

# Untersuchung der Inkubationsmechanismen und Quantifizierung des Einflusses von Cl-Verunreinigungen in Metal Dusting Atmosphären

D. Röhnert, T. Weber, M. Schütze  
 E-Mail: [weber@dechema.de](mailto:weber@dechema.de)  
 gefördert durch: AIF  
 Laufzeit: 01.07.2003 - 30.06.2006



In zahlreichen Anlagen der petrochemischen Industrie stellt das Phänomen des Metal Dusting ein schwerwiegendes Problem dar. Sowohl in Crack-Anlagen wie auch Reformer-Einheiten, die zwischen 450°C und 900°C betrieben werden, vollzieht sich ein korrosiver Angriff durch den Feedstock, der hauptsächlich aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (+Wasserdampf) besteht. In diesen reduzierenden, stark aufkohlenden Atmosphären kommt es selbst an hochlegierten Werkstoffen zu einer massiven Schädigung durch Pitting, die nach Ausbruch schnell verläuft und erhebliche Produktionsausfälle verursacht. Dies tritt oftmals nach einigen Tausend Stunden Betriebsdauer spontan erscheinend auf, wobei die Veränderung der Werkstoffe während der Inkubationszeit und deren Einfluß auf den Metal Dusting Angriff ungeklärt ist. Das Vorhaben ergündet daher mit einer mikrostrukturellen Untersuchung der zunächst schützenden Oxidschicht die Parameter, die zu Störungen innerhalb der Oxidschicht wie auch ihrem Versagen führen.

## Experimentelle Details

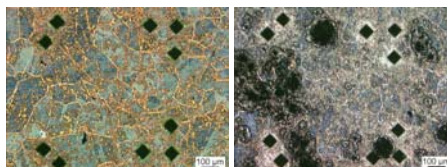
Untersuchter Werkstoff: Alloy 800 (Austen. Stahl, 20%Cr, 32%Ni)  
 - im petrochemischen Anlagenbau weit verbreitet,  
 - zahlreiche Schadenfälle durch Metal Dusting dokumentiert.

Auslagerung in 73.5%H<sub>2</sub>, 24.5%CO, 2%H<sub>2</sub>O (a<sub>2</sub>>1,42) bei 620°C, 1bar.

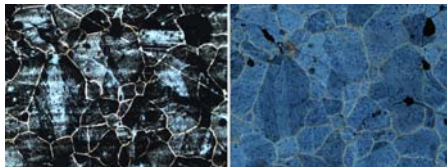
"As is"	4h	14h	24h	48h	72h	96h	144h	168h
500 grit								
1000 grit								
2400 grit								
4000 grit								
3µm Diamond								
1µm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Electropolish								

Metal Dusting:  protective:  not tested:

## Grundlegende Beobachtung



MD-angegriffene Oberfläche nach 48h und 144h Auslagerung. Deutliche Korrelation zwischen dünneren (blauen, links) Oxidschichten und MD-Angriff erkennbar, die einen Zusammenhang zwischen Anlauffarben und Reaktivität aufzeigen. Auch die Ablagerung von Kohlenstoff aus der Gasphase zeigt eine Korrelation zu den Anlauffarben:



Oberfläche nach 48h, 620°C, 3µm, ungeringt (links) und abgepinselt (rechts)

Mögliche Gründe für die Ausbildung unterschiedlicher Anlauffarben:

- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Spinnell Verhältnis (modale Verteilung)
- Schichtdickenunterschiede
- Rauigkeit der Oberfläche
- Orientierung der Substratkörner
- Zusammensetzung der Spinnell-Mischkristallreihe
- Spurenelementverteilung
- Kohlenstoffablagerungen / „Coking“

## Oberflächenanalytische Methoden

- Oxidschichtdicke unter 200nm:  
 Analytik per WDS/EDS nicht möglich!

