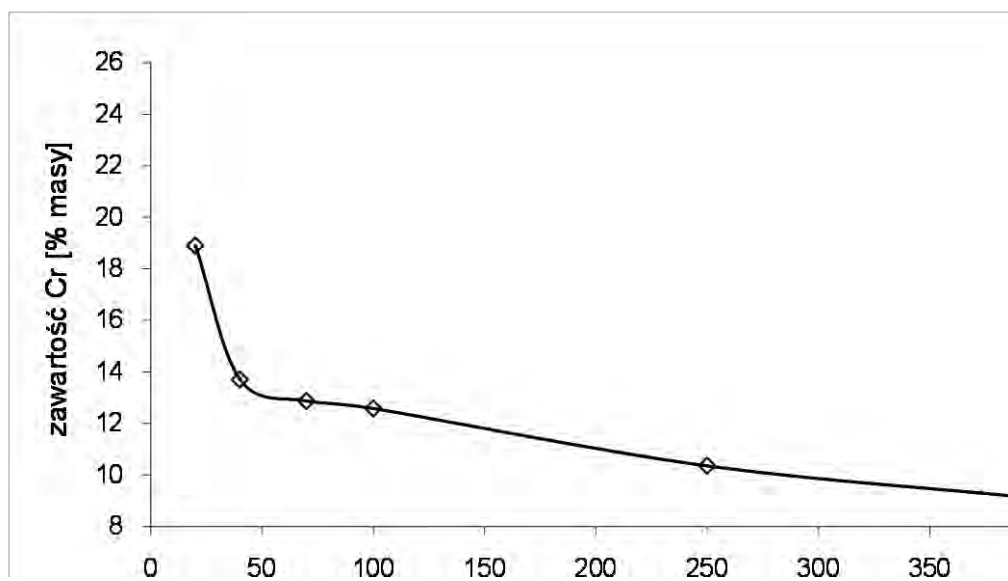
Rys. 6.3. Stal 9Cr-1Mo po 10 latach eksploatacji w piecu 440-F4: warstwa koksu na powierzchni stali. Zgląd nietrawiony, SEM

złożona z drobnodispersyjnych węglików, otaczająca duże, pierwotne węgliki. W wyniku przemian strukturalnych w osnowie metalicznej i pierwotnych węglikach, pod warstwą produktów korozji utworzyła się ciągła warstwa drobnodispersyjnych węglików. Utworzenie tej warstwy zainicjowało proces pylenia metalu. Obrazy strefy drobnodispersyjnych węglików zamieszczono na rys. 6.4. Na rys. 6.4a przedstawiono ciągłą warstwę węglkową, a na rys. 6.4b warstwę częściowo przemienioną w pył metalu, oraz koks utworzony w wyniku osadzenia węgla ze środowiska na produktach pylenia metalu. Na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz analiz zawartości pierwiastków metalicznych ustalono, że warstwa ta jest wzbogacona w chrom (patrz rys. 6.5). W celu określenia przybliżonego rozkładu węgla w stali, wykonano pomiary mikrotwardości. Na rys. 6.6 przedstawiono profil rozkładu mikrotwardości na przekroju poprzecznym rury. Badania mikrotwardości potwierdziły wyniki badań metalograficznych. Jak wynika z rys. 6.6 warstwa nawęglona ma grubość około 150 – 200  $\mu\text{m}$ . Z rysunków 6.4, 6.5 i 6.6 można wnioskować, że pod warstwą koksu mikrostruktura stali złożona jest głównie z licznych, drobnych węglików o wysokiej średniej zawartości chromu.

W celu identyfikacji fazowej produktów korozji wykonano badania XRD. Jak wynika



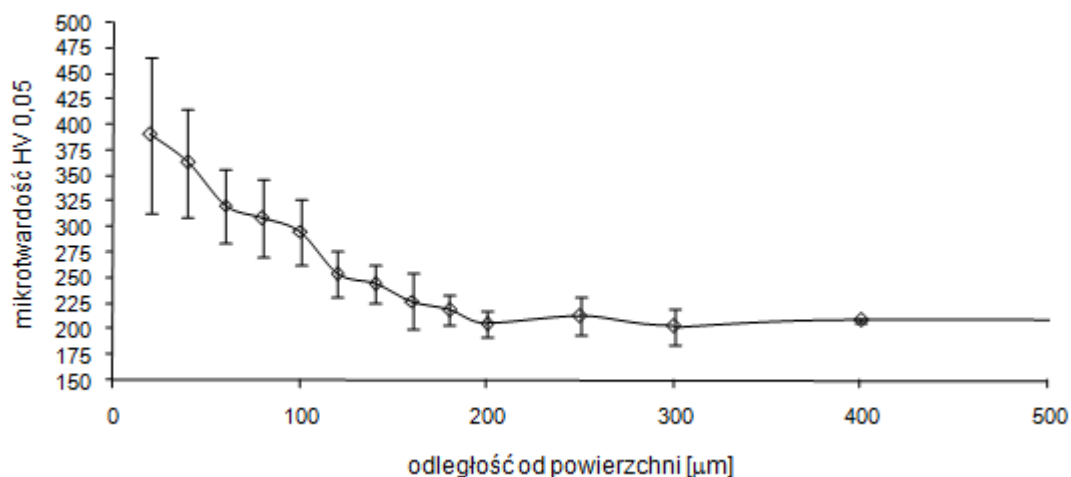
Rys. 6.4. Stal 9Cr-1Mo po 10 latach eksploatacji w piecu 440-F4: ciągła warstwa drobnodispersyjnych węglików oraz duże pierwotne węgliki (W) w „pseudoosnowie” metalicznej (P) – rys. a), granica międzyfazowa stal – koks – rys.b) SEM



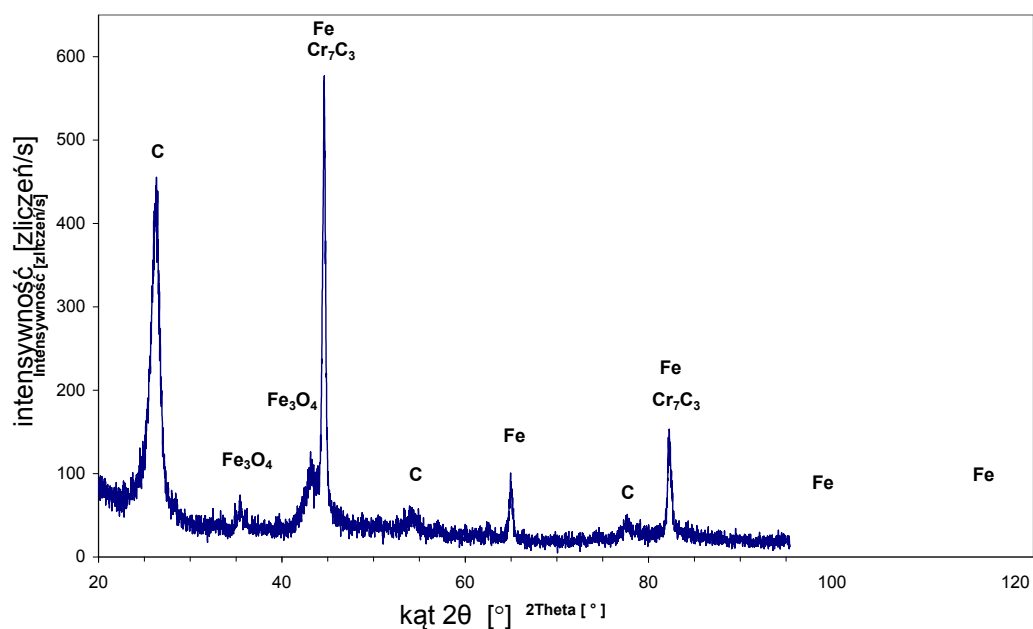
Rys. 6.5. Zmiany zawartość chromu w stali w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury po 10 latach eksploatacji. EDS

z rys. 6.7 wśród składników fazowych produktów korozji zidentyfikowano węgiel, żelazo, tlenki żelaza  $Fe_3O_4$  oraz węgliki chromu  $Cr_7C_3$ . Piki od żelaza i węglika chromu częściowo pokrywają się dlatego nie można określić udziału obu faz w produktach korozji. Pik węgla wskazuje na to, że jest on podstawowym składnikiem produktów korozji. Zidentyfikowane w warstwie koksu składniki są charakterystycznymi produktami korozji typu pylenie metalu.





Rys. 6.6. Rozkład mikrotwardości w warstwie wierzchniej rury pieca po 10 latach eksploatacji w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej

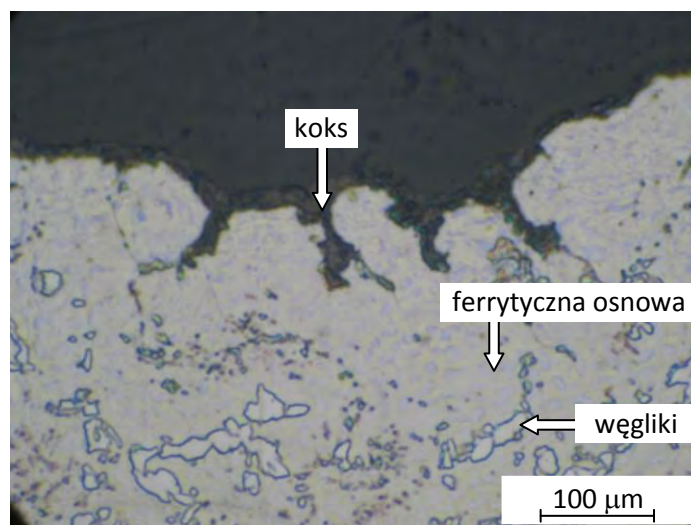


Rys. 6.7. Wynik analizy dyfrakcyjnej wykonanej na wewnętrznej powierzchni rury

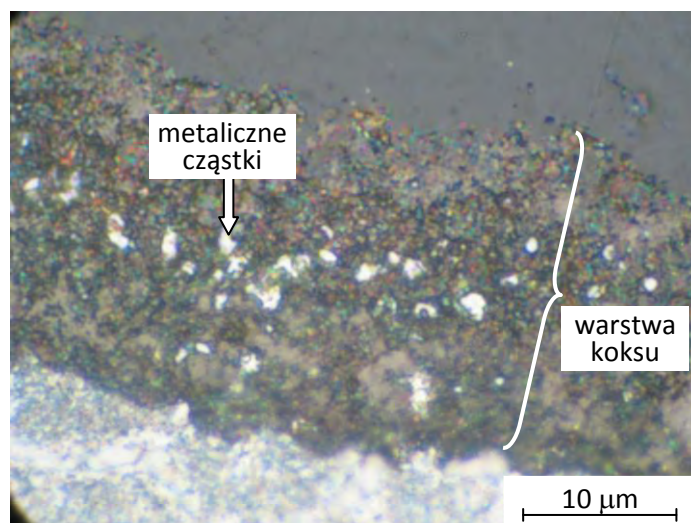
Jak wynika z przedstawionych wyników badań korozja ma charakter równomierny i przebiega z małą szybkością. Ubytki grubości ścianek rur po 10 latach były praktycznie bez znaczenia dla dalszej eksploatacji pieców. Niekorzystnym zjawiskiem jest natomiast tworzenie się pyłów złożonych z cząstek żelaza, węglików oraz grafitu na wewnętrznych powierzchniach rur.

#### 6.4. Stal X11CrMo9-1 po 14 latach eksploatacji w instalacji platformingu katalitycznego CCR

Mikrostruktura rury pieca instalacji platformingu CCR po kolejnych czterech latach eksploatacji uległa zmianie. Jak wykazały badania metalograficzne wykonane na przekroju poprzecznym grubość warstwy koksu uległa nieznacznie zwiększeniu tak jak to pokazano na rys. 6.8 i 6.9. Na rys. 6.8 na zglądzie nietrawionym widoczne są w warstwie nawęglonej globularne węgliki o różnej wielkości. Rozkład węglików w metalicznej osnowie może sugerować, że występują one na granicach ziaren ferrytu. Czasem obserwuje się grube węgliki tworzące nieciągłą siatkę na granicach ziaren ferrytu. Przy większym powiększeniu warstwy koksu widoczne są występujące w niej

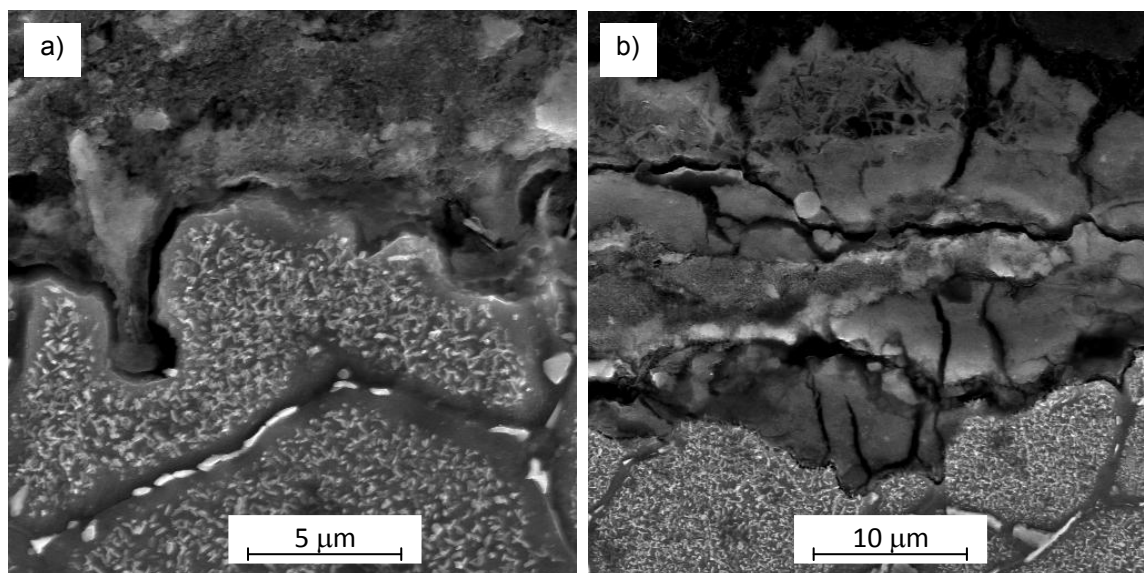


Rys. 6.8. Mikrostruktura ujawniona na przekroju poprzecznym rury po 14 latach eksploatacji. Mikroskop świetlny



Rys. 6.9. Warstwa koksu widoczna na przekroju poprzecznym rury po 14 latach eksploatacji. Mikroskop świetlny

metaliczne cząstki o różnej wielkości, tak jak pokazano to rys. 6.9. Badania metalograficzne przekroju poprzecznego wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego wykazały, że pod warstwą koksu znajduje się pseudoosnowa złożona z węglików. Węgliki rozmieszczone były również na granicach ziaren ferrytu (patrz rys. 6.10a). Analiza EDS wykazała, że w warstwie produktów korozji występują cząstki



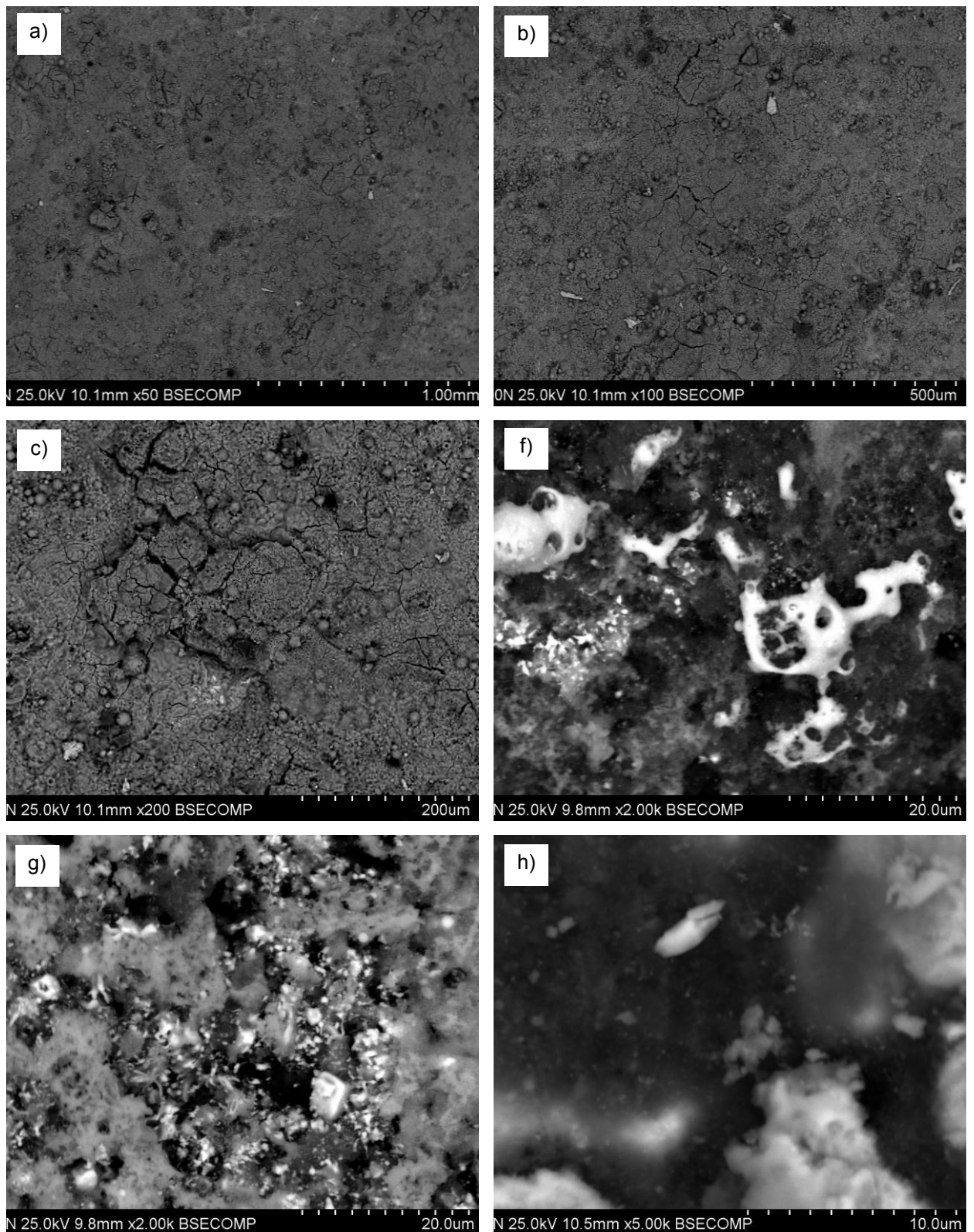
Rys. 6.10. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym rury po 14 latach eksploatacji. Widoczna warstwa koksu, pod którą występują ziarna z pseudoosnową węglkową. Na granicach ziaren widoczne są węgliki. Mikroskop skaningowy

metaliczne zawierające żelazo, chrom, mangan i molibden (patrz Tablica 1).

Przy użyciu mikroskopu skaningowego wykonano również obserwacje powierzchni koksu. Wyniki badań dla różnych powiększeń przedstawiono na rys. 6.11. Jak wynika z rys. 6.11 na powierzchni koksu można było zaobserwować fragmenty zdegenerowanych

Tablica 1. Obraz produktów korozji na przekroju poprzecznym rury po 14 latach eksploatacji z zaznaczonymi miejscami analizy składu chemicznego

	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Mn-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Mo-L</i>
<i>pt1</i>	—	0,15	—	99,85	—
<i>pt2</i>	1,61	7,12	—	89,92	1,35
<i>pt3</i>	2,05	59,31	6,22	26,71	—
<i>pt4</i>	1,72	38,94	2,55	44,41	4,32
<i>pt5</i>	2,16	8,02	—	86,74	2,00
<i>pt6</i>	2,50	10,31	—	84,00	1,83



Rys. 6. 11. Obrazy powierzchni wewnętrznej rury ze stali X11CrMo9-1 po 14 latach eksploatacji w instalacji platformingu CCR. Mikroskop skaningowy

cząstek metalicznych prawdopodobnie węglików (rys. 6.11f i 6.11g).

Przedstawione wyniki badań świadczą o tym, że degradacja rur pieców w instalacji platformingu CCR wykonanych ze stali X11CrMo9-1 następuje w wyniku korozji wysokotemperaturowej typu pylenie metalu.

