

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

AGH

WYSOKOTEMPERATUROWA KOROZJA
W WIELOSKŁADNIKOWYCH
ŚRODOWISKACH AGRESYWNYCH

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>



AGH

Literatura podstawowa

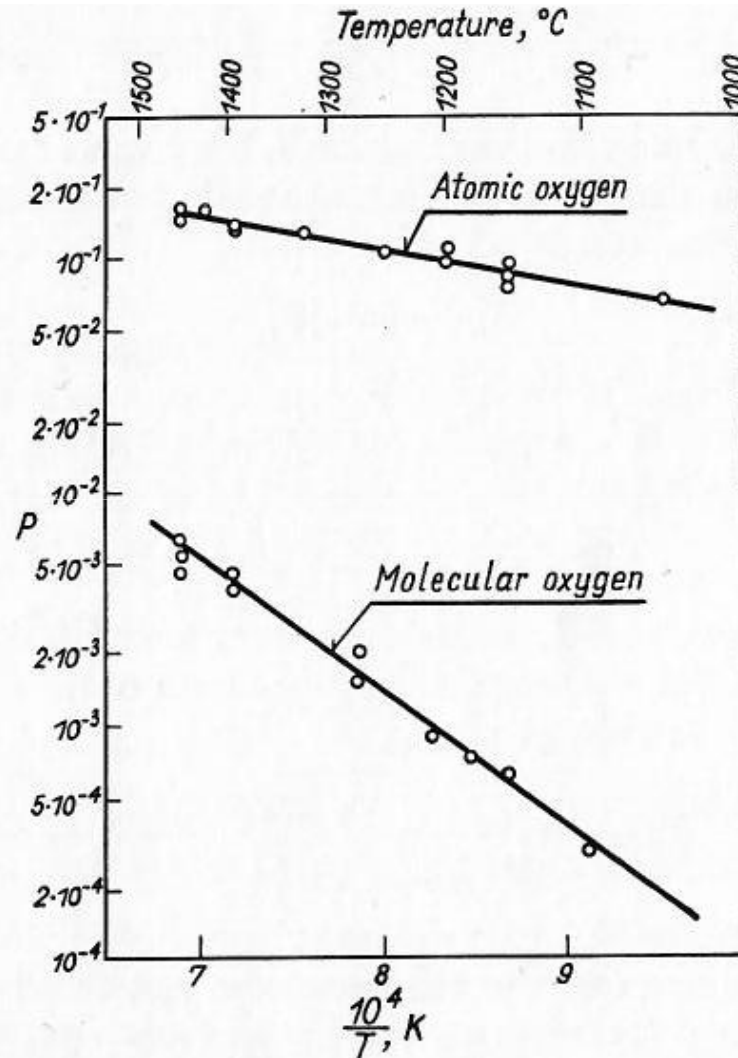
1. P. Kofstad, „High-Temperature Corrosion”, John Wiley & Sons, Inc, New York-London-Sydney, 1988.
2. S. Mrowec, Kinetyka i mechanizm utleniania metali, 1980.
3. S. Mrowec, „An Introduction to the Theory of Metal Oxidation”, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D.C., 1982.
4. S. Mrowec and T. Werber, Modern Scaling-Resistant Materials, National Bureau of Standards and National Science Foundation, Washington D.C., 1982.
5. A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002.
6. Wei Gao and Zhengwei Li ”Developments in high-temperature corrosion and protection of metals”, Ed, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2008.
7. N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.
8. D. J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2016.

Utlenianie w różnorodnych atmosferach utleniających

Ten sam agresywny pierwiastek może występować w postaci różnych cząsteczek lub tworzyć agresywne związki chemiczne. Najbardziej powszechny agresywny pierwiastek, tj. tlen, występuje głównie jako tlen cząsteczkowy O_2 , ale również jako tlen atomowy, O , lub tworzy związki z innymi pierwiastkami, np. H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , itp.

W zależności od formy występowania, agresywny składnik może wpływać na szybkość i mechanizm wysokotemperaturowej korozji.

Utlenianie Mo w dwu atmosferach utleniających

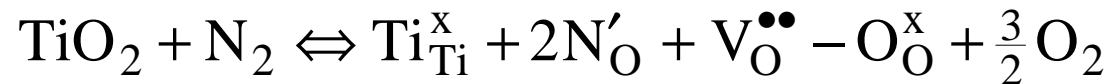


P – parametr będący miarą szybkości utleniania przy tym samym ciśnieniu utleniacza

Utlenianie w atmosferze powietrza (21% O₂ i 79% N₂)

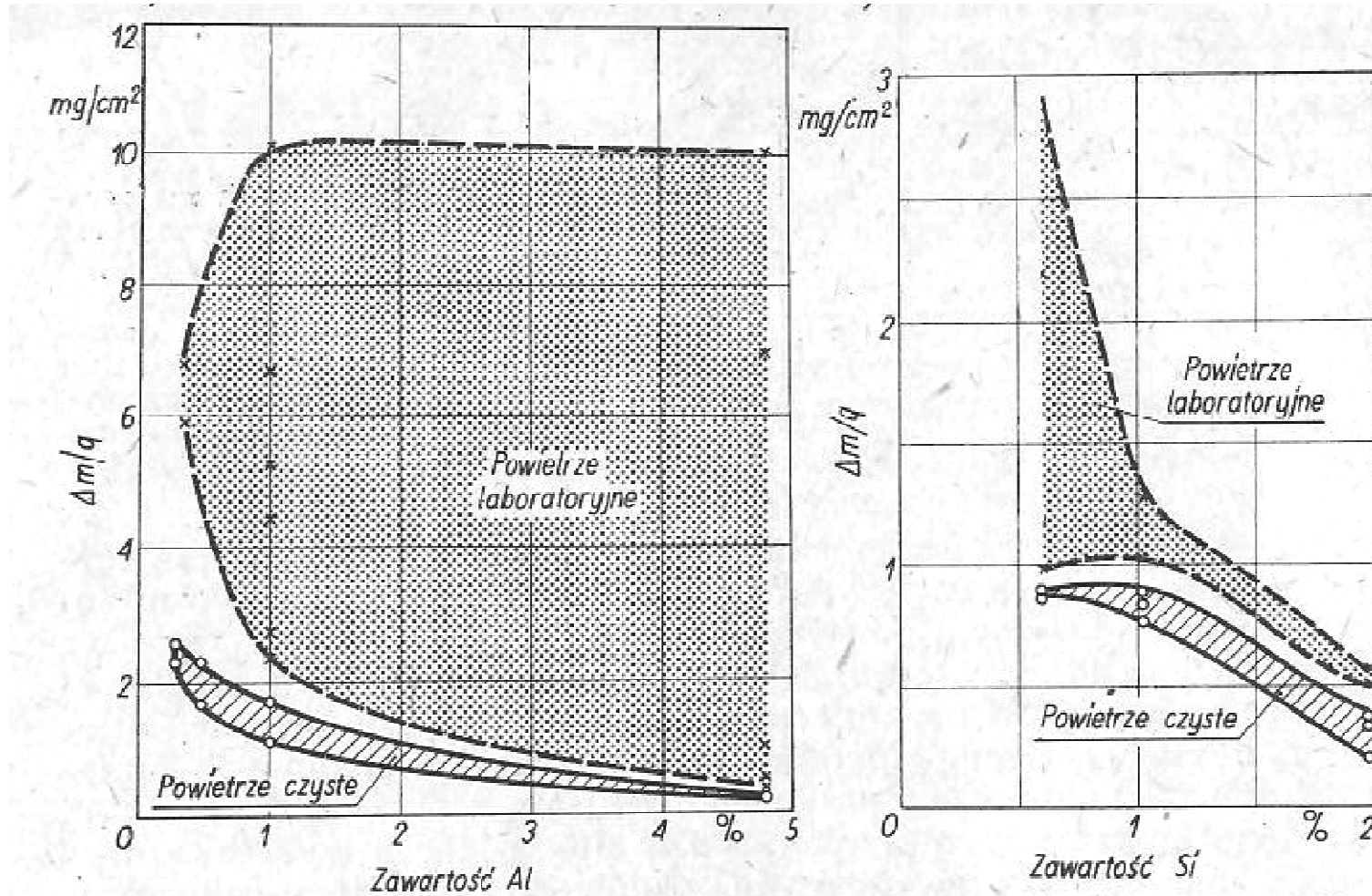
Rola azotu na procesie wysokotemperaturowej korozji metali w powietrzu:

- sprzyja powstawaniu azotków
- wpływa na stężenie defektów rodzimych przez domieszkowanie podsieci anionowej tlenków, np. zwiększa stężenie wakancji anionowych w TiO₂:

