

**WYSOKOTEMPERATUROWE SIARKOWANIE STALI TYPU Fe-Cr-Al:
AKTUALNY STAN I PERSPEKTYWY BADAŃ****HIGH-TEMPERATURE SULPHIDATION OF Fe-Cr-Al STEELS:
THE PRESENT STATE OF THE ART AND FUTURE RESEARCH**

Marta Homa

*Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków*

Streszczenie

Praca przedstawia krytyczną analizę obecnego stanu wiedzy na temat badań nad żaroodpornością stali typu Fe-Cr-Al z grupy AFA (Alumina Forming Alloys) w atmosferach siarkujących. Zachowanie się tych materiałów w środowisku gorących gazów jest od lat przedmiotem wnikliwych badań. W warunkach wysokotemperaturowego siarkowania w atmosferach takich, jak gazowa siarka, siarkowódór, gazy spalinowe, merkaptany i inne na powierzchni tych materiałów tworzą się wielowarstwowe zgorzeline siarczkowe. Warstwy te ze względu na swoją budowę (pęknięcia, szczeliny oraz pustki na granicy zgorzelina/stal) wykazują słabe właściwości ochronne nie zabezpieczając stali przed dalszą degradacją. Skład chemiczny zgorzelin tworzących się w różnych atmosferach siarkowych jest podobny i najczęściej analiza rentgenowska wykazuje obecność siarczków chromu, żelaza oraz glinu, a także sulfospineli. Udział poszczególnych siarczków w poszczególnych warstwach, zależy od rodzaju medium siarkującego, temperatury i czasu ekspozycji oraz składu chemicznego siarkowanego materiału. Wzrost wielowarstwowych zgorzelin siarczkowych odbywa się na drodze odrzeniowej dyfuzji kationów metalu (Fe, Cr, Al) w strukturze sieci krystalicznej oraz dordzeniowej dyfuzji siarki poprzez nieciągłości w strukturze warstwy.

Słowa kluczowe: zgorzelina, siarczki, stale typu Fe-Cr-Al, siarkowanie

Abstract

This work reviews the current state of research regarding high temperature sulphidation resistance of Fe-Cr-Al steels that belong to a family of AFA (Alumina Forming Alloys). The behavior of these steels in hot gases environment (sulphur, H₂S, combustion gases, mercaptans etc.) is a subject of intensive research. During high temperature sulphidation non-protective porous and cracking multilayer scale is formed on their surface. The chemical composition of this scales depends on atmosphere composition. Mostly, the XRD analysis shows that mainly the scales consist of iron, chromium, aluminum sulphides and sulfospinels. The amount of particular sulphides in particular layers depends on atmosphere, temperature, time of sulphidation and chemical composition of the material. The growth of multilayer scales take place by the outward diffusion of metal cations (Fe, Cr, Al) through the defects of the crystal lattice and inward diffusion of the sulphur through the discontinuities in the layer structure.

Key words: scale, sulfides, Fe-Cr-Al steels, high temperature sulfidatio

Wstęp

W wielu gałęziach przemysłu stale i stopy narażone są na działanie atmosfer zawierających związki siarki. W zależności od rodzaju przemysłu, w tym: zgazowanie i upłynnianie węgla, przemysł petrochemiczny oraz metalurgiczny, ten rodzaj materiałów poddawany jest działaniom atmosfer zawierających różne prężności cząstkowe par siarki i tlenu (od 10^{-15} do 10^{-20} Pa tlenu oraz od 10^{-5} do 10^{-4} Pa siarki) [1]. Taki skład atmosfer powoduje, że stale i stopy pracują w ekstremalnie agresywnych warunkach. W przypadku gazów spalinyowych zawierających obok tlenu siarkę charakter chemiczny atmosfer jest odmienny (utleniająco-siarkujący). Wynika to stąd, że prężność tlenu w takiej atmosferze jest kilka rzędów razy wyższa niż prężność par siarki. W takich warunkach stale zaliczane do grupy AFA (*Alumina Forming Alloys*), powinny wykazywać odporność na wysokotemperaturową korozję ze względu na niskie ciśnienie cząstkowe par siarki, które jest niewystarczające do utworzenia produktów siarkowania. Niestety często w takich atmosferach o złożonym składzie chemicznym stale te ulegają bardzo szybkiej degradacji, ponieważ składniki gazów mogą reagować ze sobą powodując tworzenie się pomiędzy nimi związków chemicznych, mogących w sposób bardziej agresywny działać na materiały niż sama atmosfera.

1. Fizykochemiczne właściwości siarczków metali

Pomimo tego, że mechanizm korozji siarkowej został w dużej mierze przebadany to ogromne trudności jakich doświadczenia te przysparzają powodują, że badania heterogenicznych reakcji zachodzących w wysokich temperaturach w atmosferach zawierających związki siarki nadal pozostawiają niewyjaśnione zależności. Jest to spowodowane reaktywnością par siarki, które należą do jednych z najbardziej agresywnych pod względem korozyjnym, ponieważ siarka reaguje praktycznie z wszystkimi pierwiastkami metalicznymi, w tym ze złotem i platyną [1]. W wyniku czego nie może być zastosowana typowa aparatura pomiarowa jaka stosowana jest w badaniach wysokotemperaturowego utleniania.

Kolejnymi czynnikami powodującymi, że badania siarkowania stali i stopów są o wiele bardziej skomplikowane, są przemiany jakie zachodzą w siarczkach metali. Siarczki metali nieszlachetnych są termodynamicznie mniej stabilne, posiadają mniejsze temperatury topnienia, a także wykazują znaczne odstępstwa od stechiometrii w porównaniu do odpowiednich tlenków [2]. Do nielicznych wyjątków zaliczyć można siarczki chromu, wykazujące mniejszą niestechiometryczność oraz mniejsze zdefektowanie podsieci w stosunku do siarczków innych pierwiastków.

Inną grupą siarczków wykazującą niskie odchylenie od stechiometrii są siarczki metali wysokotopliwych, z których najwyższe odstępstwa wykazuje siarczek molibdenu (MoS_2) w temperaturze 1000°C i wynosi ono $8 \cdot 10^{-5}$ mola siarki na mol siarczku [2].

Dla przykładu można porównać układ chrom-tlen z układem chrom-siarka. W układzie Cr-O mamy do czynienia tylko z jedną termodynamicznie stabilną fazą stałą - tlenkiem chromu Cr_2O_3 - podczas gdy w układzie Cr-S mamy do czynienia z pięcioma stałymi siarczkami stabilnymi w danej temperaturze. Podobne zależności obserwowane są dla układów takich, jak Ni-O i Ni-S, Co-O i Co-S.

Wybrane dane termodynamiczne i fizykochemiczne siarczków wchodzących w skład stali typu Fe-Cr-Al przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane dane termodynamiczne i fizykochemiczne siarczków wchodzących w skład stali typu Fe-Cr-Al [2]

Table 1. Selected thermodynamic and physico-chemical properties of sulphides present in the composition of Fe-Cr-Al steel [2]

Pierwiastek	Siarczek	Energia swobodna tworzenia ΔG_f° , kJ/mol ⁻¹	Ciśnienie cząstkowe siarki dla równowagi M/MS p_{S_2} , Pa	Temperatura topnienia, °C	Typ zdefektowania	Współczynnik Pillinga-Bedwortha
Fe	FeS	194,9	$8,0 \cdot 10^{-6}$	1189	Typu n	2,50
Cr	Cr ₂ S ₃	313,7	$5,8 \cdot 10^{-12}$	1550 (CrS)	Typu n/p	2,50 (CrS)
Al	Al ₂ S ₃	284,3	$3,4 \cdot 10^{-10}$	1099	Typu n	2,60

2. Zjawisko siarkowania stali typu Fe-Cr-Al

Stale typu Fe-Cr-Al z grypy AFA zostały skonstruowane na bazie stali chromowych typu Fe-Cr, dla których pojęcie odporności na gwałtowną korozję w agresywnych środowiskach w podwyższonych temperaturach zazwyczaj wiąże się ze zdolnością tych materiałów do tworzenia na powierzchni produktu reakcji w postaci trwałej zgorzeliiny ochronnej. W przypadku stali typu Fe-Cr-Al, narażonych na działanie atmosfer zawierających tlen, na ich powierzchni na ogół tworzy się zgorzeliina ochronna w postaci tlenków Al₂O₃ tworzących zwarte warstwy. Mechanizm utleniania tych stali oraz proces powstawania zgorzeliiny Al₂O₃ został wcześniej szczegółowo opisany w pracy M. Homa [3].

Korozja metali i stopów w środowiskach zawierających siarkę często porównywana jest do korozji zachodzącej w powietrzu bądź w tlenie. Jednakże w środowiskach nie tylko silnie siarkujących, ale także tych, które zawierają małe oraz śladowe ilości siarki, materiały metaliczne odporne na wysokotemperaturową korozję tlenową mogą bardzo szybko ulegać degradacji, która dla niektórych gatunków stopów jak TiAl [4] ma charakter korozji katastrofalnej.

Korozja wywołana agresywnym działaniem siarki elementarnej oraz jej związków stanowi poważny problem w wielu podstawowych gałęziach nowoczesnego przemysłu. Środowiska zawierające siarkę i jej związki są bowiem z reguły bardziej agresywne od środowisk tlenowych. Cechą wyróżniającą zjawiska korozji siarkowej jest brak występowania strefy wewnętrznego utleniania ze względu na znikomą rozpuszczalność siarki w metalach [1]. W zależności od rodzaju medium siarkującego, stopień degradacji materiału poddanego działaniu takiego gazu jest różny. Obok tlenków siarki i siarki elementarnej takim środowiskiem jest siarkowódór. Korozja wywołana działaniem siarkowodoru jest groźna (korozja międzykrystaliczna, wżerowa) i wywołuje bardzo duże straty [1].

