

**ZMIANY KINETYKI UTLENIANIA STALIWA Cr-Ni
MODYFIKOWANEGO TYTANEM I CYRKONEM**R. ZAPAŁA¹Katedra Odlewnictwa Staliwa, Wydział Odlewnictwa,
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wpływ mikrododatków (Ti i Zr) na zmianę kinetyki utleniania staliwa Fe-Cr25-Ni32-Nb przeznaczonego do budowy instalacji petrochemicznych. Badano zachowanie materiału podczas utleniania w atmosferze powietrza laboratoryjnego pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 1093K. Badania kinetyczne wykonano metodą termograwimetryczną.

Key words: kinetic, oxidation, Fe-Cr-Ni alloys,

1. WPROWADZENIE

Stopy przeznaczone do pracy w wysokich temperaturach muszą charakteryzować się zarówno doskonałymi właściwościami mechanicznymi w tych temperaturach (żarowytrzymałość) jak i wykazywać odporność na działanie gazów (żaroodporność). Otrzymanie stopów, które spełniałyby te wymagania jest niezwykle trudne gdyż pierwiastki, które zazwyczaj polepszają jedną z tych właściwości, wpływają negatywnie na drugą (np. Mo). Składniki, które polepszają żaroodporność, oddziałują na stop poprzez zmniejszenie szybkości utlenienia, zwiększenie przyczepności zgorzeliny, zmniejszenie niekorzystnego wpływu innych składników stopowych bądź poprzez zahamowanie rozpuszczania agresywnego składnika w fazie metalicznej [1]. Do stopów, które doskonale łączą własności żarowytrzymałe i żaroodporne należą staliwa Cr-Ni, które znalazły zastosowanie do budowy instalacji chemicznych i petrochemicznych. Przykładem jest instalacja do katalitycznej konwersji

¹ mgr inż., renatazapala@poczta.onet.pl

metanu z parą wodną. Jej podstawowym elementem jest piec składający się między innymi z rur odlewanych odśrodkowo, a wykonanych ze staliwa Cr-Ni modyfikowanego Nb. Materiał rur narażony jest na oddziaływanie temperatury nawet do 950°C, agresywnych środowisk (powietrza, pary wodnej, związków węgla i siarki), a ponadto wymaga się od niego odporności na te warunki przez długi czas (nawet do 10 lat). Ponieważ w ostatnich latach zostały opracowane nowe staliwa Fe-Cr25-Ni32-Nb modyfikowane Ti i Zr, w niniejszej pracy podjęto próbę określenia kinetyki utleniania tych stopów.

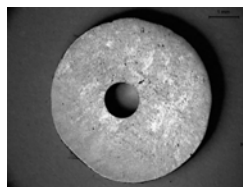
2. METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowią rury ze staliwa Fe-Cr25-Ni32-Nb modyfikowanego Ti i Zr odlane odśrodkowo w warunkach laboratoryjnych. Skład chemiczny badanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych stopów
Table 1. Chemical composition of investigated alloys

Przyjęte oznaczenia	Skład chemiczny, [%wag]								
	C	Si	Mn	Mo	Cr	Ni	Nb	Ti	Zr
A	0,29	1,99	1,06	0,17	24,99	30,82	1,16	-	-
B	0,28	2,12	0,97	0,16	24,41	31,26	1,14	0,069	0,083
C	0,29	2,44	0,88	0,16	24,22	31,38	1,13	0,12	0,082

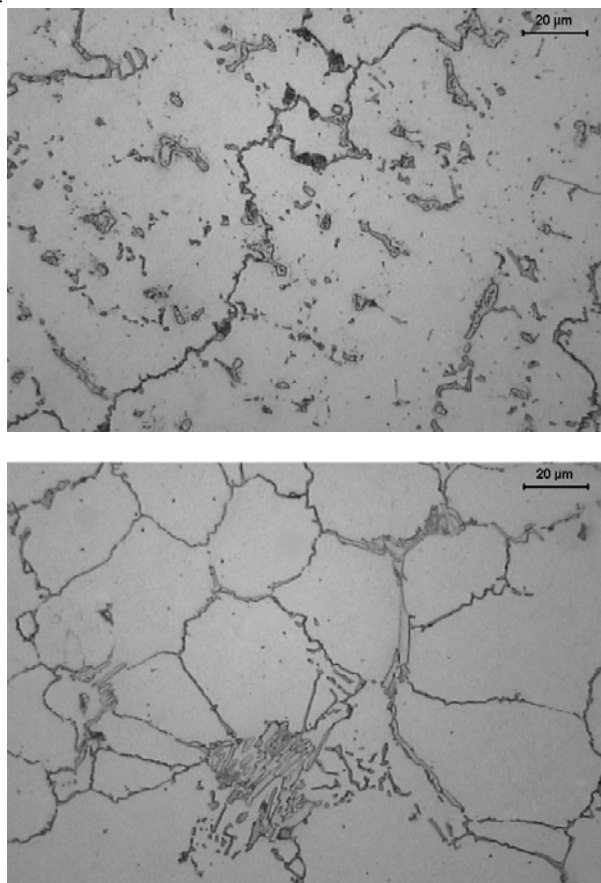
Próbki do badań kinetyki utleniania wycięto z wałków wytoczonych w kierunku prostopadłym do osi rury. W celu identyfikacji stref kryształów słupkowych i równoosiowych wałki szlifowano a następnie trawiono odczynnikami o składzie $\text{CrO}_3 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$. Z obu ujawnionych stref wycięto dyski o wymiarach: $\phi 5 \times 1 \text{ mm}$ (Rysunek 1). W celu zawieszenia ich w tyglu urządzenia w dyskach nawiercono otwór o średnicy 1mm. Przed utlenianiem próbki polerowano mechanicznie do lustrzanego połysku, a następnie odtłuszczano w płuczce elektrolitycznej w detergencie oraz w alkoholu etylowym. Osuszone próbki umieszczano w tyglu urządzenia. Proces utleniania prowadzono w atmosferze powietrza laboratoryjnego o ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze 1093K przez czas 43200s. Badania szybkości utleniania prowadzono przy użyciu urządzenia LABSYSTM firmy SETARAMTM o czułości 10^{-6} g .