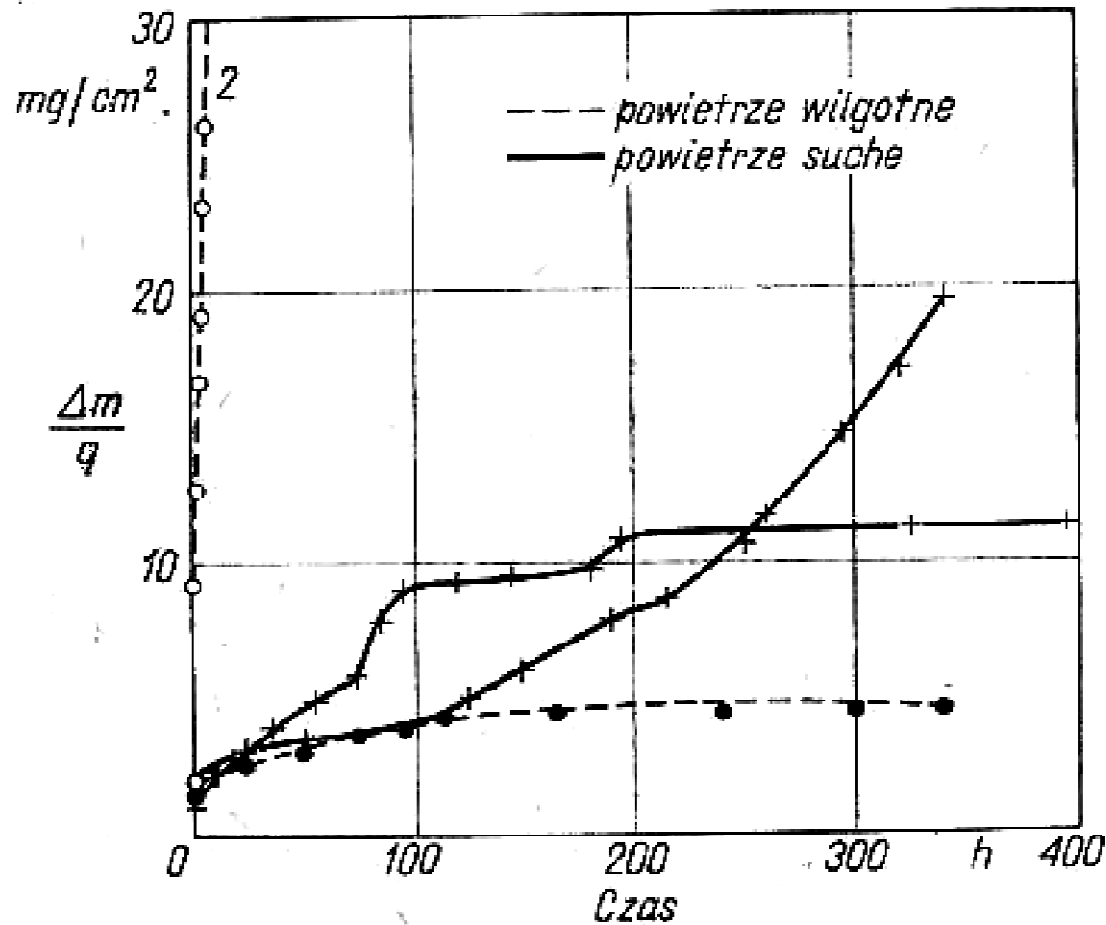


- wpływa na kinetykę procesu korozji

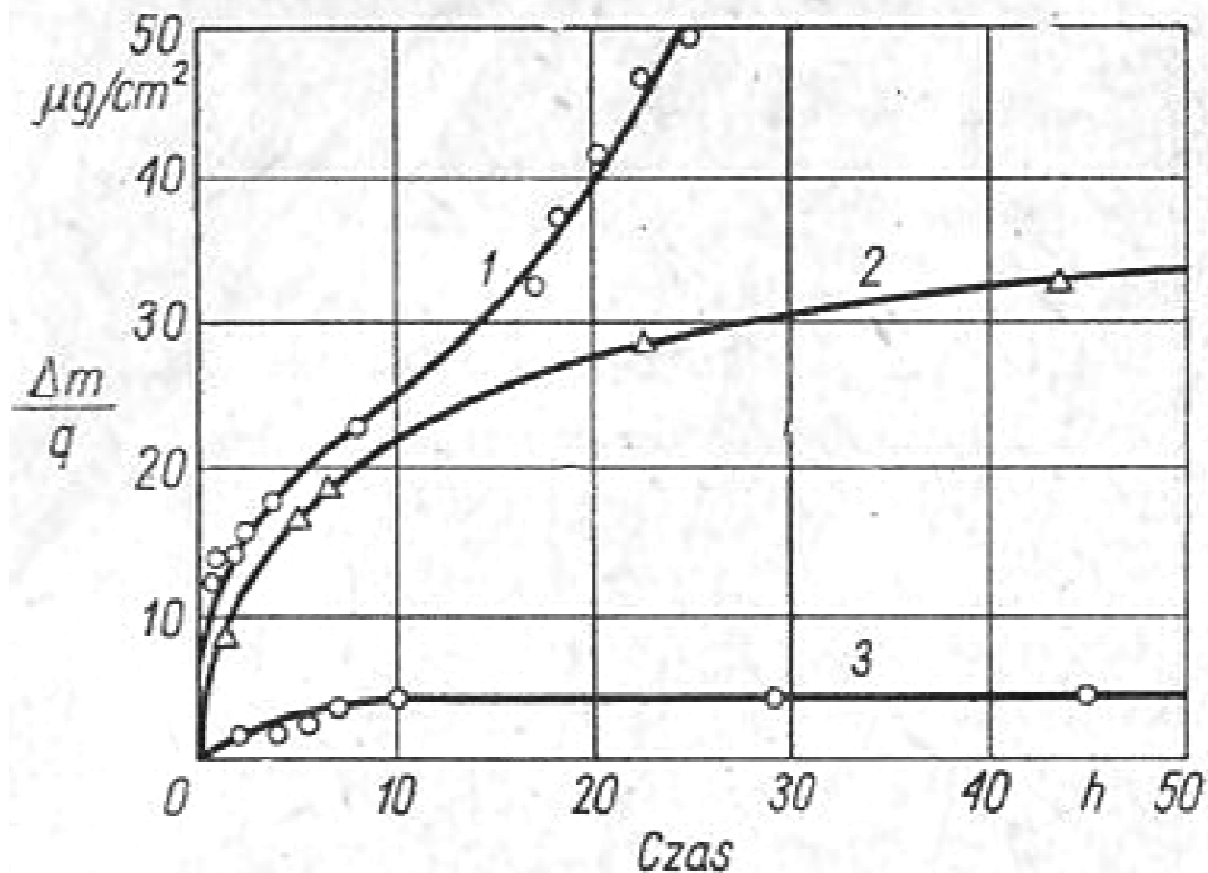
Przyrosty masy utlenianych stopów Fe-Al i Fe-Si w powietrzu laboratoryjnym oraz specjalnie oczyszczonym (700 °C, 24 h)



Wpływ wilgoci w powietrzu na kinetykę utleniania stali chromowo-niklowej w różnych temperaturach



Wpływ organicznych zanieczyszczeń w tlenie na kinetykę utleniania Mg w 525 °C

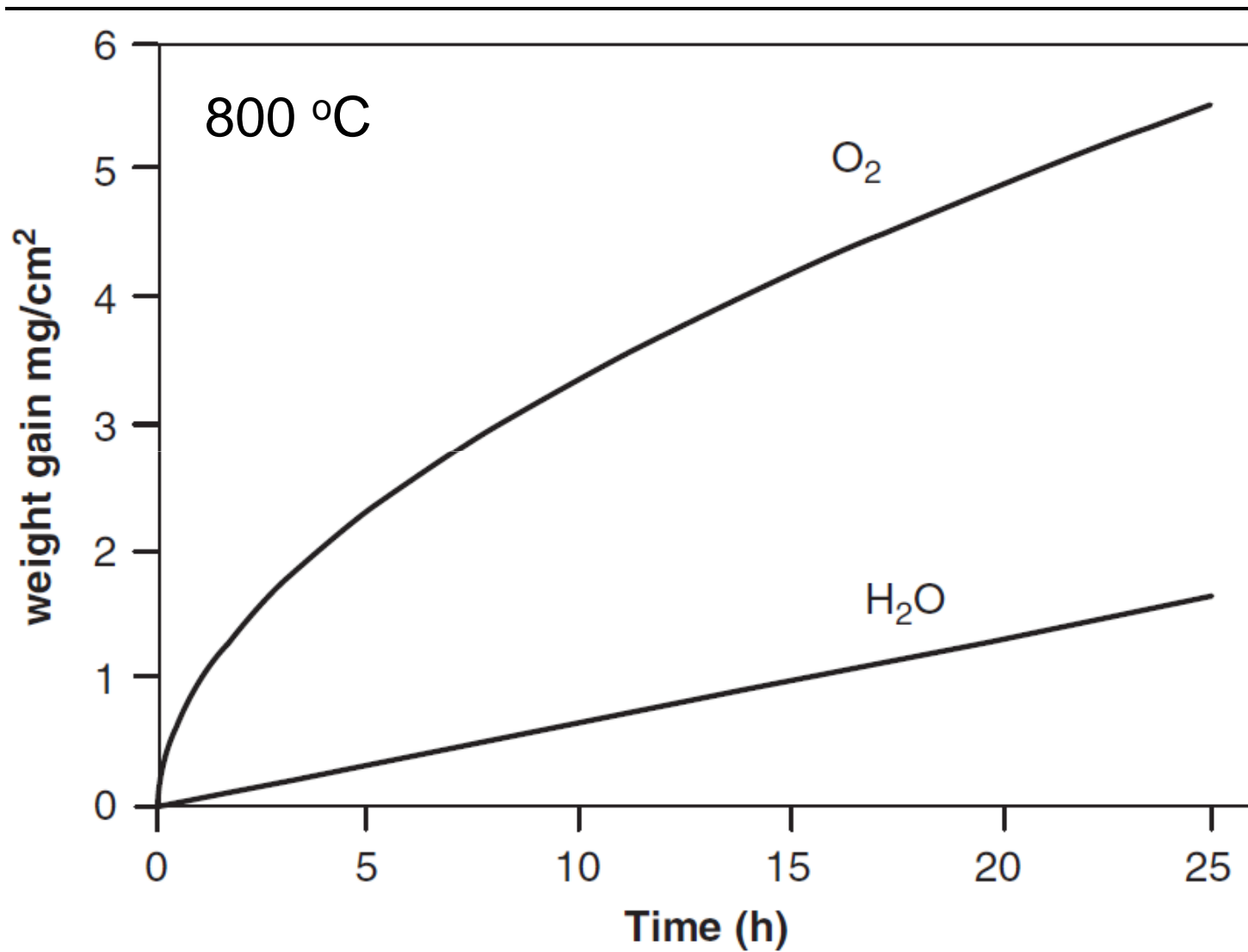


- 1 – tlen + 0,5% n-nonanu
- 2 – nieoczyszczony tlen z par smarów
- 3 – tlen specjalnie czyszczony