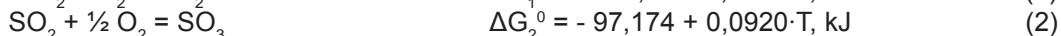
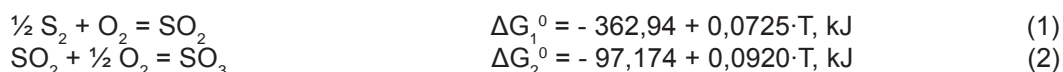
Wyróżnia się kilka przyczyn, dla których korozja spowodowana działaniem atmosfer zawierających siarkę jest znacznie bardziej intensywna, niż ta zachodząca w środowiskach utleniających. Prowadzone od szeregu lat badania nad zachowaniem się metali i stopów poddanych działaniu agresywnych atmosfer doprowadziły do postawienia kilku hipotez dotyczących tworzenia się wielowarstwowych zgorzeliin na tych materiałach:

- a) znacznie większa prężność rozkładowa siarczków sprzyja korozji międzykryształicznej ze względu na wysokie ciśnienie cząstkowe siarki na granicy faz metal-zgorzelina [1, 2],
- b) korozja katastrofalna, której przyczyną jest tworzenie się płynnych produktów korozji zachodzi w środowiskach siarkujących szybciej niż podczas utleniania, ze względu na niższe temperatury eutektyczne w układach metal-siarczek niż w odpowiednich układach metal-tlenek [1, 2],
- c) w zgorzelinach siarczkowych ruchliwość reagentów jest znacznie większa niż w zgorzelinach tlenkowych, co spowodowane jest większym zdefektowaniem sieci krystalicznej siarczków w porównaniu do tlenków [1, 2].

W przypadku pojawienia się w atmosferze tlenowej związków siarki stale i stopy zaczynają zachowywać się w sposób odmienny, ponieważ procesy wysokotemperaturowego siarkowania zachodzą w wyniku reakcji składników stali z siarką tworząc zgorzeline siarczkowe. Szybkość procesów siarkowania zależy od temperatury, stężenia siarki oraz źródła jej pochodzenia, np.: dwutlenek siarki, pary siarki, merkaptany, H_2S , przy czym najbardziej agresywną formą siarki jest ta pochodząca z siarkowodoru. Zachowanie się stali typu Fe-Cr-Al w różnego rodzaju atmosferach zawierających związki siarki przedstawiono w następujących rozdziałach.

2.1. Zachowanie się stali typu Fe-Cr-Al w atmosferze dwutlenku siarki

Do zrozumienia procesów jakie zachodzą w mieszaninie gazowej typu SO_2/O_2 potrzebne są obliczenia termodynamiczne pozwalające na analizę procesów jakie mogą zachodzić w takich warunkach. Wyniki tego typu obliczeń zostały przedstawione w pracach M. Homa i in. [5, 6, 7]. Według autorów [5, 6] w gazach zawierających tlen i siarkę wzajemny stosunek ich ciśnień cząstkowych jest determinowany równowagami następujących reakcji:



gdzie:

$\Delta G_1^0, \Delta G_2^0$ - standardowa zmiana entalpii swobodnej reakcji.

Założenie to jest słuszne wtedy, gdy SO_2 jest zanieczyszczone tlenem. W przypadku zaś „czystego” SO_2 (tzn. stężenie tlenu występuje jako zanieczyszczenie, tj. około 0,01% obj.) wyznaczenie równowagowego ciśnienia tlenu i siarki wymaga uwzględnienia reakcji tworzenia wszystkich pozostałych związków tlenu i siarki [7]:

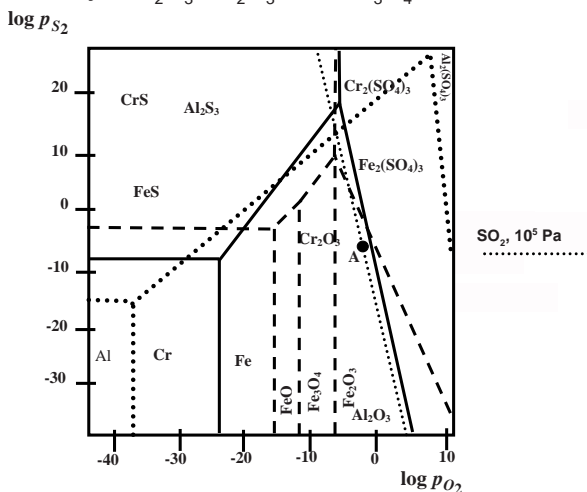


Autorzy [5, 6] stosując model matematyczny przedstawiony w pracy J. Gawła i A. Wyczasanego [8], obliczyli wartości ciśnień cząstkowych poszczególnych składników gazowych wchodzących w skład atmosfery typu SO_2/O_2 (przy różnych stężeniach tlenu) w temperaturze $820^\circ C$ pod ciśnieniem 10^5 Pa (tab. 2).

Tabela 2. Ciśnienie cząstkowe tlenu i siarki wchodzących w skład atmosfery typu SO_2/O_2 w temperaturze 820°C przy ciśnieniu 10^5 Pa [5, 6]Table 2. Partial pressure of oxygen and sulphur present in the composition of SO_2/O_2 atmosphere at a temperature of 820°C and pressure of 10^5 Pa [5, 6]

	Zawartość powietrza w mieszaninie utleniającej, % obj.				
	0	2,5	5,0	40,0	90,0
	Zawartość tlenu w mieszaninie utleniającej, % obj.				
	0,01	0,5	1,0	8,4	18,9
$p_{\text{O}_2}, \text{Pa}$	$0,90 \cdot 10^{-2}$	22,14	87,03	4819,53	18230,40
$p_{\text{S}_2}, \text{Pa}$	$0,14 \cdot 10^{-7}$	$0,21 \cdot 10^{-14}$	$0,13 \cdot 10^{-15}$	$0,14 \cdot 10^{-19}$	$0,20 \cdot 10^{-22}$

Według M. Homa i in. [5, 6] we wszystkich atmosferach będących mieszaninami (SO_2 +powietrze) rzeczywiste ciśnienie siarki jest zbyt niskie, aby mogły tworzyć się siarczki żelaza, chromu i glinu, ze względu na prężność rozkładową poszczególnych siarczków (tab. 1). Wyniki badań żaroodporności stali FeCr18Al5 w temperaturze 820°C w atmosferach typu SO_2/O_2 zaprezentowane w pracach M. Homa i in. [5, 6, 9] potwierdziły i jednoznacznie wykazały, że w atmosferach typu SO_2/O_2 prężność par siarki jest niewystarczająca do utworzenia w zgorzelinach trwałych siarczków. Otrzymywane zgorzeliney zbudowane były wyłącznie z tlenków glinu. Autorzy [5,10], wykorzystując energie swobodne tworzenia (ΔG^0) obliczyli diagramy stabilności dla tlenków i siarczków, które mogą się tworzyć na tego typu materiałach (rys. 1). Obliczenia te potwierdziły, że stabilnymi fazami w przypadku atmosfery SO_2 oraz mieszaniny ($\text{SO}_2+1\%\text{O}_2$) są tlenki takie, jak Al_2O_3 , Cr_2O_3 oraz Fe_3O_4 .

Rys. 1. Diagramy stabilności układów Fe-O-S, Cr-O-S, Al-O-S w temperaturze 820°C , według danych M. Homa i in. [5]Fig. 1. Diagrams of Fe-O-S, Cr-O-S and Al-O-S systems stability at a temperature of 820°C , according to data collected by M. Homa et al. [5]

Podobne wyniki obliczeń termodynamicznych wykonanych dla stali FeCr25Al10 w temperaturze 750, 850 oraz 950°C zostały opublikowane w pracy C.R Wanga i in. [11]. Autorzy zaproponowali najbardziej prawdopodobne reakcje na drodze, których mogą tworzyć się na powierzchni tych stali tlenki, siarczki i spineli. Wykazali także, że gdy aktywność danego metalu w proponowanych reakcjach jest niska, to w takich warunkach - z punktu widzenia termodynamiki - najbardziej uprzywilejowane stają się reakcje tworzenia tlenków oraz siarczków a nie spineli.

Analiza wyników badań własnych oraz prac innych autorów [11] prowadzi do jednoznacznych wniosków, że atmosfery gazów spalinowych zawierających niskie ciśnienia par siarki typu SO_2/O_2 wykazują charakter utleniająco-siarkujący. W ten sposób materiały takie, jak stale typu Fe-Cr-Al narażone na ich działanie w wysokich temperaturach pokrywają się ochronną warstwą tlenków glinu. W analizowanych warstwach nie identyfikuje się związków siarki, natomiast charakter przebiegu utleniania jest w przybliżeniu zgodny z prawem parabolicznym, co w sposób jednoznaczny wskazuje na odporność tych materiałów na działanie tego typu atmosfer.

2.2. Siarkowanie stali typu Fe-Cr-Al w atmosferze H_2S

W obecności siarki pochodzącej z innych źródeł niż SO_2 charakter zgorzelin powstających na stalach typu Fe-Cr-Al jest odmienny. Zgorzeline tworzące się na tych stalach w mieszaninie H_2/H_2S wykazują z reguły małą przyczepność do podłoża, są nieciągłe, porowate i spękane oraz charakteryzują się szybkim wzrostem [1]. To z jaką szybkością stale typu Fe-Cr-Al ulegają korozji w atmosferze siarkowodoru zależy od odporności na siarkowanie poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład tych materiałów i ich stężenia, dodatków stopowych, prężności par siarki oraz czasu i temperatury ekspozycji. Odporność na siarkowanie poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład stali typu Fe-Cr-Al na podstawie porównania stałych szybkości siarkowania i utleniania czystego żelaza, chromu i glinu przedstawiono w tabeli 3 [2].