Rys. 1. Przykładowa próbka do badań żaroodporności
Fig. 1. Example of the oxidized sample

WYNIKI BADAŃ

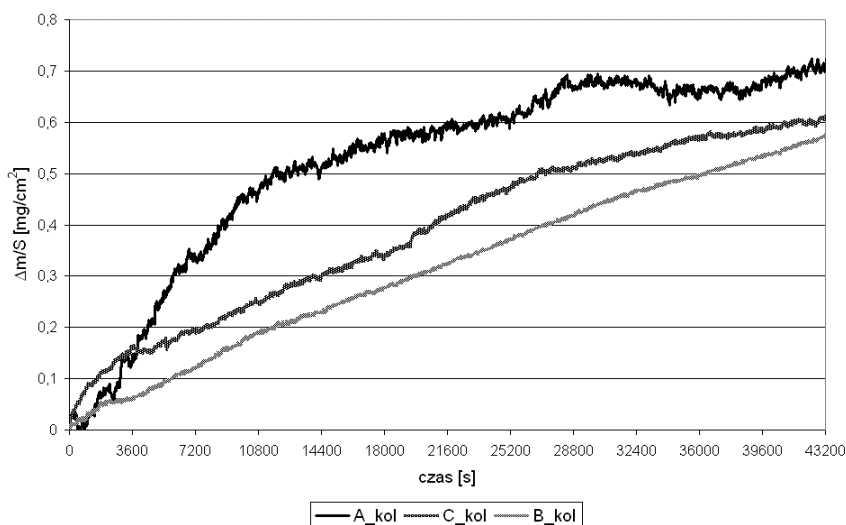
Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe mikrostruktury próbek ze staliwa Fe-Cr25-Ni32-Nb w strefie kryształów kolumnowych i równoosiowych w stanie niemodyfikowanym. Ziarna kolumnowe mają orientację zbliżoną do kierunku odprowadzania ciepła z kokili. Przeprowadzone badania wykazują, że wszystkie z materiałów charakteryzują się strukturą austenityczną z licznymi wydzieleniami węglików tak na granicach jak i wewnątrz ziarn austenitu. Ponadto w stopach modyfikowanych Ti i Zr stwierdzono obecność skupisk wydzieleni wzbogaconych w te pierwiastki [3].



Rys. 2. Przykładowe mikrostruktury badanych stopów (próbka 11), traw. HCl + HNO₃ + gliceryna, 500x

Fig. 2. Example of microstructures of the examined alloys (sample 11), HCl + HNO₃ + glycerin etchant, 500x

Na rysunkach 3, 4 przedstawiono przebieg kinetyki utleniania próbek ze staliwa Fe-Cr25-Ni32-Nb wyciętych ze strefy kryształów kolumnowych i równoosiowych zarówno w stanie niemodyfikowanym jak i po modyfikacji. Krzywe kinetyczne wszystkich badanych stopów wykazują przebieg zbliżony do parabolicznego. Znaczący to, że najważniejszym procesem cząstkowym determinującym szybkość powstawania zgorzeliny jest dyfuzja reagentów w fazie produktów reakcji.