Pylenie metalu jest formą wysokotemperaturowej korozji, której ulega m.in. żelazo, stale niskostopowe i wysokostopowe w środowiskach gazowych o aktywności węgla  $a_C > 1$ . Skutkami pylenia metalu w instalacjach przemysłowych są ubytki materiału – równomierne lub mające postać wżerów, oraz produkty korozji złożone z grafitu oraz cząstek metalicznych/węglików/tlenków. Do chwili obecnej brak jest danych o mechanizmie pylenia wymienionych materiałów w warunkach przemysłowych. Mechanizm pylenia metalu został określony w oparciu o badania w warunkach laboratoryjnych, głównie w mieszaninach  $CO-H_2-H_2O$ , w temperaturach 400-700°C.

Ustalono, że w wypadku żelaza i stali niskostopowych proces obejmuje kilka etapów [40, 43, 48, 50]:

- Transport węgla z fazy gazowej do fazy metalicznej, przesylenie metalu węglem ( $a_C > 1$  w metalu) i dyfuzję węgla w głąb metalu.
- Utworzenie cementytu  $Fe_3C/M_3C$  ( $M$  = pierwiastki stopowe) przy powierzchni stali i zablokowanie transportu węgla.
- Osadzenie grafitu z fazy gazowej na powierzchni stali, spadek aktywności węgla na granicy z cementytem do  $a_C = 1$ , rozpad cementytu na żelazo i grafit, tj.  
 $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ .
- Dordzeniowy wzrost fazy grafitowej kosztem cementytu oraz dyfuzja żelaza przez warstwę grafitu i utworzenie skupisk cząstek metalu o średnicy około 20 nm.
- Osadzania grafitu z fazy gazowej, katalizowane przez cząstki żelaza, oraz wzrost warstwy koksu.

Warstwy cementytu, grafitu i koksu nie mają zwartej budowy. Środowisko ma stały kontakt z fazą metaliczną, skutkiem czego pylenie metalu postępuje w sposób ciągły.

Ustalono, że korozja ma charakter równomierny i przebiega z małą szybkością.

## **7. Badania modelowe wpływu dodatku związków siarki do wsadu instalacji platformingu CCR na proces pylenia metalu rur pieców**

Aby ograniczyć postęp degradacji materiału rur, zalecono ciągle dozowanie małych ilości związków siarki do wsadu pieców, na podstawie doświadczenia licencjodawcy (UOP). Należało jednak rozważyć zasadność tego rozwiązania w sytuacji znacznego zaawansowania procesu pylenia metalu.

W celu uzyskania argumentów przemawiających za lub przeciw dozowaniu siarki, konieczne było wykonanie szeregu badań. Określono wpływ siarki na postęp degradacji stali w oparciu o próby długotrwałego siarkowania poeksploatacyjnej stali w warunkach laboratoryjnych [10, 102]. Badania wykonano w Katedrze Fizykochemii Ciała Stałego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Badania siarkowania prowadzono przy prężności siarki niewiele wyższej od prężności rozkładowej FeS, zatem sprzyjającej powstaniu zgorzeliiny siarczkowej na badanym materiale oraz przy prężności niższej od prężności rozkładowej FeS.

### **7.1. Metodyka badań materiałowych**

#### *Skaningowa mikroskopia elektronowa*

Badania techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przeprowadzono na zglądach metalograficznych, przygotowanych na pełnych przekrojach poprzecznych próbek. Do trawienia zglądów użyto odczynnika o składzie: 4 g kwasu pikrynowego, 1 cm<sup>3</sup> kwasu solnego, 100 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego. Zgłady poddano badaniom na elektronowym skaningowym mikroskopie (SEM) z emisją polową FE S-4200 Hitachi oraz na mikroskopie Philips XL 30E. Zarejestrowano uszkodzenia korozyjne i zmiany mikrostruktury stali wynikające z wpływu środowisk laboratoryjnych. Przy pomocy spektrometrów rentgenowskich dyspersji energii (EDS) sprzężonych z mikroskopami określono jakościowo i punktowo ilościowo skład chemiczny produktów korozji, wykonano analizy punktowe składu chemicznego w mikroobszarach stali, a na podstawie analiz polowych – określono profile chromu, molibdenu i żelaza w warstwach wierzchnich stali, tj. zmiany stężenia wymienionych pierwiastków w funkcji odległości od powierzchni stali. W niniejszej pracy zamieszczono tylko profile chromu, gdyż koncentracja molibdenu była mała, a w wypadku żelaza - zmiany stężenia były proporcjonalne do zmian stężenia chromu. Profile chromu były pośrednim wskaźnikiem zmian koncentracji węgla, którego oznaczenie w mikroobszarach stali,

przy użyciu obecnie stosowanych technik analitycznych, obarczone jest dużym błędem pomiarowym.

#### *Pomiary mikrotwardości*

Pomiary mikrotwardości wykonano na zglądach metalograficznych przy użyciu mikrotwardościomierza PMT-3. Określono profile mikrotwardości, tj. zmiany mikrotwardości w funkcji odległości od powierzchni próbek, które były pośrednim wskaźnikiem zmian stężenia węgla.

#### *Dyfrakcja rentgenowska*

Badania techniką dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono na próbkach bezpośrednio po ekspozycji w atmosferach laboratoryjnych. Identyfikowano produkty korozji posługując się dyfraktometrem rentgenowskim (XRD) Philips X'Pert.

## **7. 2. Siarkowanie próbek materiału poeksploatacyjnego w atmosferze $H_2 + H_2S$**

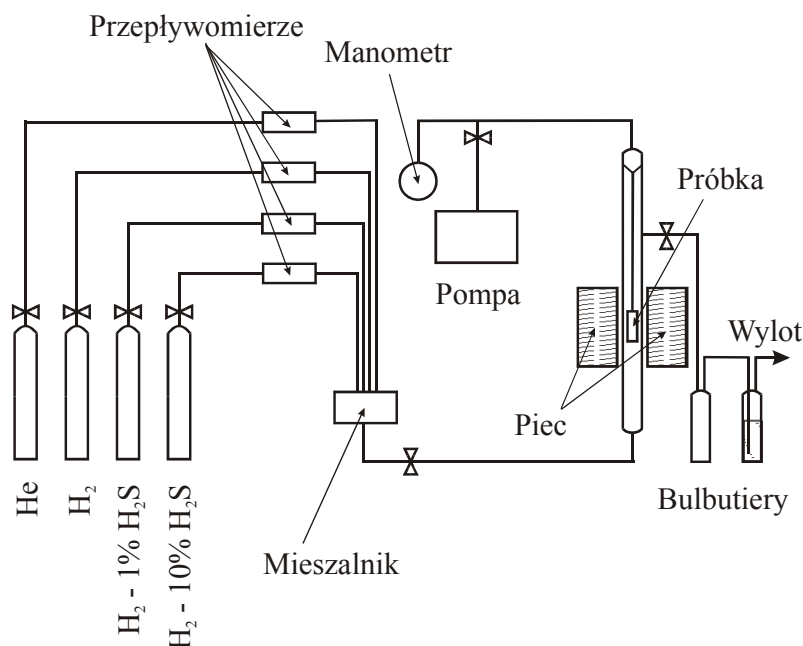
### **7.2.1. Siarkowanie przy prężności par $H_2S$ niższej od prężności par $FeS$**

Celem badań było określenie ewentualnych skutków oddziaływania niezwykle małych ilości siarki – niższych od prężności dysocjacyjnej  $FeS$  – zawartych w atmosferze gazów reakcyjnych o temperaturze 600 °C, na stal X11CrMo9-1 po jej uprzedniej 10-letniej eksploatacji w piecu 440-F4 instalacji Platformingu CCR.

Realizacja tego zadania wymagała w pierwszym rzędzie obliczenia ciśnienia rozkładowego siarczku żelaza (II),  $FeS$ , o którym wiadomo, że w dwufazowej zgorzelinie siarczkowej mogącej narastać na żelazie w temperaturze 600 °C będzie powstawał przy znacznie niższych prężnościach par siarki niż siarczki żelaza (IV), tj.  $FeS_2$ . Prężność rozkładowa  $FeS$  w temperaturze 600 °C, obliczona na podstawie danych termodynamicznych [103] wynosi  $4,1 \cdot 10^{-13}$  atm.

W następnej kolejności przeprowadzono serie długotrwałych badań siarkowania stali w temperaturze 600 °C i przy prężności par siarki  $4,1 \cdot 10^{-14}$  atm, a więc przy prężności o rząd wielkości mniejszej od prężności rozkładowej  $FeS$ . Eksperymenty prowadzono zatem w warunkach wykluczających – z termodynamicznego punktu widzenia – powstawanie zgorzeliny siarczkowej na badanym materiale. Uzyskanie tak niskich wartości prężności par siarki nie jest możliwe w czystych parach siarki, a jedynie w mieszaninie gazów  $H_2-H_2S$ , dlatego też badania prowadzono w aparaturze

przystosowanej do siarkowania w mieszaninach tych gazów, schematycznie przedstawionej na rys. 7.1.



Rys. 7.1. Schemat aparatury do siarkowania w atmosferze gazów  $H_2-H_2S$

Prężności par siarki w mieszaninie reakcyjnej określano w oparciu o równowagę termodynamiczną ustalającą się w określonej temperaturze w mieszaninie  $H_2-H_2S$ . W omawianej aparaturze mieszano czysty wodór, uzyskiwany z generatora wodoru, z mieszaniną  $H_2-H_2S$  zawierającą 1% siarkowodoru. Dzięki tak dobranemu składowi mieszanek, w zakresie temperatur 500-700 °C można było osiągnąć parcjalne prężności par siarki od około  $9 \cdot 10^{-16}$  do  $3,4 \cdot 10^{-7}$  atm. Szybkość przepływu gazów kontrolowana była za pośrednictwem elektronicznych przepływomierzy masowych i wynosiła do 250 ml/min.

Kolejność operacji wykonywanych podczas posługiwania się opisywaną aparaturą była następująca. Najpierw wewnątrz rury reakcyjnej umieszczano badaną próbkę i rozpoczynano proces odpompowywania całej aparatury celem usunięcia z niej powietrza. Następnie, poprzez elektroniczny przepływomierz masowy wprowadzano do aparatury hel o wysokiej czystości. Po osiągnięciu w aparaturze ciśnienia helu równego 1 atm, zaprzestawano dalszego wprowadzania helu, a jednocześnie rozpoczynano wprowadzanie do aparatury wodoru i siarkowodoru. W tym samym czasie rozgrzewany był piec elektryczny, uprzednio opuszczony poniżej rury reakcyjnej. Po osiągnięciu żądanej temperatury reakcji piec podnoszono do odpowiedniego poziomu, tak aby próbka znalazła się w ściśle kontrolowanej, izotermicznej jego strefie. W celu



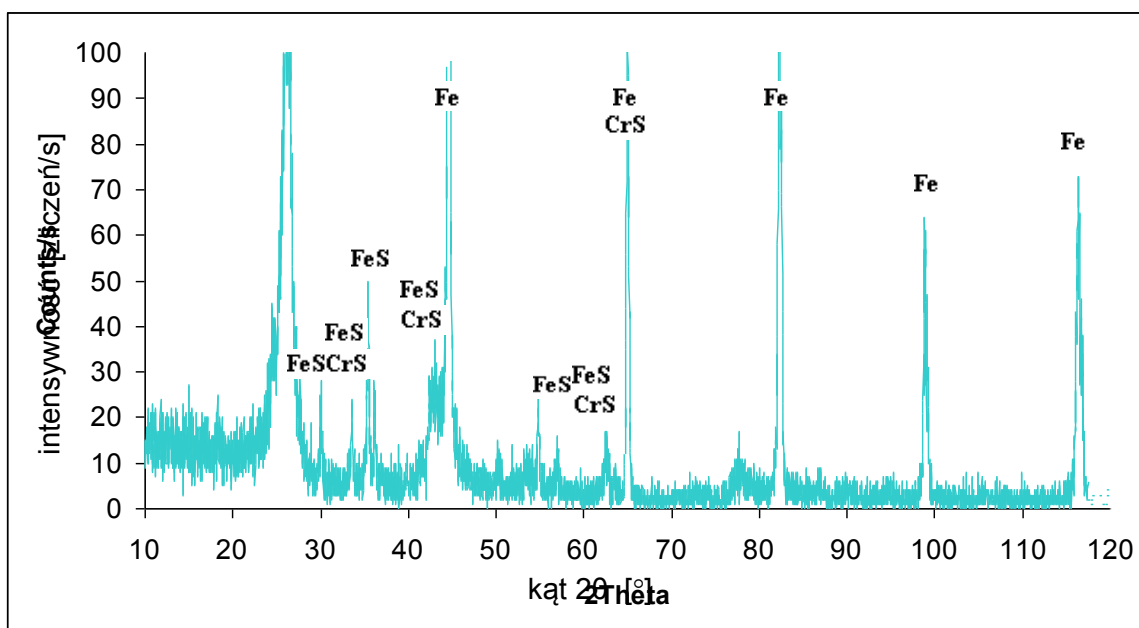
zakończenia pomiarów opuszczano piec reakcyjny poniżej dolnego położenia rury reakcyjnej, wprowadzając jednocześnie zamiast wodoru i siarkowodoru, strumień zimnego helu do strefy reakcji i natychmiastowo schładzając próbkę. Umożliwiało to "zamrażanie" struktury badanego materiału, co w konsekwencji pozwalało sprawdzić na drodze badań rentgenograficznych jego skład fazowy.

Próbki stali siarkowano w następujących warunkach:

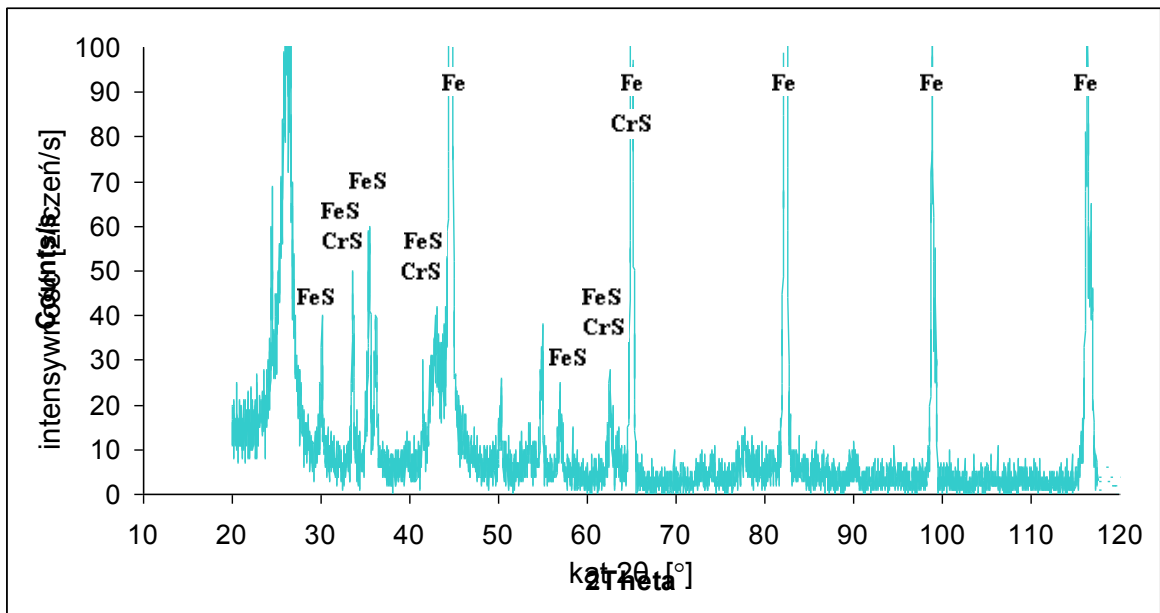
- 600 °C; ciśnienie par siarki  $4,1 \cdot 10^{-14}$  atm; czas siarkowania 166 godzin,
- 600 °C; ciśnienie par siarki  $4,1 \cdot 10^{-14}$  atm; czas siarkowania 766 godzin.

Uzyskane w ramach przeprowadzonych badań przyrosty masy próbek świadczyły jednoznacznie o tworzeniu się na ich powierzchniach lub w warstwach wierzchnich zgorzelin siarczkowych. Wyniki te znalazły pełne potwierdzenie w rezultatach analiz rentgenograficznych, które wykazały, że – wbrew przeprowadzonym rozważaniom termodynamicznym – w procesie długotrwałego siarkowania próbek stali w temperaturze 600 °C i przy prężności par siarki  $4,1 \cdot 10^{-14}$  atm, a więc o rząd wielkości niższej od prężności dysocjacyjnej FeS, powstaje siarczek żelaza (II), FeS. W siarkowanym materiale utworzył się również siarczek chromu CrS. Przy założeniu, że CrS powstaje bezpośrednio na chromie, prężność dysocjacyjna CrS w temperaturze 600 °C wynosi  $1,1 \cdot 10^{-21}$  atm. W warunkach niniejszego eksperymentu, prężność rozkładowa CrS była o wiele rzędów wielkości wyższa.

Wyniki analiz rentgenograficznych zamieszczono na rys.7.2 i 7.3.

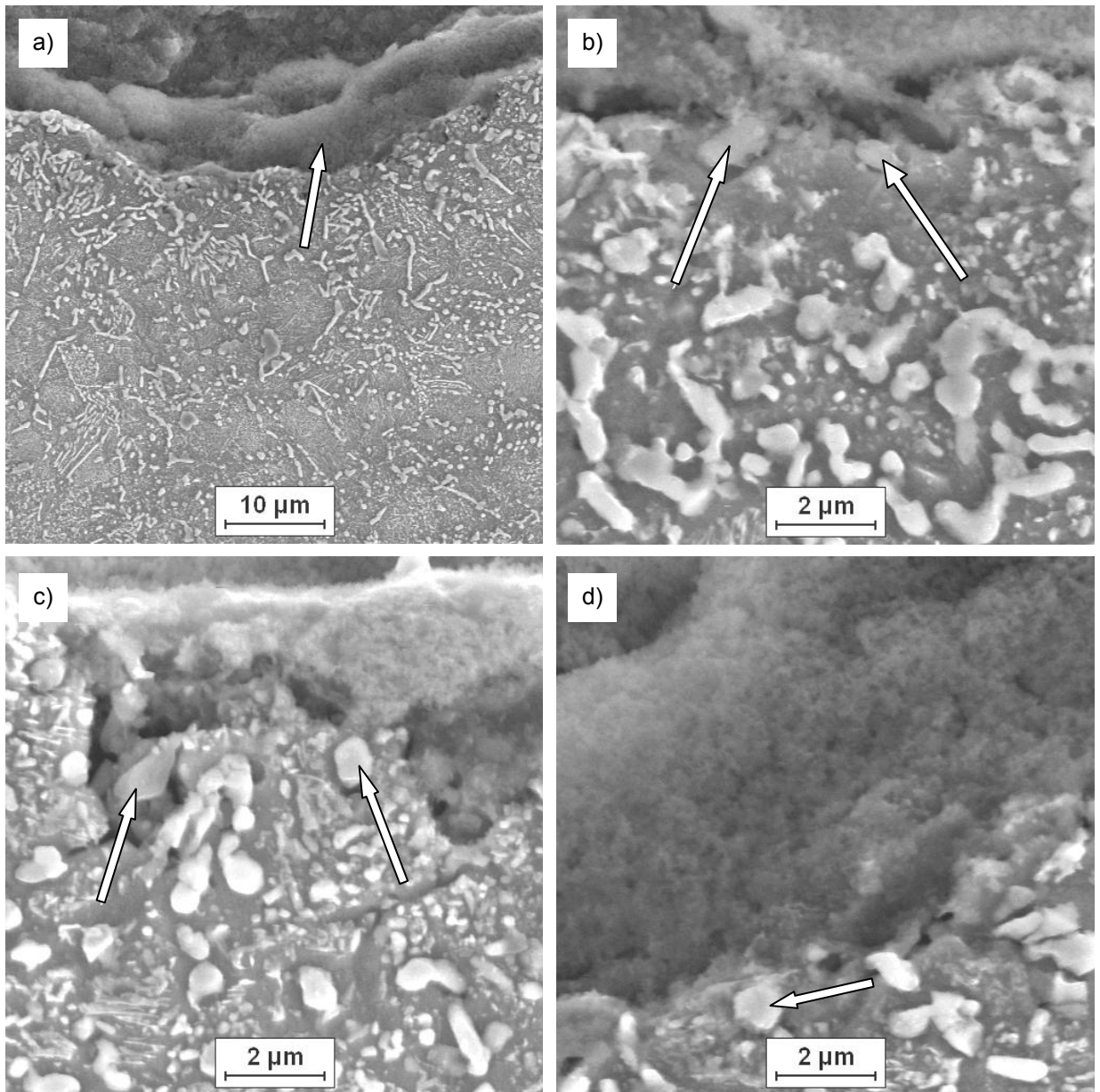


Rys. 7.2. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru z siarkowodorem w czasie 166 godzin: wyniki analizy rentgenograficznej. XRD