Rola pary wodnej w procesie utleniania

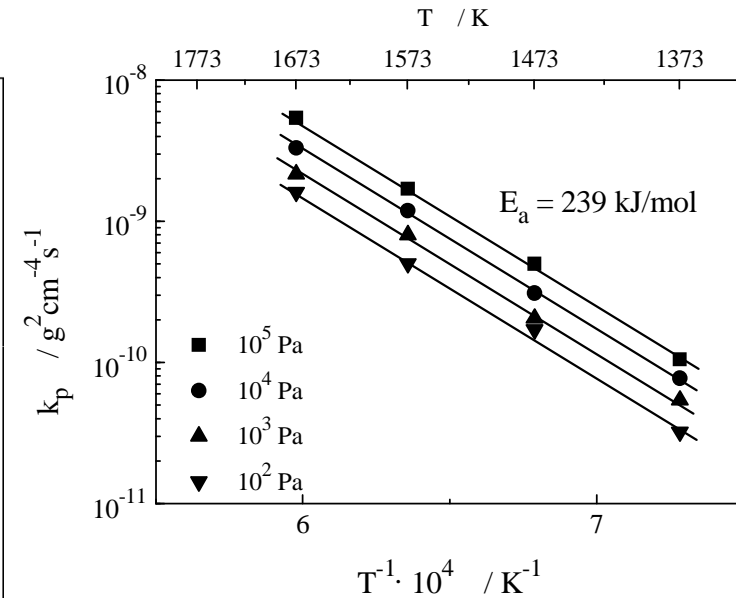
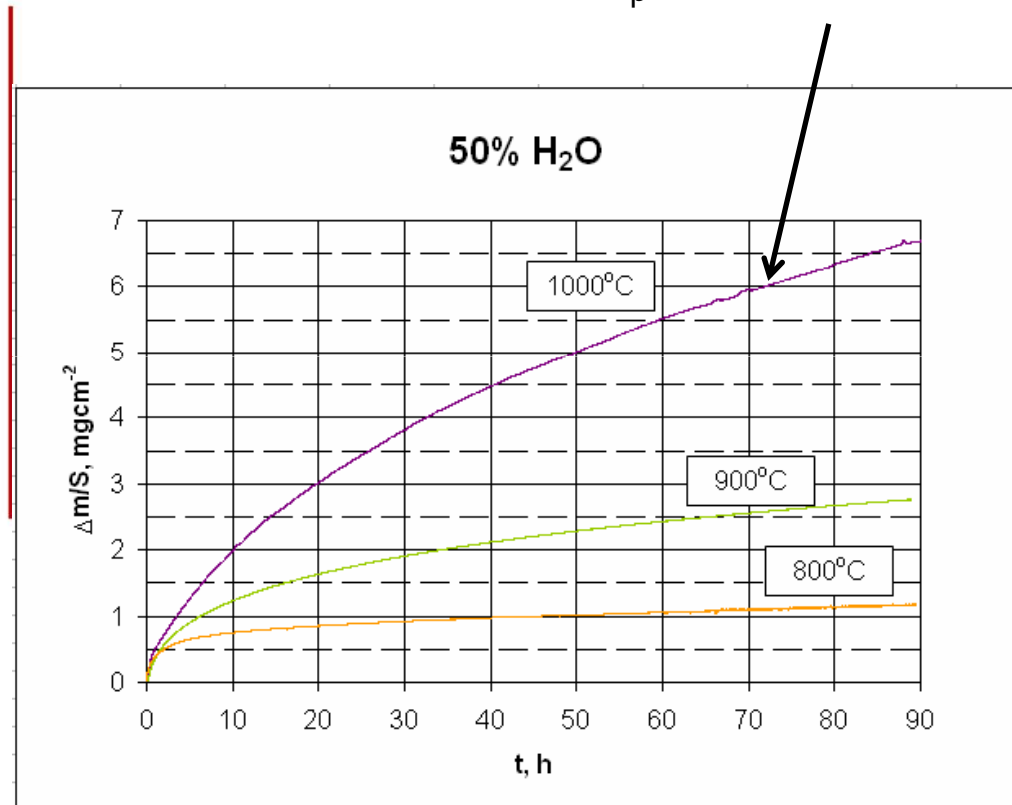
- odwęglanie stopów wywoływane przez wodór
- pogarszanie właściwości fizycznych materiałów
- w wysokich temperaturach i ciśnieniach pary wodnej mechanizm korozji jest zbliżony do mechanizmu korozji elektrochemicznej
- z reguły selektywne utlenianie stopów
- zmiana mechanizmu i szybkości korozji
- umożliwienie powstawania lotnych wodorotlenków metali
- większość stali utlenia się w parze wodnej lub powietrzu, czy gazach spalinowych zawierających parę wodną szybciej niż w „suchym” powietrzu.

Kinetyka utleniania niklu w tlenie i parze wodnej



Kinetyka utleniania niklu w atmosferze O₂-50%H₂O

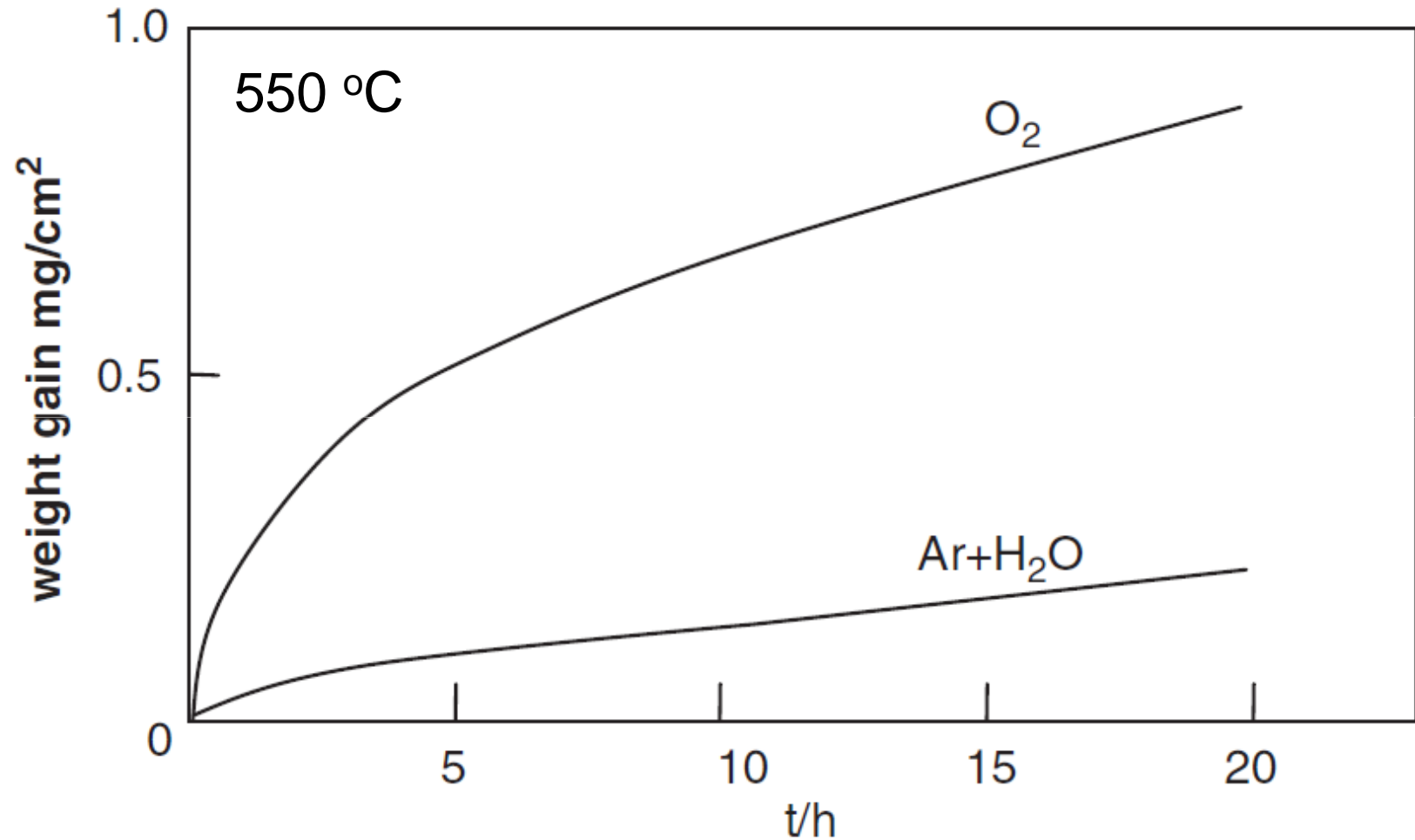
$$k_p = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$$