Tabela 3. Paraboliczne stałe szybkości siarkowania i utleniania czystego żelaza, chromu i aluminium ($p_{O_2}=10^5$ Pa) [2]

Table 3. Parabolic constant rates of sulphidation and oxidation of pure iron, chromium and aluminium ($p_{O_2}=10^5$ Pa) [2]

Metal	Siarkowanie			Utlenianie	
	Paraboliczna stała szybkości k_p , $g^2cm^{-4}s^{-1}$	p_{S_2} , Pa	Temperatura, °C	Paraboliczna stała szybkości k_p , $g^2cm^{-4}s^{-1}$	Temperatura, °C
Al	$\sim 10^{-12}$	10^5	400	$1,0 \cdot 10^{-14}$	1000
Cr	$1,9 \cdot 10^{-8}$	10^{-1}	750	$1,0 \cdot 10^{-13}$	800
Fe	$2,0 \cdot 10^{-7}$	10^5	800	$5,5 \cdot 10^{-8}$	800

Z przedstawionych w tabeli 3 wartości parabolicznych stałych szybkości siarkowania oraz utleniania wynika, że k_p procesów siarkowania czystych metali przyjmuje dla tych pierwiastków wartości o kilka rzędów wielkości większe niż w przypadku procesów utleniania.

W przypadku chromu paraboliczna stała szybkości siarkowania k_p jest pięć rzędów wielkości wyższa niż paraboliczna stała szybkości utleniania. Wartości te jednoznacznie wskazują na destrukcyjny charakter atmosfery siarkującej w stosunku do atmosfery utleniającej.

Jak wcześniej wspomniano, oprócz odporności na siarkowanie czystych pierwiastków wchodzących w skład stali istotne jest również ich stężenie. M. Schulte i in. [12] wykazali, że istnieje zależność pomiędzy budową i składem fazowym zgorzelin a zawartością chromu w stalach typu Fe-Cr zawierających odpowiednio 20, 25 i 30% wag. chromu, siarkowanych w atmosferze 94% Ar - 5% H₂ - 1% H₂S w temperaturze 400÷700°C. Na powierzchni wszystkich trzech materiałów obserwowali oni dwuwarstwowe zgorzeline, z których zewnętrzną warstwę stanowił gruboziarnisty siarczek żelaza (FeS), podczas gdy warstwa wewnętrzna zbudowana była z FeCr₂S₄. Grubość i porowatość wewnętrznej warstwy zgorzeliney wzrastała wraz ze wzrostem stężenia chromu w stali. M.F. Pills i in. [13] w pracy poświęconej siarkowaniu stali FeCr20Al5 w atmosferze H₂ - 2% H₂S w temperaturze 700 i 800°C dodatkowo wykazali, że dodatek do tego typu stali pierwiastków aktywnych, nie zmienia charakteru liniowego procesu siarkowania, a tylko w nieznaczny sposób obniża szybkość tej reakcji (tab. 4).

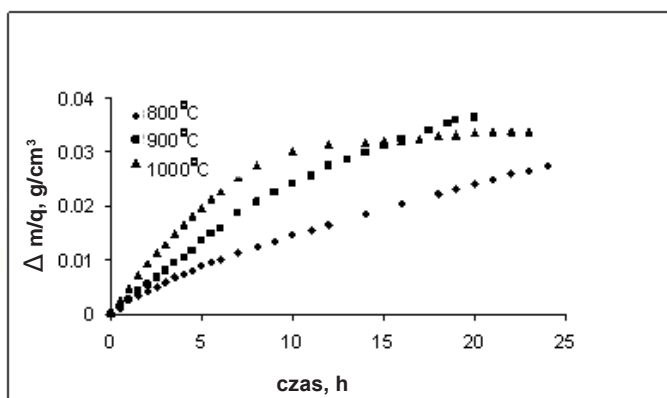
Tabela 4. Paraboliczne i liniowe stałe szybkości siarkowania i utleniania stali FeCr20Al5 oraz stali FeCr20Al5Y0,6 [13]

Table 4. Parabolic and linear constant rates of sulphidation and oxidation of FeCr20Al5 and FeCr20Al5Y0,6 steels [13]

Typ stali	Temperatura, °C	k_p , g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹	k_l , g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹
FeCr20Al5	700	1,20·10 ⁻⁸	-
	800	-	1,62·10 ⁻⁶
FeCr20Al5Y0,6	700	3,25·10 ⁻⁹	-
	800	-	8,69·10 ⁻⁷

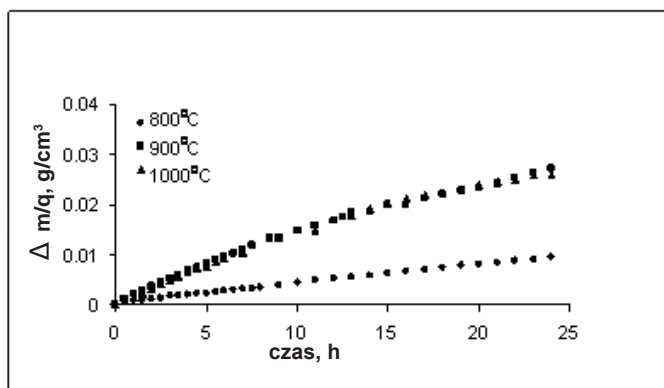
W przypadku badanych stali w początkowym etapie procesu siarkowania warstwę zgorzeliney tworzył Cr₂S₃ podczas gdy siarczek glinu (Al₂S₃) oraz FeCr₂S₄ były identyfikowane w granicach międzyziarnowych. W kolejnych etapach siarkowania na warstwie tej następował wzrost kolejnej warstwy zbudowanej wyłącznie z siarczku chromu. Autorzy pracy [13] wykazali również, że segregujący w początkowym etapie do granic ziaren itr wpływa na tworzenie się siarczków, ale nie ma znaczącego wpływu na kinetykę siarkowania, która jest kontrolowana zawartością aluminium w stopie.

Wyniki własnych badań kinetyki siarkowania stali FeCr20Al6+(Y, Hf) w atmosferze H₂/H₂S ($p_{s_2}=10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 800, 900 i 1000°C przedstawione w pracy [14] jednoznacznie wykazały, że proces siarkowania przebiega gwałtownie i po upływie 24 godzin próbki zostały praktycznie całkowicie skonsumowane (rys. 2÷4), a produktami siarkowania, były głównie siarczki chromu oraz żelaza (tab. 5).



Rys. 2. Przebieg kinetyki siarkowania stali FeCr20Al6+(Y,Hf) w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa) w czasie 24 godzin w zakresie temperatur 800÷1000°C [14]

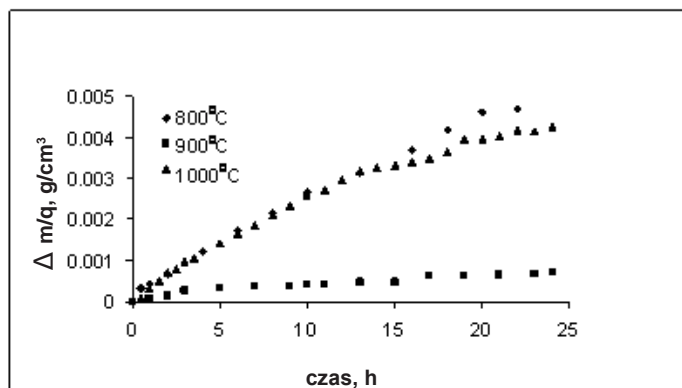
Fig. 2. The kinetics of 24 h FeCr20Al6+(Y,Hf) steel sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa) in the temperature range of 800÷1000°C [14]



Rys. 3. Przebieg kinetyki siarkowania stali FeCr20Al6+(Y,Hf) w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) w czasie 24 godzin w zakresie temperatur 800÷1000°C [14]

Fig. 3. The kinetics of 24 h FeCr20Al6+(Y,Hf) steel sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) in the temperature range of 800÷1000°C [14]

Według autorów [14] szybkość siarkowania stali FeCr20Al6+(Y,Hf) zależy od temperatury i ciśnienia par siarki. Przebieg procesu siarkowania ma ogólnie charakter liniowy, przy czym w temperaturze 900÷1000°C przy prężności siarki $p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa zaobserwowano odchylenia od tego przebiegu (rys. 2). Obliczenia wykładnika potęgowego „n” wykazały, że przyjmuje on wartości 1,12÷1,64. Tworzące się „plato” w temperaturze 1000°C oznacza, że rdzeń próbki o grubości 0,06 cm uległ skonsumowaniu (rys. 2). W atmosferze o ciśnieniu parcyjnym siarki $p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa, szybkość siarkowania w temperaturze 800°C jest większa niż w 900 i 1000°C (rys. 4).



Rys. 4. Przebieg kinetyki siarkowania stali FeCr20Al6+(Y,Hf) w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) w czasie 24 godzin w zakresie temperatur 800÷1000°C [14]

Fig. 4. The kinetics of 24 h FeCr20Al6+(Y,Hf) steel sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) in the temperature range of 800÷1000°C [14]

Taki charakter przebiegu kinetyk siarkowania stali typu Fe-Cr-Al wskazuje, że szybkość reakcji siarkowania jest kontrolowana szybkością reakcji tworzenia się produktów siarkowania a nie jest determinowana dyfuzją reagentów w warstwie zgorzeliny.