Rys. 7.3. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru z siarkowodorem w czasie 766 godzin: wyniki analizy rentgenograficznej. XRD

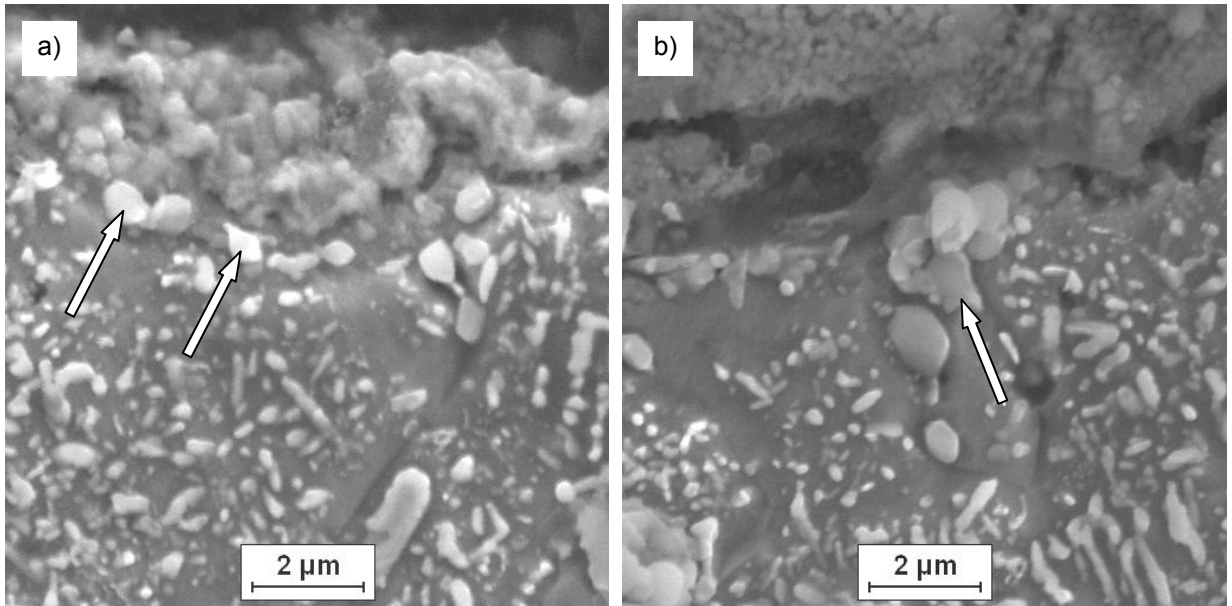
Badania próbek na skaningowym mikroskopie elektronowym ujawniły, że w obu próbkach siarczki utworzyły się pod ciągłą warstwą drobnodispersyjnych węglików, znajdującą się przy powierzchni stali (rys. 7.4 i 7.5). Warstwę węglików w próbce siarkowanej w czasie 166 godzin wskazano strzałką na rys. 7.4a, a na rys. 7.4b-d przy większym powiększeniu – zaznaczono wydzielenia siarczkowe. Wydzielenia siarczkowe pod warstwą węglików w próbce siarkowanej w czasie 766 godzin pokazano na rys. 7.5. Budowa i skład chemiczny warstwy drobnodispersyjnych węglików w obu siarkowanych materiałach były podobne jak w materiale poeksploatacyjnym, zmniejszyła się natomiast spójność warstwy, zwłaszcza z położonym poniżej materiałem. Punktowe analizy SEM/EDS wykazały, że cząstki w warstwie zawierały głównie chrom – do około 55% masy i w mniejszej ilości żelazo, oraz molibden – do około 3%. W warstwie zidentyfikowano również krzem, którego obecność mogła być związana z tendencją tego pierwiastka do silnej segregacji pod wpływem podwyższonej temperatury. Z uwagi na małą spójność warstwy, nie można jednak wykluczyć śladów krzemu z materiałów służących do preparatyki próbek. Analizy punktowe SEM/EDS wykazały, że skład chemiczny dużych wydzieleni węglikowych w wierzchniej warstwie poeksploatacyjnej stali, położonej pod strefą drobnodispersyjnych węglików, nie uległ zmianie pod wpływem mieszaniny reakcyjnej wodoru i siarkowodoru, zmienił się natomiast skład „pseudosnowy” metalicznej. Zawartość chromu obniżyła się: od około 16% masy w stali po eksploatacji – do około 10% w próbkach siarkowanych, co jest prawdopodobnym skutkiem oddyfundowania



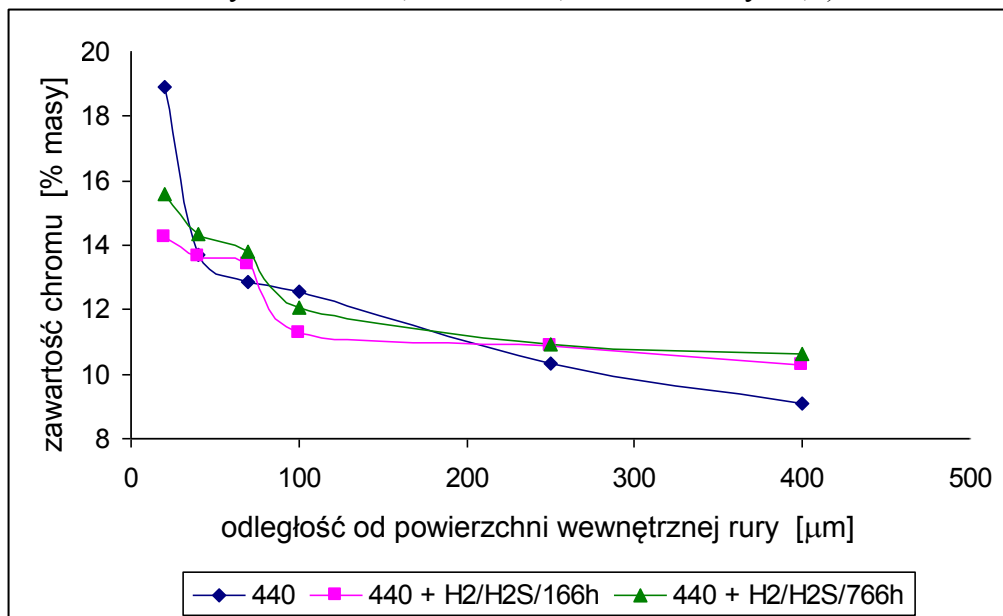
Rys. 7.4. Stal 11XCrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze  $H_2 + H_2S$  w czasie 166 godzin: warstwa drobnodispersyjnych węglików przy powierzchni stali, zaznaczona strzałką – rys. a), wydzielania siarczkowe pod warstwą, o składzie w % masy: Cr=25-35, Fe=25-50, S=30-40 – rys. b-d). SEM/EDS

chromu i węgla uwolnionego z węglików „pseudoosnowy” metalicznej do rdzenia materiału. Średni spadek koncentracji chromu w warstwie wierzchniej materiałów siarkowanych ilustrują profile chromu, sporządzone na podstawie analiz połowych SEM/EDS. Wysokie średnie stężenie chromu w warstwie wierzchniej stali poeksploatacyjnej, wynoszące około 19 % masy w odległości około 20  $\mu m$  od powierzchni, obniżyło się w wyniku ekspozycji w mieszaninie reakcyjnej do około

14-16 %, a w odległości przekraczającej 250  $\mu\text{m}$  – wzrosło, powyżej stężenia w stali poeksploatacyjnej. Profile chromu przedstawiono na rys. 7.6.



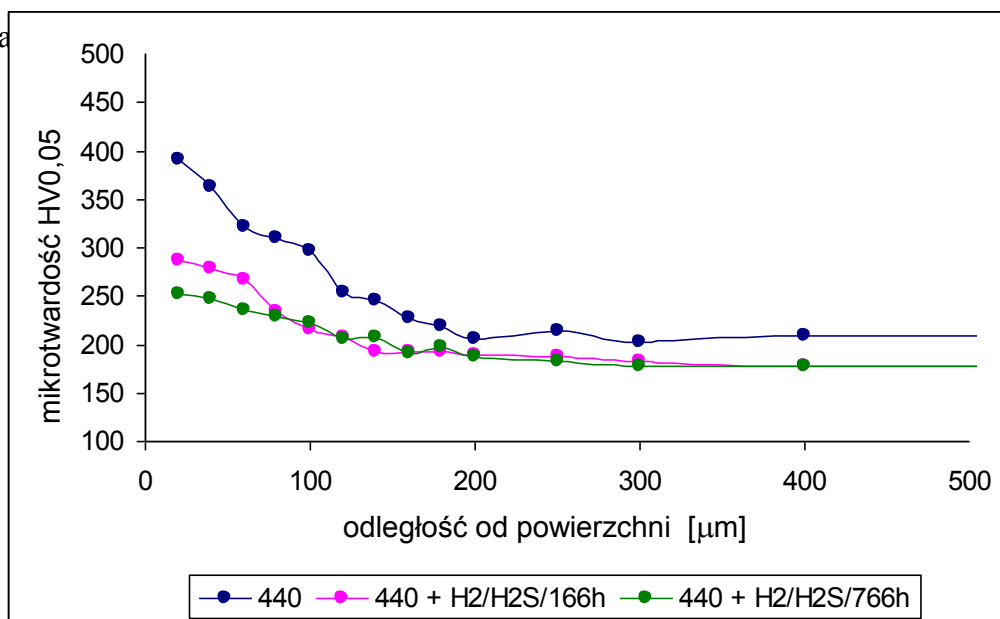
Rys. 7.5. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru z siarkowodorem w czasie 766 godzin: wydzielania siarczkowe pod warstwą drobnodispersyjnych węglików przy powierzchni stali, zaznaczone strzałkami, o składzie w % masy: Cr = 25-45, Fe = 20-60, S = 20-40 – rys. a,b). SEM/EDS



Rys. 7.6. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji (440) oraz po eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru z siarkowodorem w czasie 166 godzin (440 + H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/166h) i 766 godzin (440 + H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/766h): profile chromu. SEM/EDS

Pod wpływem długotrwałego wygrzewania w mieszaninie reakcyjnej wodoru i siarkowodoru stromy profil mikrotwardości w stali po eksploatacji uległ spłaszczeniu

(rys. 7.7), co również dowodzi dyfuzji chromu i węgla z warstwy wierzchniej stali do rdzenia



Rys. 7.7. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji (440) oraz po eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru z siarkowodorem w czasie 166 godzin (440 + H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/166h) i 766 godzin (440 + H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/766h): profile mikrotwardości

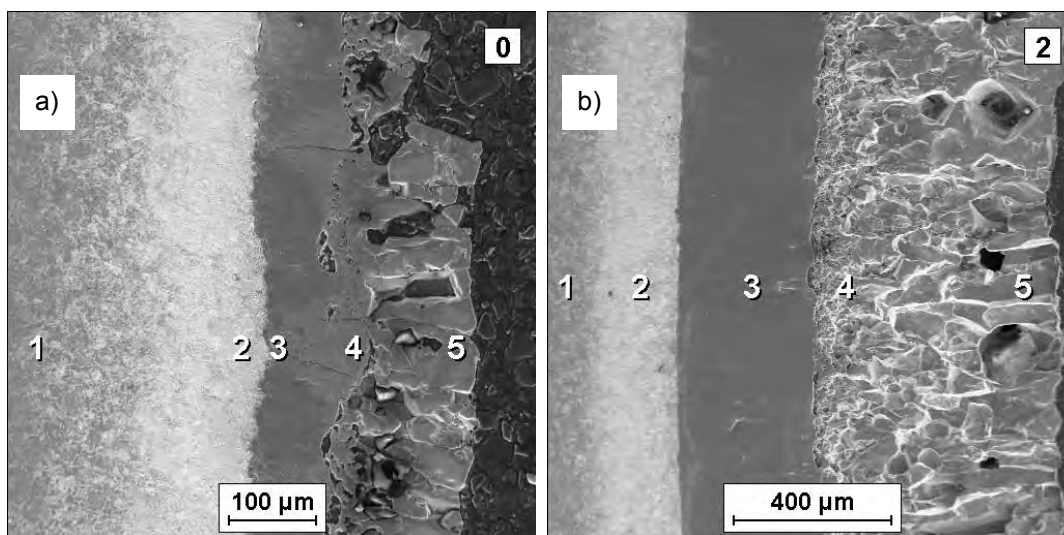
### 7.2.1. Siarkowanie przy prężności par H<sub>2</sub>S wyższej od prężności par FeS

Przeprowadzono również serie długotrwałych badań siarkowania próbek – wycinków eksploatowanej rury, w mieszaninie gazów H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S o temperaturze 600 °C, przy prężności par siarki wynoszącej 7,8·10<sup>-13</sup> atm, w czasie 166 i 766 godzin. Prężność par siarki była więc w warunkach eksperymentu prawie dwa razy wyższa niż teoretyczna prężność par siarczku FeS (4,1·10<sup>-13</sup> atm). Eksperyment prowadzono na tym samym stanowisku, na którym wykonywano badania siarkowania przy prężności par H<sub>2</sub>S niższej od prężności par FeS.

Na rys. 7.8 przedstawiono widok ogólny warstwy wierzchniej pod wewnętrzną powierzchnią próbek i zgorzeliny siarczkowej na powierzchni a w Tabelach 3 i 4 zestawiono wyniki analizy składu chemicznego SEM/EDS w mikroobszarach 1-2 (warstwa wierzchnia) i 3-5 (zgorzelina).

Wyniki liniowej analizy rozmieszczenia pierwiastków SEM/EDS w warstwie wierzchniej obu próbek i w zgorzelinie zamieszczono na rys. 7.9.

Zgorzelina siarczkowa na obu próbkach złożona jest z dwóch warstw: wewnętrznej drobnoziarnistej i zewnętrznej o dużych, mało spójnych ziarnach. Zewnętrzna warstwa zawiera głównie żelazo i siarkę, natomiast wewnętrzną tworzy żelazo, chrom i siarka. Ziarna zewnętrznej warstwy mają budowę jednorodną. Mikrostruktura wewnętrznej



Rys. 7.8. Widok ogólny warstwy wierzchniej i zgorzeliny dla próbki siarkowanej w czasie 166 godz. – rys. a), oraz 766 godz. – rys. b). SEM, zglądy trawione

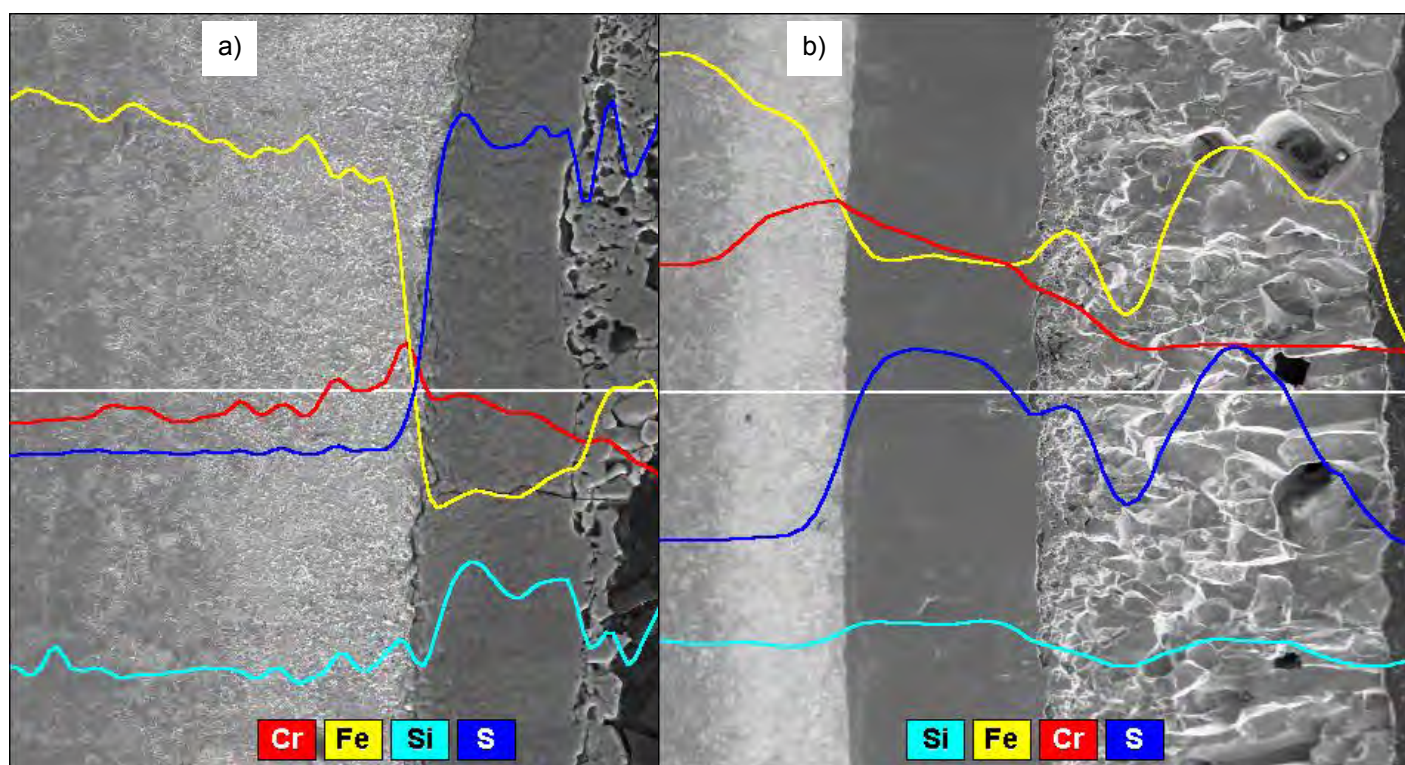
Tabela 3. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego po siarkowaniu w czasie 166 godz. w mikroobszarach 1-5 pokazanych na rys. 7.8. SEM/EDS

Miejsce analizy	Fe	Cr	Mo	Si	S
	[% masy] +/- $\sigma$				
1	87,96 +/- 1,67	10,47 +/- 0,55	1,30 +/- 0,34	0,27 +/- 0,14	—
2	70,24 +/- 1,22	25,23 +/- 0,77	4,04 +/- 0,40	0,49 +/- 0,14	—
3	38,72 +/- 0,41	18,16 +/- 0,23	0,32 +/- 1,58	0,99 +/- 0,09	41,81 +/- 0,69
4	43,29 +/- 0,39	13,79 +/- 0,20	1,45 +/- 1,45	0,98 +/- 0,09	40,49 +/- 0,65
5	61,79 +/- 0,41	0,04 +/- 0,04	0,00 +/- 0,00	0,00 +/- 0,00	38,17 +/- 0,98

Tabela 4. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego po siarkowaniu w czasie 766 godz. w mikroobszarach 1-5 pokazanych na rys. 7.8. SEM/EDS

Miejsce analizy	Fe	Cr	Mo	Si	S
	[% masy] +/- $\sigma$				
1	86,81 +/- 1,29	10,95 +/- 0,55	1,88 +/- 0,34	0,36 +/- 0,13	—
2	76,08 +/- 1,26	21,47 +/- 0,72	2,09 +/- 0,37	0,35 +/- 0,14	—
3	37,14 +/- 1,40	19,50 +/- 0,76	—	0,92 +/- 0,13	42,44 +/- 0,64
4	56,93 +/- 1,20	6,94 +/- 0,36	—	0,37 +/- 0,13	35,75 +/- 0,45
5	66,22 +/- 1,84	—	—	—	33,78 +/- 0,68

warstwy zgorzeliny jest niejednorodna, zbliżona do mikrostruktury przypowierzchniowej strefy stali. Występują w niej elementy o morfologii zbliżonej do wydzielen i osnowy w fazie metalicznej (Tablica 2 i 3).