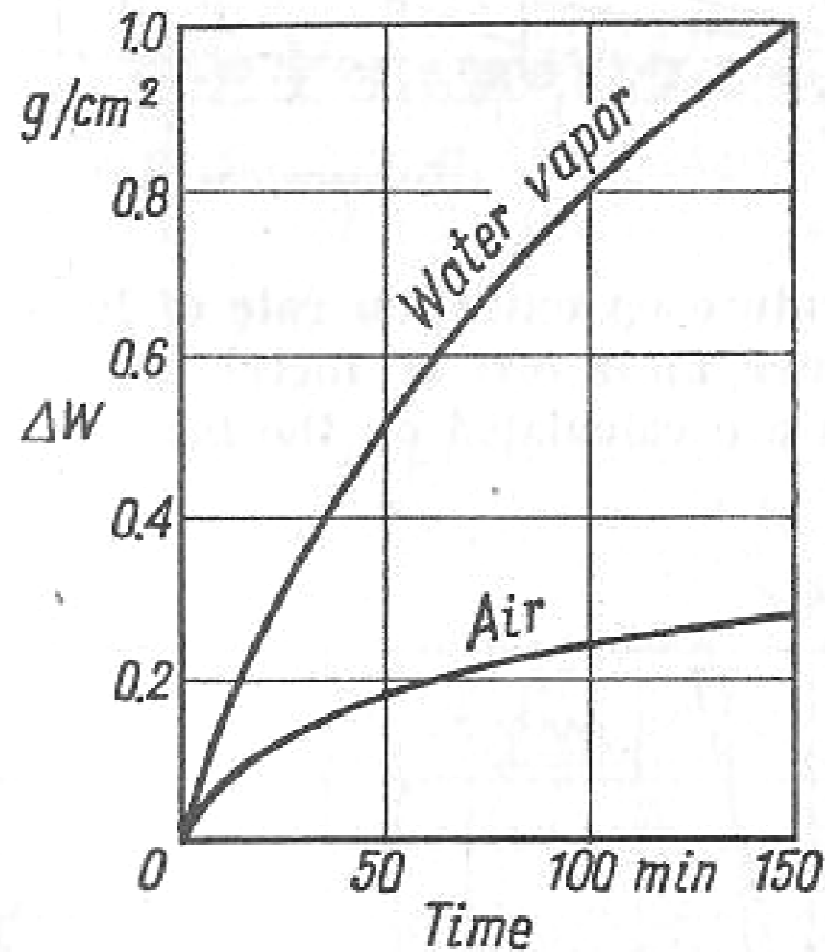
S. Mrowec, Z. Grzesik,
Journal of Physics and Chemistry
of Solids, 65, 1651-1657 (2004).

Klaudia Wrona, Praca magisterska „Utlenianie niklu w atmosferach zawierających parę wodną”, AGH, Kraków, 2009

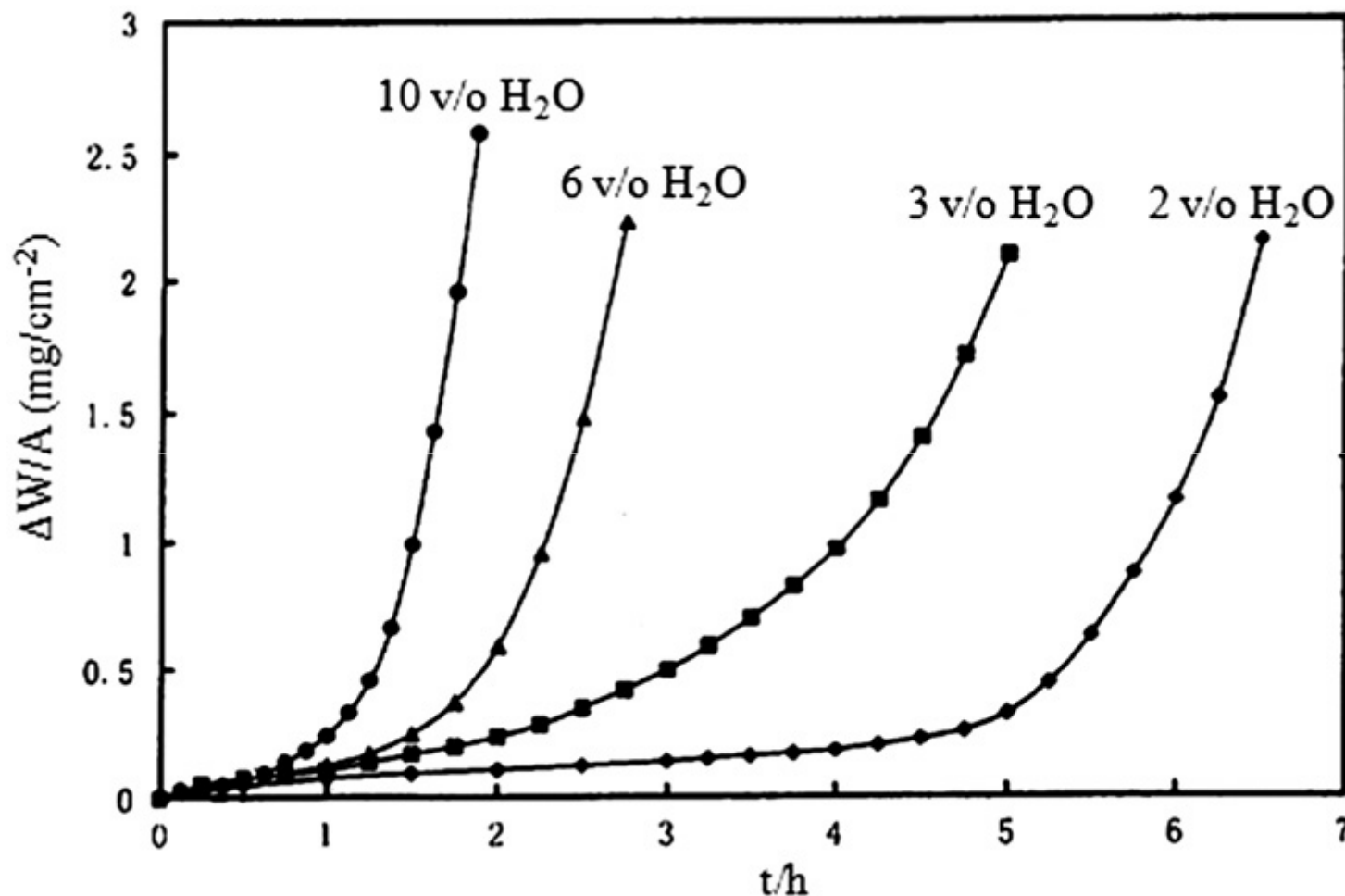
Kinetyka utleniania żelaza w tlenie i mieszaninie argon-para wodna



Wpływ pary wodnej na szybkość utleniania stali węglowych



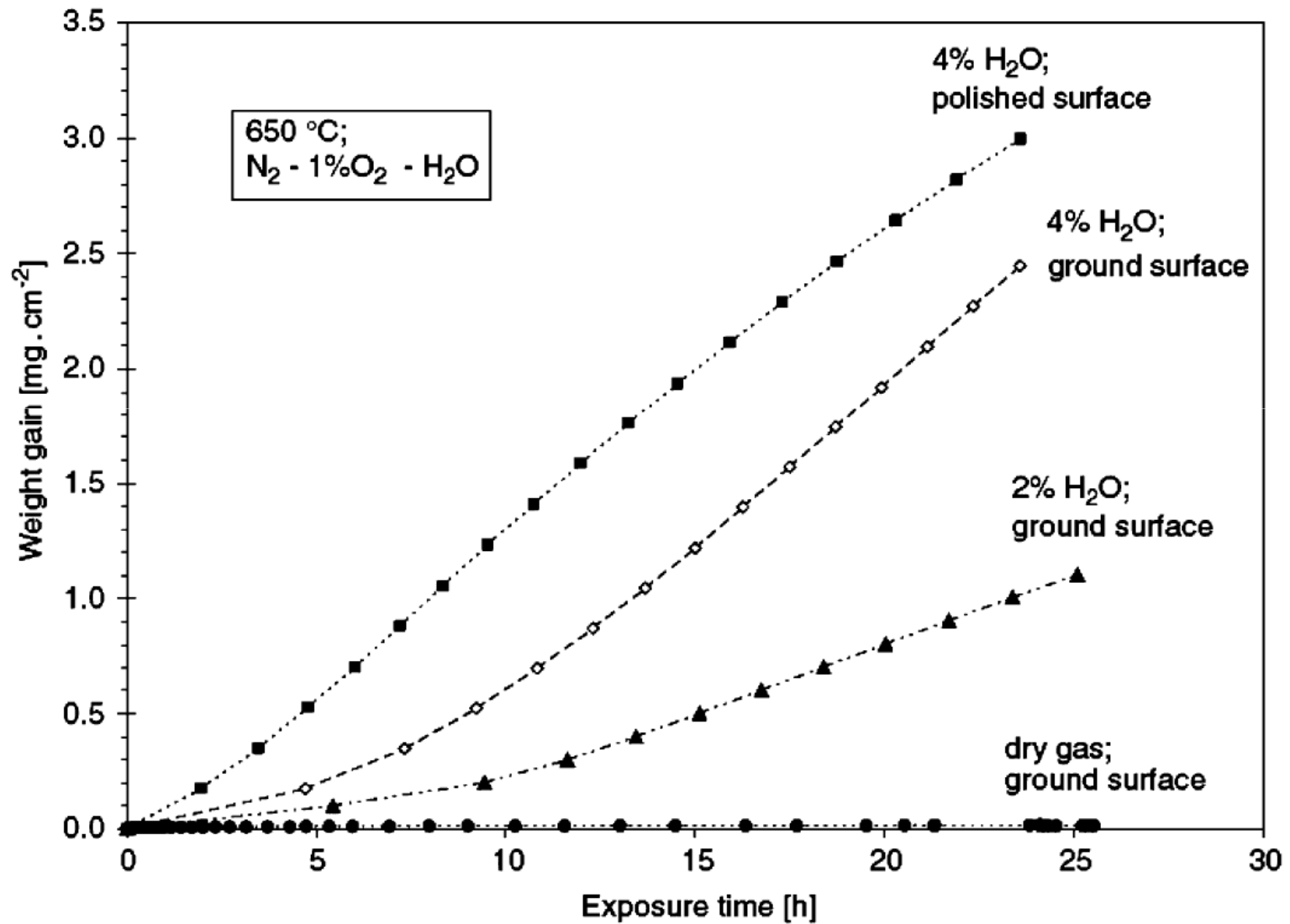
Wpływ pary wodnej na szybkość utleniania stopu Fe-15Cr w tlenie w 900 °C