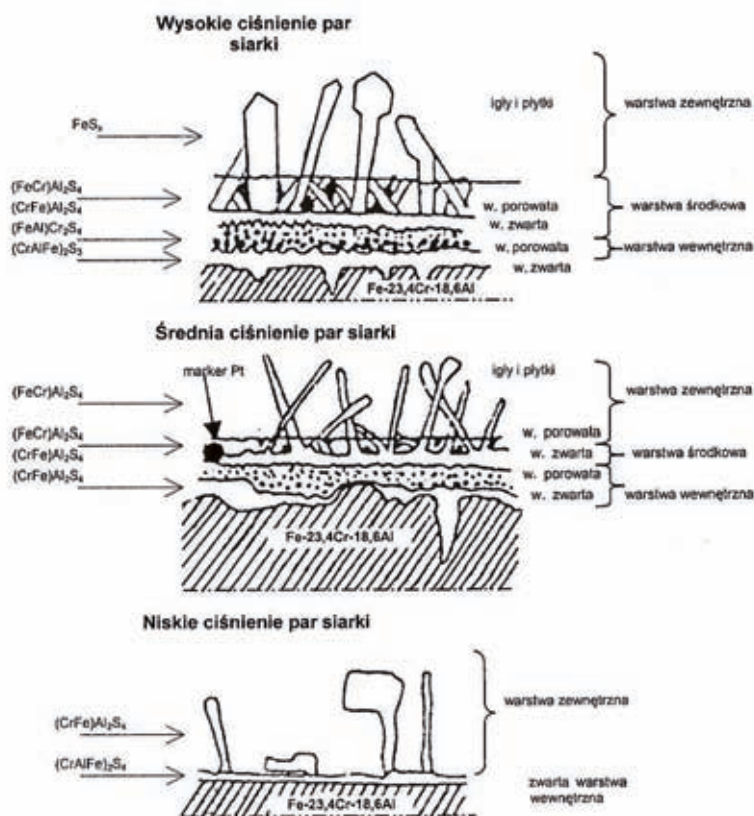
Tabela 5. Produkty siarkowania identyfikowane na powierzchni stali FeCr20Al6+(Y,Hf) siarkowanej w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ Pa) w temperaturze 800°C po czasie 24 godzin [15]

Table 5. Products of sulphidation identified on the surface of FeCr20Al6+(Y,Hf) steel subjected to 24 h treatment under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ Pa) at a temperature of 800°C [15]

Temperatura, °C	Ciśnienie par siarki, Pa	Identyfikowane fazy
800	$p_{S_2} = 10^{-2}$	CrS, FeS,
900		FeS, CrS,
1000		FeS, CrS, Fe-Cr
800	$p_{S_2} = 10^{-3}$	FeS, Cr_5S_6
900		FeS
1000		Fe_7S_8 , Fe-Cr
800	$p_{S_2} = 10^{-4}$	FeS, Cr_3S_4
900		Fe-Cr, FeS
1000		CrS, FeS

Jak wcześniej wspomniano, zgorzeliny powstające w atmosferze siarkowodoru zbudowane są z różnych form krystalicznych oraz wykazują budowę warstwową. Budowę wewnętrzną oraz położenie poszczególnych warstw w zgorzelinie przedstawili T. Narita i in. [16] na podstawie badań w atmosferze H_2S-H_2 stali FeCr23,4Al18,6 w temperaturze 800 i 900°C, przy ciśnieniu par siarki $p_{S_2} = 3,5 \cdot 10^3, 10^{-1}, 10^{-5}$ oraz 10^2 Pa (rys. 5).

Autorzy [16,17] otrzymali zgorzeliny wielowarstwowe różniące się od siebie budową i zwartością. Każda z warstw zbudowana była z innych siarczków. Najczęściej obserwowano trzy warstwy: wewnętrzną, środkową i zewnętrzną. W warstwie środkowej i wewnętrznej można było wyróżnić jeszcze dwie podwarstwy, które wykazywały różnice w budowie (wewnętrzna była zwarta, natomiast zewnętrzna częściowo porowata). Zgorzelina utworzona w temperaturze 800°C w atmosferze, gdzie ciśnienia par siarki wynosiły $3,5 \cdot 10^3$ oraz $1 \cdot 10^2$ Pa (wysokie ciśnienia par siarki) składała się z warstwy zewnętrznej zbudowanej z igieł i wydłużonych form płytkowych zbudowanych z FeS. W środkowej warstwie można było wyróżnić dwie podwarstwy: wewnętrzną zwartą i zewnętrzną porowatą, w której pojawiły się pory między iglastymi i płytkowymi tworami. Wewnętrzna warstwa była cienka i również składała się ze zwartych i porowatych podwarstw. Ziarna siarczków w każdej z podwarstw miały tendencję do wzrastania, gdy siarkowanie prowadzone było przy wysokich ciśnieniach par siarki. W zgorzelinie stwierdzono obecność stref wytrażeń wewnątrz- i międzykryształicznych [16,17].



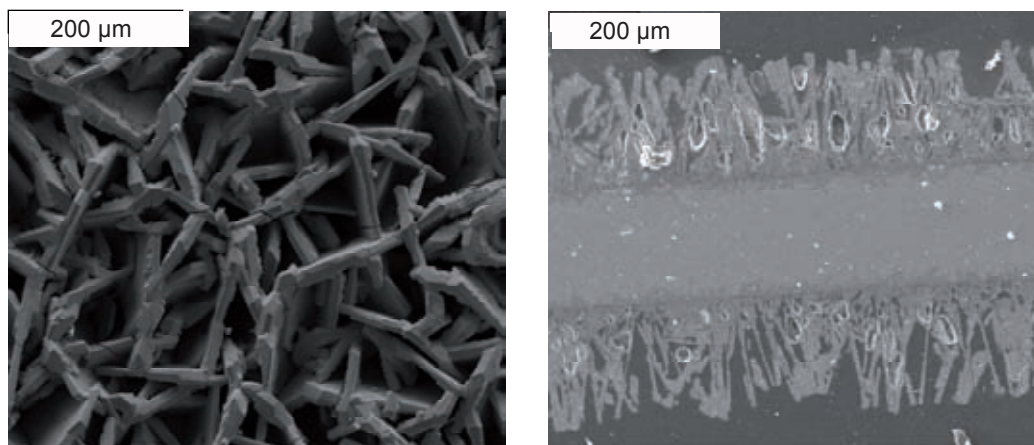
Rys. 5. Schemat budowy wielowarstwowej zgorzeliny na stali FeCr23,4Al18,6 w atmosferze H_2/H_2S w warunkach wysokiego, średniego i niskiego ciśnienia par siarki, według T. Narity i in. [16, 17]

Fig. 5. Schematic representation of multi-layer structure of the scale formed on FeCr23,4Al18,6 steel surface under H_2/H_2S atmosphere of high, intermediate and low sulphur vapour pressure, according to T. Narita et al. [16, 17]

W przypadku siarkowania w atmosferze o średnim ciśnieniu par siarki równym 10^{-1} Pa, również stwierdzono występowanie trzech podstawowych warstw w zgorzelinie. Warstwę wewnętrzną, tak jak w przypadku zgorzelin otrzymywanych w wysokich ciśnieniach par siarki, można było dodatkowo podzielić na dwie podwarstwy. Zewnętrzna warstwa zgorzeliny, znajdująca się na granicy faz zgorzelina/atmosfera siarkująca, składała się z cienkich płytkowych form krystalicznych. Obserwacje zgorzelin otrzymanych w najniższym ciśnieniu par siarki wynoszącym 10^{-5} Pa (niskie ciśnienia par siarki) wykazały, że była ona dwuwarstwowa. Warstwa zewnętrzna zbudowana była z cienkich igieł oraz form płytkowych, natomiast warstwa wewnętrzna była zwarta drobnokrystaliczna.

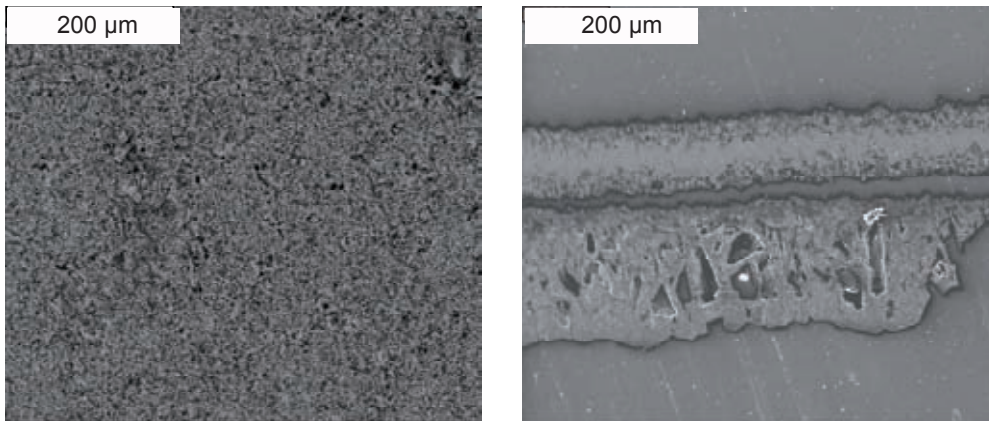
Wyniki własne, zgodne z schematem T. Narity [16,17] opisującym budowę wewnętrzną wielowarstwowych zgorzelin na stalach typu Fe-Cr-Al, przedstawione zostały w pracy M. Homa i in. [14,15] (rys. 6÷11). Autorzy wykazali, że istnieje pewna korelacja pomiędzy morfologią powierzchni, a temperaturą i składem atmosfery siarkującej. W atmosferze o prężności $p_{s_2}=10^{-2}$ Pa i $p_{s_2}=10^{-3}$ Pa zgorzeliny wykazywały różnorodną budowę płytkowo-kolumnową (rys. 6÷9).