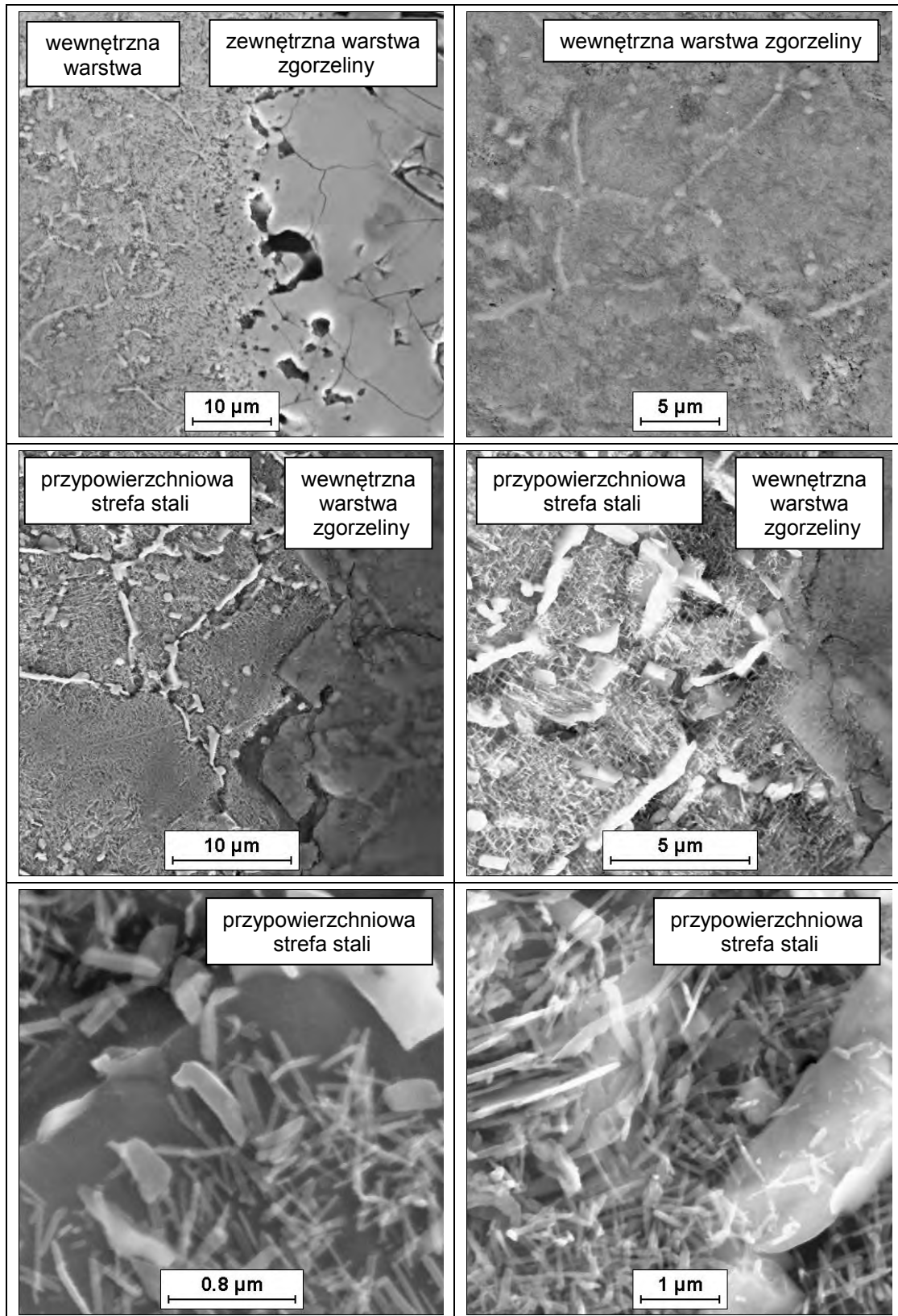


Rys. 7.9. Wyniki liniowej analizy rozmieszczenia pierwiastków w warstwie wierzchniej i w zgorzelinie: próbka po 166 godz siarkowania – rys. a), oraz po 766 godz – rys. b) SEM/EDS

Charakterystyczną cechą budowy przypowierzchniowej strefy stali jest znaczna niespójność dużych zdegradowanych pierwotnych wydzieleni i drobnych wydzieleni tworzących osnowę materiału (Tablica 2 i 3). Podobnie jak w materiale poeksploatacyjnym, duże wydzielenia w przypowierzchniowej strefie próbki siarkowanej w czasie 166 godzin są w większym stopniu wzbogacone w chrom niż wydzielenia w rdzeniu (rys. 7.10, 7.11). Wydzielenia tworzące osnowę są natomiast wzbogacone w żelazo, lecz zawierają więcej chromu niż pierwotna osnowa – ferryt stopowy. Wynikiem dłuższego siarkowania w czasie 766 godzin jest znaczny spadek zawartości chromu w dużych wydzieleniach, przez co skład chemiczny obu rodzajów cząstek uległ ujednoczeniu.

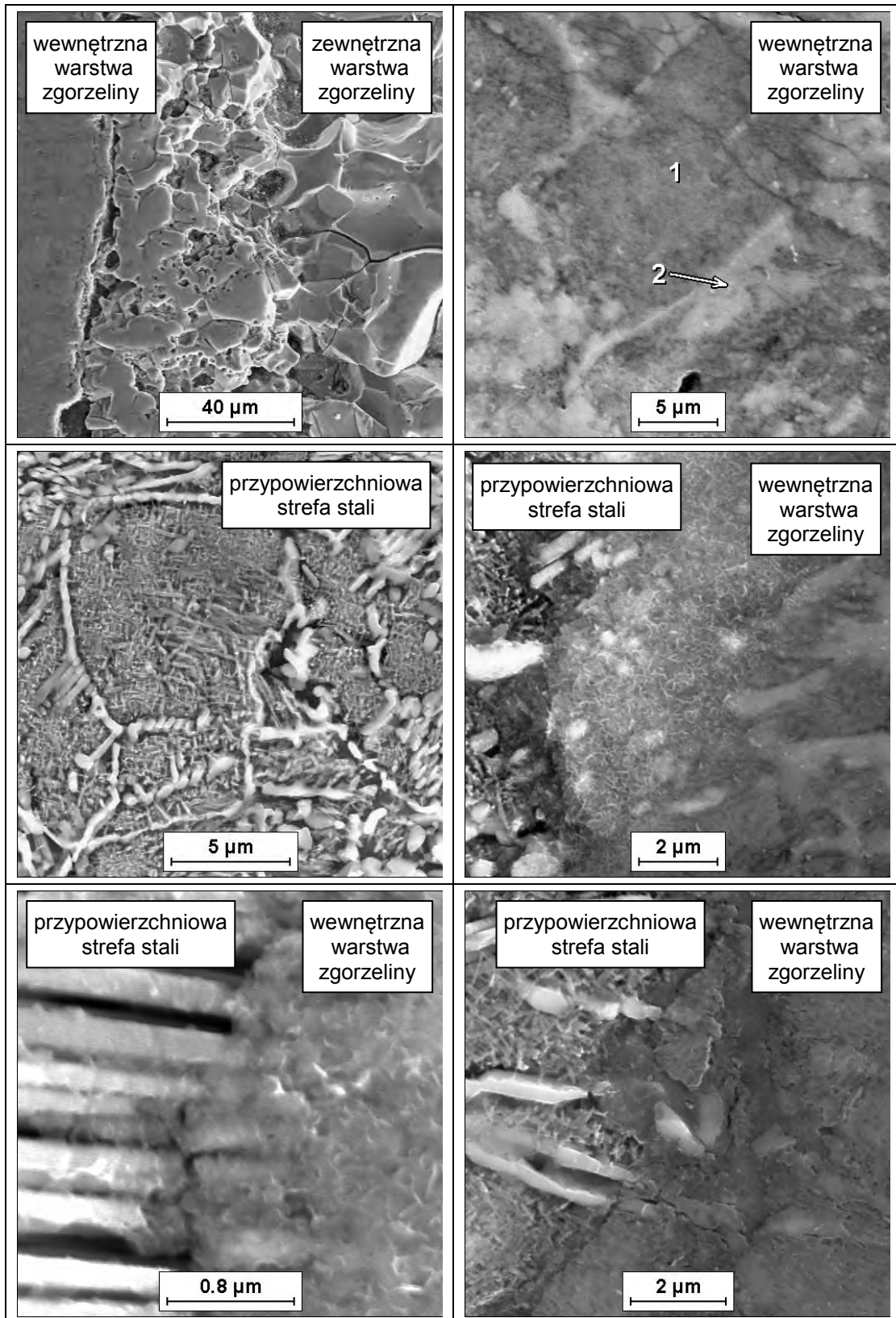
Przeprowadzono również badania EPMA stężenia węgla w funkcji odległości od powierzchni wewnętrznej rury stali po 10 latach eksploatacji i siarkowaniu w czasie 166 godz. Wyniki badań rozmieszczenia węgla w próbce siarkowanej i próbce materiału poeksploatacyjnego porównano na rys. 7.14. Mimo stosunkowo krótkiego, w porównaniu z czasem eksploatacji, czasu działania siarki 166 godzin, profil węgla uległ zmianie. Odnotowano niewielki wzrost stężenia węgla w warstwie wierzchniej oraz zwiększoną grubość warstwy.

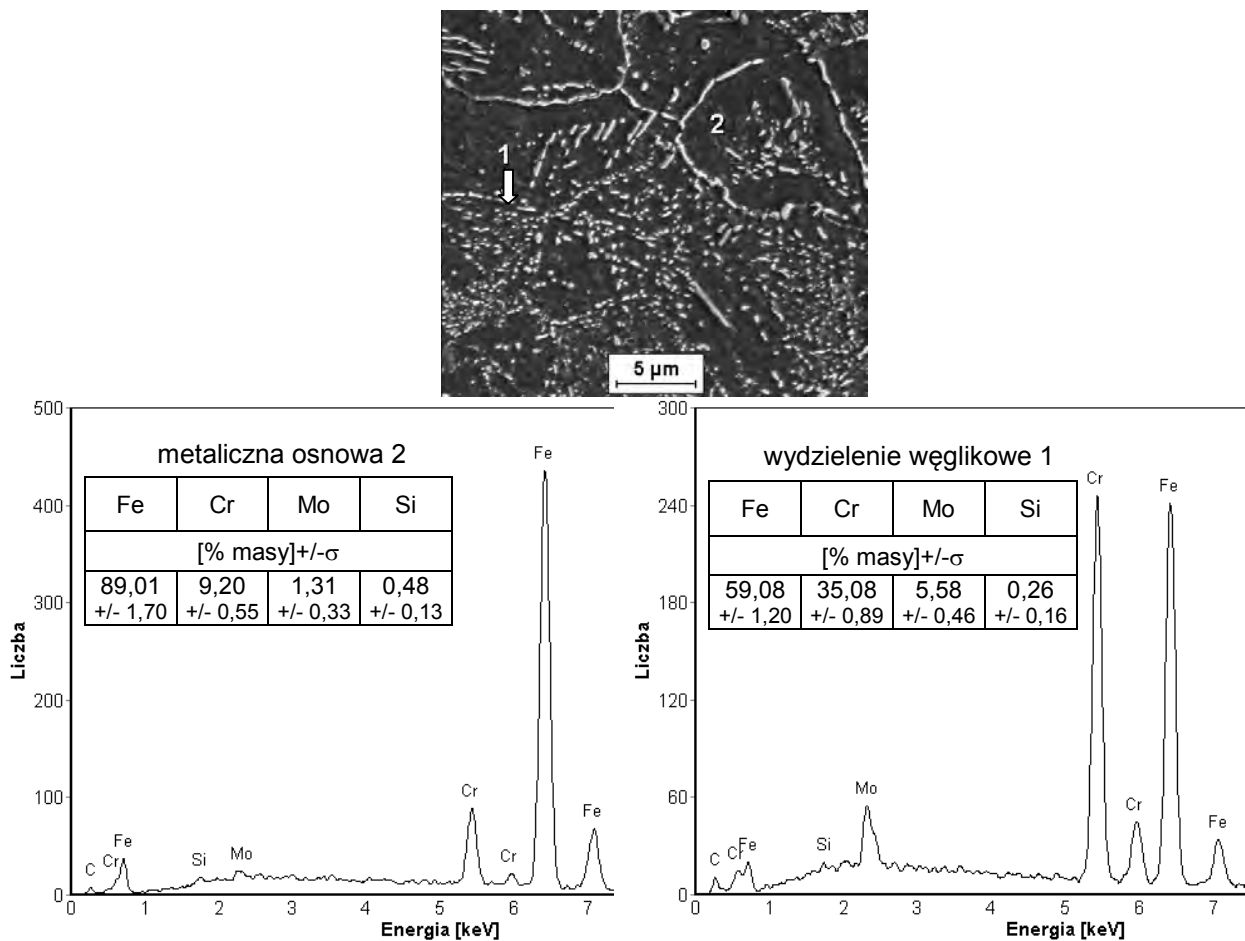
Tablica 2. Obrazy mikrostruktur stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i po siarkowaniu w czasie 166 godz. Zgłady trawione SEM





Tablica 3. Obrazy mikrostruktur stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i po siarkowaniu w czasie 766 godz. Zgłady trawione SEM



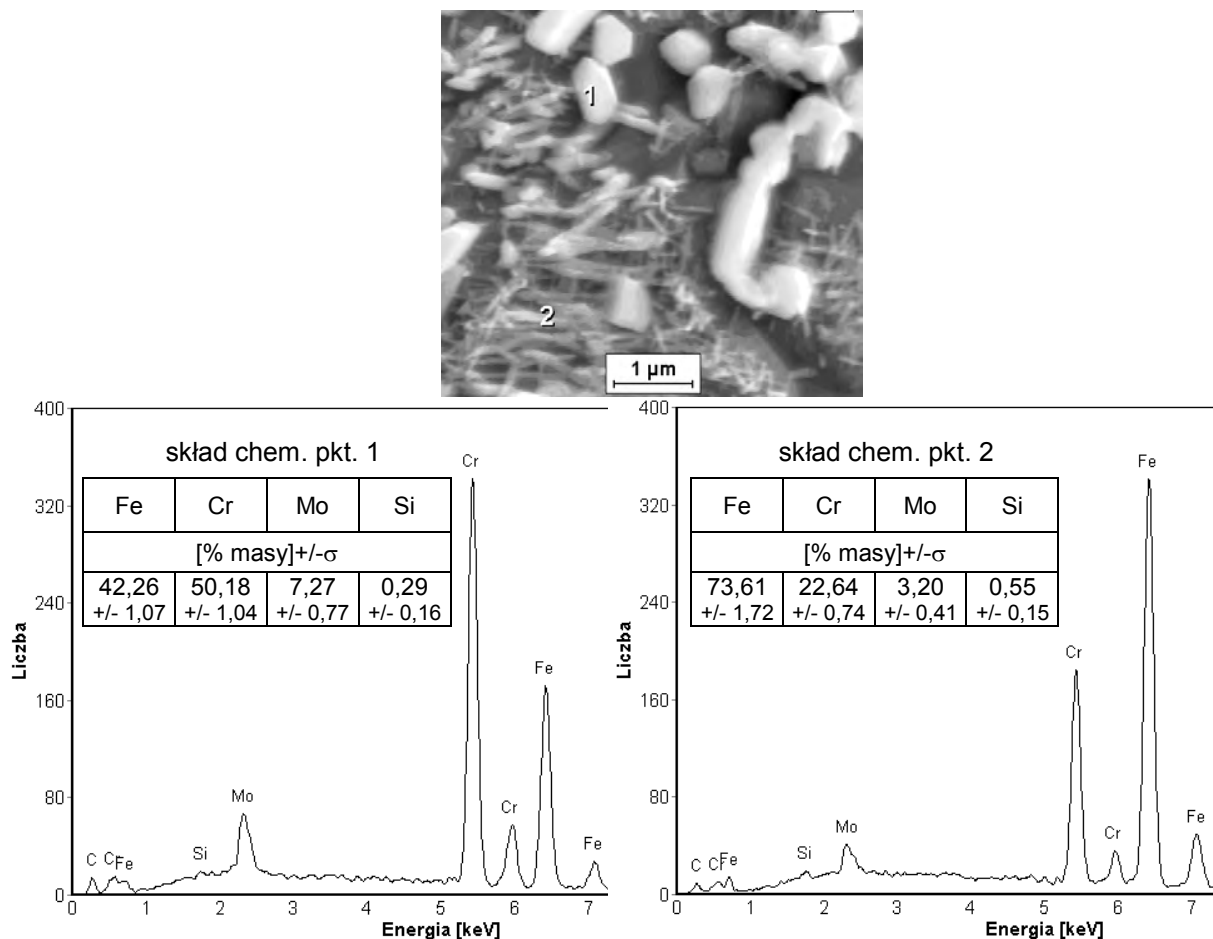


Rys. 7. 10. Mikrostruktura rdzenia stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i siarkowaniu w czasie 166 godz., oraz skład chemiczny metalicznej osnowy oraz wydzielenia węglkowego zaznaczonego strzałką. Zgląd trawiony, SEM/EDS

### 7.3. Wyżarzanie próbek materiału poeksploatacyjnego w atmosferze H<sub>2</sub>

Celem badań było określenie ewentualnego wpływu długotrwałego wygrzewania w atmosferze wodoru o temperaturze 600 °C na strukturę próbek stali X11CrMo9-1 po jej poprzedniej eksploatacji w piecu instalacji Platformingu CCR.

Badania prowadzono w warunkach dynamicznych, tj. w przepływie gazu roboczego (wodoru) w aparaturze, schematycznie przedstawionej na rys. 7.15. Wodór, o czystości 99,99999 % at., uzyskiwany był z generatora wodoru. Całkowite ciśnienie wodoru w aparaturze wynosiło 105 Pa, a szybkość jego przepływu kontrolowana była za pośrednictwem elektronicznych przepływomierzy masowych i wynosiła do 100 ml/min. Kolejność operacji wykonywanych podczas posługiwania się opisywaną aparaturą była następująca. Najpierw wewnątrz rury reakcyjnej umieszczano badaną próbkę i rozpoczynano proces odpompowywania całej aparatury celem usunięcia z niej powietrza. Następnie, poprzez elektroniczny przepływomierz masowy wprowadzano do

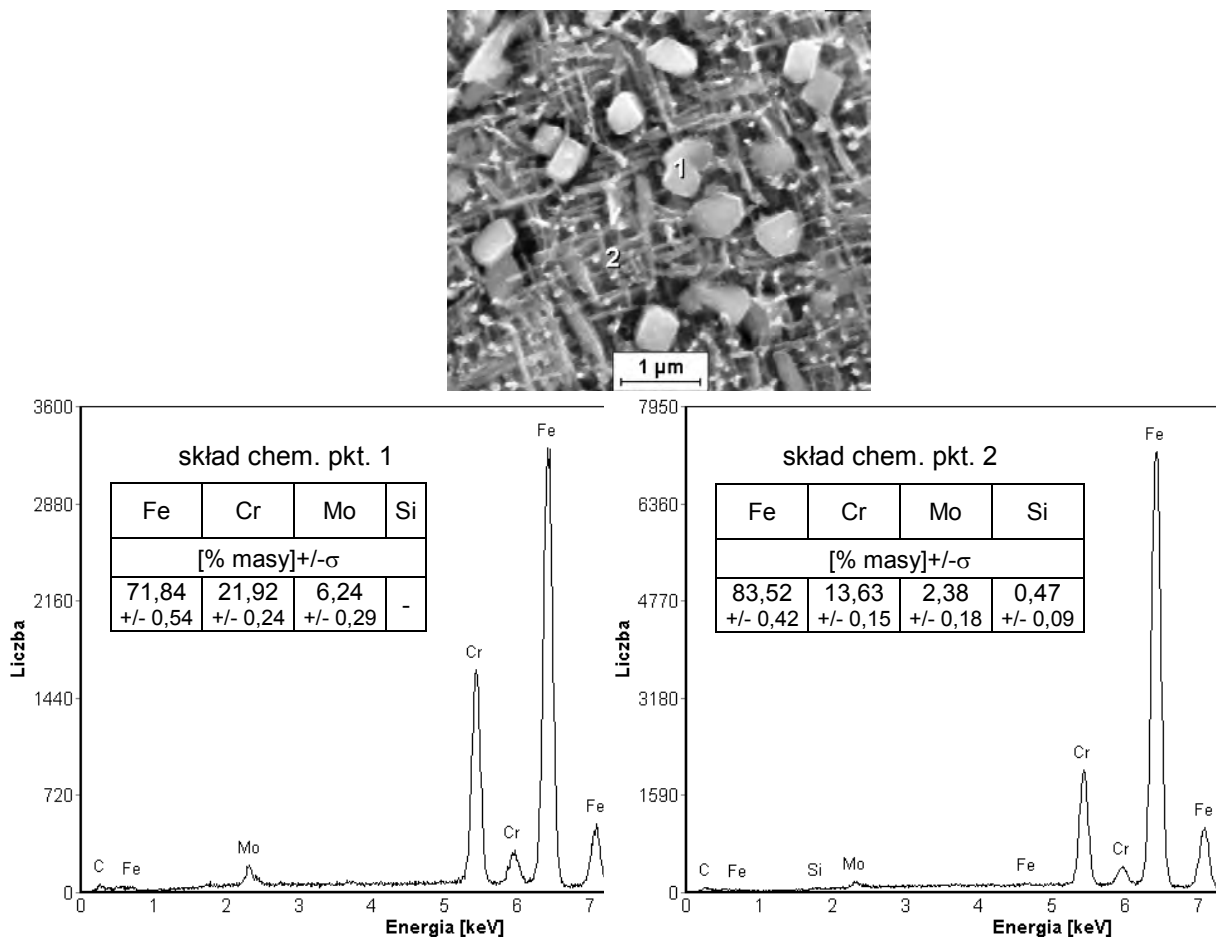


Rys. 7. 11. Mikrostruktura strefy przypowierzchniowej stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i siarkowaniu w czasie 166 godz., oraz skład chemiczny wydzielania w punkcie 1 i punkcie 2 zaznaczonego na zdjęciu. Zgląd trawiony, SEM/EDS

aparatury hel o czystości 99,999 % at. Po osiągnięciu w aparaturze ciśnienia helu równego 1 atm, zaprzestawano dalszego wprowadzania helu, a jednocześnie rozpoczynano wprowadzanie do aparatury wodoru. W tym samym czasie rozgrzewany był piec elektryczny, uprzednio opuszczony poniżej rury reakcyjnej. Po osiągnięciu żądanej temperatury reakcji piec podnoszono do odpowiedniego poziomu, tak aby próbka znalazła się w ściśle kontrolowanej, izotermicznej jego strefie. W celu zakończenia procesu wygrzewania opuszczano piec reakcyjny poniżej dolnego położenia rury reakcyjnej, wprowadzając jednocześnie do strefy reakcji zamiast wodoru, strumień zimnego helu, schładzając w sposób natychmiastowy próbkę. Umożliwiło to "zamrażanie" struktury badanego materiału, co w konsekwencji pozwalało sprawdzić na drodze badań rentgenograficznych jego skład fazowy.