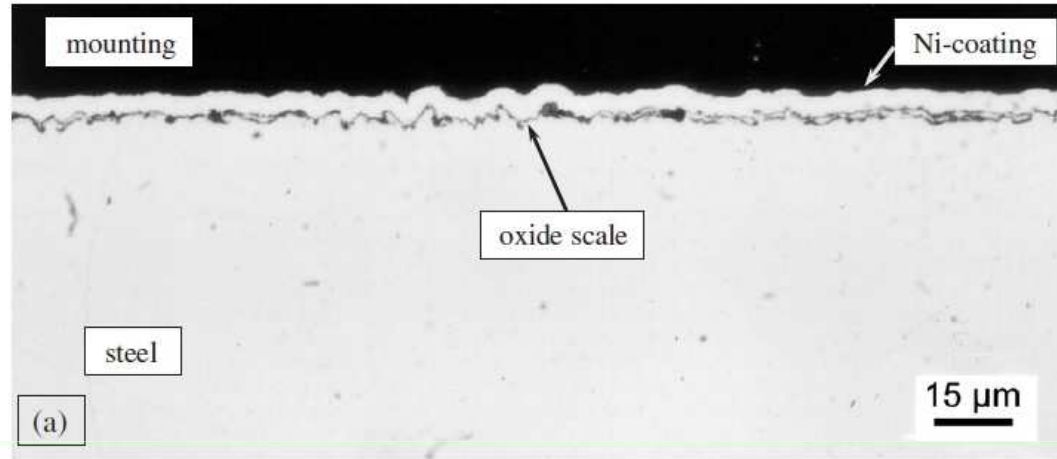
Wpływ pary wodnej na szybkość utleniania stali kotłowej P91



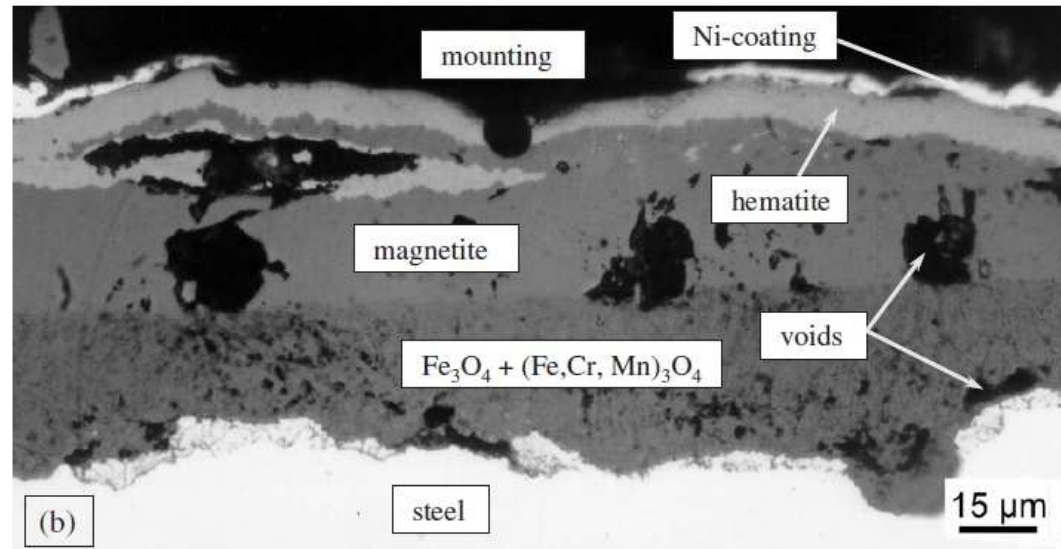
www.agh.edu.pl



Wpływ pary wodnej na morfologię zgorzeliny powstałej na próbce stali kotłowej P91 utlenianej przez 100 h w 650 °C