(Mikro-) Raman Spektroskopie  
 - Phasenzusammensetzung (strukturelle Information)  
 - laterale Auflösung ≈ 1 µm  
 - Kohlenstoffkristallinität  
 - metallisches Substrat ist Raman-inaktiv

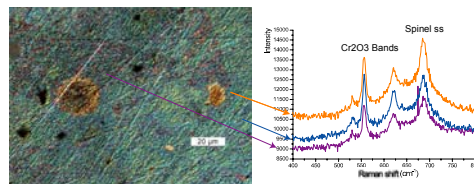
Auger Spektroskopie (AES)  
 - Chemische Zusammensetzung dünner Schichten, semiquantitative Analyse  
 - Vertikale Auflösung im Nanometerbereich

Rasterkraftmikroskopie (AFM)  
 - Topographie der Oberfläche  
 - Dreidimensionale Auflösung im Nanometerbereich  
 - Oberflächenfeinstruktur

Electron Back Scatter Diffraction - SEM (EBSD)  
 - Gerät: Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop  
 - Textur des Substrats  
 - Auflösung analog SEM  
 - Erbringt Kororientierung im Verhältnis zur Oberflächennormale (oder anderer Raumrichtungen)

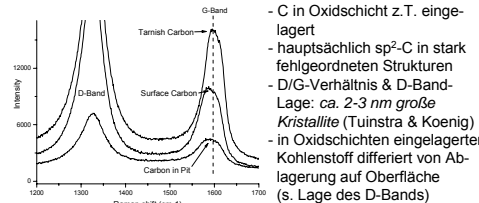
Transmission Electron Microscopy (TEM)  
 - Feinstruktur der Oxidschicht (Querschnitt)  
 - Auflösung im Nanometerbereich  
 - Quantitative Analyse (EELS) mit höchster Ortsauflösung

## Ramanspektroskopie



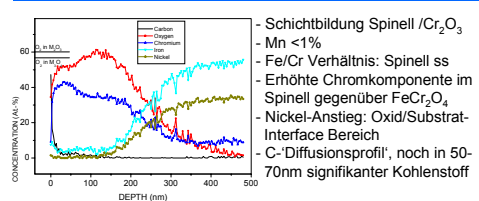
Oberfläche	Auslagerung	Kornmitte	Korngrenze	Cr2O3/Spinnell Verhältnis
500 grit	48h	Spinnell + Cr2O3	nicht markant	varying (rough surface)
1000 grit	48h	Spinnell + Cr2O3	nicht markant	constant
2400 grit	48h	Spinnell + Cr2O3	nicht markant	constant
4000 grit	12h	Spinnell + Cr2O3	nicht markant	constant
3µm diamond	12h	Spinnell + Cr2O3	Spinnell + Cr2O3	yes
3µm diamond	24h	Spinnell + (Cr2O3)	Spinnell + Cr2O3	(constant)
3µm diamond	48h	Spinnell	Spinnell + Cr2O3	(constant)
3µm diamond	72h	Spinnell + (local Cr2O3)	Spinnell + Cr2O3	(constant)
1µm Al2O3	16h	Spinnell		

- Spinnell (Fe,Cr,Mn) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden sich auf dem Substrat
- Raue Oberfläche: Schwer aufzulösende, variierende Spinnell/Oxid-Verhältnisse
- Glatte Oberfläche: Intensitätsverhältnis unabhängig von Anlauffarbe
- Polierte Oberfläche: Verhalten in der Kornmitte entspricht glatten Oberflächen
- Korngrenzen zeigen schnelle Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anreicherung
- Anlauffarben gründen nicht auf unterschiedlichen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Spinnell-Verhältnissen



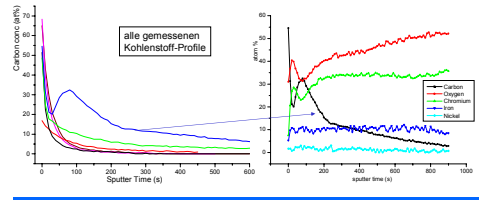
- C in Oxidschicht z.T. eingelagert  
 - hauptsächlich sp<sup>2</sup>-C in stark fehlgeordneten Strukturen  
 - D/G-Verhältnis & D-Band-Lage: ca. 2-3 nm große Kristallite (Tuinstra & Koenig)  
 - in Oxidschichten eingelagerter Kohlenstoff differiert von Ablagerung auf Oberfläche (s. Lage des D-Bands)

## Auger Spektroskopie: Tiefenprofile

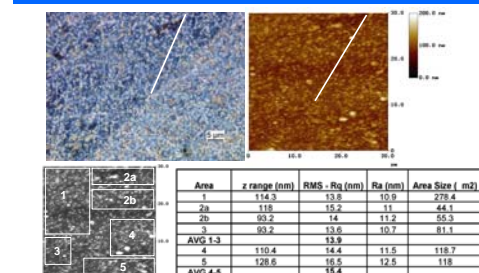


- Schichtbildung Spinnell /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 - Mn <1%  
 - Fe/Cr Verhältnis: Spinnell ss  
 - Erhöhte Chromkomponente im Spinnell gegenüber FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 - Nickel-Anstieg: Oxid/Substrat-Interface Bereich  
 - C-Diffusionsprofil, noch in 50-70nm signifikanter Kohlenstoff