W miarę wzrostu temperatury zaobserwowano zmianę wielkości płytek tworzących zgorzelinę. Na powierzchni próbek siarkowanych w atmosferze o prężności $p_{s_2}=10^{-2}$ Pa w temperaturze 800°C długość płytek wynosiła około $150\ \mu\text{m}$, podczas gdy w temperaturze 1000°C płytki były większe, miejscami ze sobą zrośnięte (rys. 6a i 6c). W przypadku temperatury 900°C , stwierdzono, że płytki są bardzo drobne, a ich długość nie przekracza $2\ \mu\text{m}$ (rys. 6b). Zgorzeliny wykazywały słabą przyczepność do podłoża, łatwo pękały i odpadały.



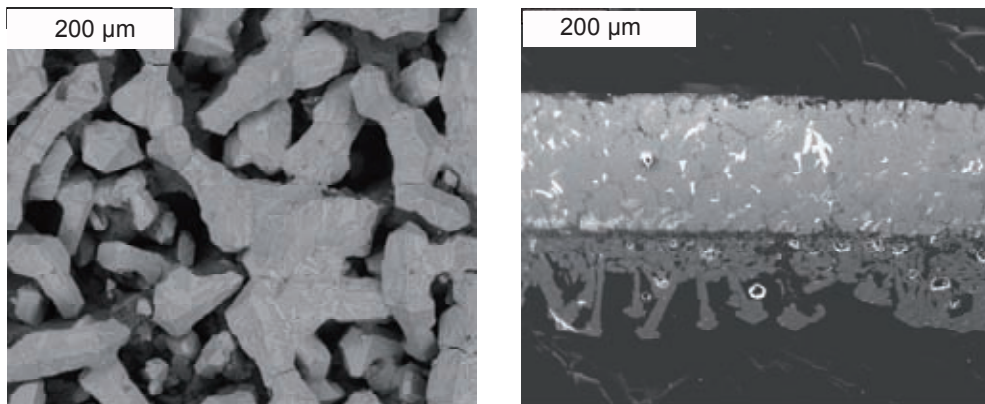
Rys. 6a. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ($p_{s_2} = 10^{-2}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 800°C [14,15]

Fig. 6a. SEM image microphotograph of surface structure and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ atmosphere ($p_{s_2} = 10^{-2}$ Pa) at a temperature of 800°C [14,15]



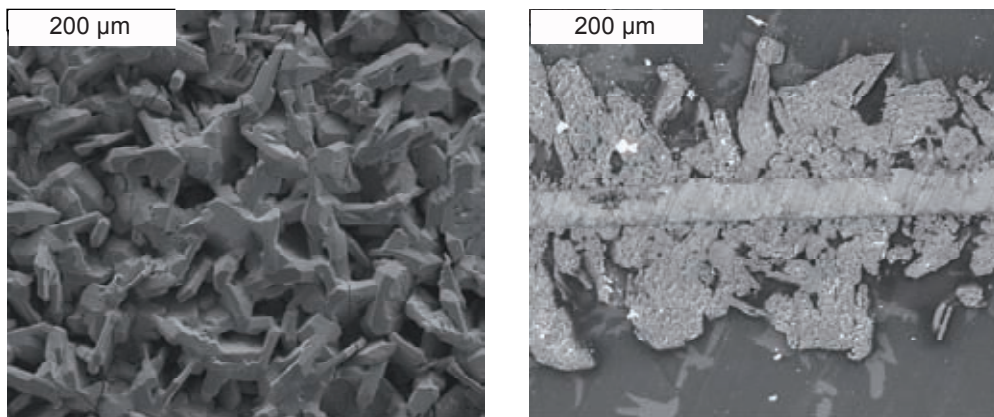
Rys. 6b. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 900°C [14,15]

Fig. 6b. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa) at a temperature of 900°C [14,15]



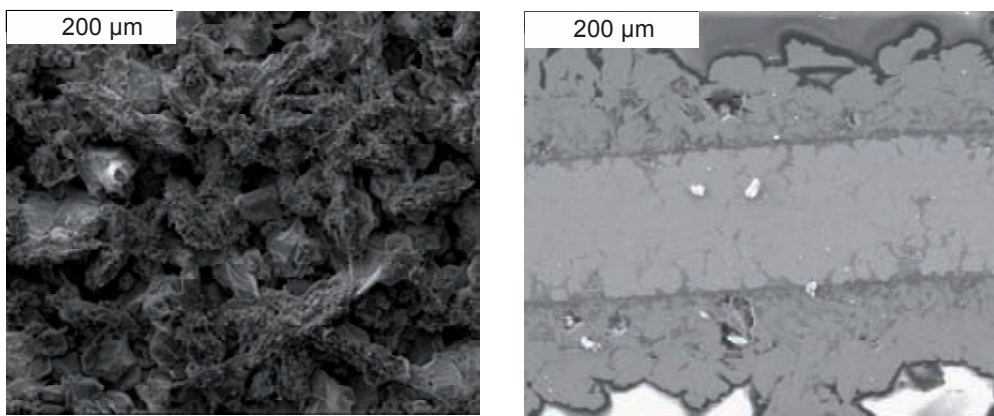
Rys. 6c. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 1000°C [14,15]

Fig. 6c. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-2}$ Pa) at a temperature of 1000°C [14,15]



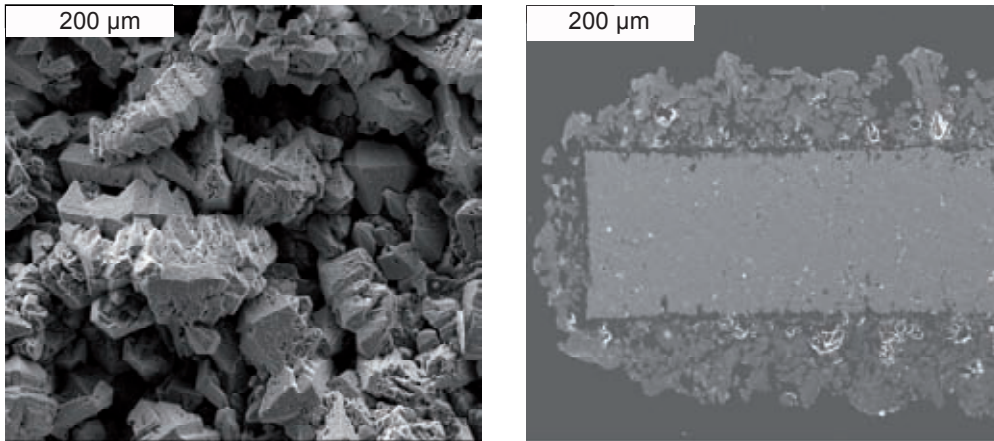
Rys. 7a. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 800°C [14,15]

Fig. 7a. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) at a temperature of 800°C [14,15]



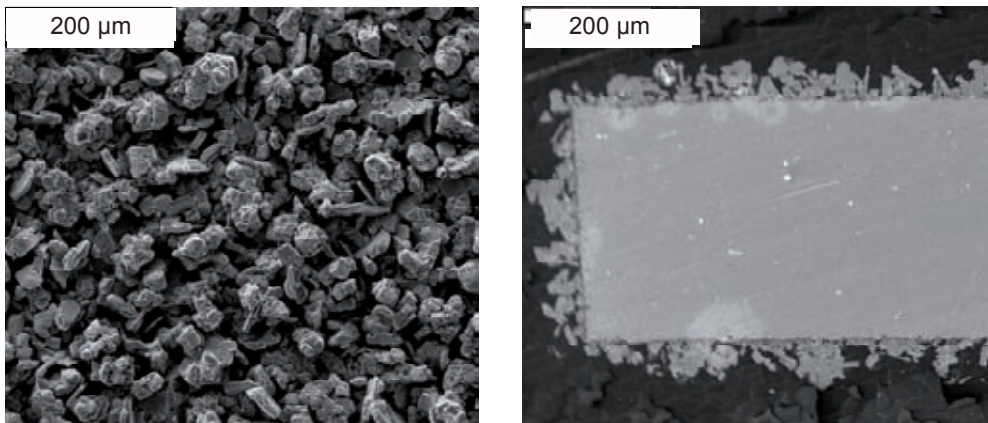
Rys. 7b. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 900°C [14,15]

Fig. 7b. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) at a temperature of 900°C [14,15]



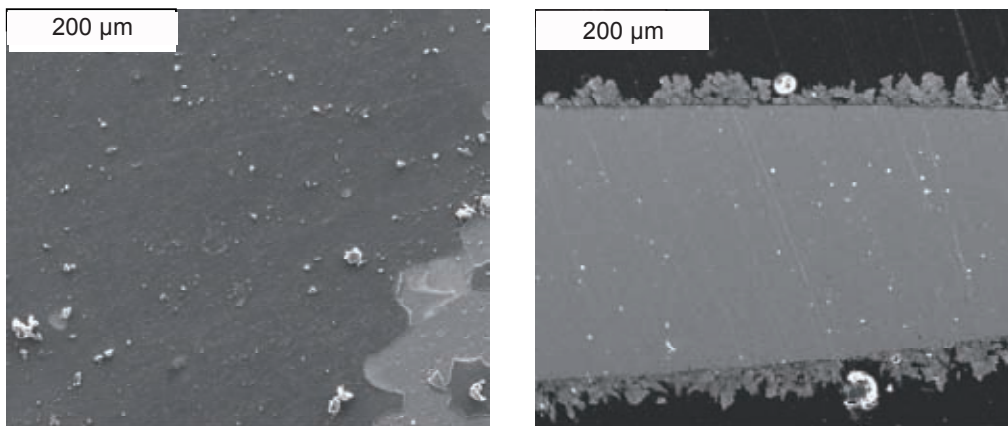
Rys. 7c. Mikrostruktura SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 1000°C [14,15]

Fig. 7c. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-3}$ Pa) at a temperature of 1000°C [14,15]