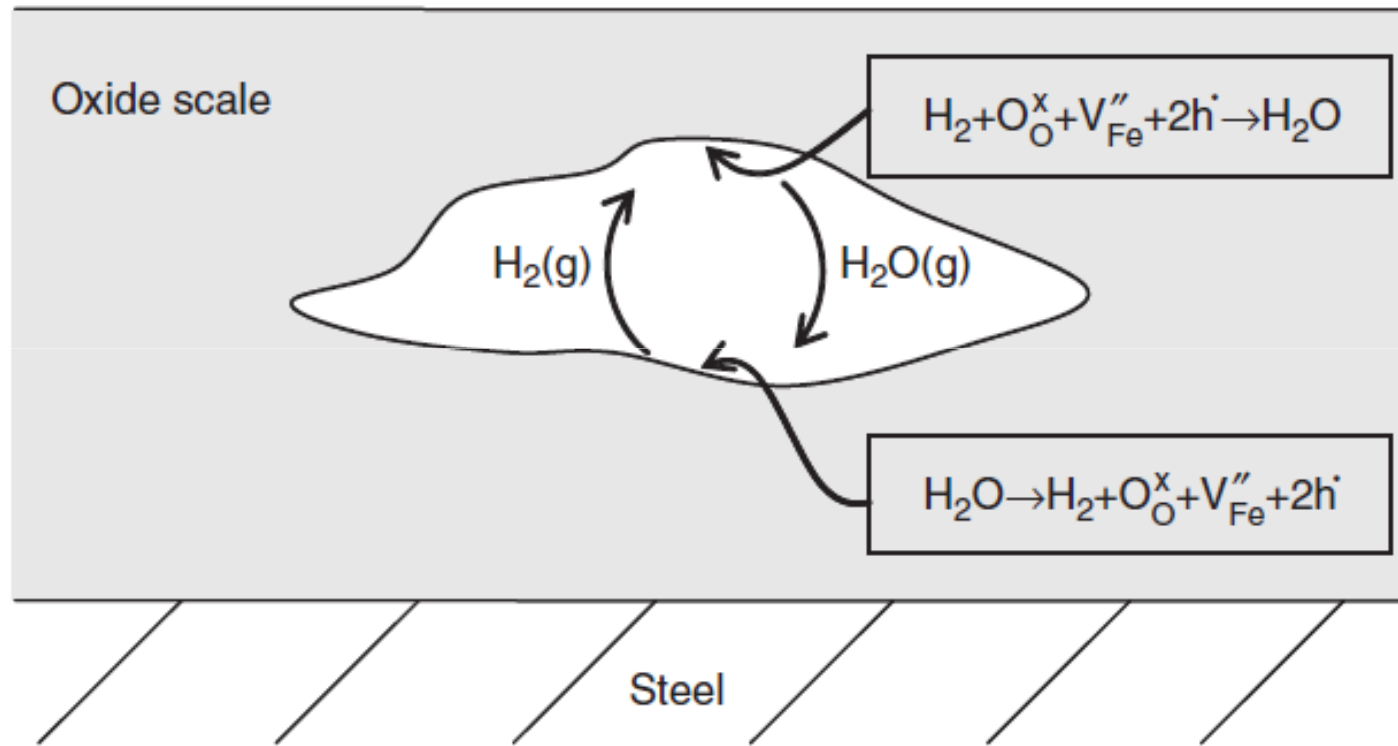


$N_2-1\%O_2$

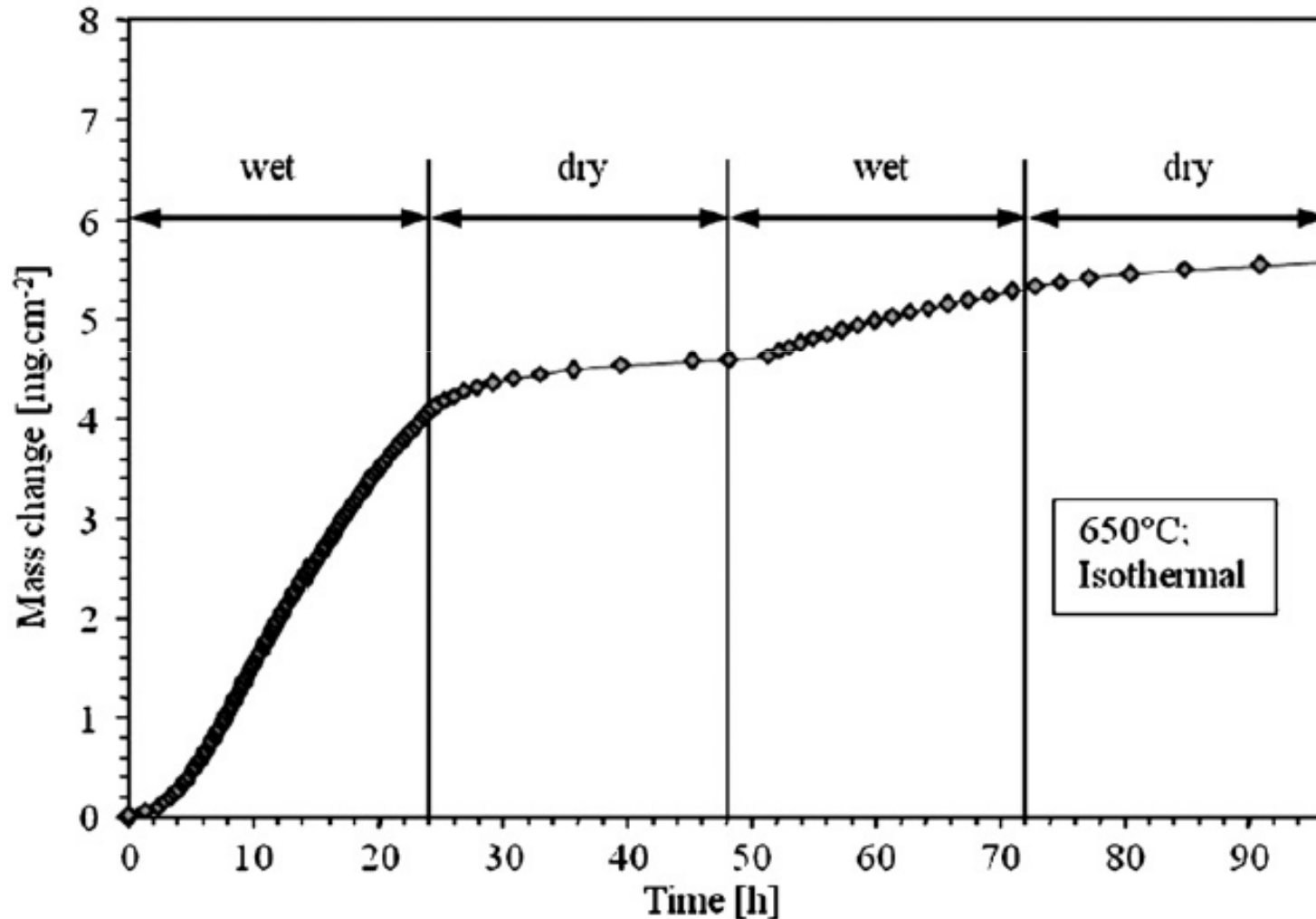


$N_2-1\%O_2-2\% H_2O$

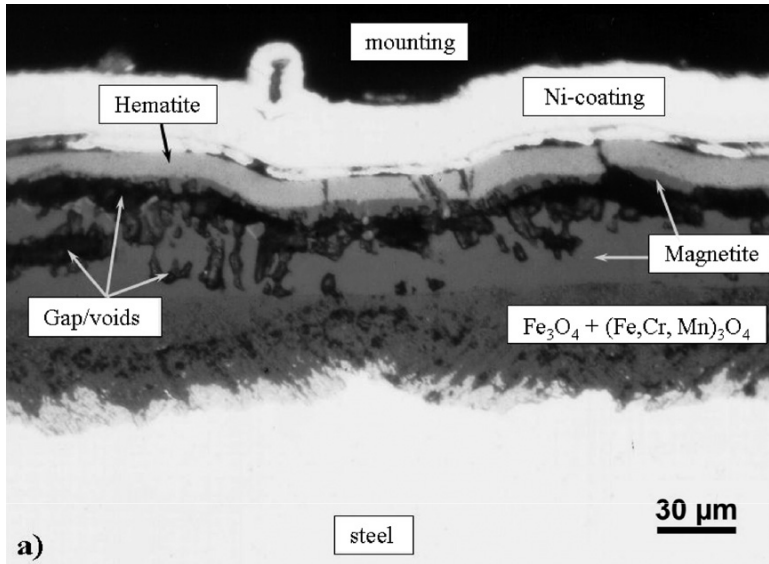
Schemat procesu transportu tlenu poprzez parę wodną w porowatej zgorzelinie powstałej na rozcieńczonych stopach Fe-Cr



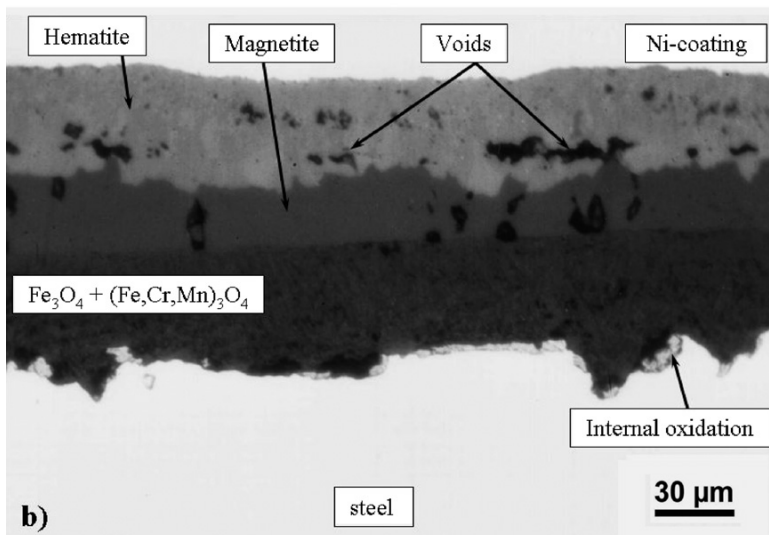
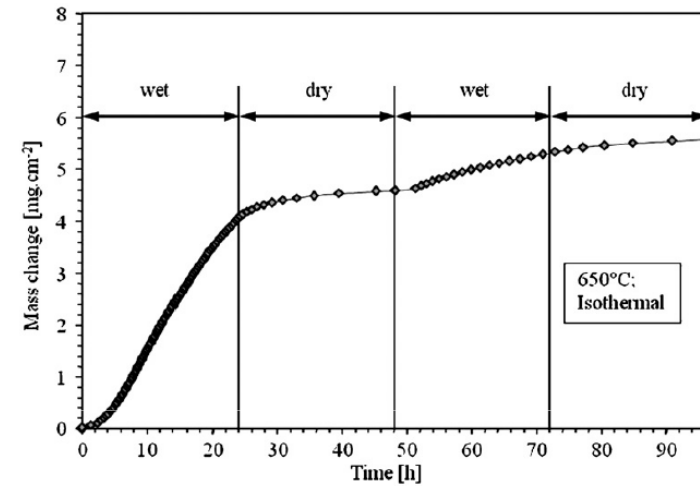
Kinetyka utleniania stali P91 w 650 °C w atmosferze o okresowo zmiennym składzie N₂-1%O₂-4%H₂O (wet) i N₂-1%O₂ (dry)



Przekroje zgorzelin powstających na stali P91 w 650 °C w N₂-1%O₂-4%H₂O (a) i N₂-1%O₂ (b)