- In der Oxidschicht eingelagerter Kohlenstoff:

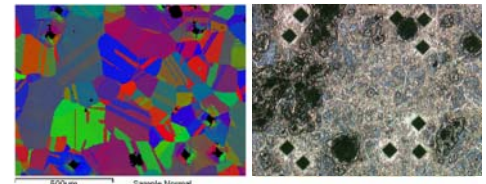


## AFM-Studie zur Topologie



- Zwillingkörner zeigen trotz unterschiedlicher Anlauffarben eine ähnliche Rauheit (RMS & Ra-Werte) und Dicke
- Dicke der Oxidschicht daher nicht allein ausschlaggebend für Existenz unterschiedlicher Anlauffarben

## EBSD Spektroskopie



Dunkle Anlauffarbe	Indizierte Körner	Helle Anlauffarbe	Indizierte Körner	Metal Dusting Angriff
111	9	100	10	233
112	4	112/113	2	101
101	5	111	2	223
223/122	1	112	3	012
123	6	101/113	1	023
223	2	013	2	112/113 Twin
013	1	113	1	100

Der Metal Dusting Angriff vollzieht sich bevorzugt an Körnern bestimmter Orientierung

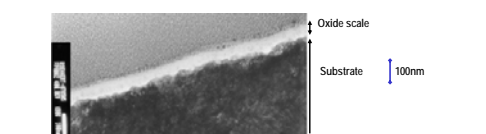
Hochindizierte Kornorientierungen und insbes. nicht eindeutig orientierte Körner erfahren den stärksten Angriff

Oxidschichten auf (100)-Ebenen zeigen die größte Resistenz

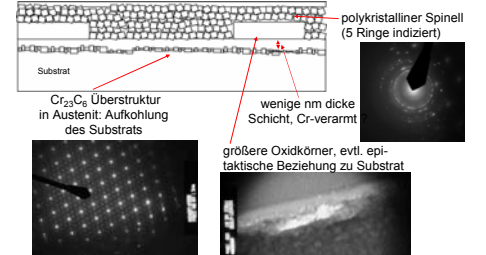
Eine grundsätzlich epitaktische Beziehung zwischen Substrat und Oxid konnte für ca. 100nm dicke Schichten nicht aufgezeigt werden

## TEM: Oxidschichtaufbau

Untersuchung einer per Focussed Ion Beam (FIB)-Technik präparierten Querschnittsprobe von ca. 2 µm Länge, entnommen einer „dunkelblauen“ Oxidschicht.



- Die Oxidschicht ist durchgehend und weist keine Kanäle oder sonstigen Defekte (Risse etc.) auf. Bislang identifizierte Details:



- größere Oxidkörner, evtl. epitaktische Beziehung zu Substrat

## Ergebnisse

1. Die Substratoberfläche bildet unterschiedliche Anlauffarben aus
2. Coking wie auch Metal Dusting-Verhalten ist mit Differenzen der Anlauffarben korreliert
3. Diese Differenzen gründen *nicht* auf
  - signifikanten Höhendifferenzen (Dicke / Rauheit der Oxidschicht)
  - oder dem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Spinnell Verhältnis einer Oxidschicht.
 Sie korrelieren jedoch mit den kristallographischen Orientierungen der Metallkörner zur Oberflächen-Normalen
4. (001)-orientierte Körner zeigen abgeschwächtes Coking und kein initiales Metal Dusting, während hochindizierte Körner (123') verstärkte Anfälligkeit zeigen
5. Die höher indizierten, gestufteren Oberflächen verfügen über mehr katalytisch wirksame Zentren in Bezug auf CO-Adsorption (Coking)
6. Die Oxidschichten zeigen eine Kohlenstoff-Kontamination auf, die z.T. zu in der Oxidschicht eingeschlossenen C-Kristalliten mit einer Größe von 2-3 nm führt. Trotz durchgehender Oxidschicht ist der Werkstoff bereits aufgekohlet (Bildung von Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Karbid)
7. Kohlenstoff liegt vermutlich als 1-2 nm große Partikel an den Korngrenzen im polykristallinen Spinnell vor und stellt so einen Angriffspunkt für weitere Kohlenstoff-Eindiffusion und Erzeugung physikalischer Defekte in der Oxidschicht dar.