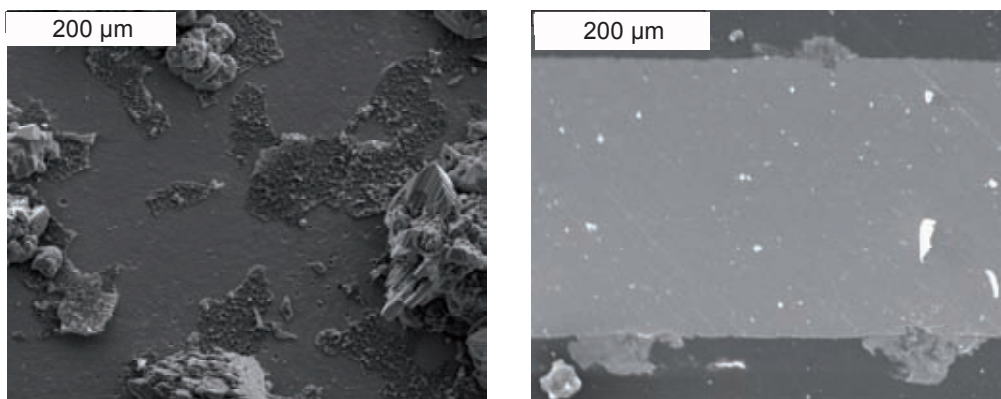
Rys. 8a. Mikrostruktura SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 800°C [14,15]

Fig. 8a. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) at a temperature of 800°C [14,15]



Rys. 8b. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 900°C [14,15]

Fig. 8b. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) at a temperature of 900°C [14,15]



Rys. 8c. Mikrofotografia SEM powierzchni oraz zgląd poprzeczny zgorzeliny utworzonej na stali Fe20Cr6Al+(Y,Hf) w trakcie siarkowania w atmosferze H_2/H_2S ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) w czasie 24 godzin w temperaturze 1000°C [14,15]

Fig. 8c. SEM image microphotograph of surface and transverse section through the scale formed on Fe20Cr6Al+(Y,Hf) steel surface during 24 h sulphidation under H_2/H_2S atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-4}$ Pa) at a temperature of 1000°C [14,15]

W przypadku siarkowania w atmosferze o prężności $p_{S_2}=10^{-4}$ Pa w temperaturze 900°C i 1000°C stwierdzono, że na powierzchni tworzy się cienka warstwa produktów, która posiada tendencję do odpadania podczas chłodzenia próbki (rys. 10÷11). Wykonana przez autorów analiza poprzecznych zglądów wykazała, że zgorzeliны utworzone w atmosferze $p_{S_2}=10^{-2}$ Pa i $p_{S_2}=10^{-3}$ Pa posiadały budowę warstwową. Zewnętrzna warstwa składała się z różnorodnych form płytkowych i była znacznie grubsza od warstwy wewnętrznej. Obydwie warstwy wykazywały dużą porowatość.

2.4. Mechanizm siarkowania stali w atmosferze par siarki

Mechanizm korozji materiałów metalicznych w środowisku stopionej i gazowej siarki od lat stanowi przedmiot badań. W środowisku par siarki degradacja materiałów następuje stosunkowo szybko i ma na nią wpływ, tak jak w przypadku siarkowania w atmosferze siarkowodoru, stopień zdefektowania sieci krystalicznej siarczków oraz tworzenie się płynnych eutektyk siarczkowych. Wysoki stopień zdefektowania sieci krystalicznej siarczków powoduje, że szybkość dyfuzji reagentów w takich zgorzelinach jest wielokrotnie wyższa niż w tlenkach, a tworzenie się niskotopliwych eutektyk powoduje, że korozja katastrofalna (spowodowana tworzeniem się płynnych produktów reakcji siarkowania) pojawia się w niższych temperaturach szybciej niż w atmosferach tlenowych [1]. Dodatkowo wpływ na szybkość siarkowania posiada skład chemiczny danego materiału oraz stężenie dodatków stopowych takich, jak chrom i aluminium. Potwierdzenie tej hipotezy zostało szeroko opisane i przedstawione w pracy S. Mroweca i M. Wędrychowskiej [18], którzy przedstawili wyniki badań siarkowania jedenastu rodzajów stali typu Fe-Cr-Al o różnych stężeniach chromu oraz aluminium (tab. 6) w zakresie temperatur od 700 do 1150°C.

Tabela 6. Zawartość chromu oraz aluminium w badanych stalach typu Fe-Cr-Al [18]

Table 6. Chromium and aluminium content in the examined Fe-Cr-Al steel [18]

Numer próbek stali	Cr, % wag.	Al, % wag.
0	18,20	0
1	19,64	1,1
2	18,58	2,3
3	19,83	3,46
4	20,94	5,06
5	19,26	6,13
6	18,24	6,88
7	19,59	7,55
8	19,28	10,95
9	18,36	14,02
10	18,66	20,25

Na podstawie badań kinetyk siarkowania autorzy [18] stwierdzili, że wzrost zawartości aluminium znacząco obniżał stałe szybkości siarkowania. Dodatkowo stwierdzili, że wzrost temperatury procesu siarkowania powoduje przyspieszenie procesu degradacji tych materiałów. Otrzymane zgorzeliны, tak jak w przypadku siarkowania w at-

mosferze siarkowodoru, charakteryzowały się warstwową budową. Warstwę zewnętrzną tworzył siarczek żelaza (Fe_{1-y}S) podczas gdy warstwa wewnętrzna zbudowana była z mieszaniny Al_2S_3 , Fe_{1-y}S , Cr_3S_4 oraz FeCr_2S_4 .

3. Mechanizm wzrostu zgorzelin siarczkowych

Pomimo tego, że mechanizm narastania wielowarstwowych zgorzelin siarczkowych na stalach typu Fe-Cr-Al w dużej mierze został już wyjaśniony, to nadal pozostają w sferze badań niektóre aspekty ich wzrostu z uwagi na skomplikowane procesy dyfuzji, jakie w nich zachodzą w trakcie procesów siarkowania. W stalach typu Fe-Cr zawierających średni lub duży dodatek chromu występuje mieszany rodzaj procesu siarkowania: wewnętrzny i międzykrystaliczny. Siarkowanie międzykrystaliczne nie występuje jednak, gdy prężność par siarki jest większa, niż ciśnienie dysocjacyjne siarczków metali szlachetnych, z wyjątkiem stali typu Fe-Cr-Al [1]. Zjawisko to pozwala stwierdzić, że dyfuzja kationowa w siarczkach jest bardzo gwałtowna, połączona z powolną dyfuzją siarki i pierwiastków stali w rdzeniu metalicznym.

Szerokie badania mechanizmu siarkowania stali typu Fe-Cr-Al prowadzone przez S. Mroweca i M. Wędrychowską [18] w zakresie temperatur od 700 do 1150°C na stalach o zmiennym stężeniu chromu oraz aluminium w atmosferach par siarki wykazały, że za wzrost otrzymanych wielowarstwowych zgorzelin odpowiedzialna była odrdzeniowa dyfuzja składników stali a nie dordzeniowa dyfuzja siarki. Na podstawie szczegółowych badań dyfrakcji promieniowania X zaproponowali oni mechanizmy i reakcje zgodnie z którymi następował wzrost warstwy zewnętrznej i wewnętrznej. W przypadku warstwy zewnętrznej zgorzeliny wykazali oni, że jest ona heterofazową mieszaniną siarczków pierwiastków wchodzących w skład stali i sulfospinelu FeCr_2S_4 . Warstwa wewnętrzna składała się z mieszaniny spineli o ogólnym wzorze $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{S}_4$, który w trakcie chłodzenia ulegał rozkładowi do prostszych związków takich, jak FeCr_2S_4 , FeS oraz Cr_2S_3 .

Według autorów [18] macierzystym związkiem chemicznym, z którego te związki powstają był spinel FeCr_2S_4 . Część trójwartościowych kationów chromu była zastąpiona przez trójwartościowe kationy żelaza, co powodowało utworzenie się mieszanego sulfospinelu $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{S}_4$ tworzącego warstwę zewnętrzną. Według innej hipotezy jednofazowa warstwa wewnętrzna zgorzeliny zbudowana ze spinelu FeCr_2S_4 ulegała przemianom, w trakcie której trójwartościowe kationy chromu były zastępowane trójwartościowymi kationami żelaza lub aluminium tworząc związek o ogólnym wzorze $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Cr}_{2-x-y})\text{S}_4$. Jest on w temperaturze pokojowej niestabilny termodynamicznie i ulega rozkładowi do stabilnych termodynamicznie związków FeS , FeCr_2S_4 , Fe_2S_3 , Al_2S_3 zgodnie z reakcją:



Przy czym siarczek żelaza Fe_2S_3 ulega rozkładowi do siarki elementarnej oraz FeS zgodnie z reakcją:



Również spinel FeCr_2S_4 może ulegać rozkładowi w tych warunkach w konsekwencji tworząc FeS oraz Cr_2S_3 według zapisu reakcji:



Siarczek chromu identyfikowany przez autorów w zewnętrznej warstwie zgorzeliny posiadał wzór Cr_3S_4 , a nie Cr_2S_3 co według autorów spowodowane było trudnością w identyfikacji i rozróżnieniu tych dwóch siarczków w dyfraktogramach. S. Mrowec i M. Wędrychowska [18] na podstawie wykonanych badań markerowych otrzymanych warstw wykazali, że za wzrost produktów siarkowania odpowiedzialna była odrdzeniowa dyfuzja kationów.

W przypadku stali typu Fe-Cr-Al poddanych działaniu atmosfery siarkowodoru głównym składnikiem zgorzeliny jest siarczek żelaza. Siarczki chromu i glinu o względnie dobrych właściwościach ochronnych występują w zgorzelinie jako faza rozproszona, w związku z czym ich działanie ogranicza się tylko do zmniejszenia przekroju czynnego dróg odrdzeniowej dyfuzji żelaza [19].