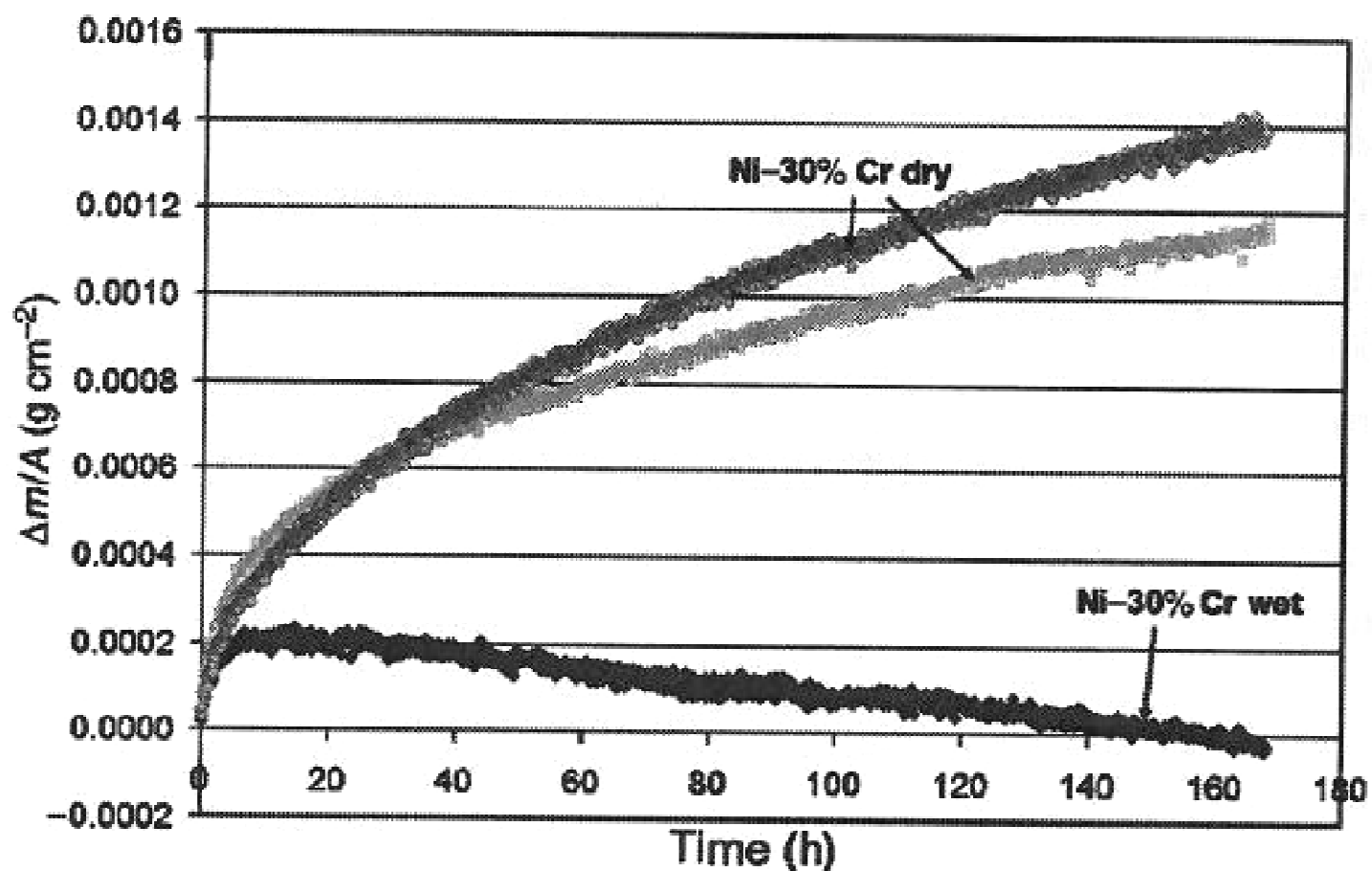
t = 24 h



t = 48 h

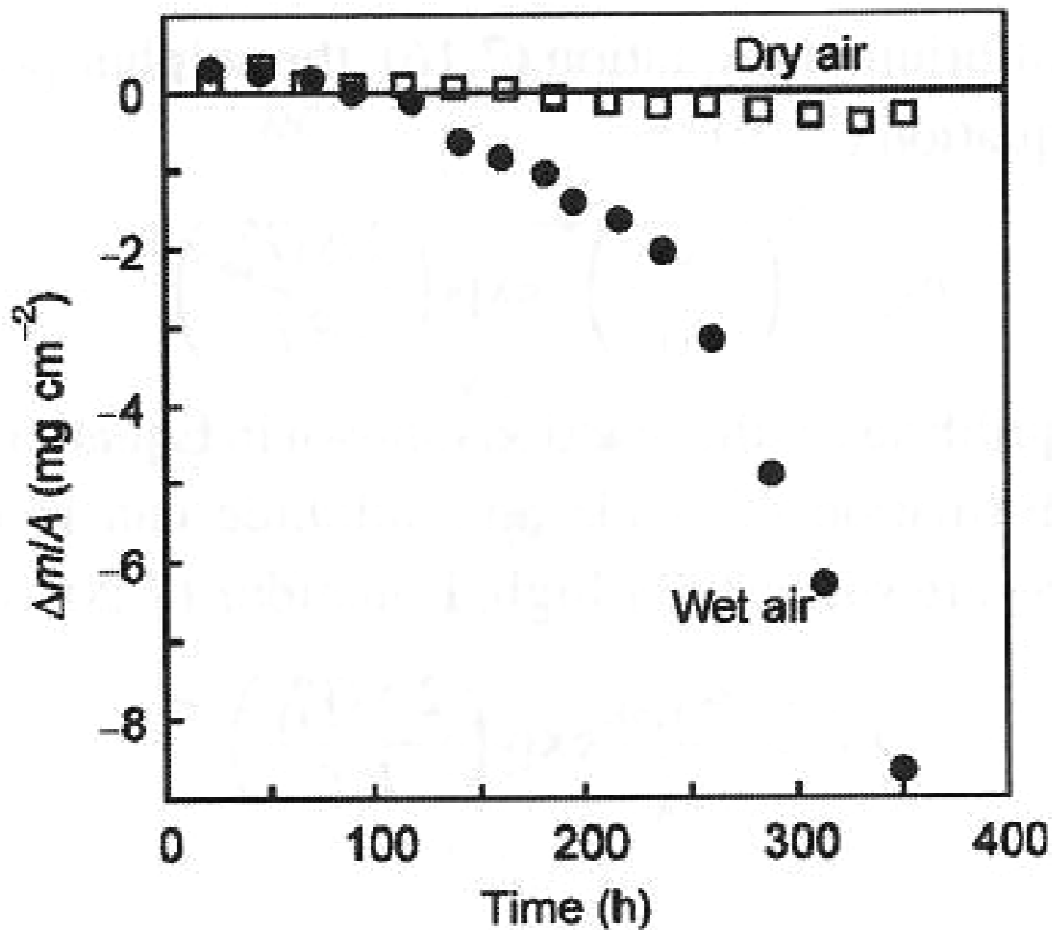
- ⇒ zmniejszenie porowatości
- ⇒ konwersja Fe₃O₄ do Fe₂O₃
- ⇒ poprawa własności ochronnych zgorzeliny

Wpływ pary wodnej na szybkość utleniania stopu Ni-30 %wag. Cr w 900 °C



N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

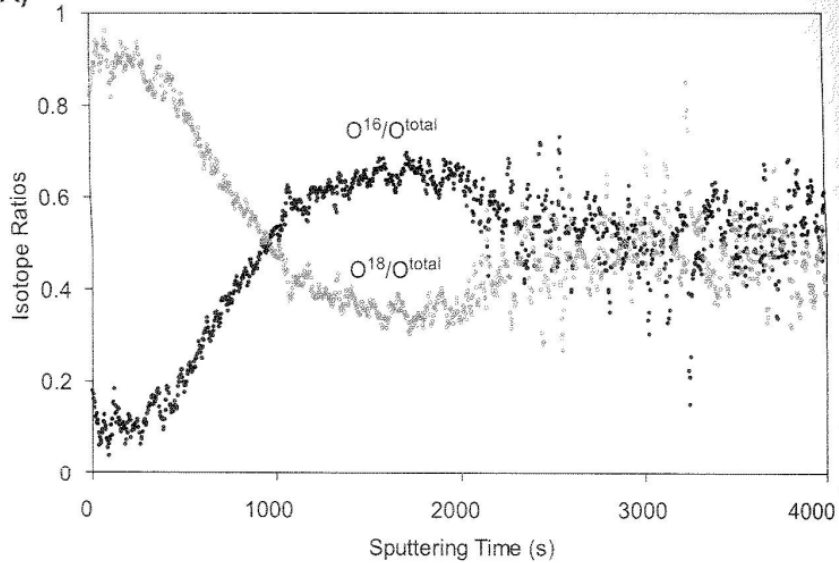
Wpływ pary wodnej na szybkość utleniania stopu CMSX-4 w warunkach cyklicznych (25 - 1100 °C)



Profile stężenia O^{16} i O^{18} w próbce Ni-Cr po procesie dwuetapowego utleniania w 1323 K, ilustrujące zmianę mechanizmu utleniania

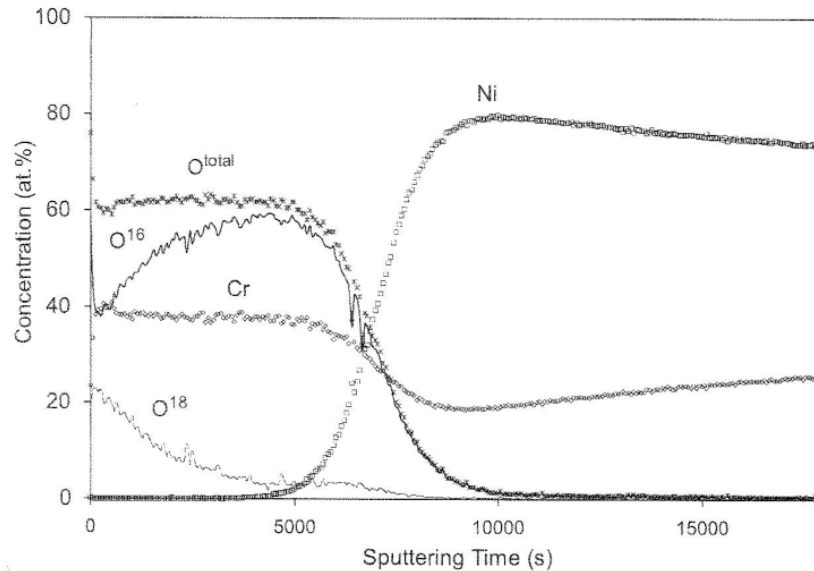


AGH (A)



I etap: Ar-20% $^{16}O_2$; 0,5 h
II etap: Ar-20% $^{18}O_2$; 2 h

(B)



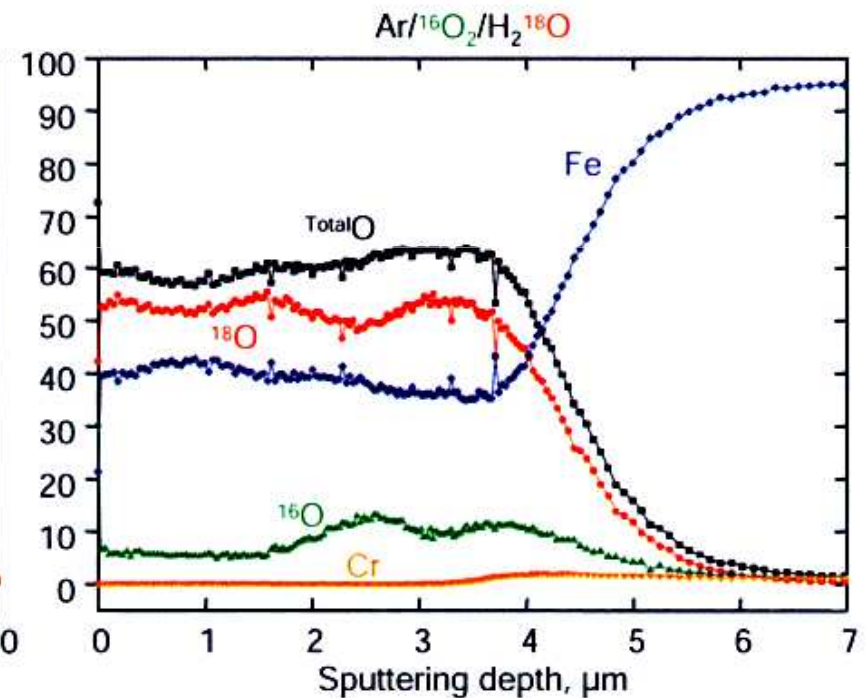
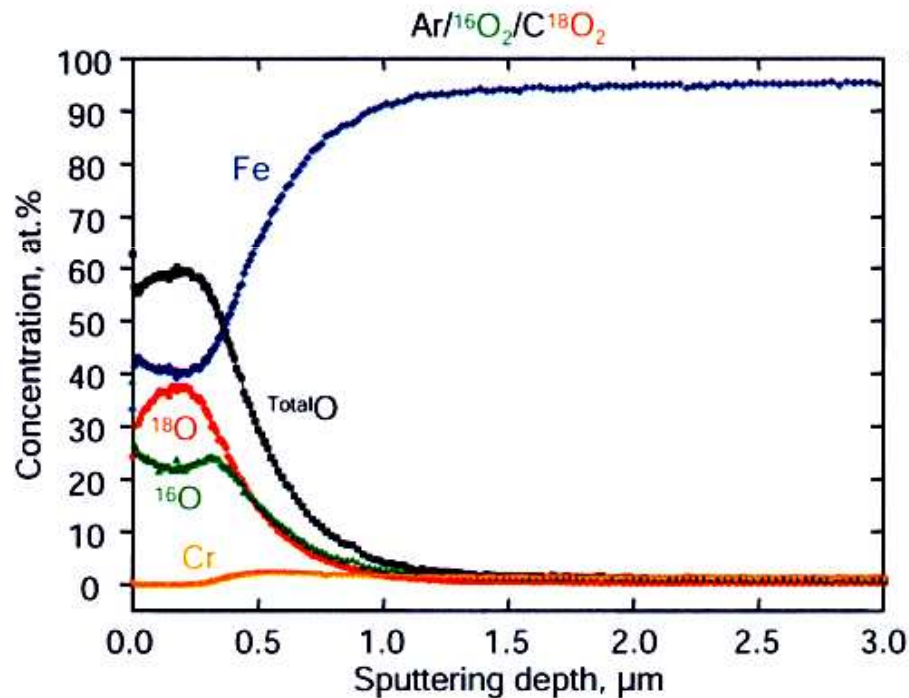
I etap: Ar-4% H_2 -2% $H_2^{16}O_2$; 0,5 h
II etap: Ar-4% H_2 -2% $H_2^{18}O_2$; 2 h