Próbki stali X11CrMo9-1 wygrzewano w następujących warunkach:

- temperatura 600°C; ciśnienie wodoru 105 Pa; czas wygrzewania 258 godzin;

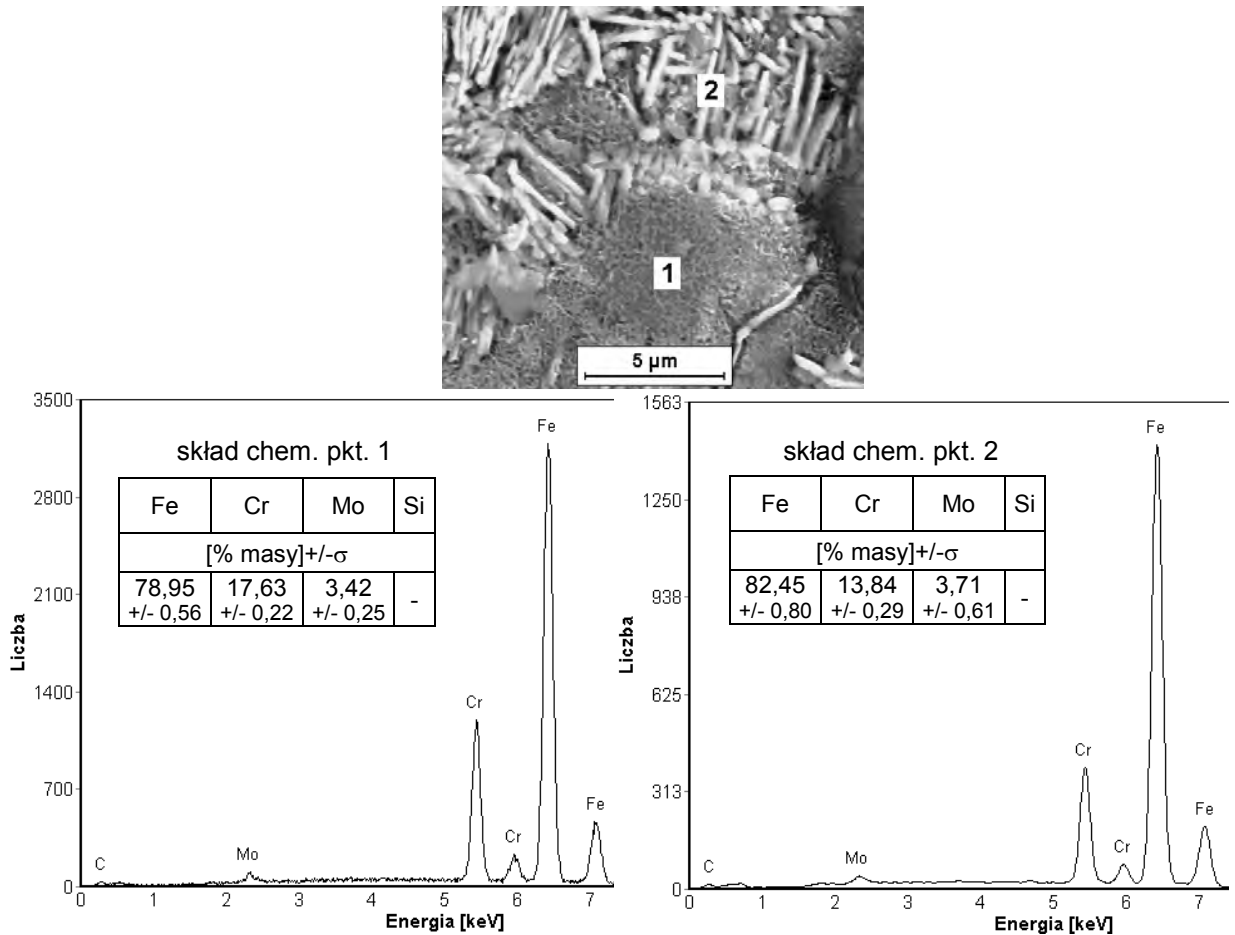


Rys. 7. 12. Mikrostruktura strefy przypowierzchniowej stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i siarkowaniu w czasie 766 godz., oraz skład chemiczny wydzielenia w punkcie 1 i punkcie 2 zaznaczonego na zdjęciu. Zgląd trawiony, SEM/EDS

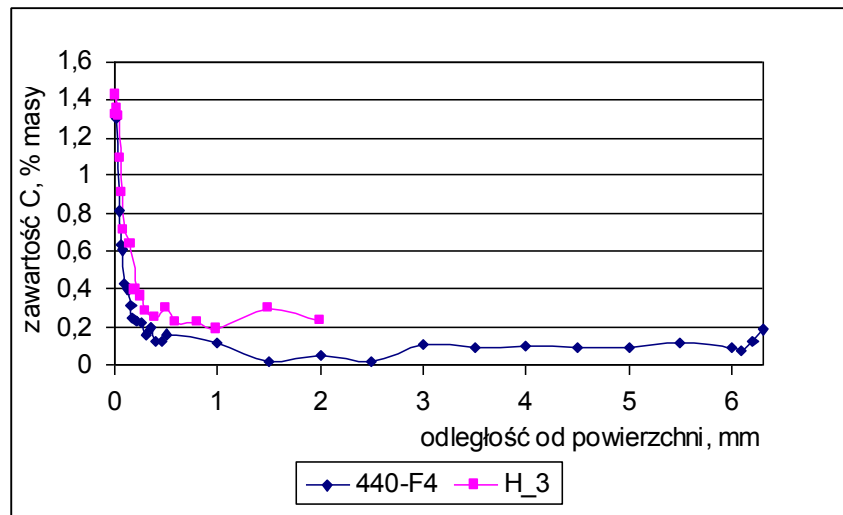
– temperatura 600°C; ciśnienie wodoru 105 Pa; czas wygrzewania 719 godzin.

Mikroskopowe obrazy struktury wierzchnich warstw próbek stali X11CrMo9-1 po ich długotrwałym wygrzewaniu w atmosferze wodoru ilustrują rys. 7.16 i 7.17.

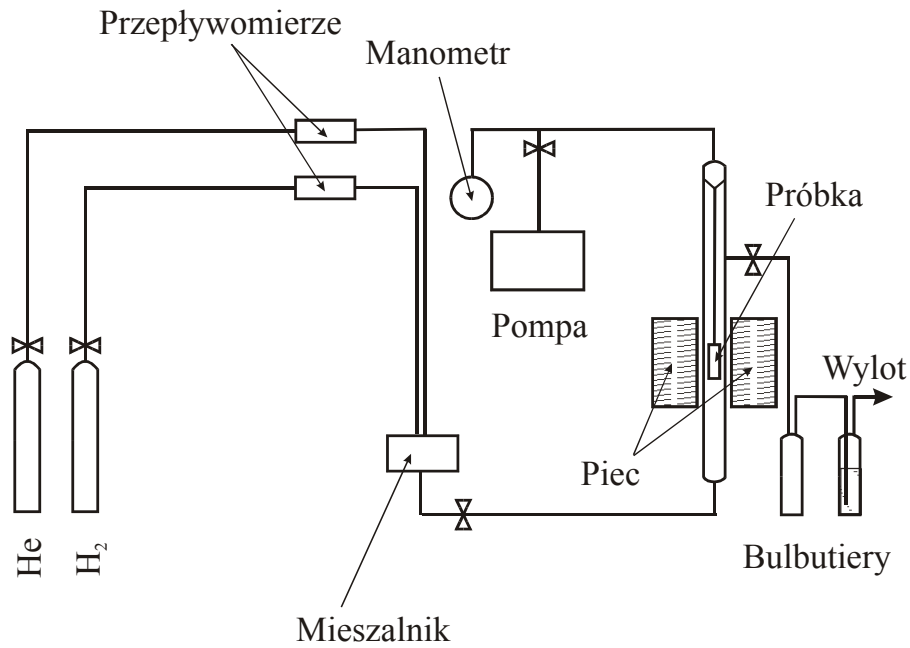
Wyniki badań struktury próbek wskazują, że podobnie jak w wypadku próbek długotrwanie wygrzewanych w atmosferze reakcyjnej wodoru i siarkowodoru, budowa i skład chemiczny warstwy drobnodispersyjnych węglików przy powierzchni stali nie uległy zmianie, zmniejszyła się natomiast spójność tej warstwy z położonym po nią materiałem. Wyniki badań wskazują również na zachodzenie procesu stopniowego odwęglania bardzo cienkich warstw wierzchnich usytuowanych pod strefą drobnodispersyjnych węglików, do głębokości około 15 μm. Ilość wydzieleń w pseudoosnowie ulega zmniejszeniu, a po dłuższym czasie ekspozycji – również i ilość dużych węglików, rys. 7.17. W miejscu węglików powstają sferyczne pustki, prawdopodobnie ślady po mikropęcherzach wypełnionych metanem – produktem reak-



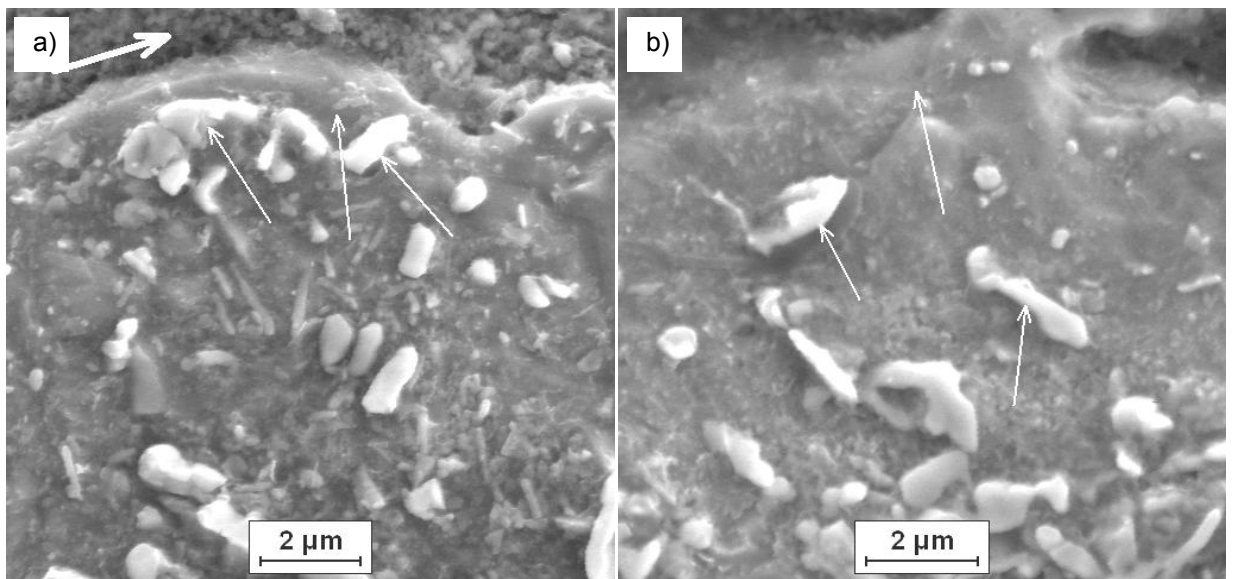
Rys. 7. 13. Mikrostruktura strefy przypowierzchniowej stali X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i siarkowaniu w czasie 766 godz., oraz skład chemiczny wydzielienia w punkcie 1 i punkcie 2 zaznaczonego na zdjęciu. Zgląd trawiony, SEM/EDS



Rys. 7.14. Stężenie węgla w funkcji odległości od wewnętrznej powierzchni rury: stal po eksploatacji (440-F4) i po eksploatacji i siarkowaniu w czasie 166 godz. (próbka H\_3). Zgląd nietrawiony, EPMA

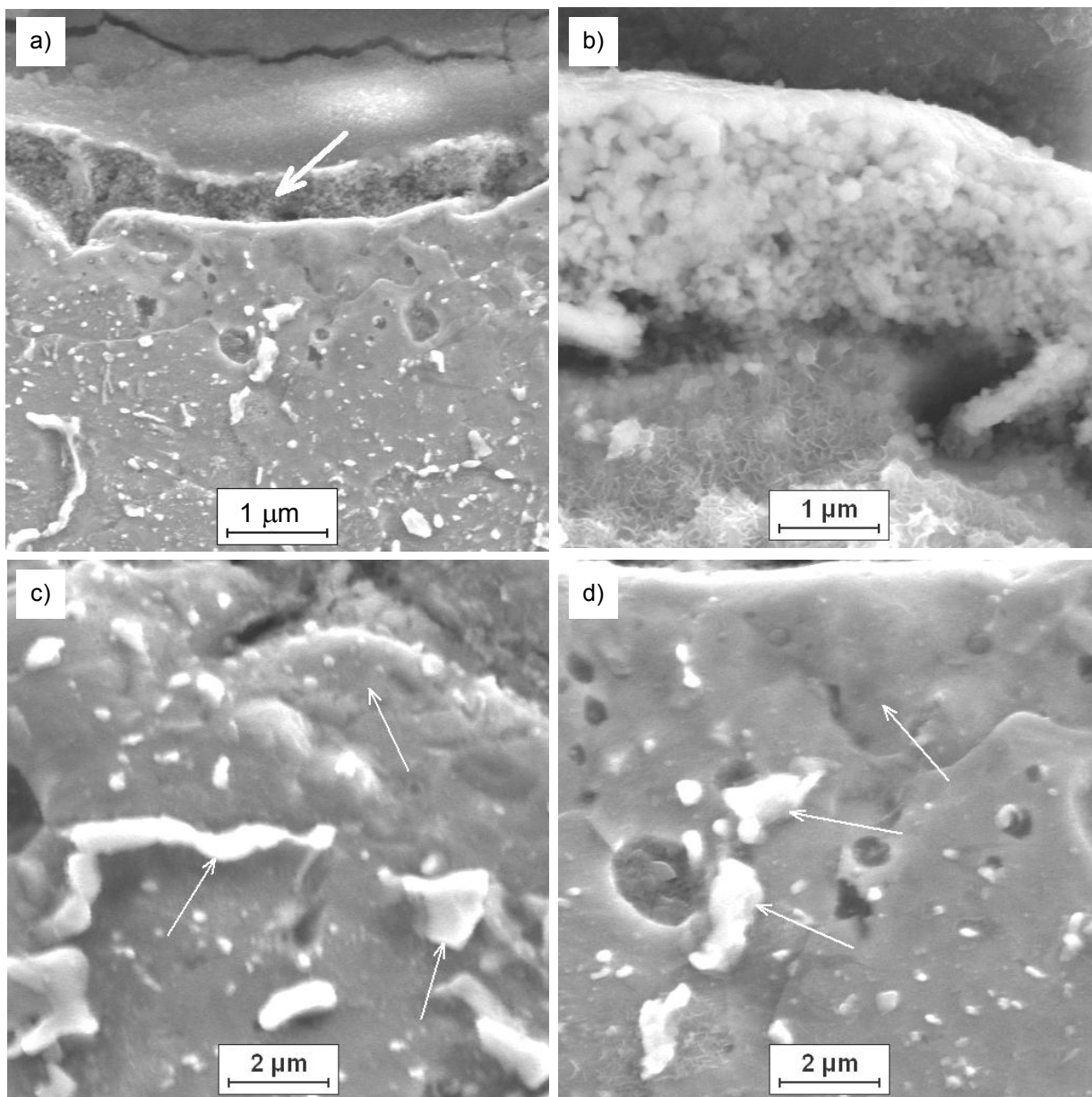


Rys. 7.15. Schemat aparatury do badań długotrwałego wygrzewania materiałów w atmosferze wodoru



Rys. 7.16. Stal X11CrMo9-1 po 10 latach eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru w czasie 258 godzin: warstwa drobnodispersyjnych węglików przy powierzchni stali, zaznaczona grubą strzałką – rys. a), struktura materiału pod warstwą produktów korozji. Cienkimi strzałkami wskazano miejsca analizy składu chemicznego dużych wydzielań węglkowych i „pseudoosnowy” – rys. a,b). SEM/EDS

cji wodoru ze środowiska z węglem w węglkach. Odwęgleniu towarzyszy znaczny spadek zawartości chromu w „pseudoosnowie”, do około 3%, przy czym skład chemiczny dużych wydzielań węglkowych nie ulega istotnej zmianie. Spadek zawartości chromu w „pseudoosnowie” jest znacznie większy niż w próbkach siarkowa-

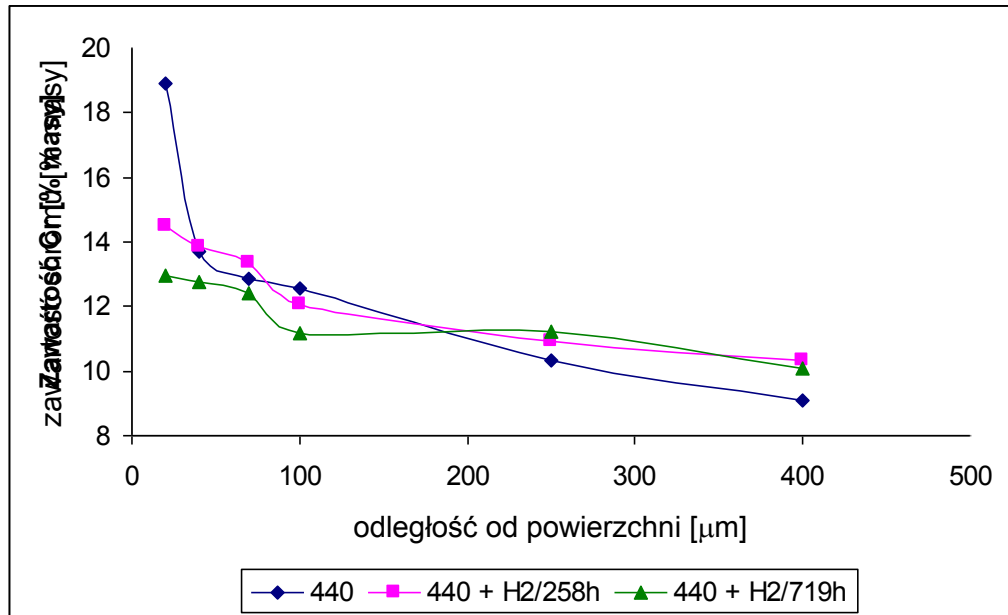


Rys. 7.17. Stal X11CrMo9-1 po eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru w czasie 719 godzin: warstwa drobnodispersyjnych węglików przy powierzchni stali, zaznaczona strzałką – rys. a,b), oraz mikrostruktura materiału pod warstwą węglików – rys. b,c). Strzałkami zaznaczono miejsca analizy składu chemicznego dużych wydzielań węglkowych i „pseudoosnowy” metalicznej, sferyczne pustki w odwęglonym materiale – rys. a,d) SEM/EDS