A. Dravnieks i C. Samans [1] ustalili, że wzrost zgorzeliny w atmosferze $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ zachodzi na skutek równoczesnej dyfuzji metalu i siarki w produkcie korozji. Porowata warstwa zewnętrzna jest wynikiem odrdzeniowej dyfuzji żelaza, natomiast zwarta warstwa wewnętrzna powstaje na skutek dordzeniowej dyfuzji siarki. Szczeliny w zewnętrznej warstwie zgorzeliny nie ulegają „zalepieniu” mimo dyfuzji metalu, ponieważ ze względu na większe stężenie wodoru potencjał chemiczny siarki w szczelinach jest mniejszy niż w atmosferze zewnętrznej.

Według E. Haycock'a [1] znaczny udział dordzeniowej dyfuzji jonów siarki w procesie wzrostu zgorzeliny jest wynikiem blokowania dróg dordzeniowej dyfuzji jonów żelaza w FeS przez rozpuszczający się wodór w postaci protonowej. Siarczek żelaza FeS posiada silne zdefektowanie w obrębie podsieci kationowej, na które składają się puste węzły sieci oraz dziury elektronowe. Wzrost warstwy FeS powinien zatem odbywać się w wyniku odrdzeniowej dyfuzji jonów i elektronów żelaza, a nie dordzeniowej dyfuzji jonów siarki.

Proponowany mechanizm korozji w sposób przekonujący został szczegółowo opisany przez M. Shulte i in. [12] dla zgorzelin tworzących się na ferrytycznych stalach typu Fe-Cr siarkowanych w atmosferze 94% Ar - 5% H_2 - 1% H_2S w zakresie temperatur 400÷700°C. Na podstawie badań autorzy zaproponowali schemat procesu transportu, gradientów stężenia oraz reakcji na granicy fazowej, zachodzącej w zgorzelinie oraz w miejscu oddzielenia warstwy od podłoża z utworzeniem pustki (rys. 9).

Według autorów [12] tworzenie się względnie dużych pustek wewnątrz zgorzeliny nie powoduje zatrzymania wzrostu warstwy wewnętrznej. Odrdzeniowy transport jonów żelaza i elektronów przez FeS może zachodzić wyłącznie przez miejsca, w których te dwie warstwy łączą się ze sobą (czyli w miejscu gdzie rozpoczyna lub kończy się pustka (rys. 12). Jednakże, aby mógł zachodzić odrdzeniowy transport w warstwie wewnętrznej niezbędny jest dordzeniowy transport siarki, który według M. Schulte i in. może odbywać się zgodnie z dwoma schematami (rys. 4):

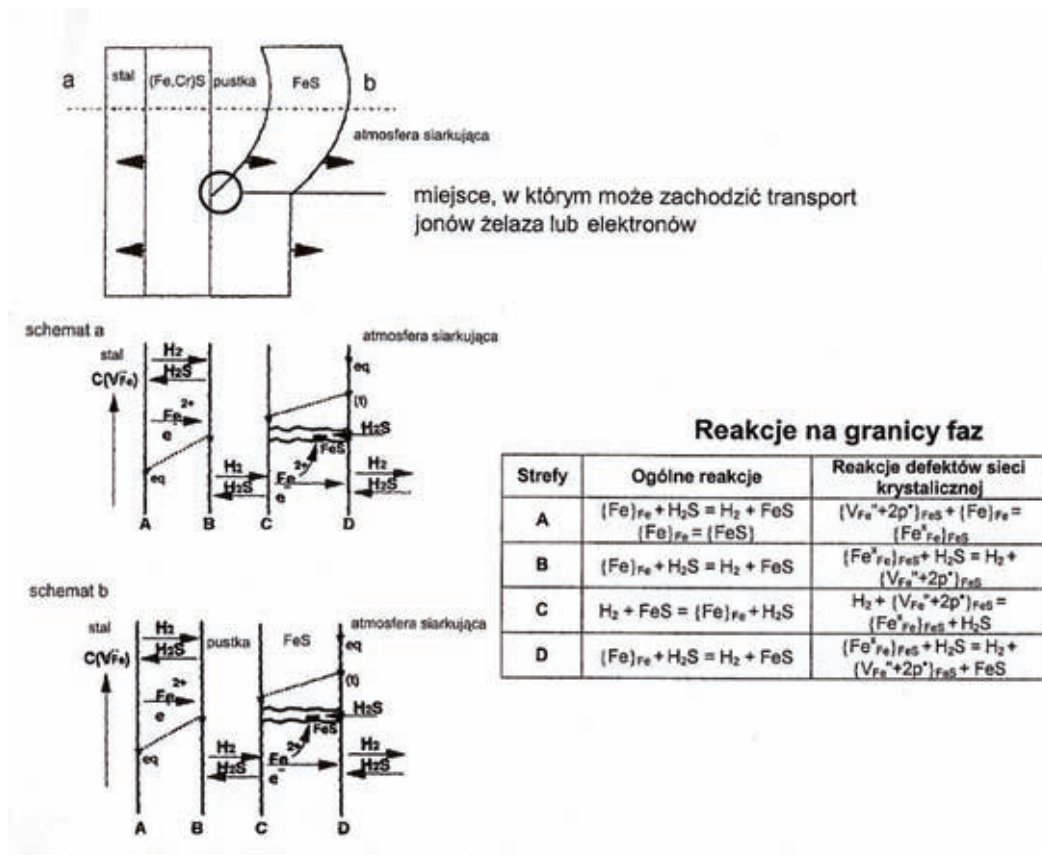
Schemat a - w zewnętrznej nieuszkodzonej i nie popękanej (atmosfera siarkująca nie jest w stanie przedostać się w obszary pustek) warstwie zgorzeliny zbudowanej z FeS, nie występuje transport siarki pochodzącej z H_2S . Siarka może pojawiać się w obszarze pustek na skutek termicznej dysocjacji warstwy zgorzeliny zgodnie z reakcją:



oraz jeżeli H_2 może przedostawać się do obszarów pustek może zachodzić następująca reakcja dysocjacji:



Schemat b - w popękanej warstwie wewnętrznej występuje transport siarki pochodzącej z H_2S dzięki istniejącym szczelinom oraz pęknięciom. Pomimo tego, że i w tym przypadku równocześnie występuje dysocjacja siarczku żelaza (reakcja 8) z utworzeniem siarki, to szybkość tej reakcji jest zdecydowanie mniejsza niż dyfuzja H_2S wzdłuż defektów struktury zgorzeli.



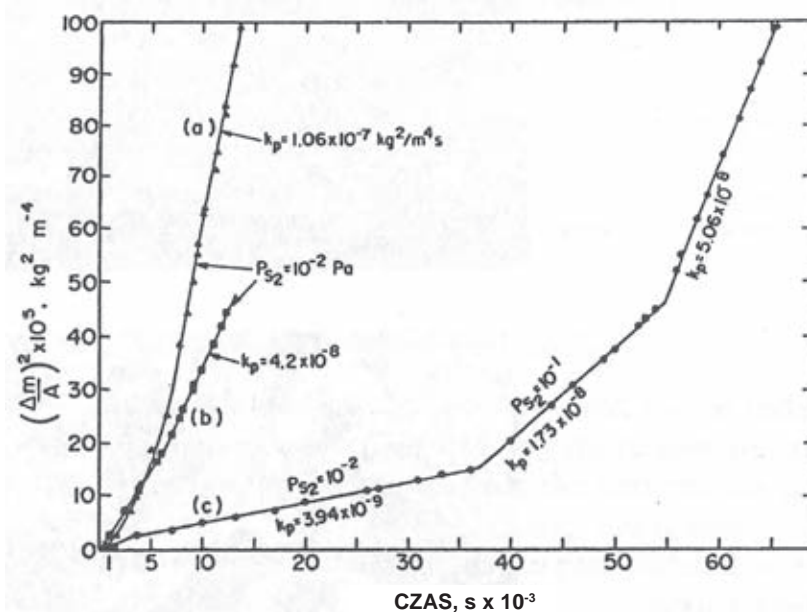
Rys. 9. Schemat procesu transportu, gradientów stężenia oraz reakcje na granicy fazowej, zachodzące w zgorzelinie oraz w miejscu oddzielenia warstwy od podłoża z utworzeniem pustki, według M. Schulte i in. [12]

Fig. 9. Schematic representation of the transport process, concentration gradients and interface reactions taking place in the scale and in the place where the scale layer separated from substrate and a void was formed, according to M. Schulte et al. [12]

4. Wpływ wstępnego utleniania na odporność stali typu Fe-Cr-Al na działanie atmosfery siarkującej

Szybkość korozji zachodzącej w środowiskach siarkujących można zmniejszyć nie tylko poprzez zastosowanie określonych dodatków stopowych, ale także w wyniku pokrycia powierzchni stali odpowiednią powłoką ochronną, np. Al_2O_3 [16, 20]. Można to uzyskać dzięki procesowi tzw. preoksydacji, polegającej na wstępnym utlenieniu stali w atmosferach utleniających (powietrze, tlen).

Szczegółowe badania wpływu preoksydacji w tlenie stali FeCr23,4Al18,6 na jego odporność na siarkowanie w atmosferze par siarki ($p_{S_2} = 10^{-2}$ i 10^{-1} Pa) w temperaturze $800^\circ C$ przeprowadzili T. Narita i in. (rys. 10) [16].