Rys. 3. Krzywe kinetyczne utleniania próbek wyciętych ze strefy kryształów kolumnowych w stopie Fe-Cr25-Ni32-Nb niemodyfikowanym (próbka A) i modyfikowanym Ti + Zr (próbki B, C) w temperaturze 1093K w czasie 43200s

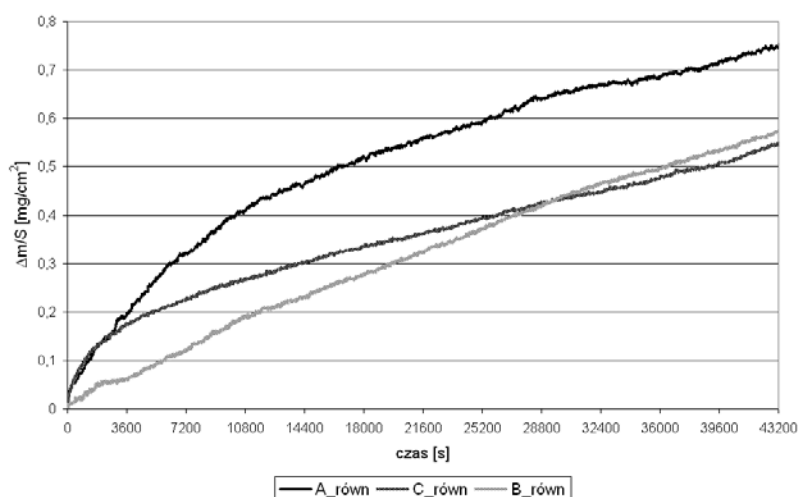
Fig. 3. Kinetic curves of oxidation of samples cutting from columnar crystal zone. Alloy Fe-Cr25-Ni32-Nb, sample A - without modification, samples B, C - modified with Ti + Zr; tested temperature 1093K and time 43200s

W przypadku materiału niemodyfikowanego, obliczona na podstawie wykresu kwadratu przyrostu masy próbki w czasie, paraboliczna stała szybkości utleniania dla strefy ziarn równoosiowych wynosi $1,30 \cdot 10^{-5}$ a dla kryształów kolumnowych $1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$ (Tabela 2).

Tabela 2. Wartość k_p ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) dla badanych próbek
Table 2. K_p values ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) for investigated samples

Przyjęte oznaczenia stopów	Stała szybkości utleniania	
	strefa kryształów kolumnowych	strefa ziarn równoosiowych
A	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
B	$8,54 \cdot 10^{-6}$	$8,52 \cdot 10^{-6}$
C	$8,61 \cdot 10^{-6}$	$7,20 \cdot 10^{-6}$

Wartość przyrostu masy odpowiednio dla tych stref wynosi 0,75 i 0,71 mg/cm². Współczynnik korelacji jest duży i przyjmuje wartości dla strefy kryształów równoosiowych 99%, a dla strefy kryształów kolumnowych 89%. Materiały modyfikowane charakteryzują się mniejszym przyrostem masy podczas utleniania, w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Dla obu materiałów modyfikowanych Ti + Zr przyrost masy nie przekracza 0,61 mg/cm². Również w tych materiałach obserwuje się większy przyrost masy w czasie w przypadku próbek wyciętych ze strefy kryształów słupkowych niż ziarn równoosiowych. Stała szybkości utleniania tych stopów przyjmuje wartości w zakresie 7,20-8,61*10⁻⁶ mg²/cm⁴s. Współczynnik korelacji jest także duży i sięga podobnie jak w przypadku stopów niemodyfikowanych nawet 99 %.



Rys. 4. Krzywe kinetyczne utleniania próbek wyciętych ze strefy ziarn równoosiowych w stopie Fe-Cr25-Ni32-Nb niemodyfikowanym (próbka A) i modyfikowanym Ti + Zr (próbki B, C) w temperaturze 1093K w czasie 43200s

Fig. 4. Kinetic curves of oxidation of samples cutting from equiaxial zone. Alloy Fe-Cr25-Ni32-Nb, sample A - without modification, samples B, C - modified with Ti + Zr, tested temperature 1093K and time 43200s

WNIOSKI

1. Kinetyka utleniania badanych staliw przebiega zgodnie z prawem parabolicznym.
2. Obecność tytanu i cyrkonu zmniejsza szybkość utleniania stopu Fe-Cr25-Ni32-Nb, jednak podwojenie ilości wprowadzonego Ti nie ma znacznego wpływu na szybkość utleniania stopu.

3. Nie stwierdzono znacznych różnic w utlenianiu pomiędzy strefą kryształów kolumnowych a ziarn równoosiowych.

LITERATURA

- [1] S. Mrowec, T. Werber: *Korozja gazowa*. Wyd. Śląsk, Katowice 1965.
- [2] J. Łabanowski: *Ocena parametrów niszczenia rur katalitycznych w eksploatacji reformerów metanu*. Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2003.
- [3] R. Zapala: *The effect of microalloying on the morphology grains and phases in centrifugally cast tubes*. Euromat, Praga 2005.

CHANGING OF KINATIC CURVES DURING THE OXIDATION Cr-Ni CAST STEEL MODIFIED WITH Ti AND Zr

The effect of Ti and Zr additions on oxidation curves of Fe-Cr25Ni32Nb cast steels was studied. At the 1093K temperature and in air conditions, the lowest mass losses indicate the alloys modified by Ti and Zr addition. The microstructure (columnar or equiaxial) doesn't affect on oxidation these grades of cast steel.

Recenzował: Prof. Jan Głownia