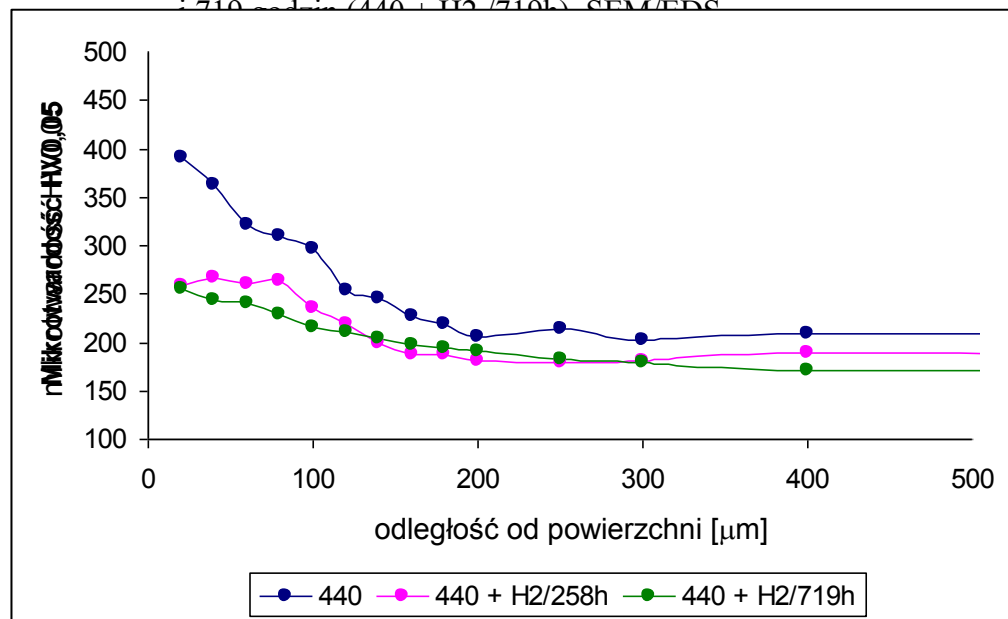
nych. Średni spadek koncentracji chromu w warstwie wierzchniej jest większy po dłuższym czasie wygrzewania w wodorze, rys. 7.18, w przeciwieństwie do próbek siarkowanych, gdzie spadek koncentracji chromu po dłuższym czasie siarkowania jest mniejszy, rys. 7.6.

W wyniku wygrzewania stali poeksploatacyjnej w wodorze, profil mikrotwardości uległ spłaszczeniu, rys. 7.19, co świadczy o odwyfundowaniu węgla i chromu z warstwy

wierzchniej stali do rdzenia. Pomiary mikrotwardości zostały wykonane poza zasięgiem cienkiej strefy powierzchniowego odwęglenia.



Rys. 7.18. Profile chromu w stali X11CrMo9-1 po eksploatacji (440) oraz po eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru w czasie 258 godzin (440 + H2/258h) i 719 godzin (440 + H2/719h). SEM/EDS



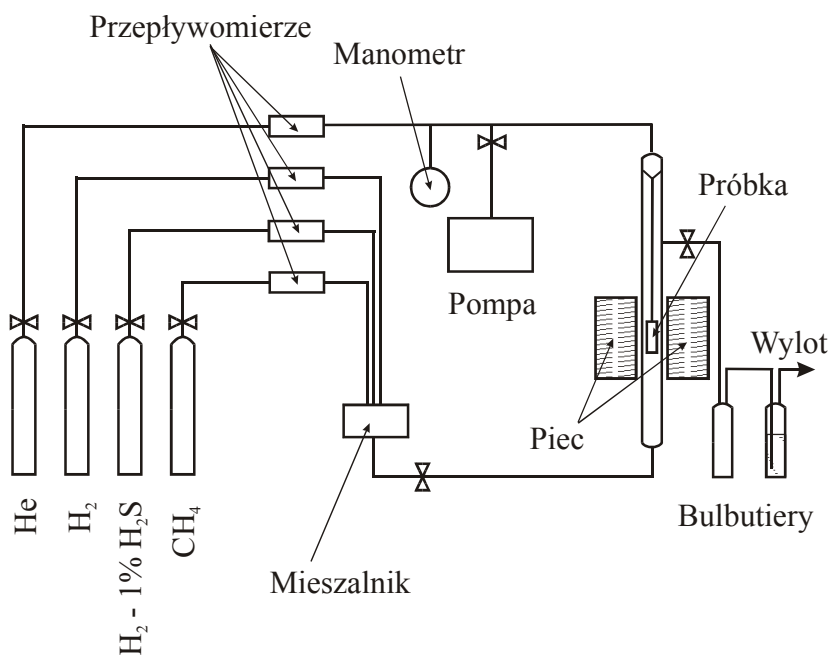
Rys. 7.19. Profile mikrotwardości stali X11CrMo9-1 po eksploatacji (440) oraz po eksploatacji i wygrzewaniu w atmosferze wodoru w czasie 258 godzin (440 + H2/258h) i 719 godzin (440 + H2/719h)



## 8. Wyżarzanie próbek stali X11CrMo9-1 w stanie wyjściowym w atmosferze CH<sub>4</sub> oraz w atmosferze CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S

Celem badań była ocena skutków długotrwałego wpływu na stal X11CrMo9-1 w stanie wyjściowym środowiska modelującego warunki eksploatacji rur pieców 440, jakim jest mieszanina metanu i wodoru ze śladowymi dodatkami siarki, o temperaturze zbliżonej do temperatury wsadu pieców. Badania prowadzono w temperaturze 600 °C przez okres 754 godzin, w aparaturze schematycznie przedstawionej na rys. 8.1.

Kolejność operacji wykonywanych podczas posługiwania się opisywaną aparaturą była następująca. Wewnątrz rury reakcyjnej umieszczano badaną próbkę stali i rozpoczynano proces odpompowywania całej aparatury celem usunięcia z niej powietrza. Następnie, poprzez elektroniczny przepływomierz masowy wprowadzano do aparatury hel o wysokiej czystości. Po osiągnięciu w aparaturze ciśnienia helu równego 1 atm, zaprzestawano dalszego wprowadzania helu, a jednocześnie rozpoczynano wprowadzanie do aparatury odpowiedniej atmosfery reakcyjnej, tj. czystego metanu lub – w drugim przypadku – mieszaniny metanu z wodorem i siarkowodorem. W tym



Rys. 8.1. Schemat aparatury do badania żaroodporności materiałów w atmosferach zawierających metan, wodór oraz siarkowodór

samym czasie rozgrzewany był piec elektryczny, uprzednio opuszczony poniżej rury reakcyjnej. Po osiągnięciu żądanej temperatury reakcji piec podnoszono do odpowiedniego poziomu, tak aby próbka znalazła się w ściśle kontrolowanej,

izotermicznej jego strefie. W celu zakończenia pomiarów opuszczano piec reakcyjny poniżej dolnego położenia rury reakcyjnej, wprowadzając jednocześnie zamiast gazu reakcyjnego, strumień zimnego helu do strefy reakcji i natychmiastowo schładzając próbkę. Umożliwiało to "zamrażanie" struktury badanego materiału, co w konsekwencji pozwalało sprawdzić na drodze badań rentgenograficznych jego skład fazowy.

W wyżej opisany sposób wygrzewano cztery próbki stali X11CrMo9-1: Parametry wygrzewania oraz zmiany masy próbek zestawiono poniżej.

Próbka nr 1:

Temperatura: 600 °C; atmosfera: CH<sub>4</sub>; czas wygrzewania: 754 godzin;

Masa początkowa: 5,8404 g

Masa końcowa: 5,8400 g

Próbka nr 2:

Temperatura: 600 °C; atmosfera: CH<sub>4</sub>; czas wygrzewania: 754 godzin;

Masa początkowa: 5,8337 g

Masa końcowa: 5,8337 g

Próbka nr 3:

Temperatura: 600 °C; atmosfera: 97,65%CH<sub>4</sub> – 2,33%H<sub>2</sub> – 0,02%H<sub>2</sub>S, czas wygrzewania: 754 godzin;

Masa początkowa: 5,8236 g

Masa końcowa: 5,8525 g

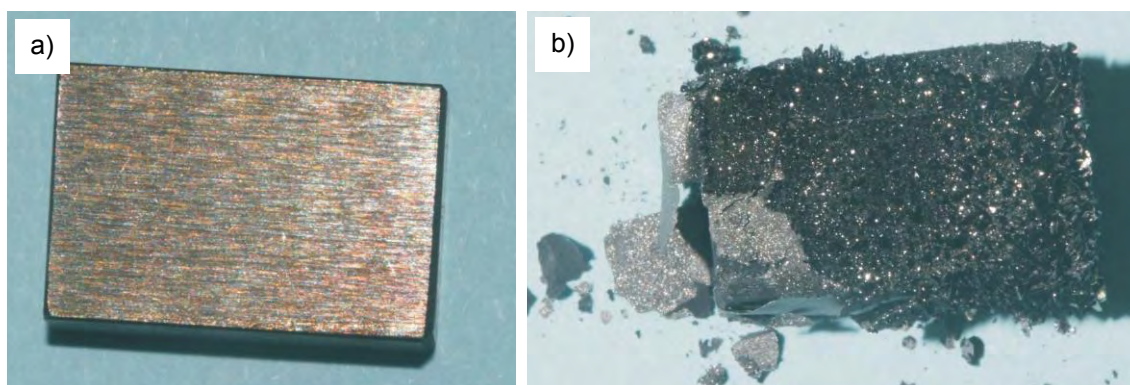
Próbka nr 4:

Temperatura: 600 °C; atmosfera: 97,65%CH<sub>4</sub> – 2,33%H<sub>2</sub> – 0,02%H<sub>2</sub>S, czas wygrzewania: 754 godzin;

Masa początkowa: 5,8203 g

Masa końcowa: nie została określona z powodu odpadnięcia od podłoża części zgorzeliny w trakcie wykonania dokumentacji fotograficznej stanu powierzchni próbki.

Obrazy powierzchni próbek zamieszczono na rys. 8.2.



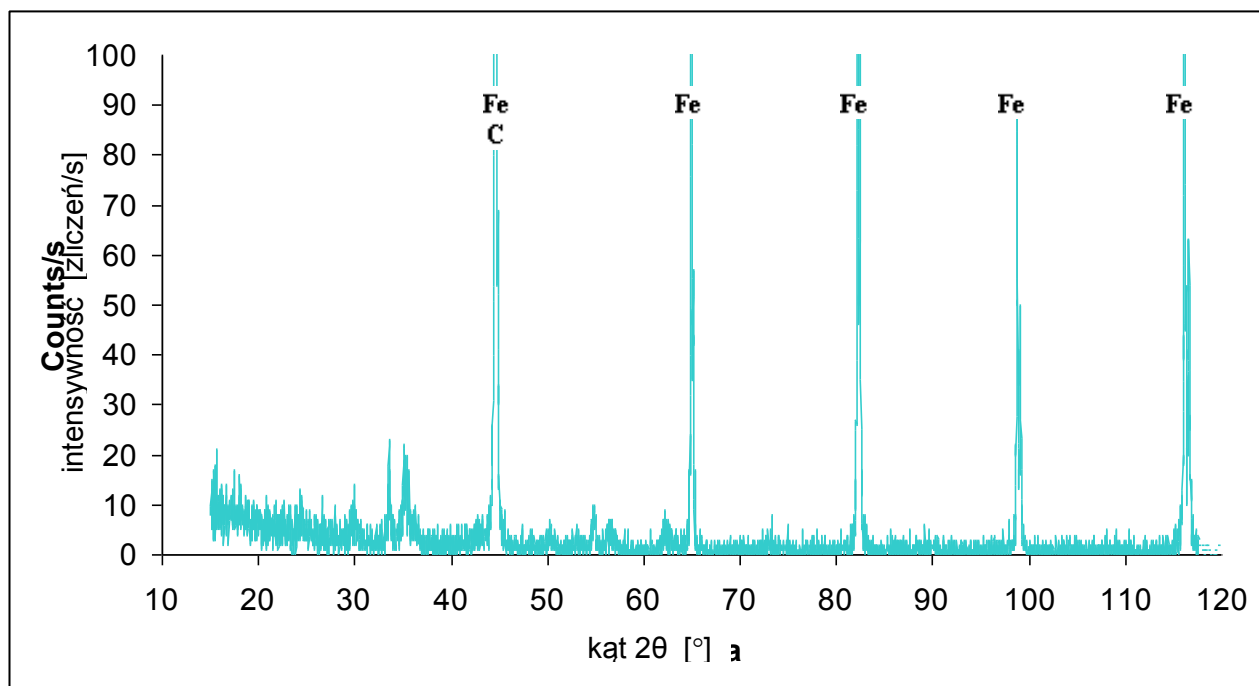
Rys. 8.2. Powierzchnia próbek stali X11CrMo9-1, po procesie ich wygrzewania w temperaturze 600 °C przez okres 754 godzin: w atmosferze metanu – rys. a), oraz w atmosferze 97,65%CH<sub>4</sub> – 2,33%H<sub>2</sub> – 0,02%H<sub>2</sub>S – rys. b)

Prężność par węgla w atmosferze metanu, określona przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej w układzie metan – wodór – pary węgla wynosiła około  $1,7 \cdot 10^{-28}$  atm. Ponieważ równowagowa prężność w układzie pary węgla – grafit w temperaturze 600 °C wynosi około  $1,7 \cdot 10^{-35}$  atm, można stwierdzić, iż podczas przeprowadzonych eksperymentów wygrzewania stali w atmosferze metanu istniały warunki sprzyjające do zachodzenia procesu pylenia metalu.

W celu określenia prężności poszczególnych składników gazowych w mieszaninie metanu z wodorem i siarkowodorem, pozostającej w stanie równowagi termodynamicznej, należy rozwiązać numerycznie układ 8 równań nieliniowych. Przy upraszczającym ten problem założeniu o braku obecności CS i CS<sub>2</sub> w fazie gazowej, prężność siarki wynosić winna około  $2,2 \cdot 10^{-10}$  atm. Jest to wartość znacznie wyższa zarówno od prężności par węgla ( $1,7 \cdot 10^{-28}$  atm), jak i prężności rozkładowej FeS ( $4,1 \cdot 10^{-13}$  atm), co oznacza, że w analizowanych warunkach próbka stali powinna się siarkować. Wniosek ten znalazł pełne potwierdzenie w uzyskanych wynikach eksperymentalnych: utworzeniu zgorzeliny siarczkowej i przyroście masy próbek. Z drugiej jednak strony, obecność CS i CS<sub>2</sub> w fazie gazowej powinna doprowadzić do zmniejszenia się prężności par węgla, w rezultacie czego prężność par węgla może obniżyć się tak znacznie, iż nie będzie możliwe zachodzenie korozji typu pylenie metalu. Warto również zaznaczyć, iż według szeregu autorów zajmujących się omawianą problematyką, w atmosferach zawierających metan proces osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej jest utrudniony – w szczególności w niższym zakresie temperatur, co oznacza, że rzeczywista prężność par węgla jest niższa od wyznaczonej w niniejszym opracowaniu. Problem ten wymaga dalszych, szczegółowych analiz termodynamicznych, które pozwoliłyby m.in. na określenie wpływu innych gazów (tj. tlenu, azotu i wodoru) na wielkości wyznaczanych prężności.

W celu racjonalnego zaplanowania dalszych etapów badań korozji typu pylenie metalu, niezbędnym staje się przeprowadzenie szczegółowych analiz termodynamicznych, zmierzających do określenia prężności poszczególnych składników złożonych atmosfer reakcyjnych.

Wyniki badań wizualnych i badań rentgenograficznych próbek po ekspozycji w atmosferze czystego metanu wskazują, że proces pylenia metalu w stali X11CrMo9-1 został doprowadzony do stadium, w którym na części powierzchni pojawiły się ślady grafitu (rys. 8.2a, 8.3). Nie zarejestrowano zmian masy związanych ze śladami grafitu.

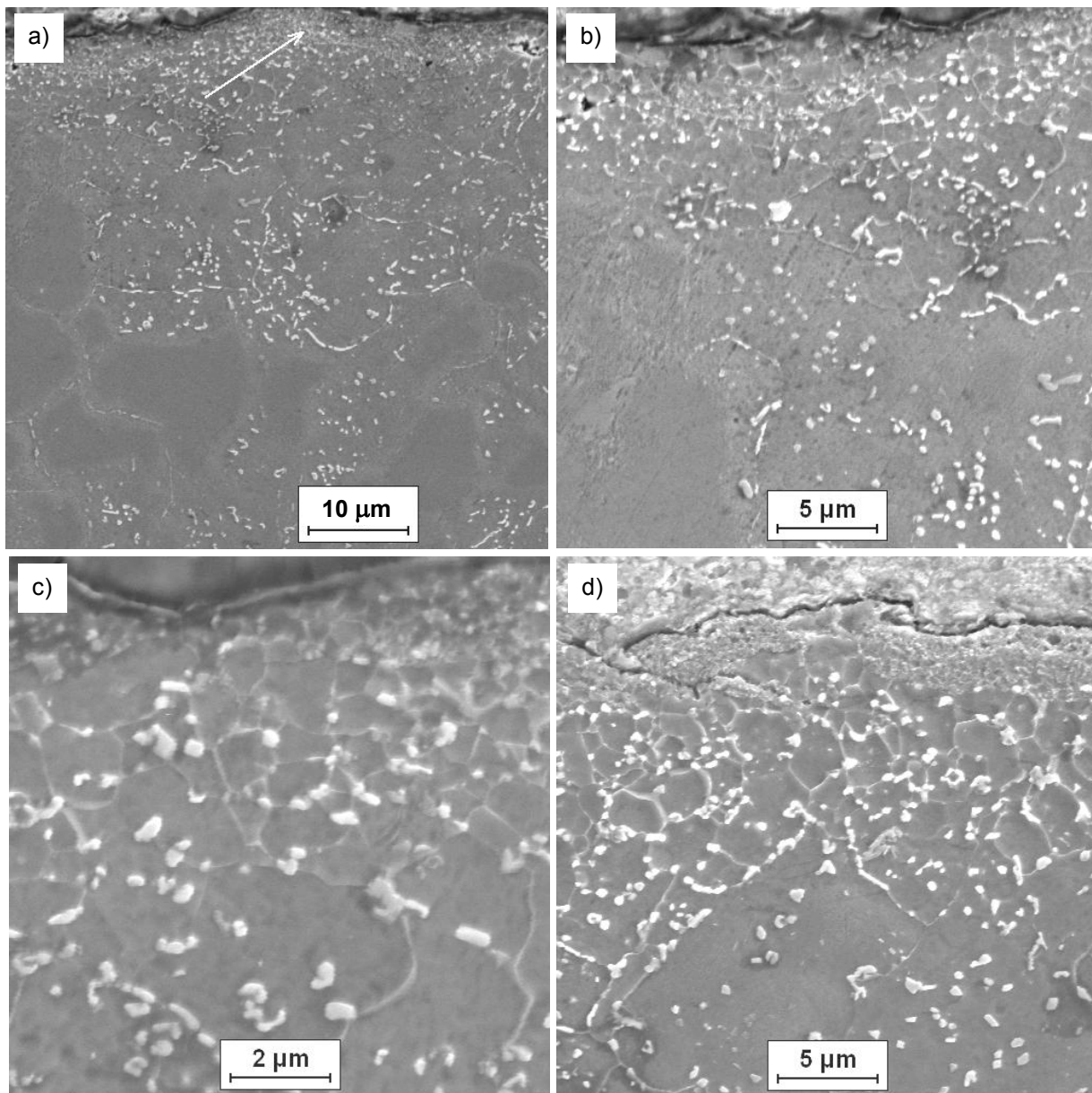


Rys. 8.3. Stal X11CrMo9-1 po wygrzewaniu w atmosferze czystego metanu w czasie 754 godzin: wyniki analizy rentgenograficznej. XRD

Wyniki badań mikroskopowych dowiodły, że warstwa wierzchnia stali X11CrMo9-1 w czasie długotrwałego wygrzewania w czystym metanie uległa przesyleniu węglem. W warstwie wierzchniej powstały wydzielania węglkowe o dużym stopniu dyspersji, zaznaczone strzałką na rys. 8.4.a. W dolnej części obrazu widoczna jest struktura materiału wyjściowego, niezmienną wpływem składu chemicznego środowiska. Obrazy warstwy wierzchniej o zwiększonej koncentracji węglków pokazano przy większych powiększeniach na rys. 8.4.b-d.