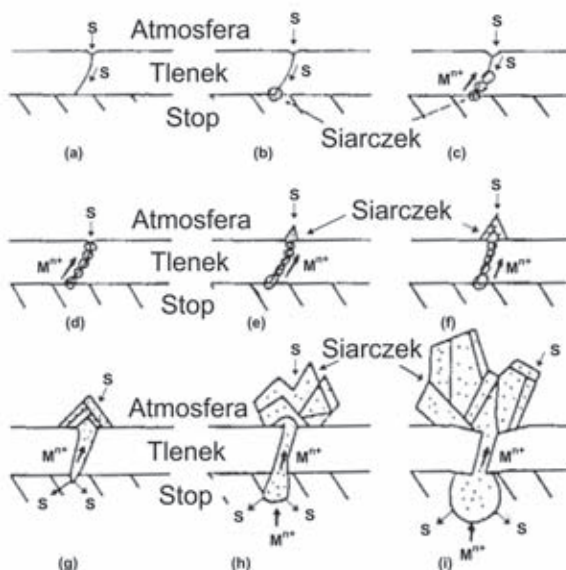
Rys. 10. Wykres parabolicznych przebiegów siarkowania stali FeCr23,4Al18,6 pokrytego warstwą Al_2O_3 a następnie siarkowanego w temperaturze $800^\circ C$ w atmosferze par siarki ($p_{S_2} = 10^{-2}$ i 10^{-1} Pa), według T. Narity i in. [16]:

- powierzchnia stali pokryta warstwą Al_2O_3 o grubości 11,2 nm
- powierzchnia stali pokryta warstwą Al_2O_3 o grubości 19,7 nm
- powierzchnia stali pokryta warstwą Al_2O_3 o grubości 69,3 nm

Fig. 10. Plotted parabolic curves of Al_2O_3 -coated FeCr23,4Al18,6 steel subjected to sulphidation under the sulphur vapour atmosphere ($p_{S_2} = 10^{-2}$ and 10^{-1} Pa) at a temperature of $800^\circ C$, according to T. Narita et al. [16]:

- steel surface coated with Al_2O_3 layer of 11.2 nm thickness
- steel surface coated with Al_2O_3 layer of 19.7 nm thickness
- steel surface coated with Al_2O_3 layer of 69.3 nm thickness

Badaniom poddano próbki stali na powierzchni których, w zależności od czasu ogrzewania i ciśnienia tlenu, wytworzono warstwy tlenkowe o grubości 11,2 nm, 19,7 nm i 69,3 nm. T. Narita i in. [16] wykazali, że najmniejsze przyrosty masy a zatem najwolniejsze procesy siarkowania obserwowano dla próbek pokrytych warstwą Al_2O_3 o grubości 69,3 nm przy, prężności par siarki $p_{\text{S}_2} = 10^{-2}$ Pa. Najszybciej siarkowały się próbki pokryte najcieńszą warstwą Al_2O_3 . We wszystkich przypadkach kinetyki procesów dały opisać się prawem parabolicznym. Szybkość siarkowania wszystkich preoksydowanych próbek rosła, gdy prężność siarki zwiększono z 10^{-2} do 10^{-1} Pa. W pełni przekonujący model mechanizmu wzrostu produktów siarkowania na preoksydowanej stali typu Fe-Cr-Al (rys. 11) zaproponował w swojej pracy S. Mrowec [19].



Rys. 11. Schemat mechanizmu odpowiedzialnego za tworzenie się produktów siarkowania na preoksydowanej stali typu Fe-Cr-Al, według S. Mroweca [19]

Fig. 11. Schematic representation of the mechanism responsible for sulphide treatment products formation on the surface of preoxidised Fe-Cr-Al steel, according to S. Mrowec [19]

W początkowym etapie siarkowania (a), (b), (c) na skutek dordzeniowego transportu siarki w granicy ziaren zgorzeliny tlenkowej następuje powolny wzrost produktów siarkowania w kierunku granicy faz zgorzelina/atmosfera, aż do momentu gdy produkt siarkowania „osiągnie powierzchnię” (granicę faz) (d). Od tego momentu rozpoczyna się szybki wzrost produktów siarkowania na drodze jednoczesnego dordzeniowego transportu jonów metalu oraz dordzeniowego transportu siarki (e)-(i).

Podsumowanie

W prezentowanym artykule na podstawie dostępnej literatury przedstawiono krytyczną analizę wiedzy w zakresie badań wysokotemperaturowego siarkowania stali typu Fe-Cr-Al z grupy AFA w różnych atmosferach takich, jak gazowa siarka elementarna, siarkowodór, gazy spalinowe.

Większość badań wskazuje, że na powierzchni tych stali tworzą się w trakcie siarkowania wielowarstwowe zgorzeliны siarczkowe. Warstwy te ze względu na swoją budowę (pęknięcia, pustki na granicy zgorzeliны/stal, odpryskiwanie) wykazują słabe właściwości ochronne w wyniku czego nie posiadają one właściwości zabezpieczających materiał przed dalszą korozją. Otrzymane warstwy zbudowane są z siarczków pierwiastków wchodzących w skład tych materiałów, przy czym zawartość danego siarczku w danej warstwie zależy od szeregu czynników takich, jak rodzaj siarkującej atmosfery, skład chemiczny materiału oraz prężność cząstkowa par siarki w danym medium siarkującym. Nie budzi wątpliwości pogląd, że za wzrost tych warstw odpowiedzialna jest odrdzieniowa dyfuzja jonów metalu, które wchodzą w skład danej stali. Wiele pytań dotyczących skomplikowanych procesów jakim podlegają stale typu Fe-Cr-Al w trakcie siarkowania ich w wysokich temperaturach oraz możliwości zabezpieczenia ich przed degradacją nadal pozostają bez satysfakcjonujących rozwiązań i odpowiedzi. Możliwość poprawy ich żaroodporności w tego rodzaju atmosferach uzasadnia celowość prowadzenia dalszych badań nad tymi materiałami, a w szczególności celowe wydaje się prowadzenie badań nad powłokami ochronnymi innymi niż tlenek glinu, które naniesione na powierzchnię stali w znaczący sposób spowalniały by procesy korozji siarkowej tych materiałów.

W tym celu niezbędne jest prowadzenie badań z zastosowaniem techniki SIMS (spektroskopia mas jonów wtórnych), mikroskopii elektronowej i transmisyjnej oraz badań rentgenograficznych, jak również izotopowych badań markerowych (wykorzystując jako marker izotop ^{35}S) w celu określenia procesów dyfuzyjnych w tworzących się produktach siarkowania.

Podziękowania

Prezentowana praca została opracowana w ramach projektu badawczego własnego Nr 3466/B/T02/2008/35 pt. „Badanie żaroodporności stali Crofer22APU w atmosferach przemysłowych stosowanej w stałych ogniwach paliwowych SOFC” finansowanego przez MNiSW w latach 2008÷2011. W artykule zostały zaprezentowane badania własne wykonane w ramach realizacji projektu badawczego własnego Nr 3 T08C 003 28 pt. „Wpływ itru i hafnu na żaroodporność stali chromowo-aluminiowej w atmosferach przemysłowych przeznaczonej do budowy samochodowych konwerterów katalitycznych” finansowanego przez MNiSW w latach 2005÷2007. Autorka pragnie również podziękować pani doc. dr hab. inż. Natalii Sobczak za pomoc i cenne wskazówki otrzymane w trakcie pisania niniejszego opracowania.

Literatura

1. Mrowec S., Weber T.: Korozja gazowa metali, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1974, s. 425-453
2. Strafford K.N., Datta P.K.: Corrosion Science, 1993, nr 35, pp. 1053-1063
3. Homa M.: Prace Instytutu Odlewnictwa, 2008, vol. XLVIII, nr 3, s. 57-85
4. Stawiarski A., Gil A., Kuc A., Żurek Z.: Ochrona przed Korozją, 2003, nr 11/A, s.127-130
5. Homa M., Żurek Z., Żurek J., Rakowska A., Stawiarski A., Gil A., Reszka K.: Ochrona przed Korozją, 2002, nr 11/A, s. 296-301
6. Homa M., Żurek Z., Stawiarski A., Żurek J., Jaroń A., Gil A.: Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej, 2003, z. 2-Ch, s. 1-11
7. Gilewicz-Wolter J.: Fizyka, 1999, nr 22, s. 15-19,
8. Gawel J. Wyczesany A.: Corrosion Science, 1998, nr 28, pp. 867-872
9. Żurek Z., Jedliński J., Gilewicz-Wolter J., Homa M., Bernasik A.: Defect and Diffusion Forum, 2004, vol. 237-240, pp. 971-978
10. Homa M., Żurek Z.: Physico Chemical Mechanics of Materials, 2006, vol. 5, Special Issue 1, pp. 188-191
11. Wang C.R., Zhao Z.B., Xia S.K., Zhang W.Q.: Oxidation of Metals, 1998, vol. 32, nr 3/4, pp. 241-272
12. Schulte M., Rahmel A., Schütze M.: Oxidation of Metals, 1998, nr 49, pp. 33-70
13. Pillis M. F., Ramanathan L.: Materials Research, 2004, vol. 7, nr 1, pp. 97-102
14. Homa M., Żurek Z.: Ochrona przed Korozją, 2007, nr 11s/A, s. 110-114
15. Homa M., Żurek Z.: Materials Science Forum, 2008, pp. 595-598, pp. 763-768
16. Narita T., Przybylski K., Smeltzer W.W.: Oxidation of Metals, 1984, vol. 22, nr 3/4, pp. 181-200
17. Narita T., Ishikawa T.: Materials Science and Engineering, 1989, nr A120, pp. 31-38
18. Mrowec S., Wędrychowska M.: Oxidation of Metals, 1979, vol. 13, nr 6, pp. 481-504
19. Mrowec S.: Oxidation of Metals, 1995, nr 44, pp. 177-209

Recenzent: prof. dr hab. inż. Paweł Zięba