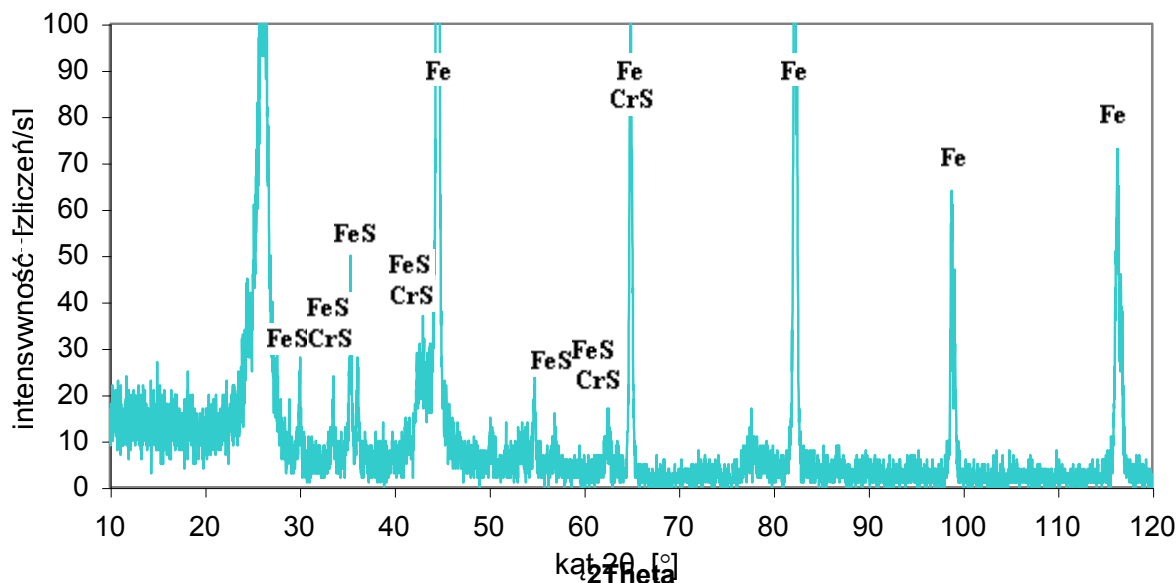
Skutkiem długotrwałego wygrzewania próbek stali X11CrMo9-1 w mieszaninie metanu, wodoru i siarkowodoru było natomiast utworzenie zgorzeli siarczkowej na powierzchni próbek: kruchej, o małej spójności z metalowym podłożem. Badania rentgenograficzne wykazały, że zgorzelina złożona była z mieszaniny siarczku żelaza FeS i siarczku chromu CrS, rys. 8.5. Korozja przebiegała nierównomiernie; na powierzchni powstały wżery oraz szczeliny przebiegające głównie wzdłuż granic ziaren. Analiza rozmieszczenia pierwiastków w zgorzelinie techniką SEM/EDS ujawniła, że siarczek żelaza umiejscowiony był na powierzchni, w grubszej zewnętrznej warstwie zgorzeli, a produkty korozji, złożone z mieszaniny siarczków żelaza i chromu, znajdowały się we wżerach i szczelinach, rys. 8.6.d-f.

Liczne szczeliny korozyjne utworzyły ciągłą sieć na granicach przypowierzchniowych ziaren stali, rys. 8.7.a. Badania mikroskopowe przebiegu szczelin, wykonane przy większym powiększeniu, ujawniły w warstwie wierzchniej stali liczne, bardzo cienkie,



Rys. 8.4. Stal X11CrMo9-1 po wygrzewaniu w atmosferze czystego metanu w czasie 754 godzin: mikrostruktura warstwy wierzchniej – rys. a-d). SEM/EDS

gęsto rozmieszczone szczeliny, dochodzące do znacznej głębokości 100  $\mu\text{m}$ . Szczeliny rozwijały się od powierzchni stali, głównie w kierunku prostopadłym do powierzchni, prawdopodobnie wzdłuż granic podziaren stali.

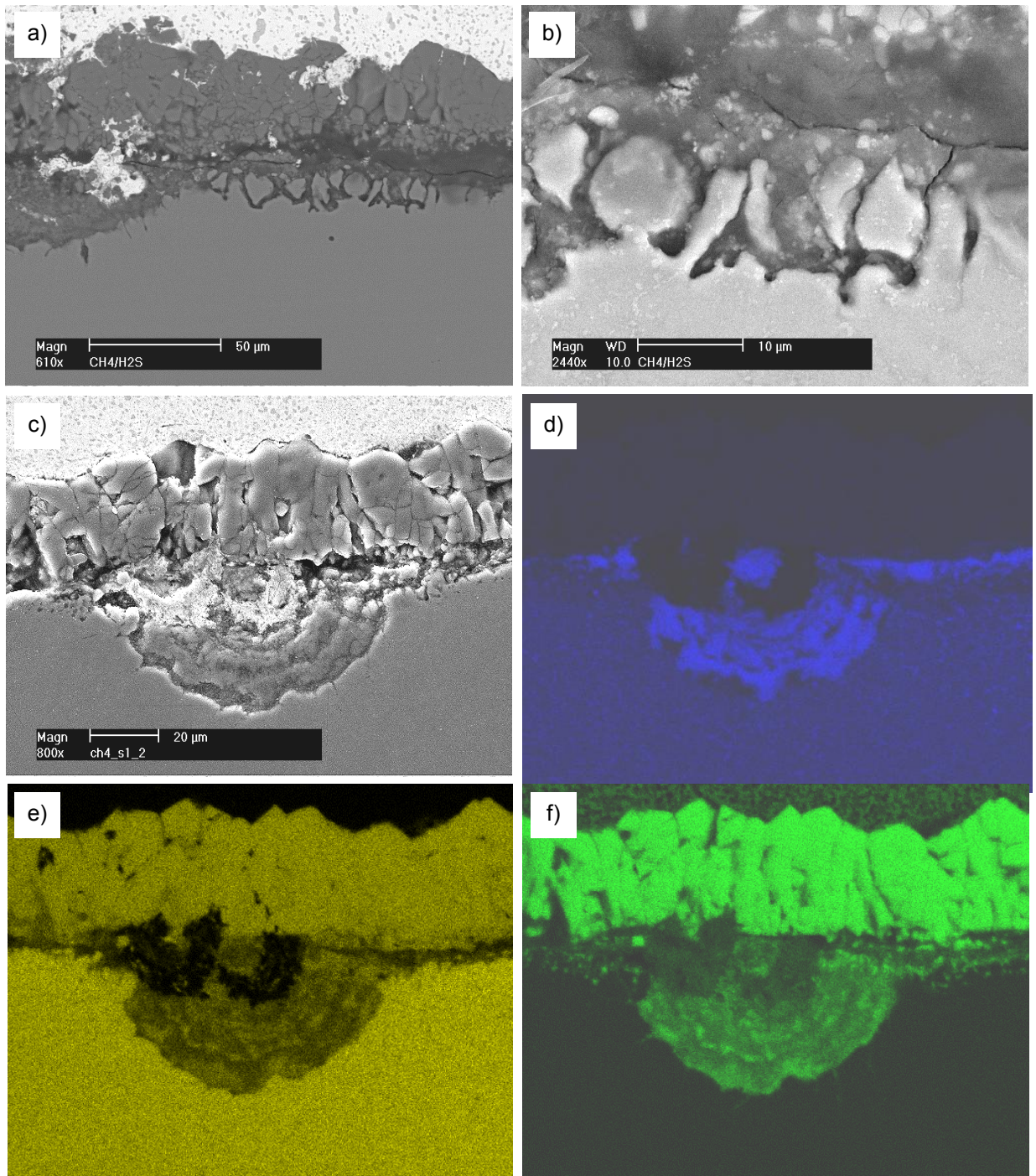


Rys. 8.5. Stal X11CrMo9-1 po wygrzewaniu w atmosferze metanu, wodoru i siarkowodoru w czasie 754 godzin: wyniki analizy rentgenograficznej. XRD

## 9. Omówienie wyników badań

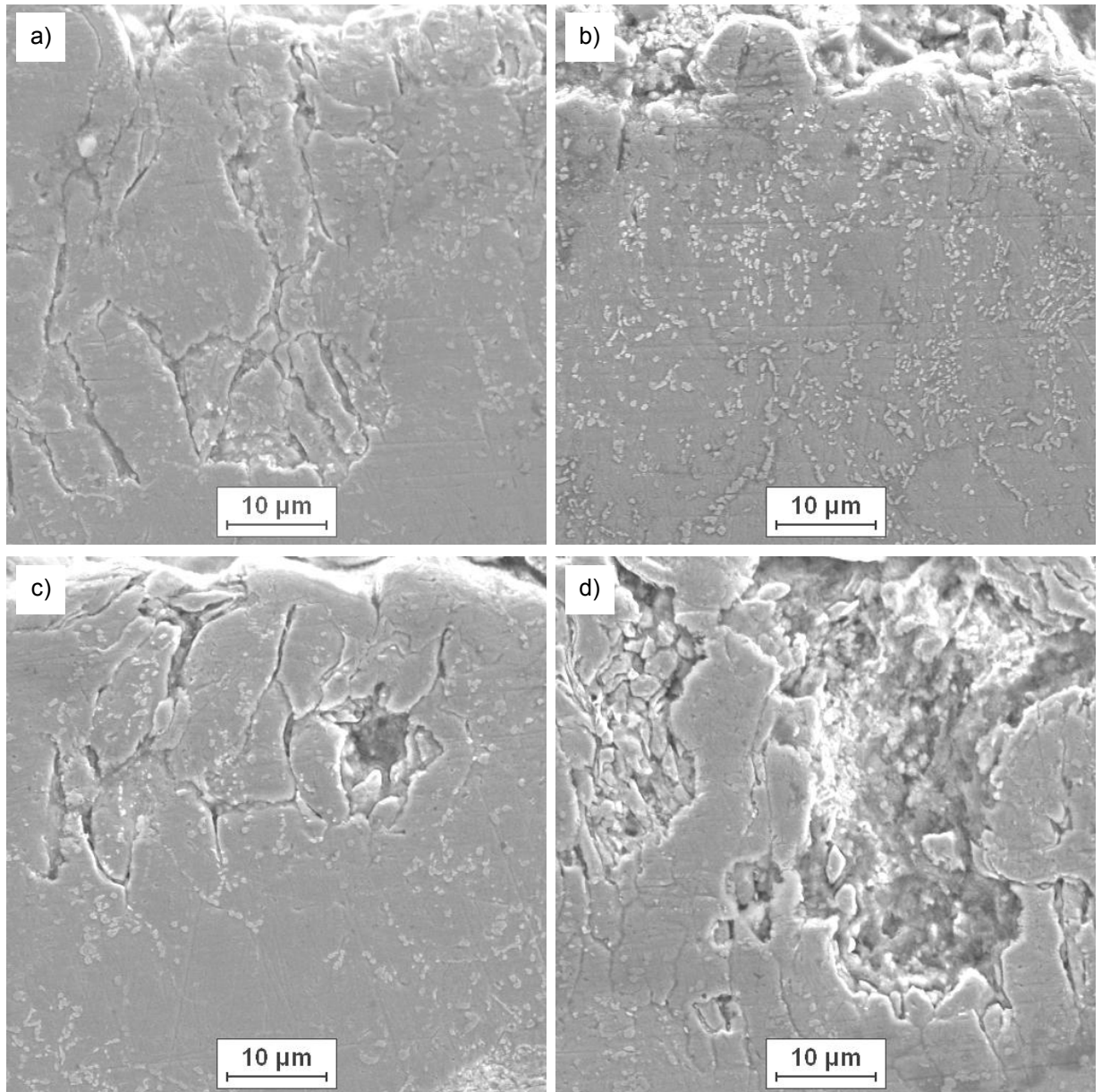
Z przeglądu literatury zamieszczonego w pierwszej części niniejszej rozprawy wynika, że wysokotemperaturowa korozja rur pieców w instalacjach reformingu katalitycznego polega na nawęglaniu oraz nawęglaniu i pyleniu metalu rur od strony procesowej w środowisku o wysokiej aktywności węgla [2, 3, 7, 104]. Uważa się, że problemy eksploatacyjne związane z korozją pojawiają się najczęściej po 100 000 godzin eksploatacji rur. Rozwojowi korozji sprzyja wysoka temperatura metalu rur – zbliżona do projektowej lub wyższa, a także niska zawartość siarki w benzynie wsadowej. Z tego powodu, aby zapobiec uszkodzeniom korozyjnym stosuje się dozowanie małych ilości siarki do wsadu instalacji. Jednak dopuszczalna maksymalna zawartość siarki w benzynie 0,5 ppm (1,5 ppm mol.  $H_2S$  w gazie obiegowym) może być zbyt mała, aby ochronić stal przed działaniem aktywnego węgla. Np. orientacyjne, krótkotrwałe badania laboratoryjne stali 9Cr-1Mo w mieszaninie butanu i wodoru wykazały, że stężenie siarkowodoru wymagane do ochrony metalu w temperaturze 600 °C wynosi  $>1$  ppm, a w temperaturze 650 °C musi być rzędu 10 ppm [7]. Ponadto, proces degradacji może przyspieszyć dodatek związku chloru do wsadu instalacji, a zróżnicowane warunki środowiskowe mogą sprzyjać lokalnym uszkodzeniom.

Pierwszym celem niniejszej pracy była ocena skutków długotrwałego oddziaływania niezwykle małych ilości siarki – niższych od prężności rozkładowej siarczku  $FeS$  – na stal 9Cr-1Mo, po 10 latach jej eksploatacji w piecu 440-F4 instalacji platformingu CCR



Rys. 8.6. Stal X11CrMo9-1 po wygrzewaniu w atmosferze metanu, wodoru i siarkowodoru w czasie 754 godzin: obrazy zgorzeliiny siarczkowej na powierzchni stali oraz wżerów i szczelin korozyjnych – rys. a-c), rozmieszczenie chromu – rys. d), rozmieszczenie żelaza – rys. e), rozmieszczenie siarki w produktach korozji – rys. f). SEM/EDS

w Grupie Lotos SA. Stal znajdowała się w zaawansowanym stadium procesu pylenia metalu. Bezpośrednio pod powierzchnią stali znajdowała się ciągła warstwa drobnodispersyjnych węglików, utworzonych w wyniku przesylenia stali węglem ze



Rys. 8.7. Stal X11CrMo9-1 po wygrzewaniu w atmosferze metanu, wodoru i siarkowodoru w czasie 754 godzin: obrazy szczelin korozyjnych w wierzchniej warstwie stali – rys. a-d). SEM/EDS

środowiska oraz dalszych przemian strukturalnych w osnowie metalicznej i pierwotnych węglifikach. Utworzenie tej warstwy zainicjowało proces pylenia metalu, tj. jego rozpad na pył węglików, żelaza i grafitu – pod wpływem naprężeń i w wyniku zmniejszenia stabilności części węglików – i osadzanie się węgla ze środowiska na produktach rozpadu metalu.

Próbki stali wygrzewano w mieszaninie wodoru i siarkowodoru. Badania przeprowadzono przy prężności par siarki  $4,1 \cdot 10^{-14}$  atm., podczas gdy prężność dysocjacyjna FeS jest o rząd wielkości niższa, równa  $4,1 \cdot 10^{-13}$  atm. Eksperymenty



proawodono zatem w warunkach wykluczających – z termodynamicznego punktu widzenia – powstawanie zgorzeliny siarczkowej na badanym materiale. Uzyskane w ramach przeprowadzonych badań wyniki dowiodły jednak, że już po 166 godzinach ekspozycji w mieszaninie reakcyjnej, w stali 9Cr-1Mo powstają siarczki żelaza i chromu. Wydzielenia siarczkowe tworzą się pod warstwą drobnodispersyjnych węglików, znajdującą się bezpośrednio przy powierzchni stali. Formowanie się zgorzelin siarczkowych w tym miejscu jest najprawdopodobniej spowodowane penetracją siarkowodoru przez porowatą warstwę węglików, skutkującą wzrostem ciśnienia siarkowodoru, a co za tym idzie prężności par siarki w szczelinach i kapilarach występujących między warstwą węglików a pozostałą częścią przesyconej węglem warstwy wierzchniej, aż do wartości umożliwiającej powstanie zgorzeliny siarczkowej. Niską spójność przypowierzchniowej strefy węglikowej z resztą materiału potwierdziły badania porównawcze poeksploatacyjnych próbek stali 9Cr-1Mo w atmosferze wodoru, bez dodatku siarkowodoru. Powstanie zgorzeliny siarczkowej pod warstwą drobnodispersyjnych węglików ułatwia rozpad tej warstwy, a tym samym przyspiesza proces pylenia metalu.

Przeprowadzono również badania przy prężności siarki niewiele wyższej od prężności rozkładowej FeS ( $7,8 \cdot 10^{-13}$  atm), zatem sprzyjającej powstaniu zgorzeliny siarczkowej na badanym materiale. W takich warunkach badania siarkowanych próbek wykazały, że siarka jest przyczyną dodatkowych procesów wpływających niekorzystnie na stan materiału. Podobieństwo morfologii elementów struktury przypowierzchniowej strefy stali i wewnętrznej warstwy zgorzeliny wskazuje, że miała wówczas miejsce dyfuzja siarki w głąb tej strefy, złożonej z mało zwartych wydzieleni, a następnie reakcja siarki z chromem, molibdenem i żelazem w jej obrębie z utworzeniem zgorzeliny siarczkowej. Obecność siarki, pierwiastka będącego w antagonizmie względem węgla, była powodem wzrostu aktywności węgla i zmniejszenia stabilności węglików. Uwolniony z węglików węgiel dyfundował w głąb stali. Jednocześnie miała miejsce odrzeniowa dyfuzja chromu. Przy dłuższym czasie siarkowania, konsumpcja chromu związana ze wzrostem wewnętrznej warstwy zgorzeliny była powodem zmniejszonej zawartości chromu w wydzieleniach tworzących strefę przypowierzchniową.

Niekorzystnym elementem z punktu eksploatacji pieców jest tworzenie się zewnętrznej warstwy zgorzeliny zbudowanej z luźnych ziaren siarczku żelaza FeS. W środowisku pieców siarczki ulega redukcji, a utworzone żelazo katalizuje osadzanie się grafitu z surowca.

Badania porównawcze długotrwałego wyżarzania stali w atmosferze czystego wodoru wykazały również, że strome profile chromu i twardości w stali po eksploatacji, będące wskaźnikami rozmieszczenia węgla w materiale, ulegają spłaszczeniu podczas długotrwałego wygrzewania, w wyniku dordzeniowej dyfuzji chromu (węgla) i ujednorodnienia składu chemicznego. Jednakże, podczas gdy w środowisku wodoru ma jednocześnie miejsce proces powierzchniowego odwęglenia, w obecności siarkowodoru ten proces nie zachodzi. Obecność na powierzchni stali siarki – pierwiastka będącego w antagonizmie do węgla – powoduje, że węgiel dyfunduje wyłącznie w kierunku rdzenia materiału. Dowodzi tego początkowy średni spadek zawartości chromu (węgla) w warstwie wierzchniej siarkowanych próbek po 166 godzinach, a po dłuższym czasie wygrzewania wynoszącym 766 godzin – jego wzrost. Kolejnym celem niniejszej pracy była ocena skutków długotrwałego wpływu na stal 9Cr-1Mo w stanie wyjściowym środowiska modelującego warunki eksploatacji rur pieców 440, jakim jest mieszanina metanu i wodoru ze śladowymi dodatkami siarki, o temperaturze 600 °C zbliżonej do temperatury wsadu pieców.

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania próbek stali 9Cr-1Mo w czystym metanie. Prężność par węgla, określona przy założeniu osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej w układzie metan – wodór – pary węgla wynosiła około  $1,7 \cdot 10^{-28}$  atm. Ponieważ równowagowa prężność w układzie pary węgla – grafit w temperaturze 600 °C wynosi około  $1,7 \cdot 10^{-35}$  atm, podczas przeprowadzonych eksperymentów wygrzewania stali w atmosferze metanu istniały warunki sprzyjające zachodzeniu procesu pylenia metalu.

Badania mikroskopowe struktury stali po wygrzewaniu w metanie dowiodły jednak, że po czasie 754 godzin osiągnięto tylko pierwsze stadium procesu pylenia, polegające na przesyleniu stali węglem. Wymagany czas pełnego eksperymentu musiałby być rzędu dziesiątek tysięcy godzin. Z tego powodu, badania wpływu dodatku siarkowodoru przeprowadzono przy prężności par siarki wyższej od prężności rozkładowej FeS, zatem sprzyjającej powstaniu zgorzeliny siarczkowej. Takie warunki, wynikające z nierównomiernego rozmieszczenia siarki, mogą lokalnie pojawić się w instalacji.

Próbki wygrzewano w atmosferze złożonej z 97,65%CH<sub>4</sub> – 2,33%H<sub>2</sub> – 0,02%H<sub>2</sub>S w temperaturze 600 °C przez 754 godzin. Na powierzchni próbek powstała luźna zgorzelina złożona z mieszaniny siarczku żelaza i chromu. Przeprowadzone badania mikroskopowe charakteru korozji wykazały, że w środowisku o dużej aktywności

węgla, korozja siarkowa ma niebezpieczny, selektywny przebieg. Tworzą się wżery korozyjne i głębokie szczeliny, szybko przemieszczające się w głąb materiału wzdłuż granic ziaren i podziaren stali, sprzyjające wykruszaniu się dużych fragmentów materiału.

## 10. Wnioski

Przeprowadzone badania materiałowe rur pieców wykonanych ze stali X11CrMo9-1 znajdujących się w stanie wyjściowym jak i po 10 i 14 latach eksploatacji w rafineryjnej instalacji platformingu CCR pozwalają przedstawić następujące wnioski:

1. Medium procesowe w instalacji Platformingu CCR wywiera korozyjny wpływ na stal X11CrMo9-1. Mechanizm niszczenia polega na pyleniu metalu na wewnętrznej powierzchni rur i 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/żelaza/węgla. Pył usuwany jest z powierzchni rur i transportowany w strumieniu surowca do kolektorów, gdzie twarde cząstki węglików mogą współdziałać w erozyjnym niszczeniu powierzchni. Skutkiem obecności cząstek żelaza utworzonych w procesie pylenia – obok żelaza z redukcji siarczku żelaza FeS z innych instalacji, może być zwiększona masa pyłów. Żelazo jest bowiem katalizatorem procesu koksowania surowca.
2. Dozowanie związków siarki do wsadu instalacji platformingu CCR w sytuacji zaawansowanego stadium procesu pylenia metalu rur pieców nie jest wskazane. Nawet przy bardzo niskiej prężności par siarki, niższej od prężności rozkładowej siarczku żelaza FeS, zajdą procesy wpływające niekorzystnie na stan materiału rur oraz instalacji. Będzie miała miejsce penetracja siarkowodoru przez mało spójną warstwę powierzchniową, złożoną z drobnodispersyjnych węglików, co może spowodować wzrost ciśnienia siarkowodoru, a co za tym idzie prężności par siarki w szczelinach i kapilarach występujących między warstwą węglików a pozostałą częścią przesyconej węglem warstwy wierzchniej, aż do wartości umożliwiającej powstanie zgorzeli siarczkowej. Wraz z upływem czasu, ciągle narastająca zgorzelina siarczkowa będzie przyspieszała rozpad warstwy powierzchniowej stali, zwiększając masę pyłów w instalacji. Zwiększeniu masy pyłów będzie również sprzyjał siarczek żelaza, ulegając redukcji do żelaza w środowisku pieców i katalizując osadzanie węgla ze wsadu. Dyfuzja siarki do przypowierzchniowej

strefy stali i dyfuzja węgla przed frontem dyfuzji siarki w głąb stali może spowodować wzrost zawartości węgla w rdzeniu materiału, skutkujący wzrostem temperatury przejściowej kruchości.

3. Przy obecnym stanie rur nie zaleca się dozowania związków siarki do wsadu na instalacji 440. Stężenie węgla w warstwie wierzchniej pod powierzchnią wewnętrzną rur jest bardzo wysokie, a dyfuzja znacznych ilości węgla w głąb materiału pod wpływem siarki mogłaby przyczynić się do wzrostu FATT50. Jest również prawdopodobne, że przy bardzo niskiej prężności par siarki, niższej od prężności rozkładowej siarczku żelaza FeS, nie utworzy się ochronna monowarstwa siarki, której zadaniem jest zahamowanie transportu węgla do materiału. Będzie natomiast miała miejsce dyfuzja siarki w głąb mało spójnej warstwy wierzchniej, co może spowodować stopniowy wzrost prężności par siarki w tej warstwie, aż do wartości umożliwiającej powstanie zgorzeli siarczkowej. Wraz z upływem czasu, obecny w zewnętrznej warstwie ciągle narastającej zgorzeli siarczek żelaza ulegając redukcji do żelaza w środowisku pieców, będzie sprzyjał zwiększeniu masy pyłów.
4. Przeprowadzenie badań mających na celu ocenę skutków wpływu na stal X11CrMo9-1 – w stanie wyjściowym – środowiska modelującego warunki eksploatacji rur pieców 440, jakim jest mieszanina metanu i wodoru ze śladowymi dodatkami siarki o temperaturze 600 °C, wymaga czasu rzędu dziesiątek tysięcy godzin. Kwestię dozowania związków siarki do wsadu po remoncie węzownic w piecach 440-F1' F4 należałoby rozstrzygnąć na podstawie badań w atmosferze wodoru, siarkowodoru i węglowodorów o większej aktywności węgla, niż zastosowana w niniejszych badaniach. Na podstawie przeprowadzonych badań można jednak wnosić, że w przypadku lokalnego, nierównomiernego rozmieszczenia siarki lub nadmiernego wzrostu temperatury, korozja siarkowa w środowisku o wysokiej aktywności węgla może mieć bardzo szybki, selektywny przebieg.

## Literatura

- [1] Ravestain M. H.: Metal dusting in catalytic reforming furnace tubes. Corrosion 97 No. 496, NACE Int. Houston, Texas (1997).
- [2] Lant T., Tomkings A. B.: Operating experience of metal dusting failures. Corrosion 2001 No. 01378, NACE Int. Houston, Texas (2001).
- [3] Blendin-Fultz D.: Working Party 'Refinery Corrosion' Meeting at EUROCORR'99 Aachen, Germany 1999.
- [4] Grabke H. J. Spiegel M.: Occurrence of metal dusting – referring to failure cases. Materials and Corrosion 54 (2003) 799-804.
- [5] Brear J. M., Williamson J.: 'Integrity and life assessment of catalytic reformer units', in: Corrosion in refineries, Ed. J. D. Harston and F. Ropital, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England (2007) p. 18.
- [6] Dampc J., Grzesik Z., Hucińska J.: Metal dusting in CCR platforming unit. Materials and Corrosion 60 (2009) 211-217.
- [7] 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.
- [8] <http://www.witex.poznan.pl/>
- [9] Hucińska J., Dampc J.: Badania degradacji eksploatacyjnej rur pieca 440-F4. Ocena przydatności do dalszej eksploatacji. Praca BZ 016009/30 (zlecenie Grupy Lotos SA). Gdańsk: Politechnika Gdańska, Wydz. Mechaniczny 2005.
- [10] Hucińska J., Dampc J., Szala J.: Ocena zasadności dozowania siarki w instalacji 440 platformingu CCR w celu ograniczenia degradacji eksploatacyjnej rur pieców F1÷F4. Część I. Badanie zleczone nr BZ 016009/24/KIM/06, 2006.
- [11] Grabke H. J., Grassl, D., Hoffmann F., Liedtke D., Neumann F., Schachinger H., Weissohn K. H., Wüning A., Wyss U., Zoch H.-W.: (AWT-Fachausschuss 5, Arbeitskreis 4): Die Prozessregelung beim Gasaufkohlen und Einsatzhärten. Renningen-Malmsheim: expert-Verlag, 1997.
- [12] Grabke H. J.: MIT Publication No. 52, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries Inc. St. Louis, 1998.
- [13] Grabke, H. J.: Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention. Mat. at High Temperatures 17, 4 (2000) 483-487.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Bennett M. J.: Carbon deposition: A major technological problem. Materials and Corrosion 49 (1998) 345-351.

- [17] 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.
- [18] Grabke H. J.: Corrosion of alloy 600 in a carburization furnace. *Materials and Corrosion* 52 (2001) 546-551.
- [19] Holland M. L., De Bruyn H. J.: Metal dusting failures in methane reforming plant. *Int. J. Pres. Ves. & Piping* 66 (1996) 125-133.
- [20] Krikke R. H., Hoving J., Smit K.: Monitoring the carburization of furnace tubes in ethylene plants. *Materials Performance* (1976) 9-14.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Burns L. D.: Corrosion on new distillation unit processing low sulfur crude. *Corrosion* 6 (1950) 169-177.
- [24] Grabke H. J., Schütze M.: Corrosion by carbon and nitrogen. *European Federation of Corrosion Publications nr 41*. ss. 162.
- [25] Eberle F., Wylie R. D.: Attack on metals by synthesis gas from methane-oxygen combustion. *Corrosion* 15 (1959) 622t-626t.
- [26] Hoyt W. B., Caughey R. H.: High temperature metal deterioration in atmospheres containing carbon-monoxide and hydrogen. *Corrosion* 15 (1959) 627t-630t.
- [27] Grabke H. J., Spiegel M.: Occurrence of metal dusting – referring to failure cases. *Materials and Corrosion* 54(10) (2003) 799-804.
- [28] Grabke H. J., Krajak R., Nava Paz J. C.: On the mechanism of catastrophic carburization: Metal dusting. *Corrosion Science* 35 (1993) 1141-1150.
- [29] Grabke H. J.: Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. *Materiali in tehnologije* 36(6) (2002) 297-305.
- [30] Grabke H. J.: The kinetic of decarbonization and carbonization of  $\gamma$ - iron in methane-water- mixture. *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie* 69 (1965) 409-414.
- [31] Grabke H. J.: *Archiv Eisenhüttenwesen* 46 (1975) 75-81.
- [32] Grabke H. J.: Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburization in  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . *Metallurg. Trans. 1* (1974) 2972-2975.
- [33] Grabke H. J., Tauber. G.: Kinetics of the decarburization of alpha and gamma iron in  $\text{H}_2\text{O-H}_2$  mixtures and of carburization in  $\text{CO-H}_2$  mixtures. *Archiv. Eisenhüttenwes* 46 (1975) 215-222.
- [34] Shatynski S. R., Grabke H. J.: *Archiv Eisenhüttenwes.* 49 (1978) 129.
- [35] Munster P., Grabke H. J.: Kinetics of the steam reforming of methane on iron as a catalyst. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* 4 (1980) 1068-1071.

- [36] Grabke H. J., Muller E. M., Speck H. V., Konczos G.: Kinetics of the carburization of iron-alloys in methane-hydrogen mixtures and of the decarburization in hydrogen. *Steel Research* 56 (1985) 275-282.
- [37] Speck H. V., Grabke H. J., Muller E. M.: Kinetik der Aufkohlung von Eisen bei Verwendung von organischen Verbindungen. *Härtereitechn. Mitteilungen* 40 (1985) 92-103.
- [38] Speck H. V., Grabke H. J.: Katalytischer und homogener Methanol-Zerfall bei der Aufkohlung von Stählen. *Chem.-Ing.-Tech.* 56 (1984) 642-643.
- [39] Grabke H. J.: Metal dusting. *Materials and Corrosion* 54(10) (2003) 736-746.
- [40] Grabke H. J., Bracho-Troconis C. B., Müller-Lorenz E. M.: Metal dusting of low alloy steels. *Werkstoffe und Korrosion* 45 (1994) 215-221.
- [41] Grabke H. J.: Metal dusting of low and high-alloy steels. *Corrosion* 51 (9) (1995) 711-720.
- [42] Chun C. M., Ramanarayanan T. A., Mumford J. D.: Relationship between coking and metal dusting. *Materials and Corrosion* 50 (1999) 634-639.
- [43] Grabke H. J.: Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting. *Materials and Corrosion* 49 (1998) 303-308.
- [44] Pippel E., Woltersdorf J., Grabke H. J., Straub S.: Microprocesses of metal dusting on iron. *Steel Research* 66 (5) (1995) 217-221.
- [45] Ozturk B., Fearing V. L., Ruth J. A., Simkovich G.: The diffusion coefficient of carbon in cementite  $Fe_3C$  at 450°C. *Solid State Ionics* 12 (1984) 145-151.
- [46] Schneider A., Inden G., Grabke H. J., Wei Q., Pippel E., Woltersdorf J.: Effect of  $H_2S$  on formation and decomposition of  $Fe_3C$  and  $Fe_5C_2$  under metal dusting conditions. *Steel Research* 71 No.5 (2000) 179-184.
- [47] Schneider A., Inden G., Grabke H. J.: Interface Controlled Materials Vol. 9 (2000) *EUROMAT 99*. M. Ruhle, H. Gleiter (EDS). Wiley-VCH. 30 – 37.
- [48] Grabke H. J., Krajak R., Müller-Lorenz E. M.: *Werkst. u. Korr.* 44 (1993) 89-97.
- [49] Grabke H. J., Krajak R.: Metal Dusting – eine korrosive Aufkohlung. *Härtereitechn. Mitteilungen* 49 (1994) 2 s.150
- [50] 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.
- [51] Zhang J., Schneider A., Inden G.: Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron. *Corrosion Sci.* 45 (2003) 281-299.
- [52] Schneider A.: Iron layer formation during cementite decomposition in carburising atmospheres. *Corrosion Science* 44 (2002) 2353-2365.
- [53] Pippel E., Woltersdorf J., Schneider R.: Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys. *Materials and Corrosion* 49 (1998) 309-316.
- [54] 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.
- [55] Wei Q., Pippel E., Woltersdorf J., Grabke H. J.: Microprocesses of coke formation in metal dusting. *Materials and Corrosion* 50 (1999) 628-633.

- [56] 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.
- [57] Grabke H. J., Krajak R., Müller-Lorenz E. M.: Metal dusting of high temperature alloys. *Materials and Corrosion* 49 (1998) 89-97.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] Müller-Lorenz E. M., Grabke H. J.: Metal dusting exposures of modified stainless steels. *Materials Science Forum* 369-372. (2001) 955-962.
- [63] 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 Netherlands.
- [64] 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) 54-63.
- [65] 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.
- [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] Strauss S., Grabke H. J.: Role of alloying elements in steels on metal dusting. *Mat. Corr.* 49 (1998) 321-327.
- [68] 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.
- [69] Litz J., Rahmel A., Schorr M., Weiss J.: Scale formation on the Ni - base super alloys IN939 and IN738LC. *Oxidation of Metals* 32 (1989) 167-184.
- [70] 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.
- [71] 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.



- [72] 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.
- [73] Müller-Lorenz E. M., Grabke H. J.: Coking by metal dusting of steels. *Materials and Corrosion* 50 (1999) 614-621.
- [74] 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.
- [75] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M., Schneider A.: Carburization and metal dusting on iron. *ISIJ International*. 41(2001). Supplement. S1-S8.
- [76] 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.
- [77] Olsson R. G., Turkdogan E. T.: Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. II. Effect of additions of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Metall. Trans.* 5 (1974) 21-26.
- [78] Turkdogan E. T., Vinters J. V.: Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide. I. Carbon deposition in H<sub>2</sub>-CO mixtures *Metall. Trans.* 5 (1974) 11-19.
- [79] Zhang J., Schneider A., Inden G.: Cementite decomposition and coke gasification in He and H<sub>2</sub>-He gas mixtures. *Corrosion Science* 46 (2004) 667-679.
- [80] Bernardo C. A., Trimm D. L.: Kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts *Carbon* 17 (1979) 115-120.
- [81] Figueiredo J. L., Trimm D. L.: Gasification of carbon deposits on nickel catalysts. *J. Catal.* 40 (1975) 154-159.
- [82] Nishiyama Y., Tamai Y.: Deposition of carbon and its hydrogenation catalyzed by nickel. *Carbon* 14 (1976) 13-17.
- [83] Borgenstam A., Engstrom A., Hoglund L., Agren J.: DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. *J. Phase Equil.* 21 (2000) 269-280.
- [84] Crusius S., Inden G., Knoop U., Hoglund L., Agren J.: On the numerical treatment of moving boundary problems. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques* 83 (1992) 673-678.
- [85] Zhang J., Young D. J.: Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels. *Corrosion Science* 49 (2007) 1450-1467.
- [86] Grabke H. J.: Mechanisms of metal dusting of low and high alloy steels. *Solid State Phenomena* 41 (1995) 3-16.
- [87] Nava Paz J. C., Grabke H. J.: Metal dusting. *Oxid. Met.* 39 (1993) 437-456.
- [88] Zhang J., Schneider A., Inden G.: Coke formation during metal dusting of iron in CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas with high CO content. *Materials and Corrosion* 54(10) 2003 770-777.
- [89] Schneider A., Zhang J.: Metal dusting of ferritic Fe-Al-M-C (M = Ti, V, Nb, Ta) alloys in CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures at 650 °C. *Materials and Corrosion* 54(10) (2003) 778-784.

- [90] Levi T. P., Briggs N., Minchington I. E., Thomas C. W.: Metal dusting of type 316 stainless steel in high pressure environments between 450 °C and 650 °C. *Materials and Corrosion* 53 (2002) 239-246.
- [91] Stevens K. J., Levi T., Minchington I., Briggs N., Keast V., Bulcock S.: Transmission electron microscopy of high pressure metal dusted 316 stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 385 (2004) 292–299.
- [92] Grabke H. J., Petersen E. M., Srinivasan S. R.: Influence of adsorbed S on surface reaction kinetics and surface self-diffusion on Fe. *Surf. Sci.* 67 (1977) 501-516.
- [93] Grabke H. J.: Adsorption, segregation and reactions of non-metal atoms on iron surfaces. *Mater. Sci. Eng.* 42 (1980) 91- 99.
- [94] Ruck A., Monceau D., Grabke H. J.: Effects of tramp elements Cu, P, Pb, Sb and Sn on the kinetics of carburization of case hardening steels. *Steel Research* 67 (1996) 240-246.
- [95] Grabke H. J.: *Kovine, zlitine, tehnologije* 30 (1996) 483-495.
- [96] Grabke H. J., Möller R., Schnaas A.: *Werkst. Korros.* 30 (1979) 794
- [97] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.: Effect of sulfur on the stability of cementite. *Steel Research* 66 (1995) 254-258.
- [98] Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M., Schneider A.: Carburization and metal dusting on iron. *ISIJ International*. 41(2001). Supplement. S1-S8.
- [99] Schneider A., Inden G., Grabke H. J., Wie Q., Pippel E., Woltersdorf J.: Effect of H<sub>2</sub>S on formation and decomposition of Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> under metal dusting conditions. *Steel Research* 71 (2000) 179-184.
- [100] Schneider A., Viefhaus H., Inden G., Grabke H. J., Müller-Lorenz E. M.: Influence of H<sub>2</sub>S on metal dusting. *Materials and Corrosion*. 49 (1998) 336-339.
- [101] Hansel M., Boddington C. A., Young D. J.: Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys. *Corros. Sci.* 45 (2003) 967-981.
- [102] Hucińska J., Dampc J., Szala J.: Ocena zasadności dozowania siarki w instalacji 440 platformingu CCR w celu ograniczenia degradacji eksploatacyjnej rur pieców F1÷F4. Zalecenia aplikacyjne. (cz. II). Politechnika Gdańska, Wydz. Mechaniczny, 2006. Zlecenie: Grupa Lotos SA.
- [103] Barin I., Knacke O.: Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York; Verlag Stahlesisen m.b.H, Dusseldorf, 1973.
- [104] Ravestein M. H.: Metal dusting in catalytic reforming furnace tubes. *Corrosion* 97, Paper No. 496, NACE Int. Houston, Texas 1997.