David J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2016

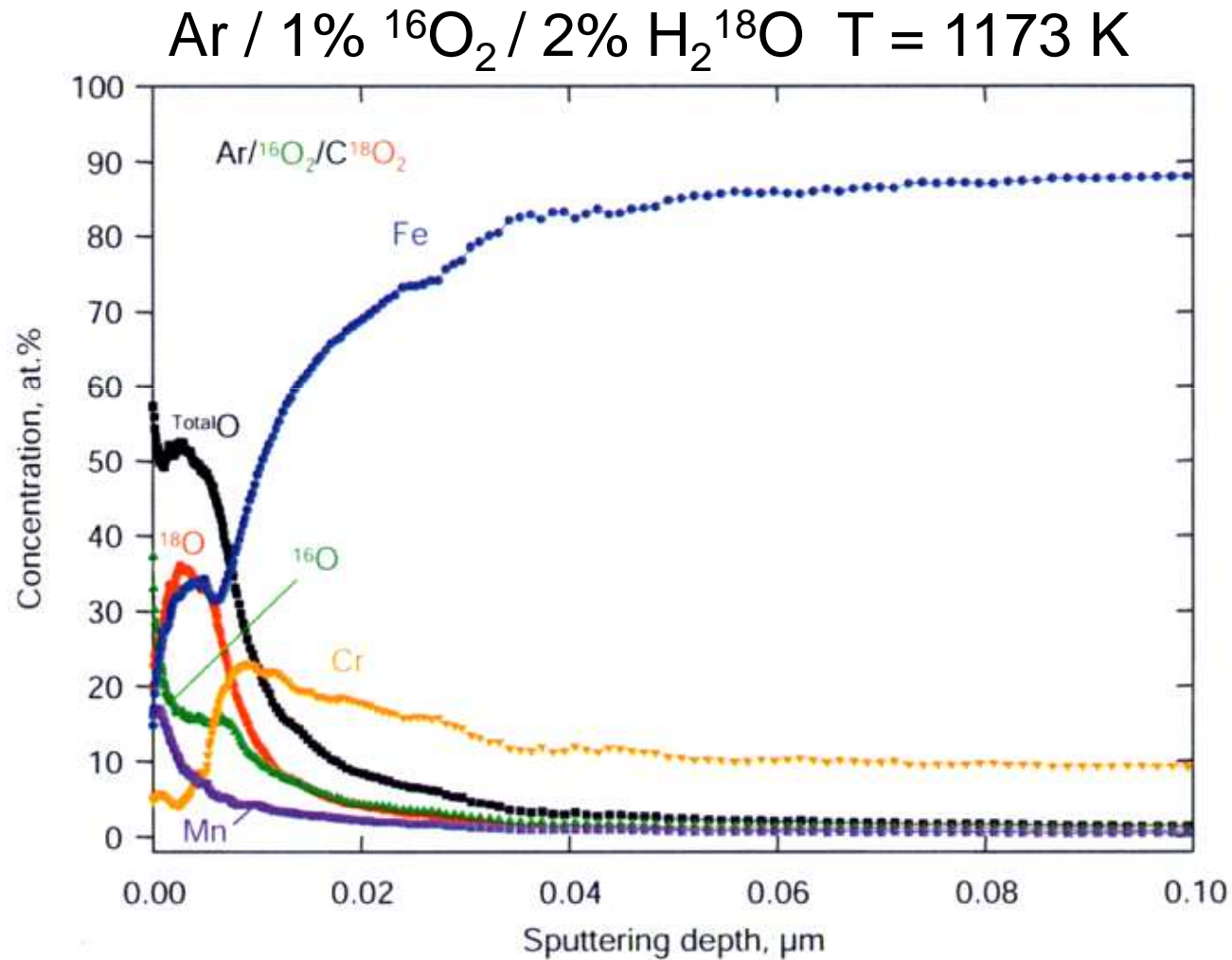
Profile stężenia Cr, Fe, O¹⁶ i O¹⁸ w próbce stali 13CrMo4-4 po procesie utleniania w 823 K, wyjaśniające wpływ pary wodnej na proces utleniania

Ar / 1% ¹⁶O₂ / 1% C¹⁸O₂; 2 h

Ar / 1% ¹⁶O₂ / 2% H₂¹⁸O; 2 h

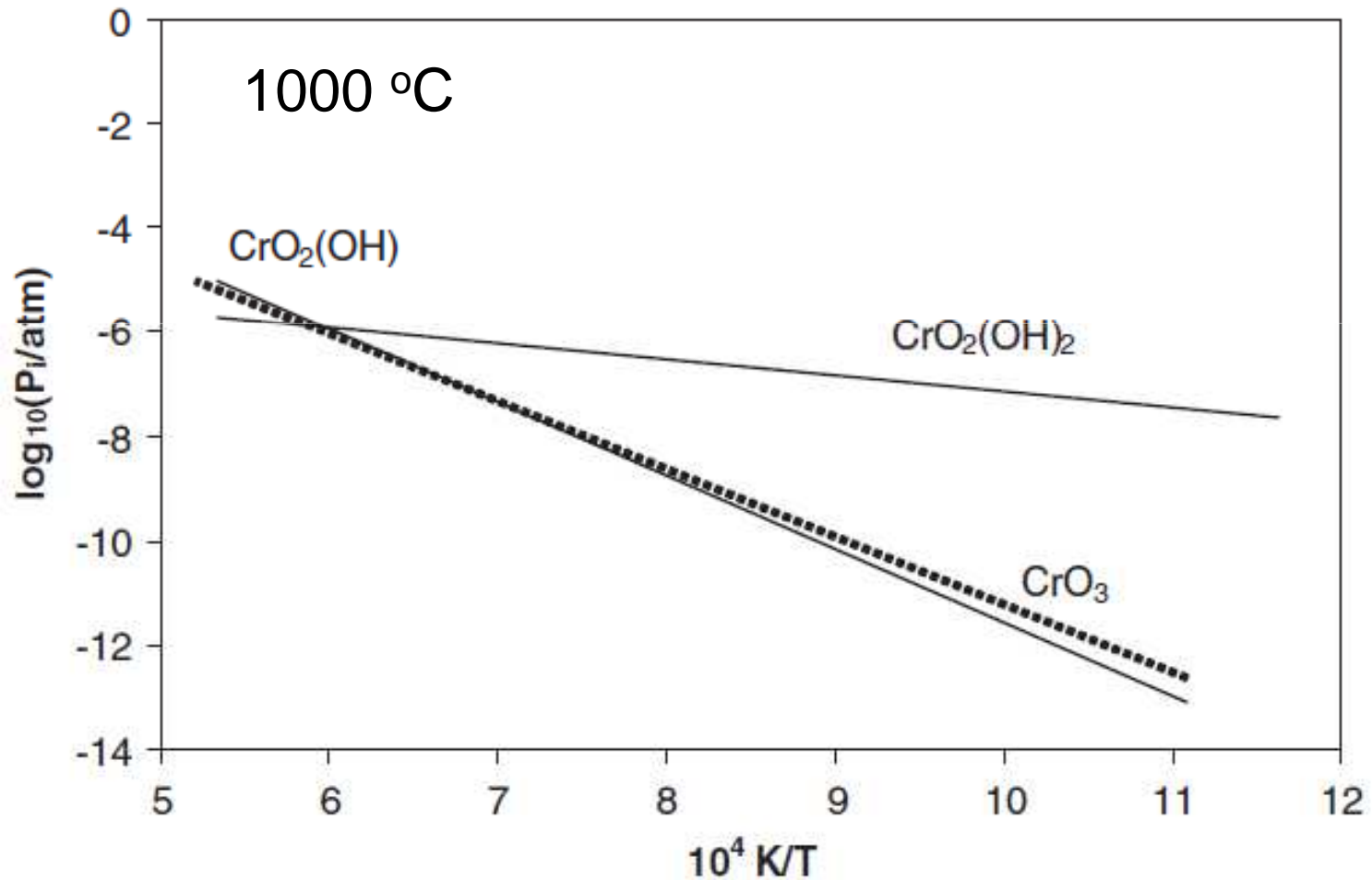


Profile stężenia pierwiastków w próbce INCONEL 617 po procesie utleniania, wyjaśniające wpływ pary wodnej na proces utleniania



T. Olszewski, „Oxidation mechanisms of materials for heat exchanging components in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -containing gases relevant to oxy-fuel environments”, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2012

Temperaturowa zależność prężności wybranych lotnych tlenków i wodorotlenków chromu przy ciśnieniu tlenu 0,21 atm i pary wodnej 0,04 atm



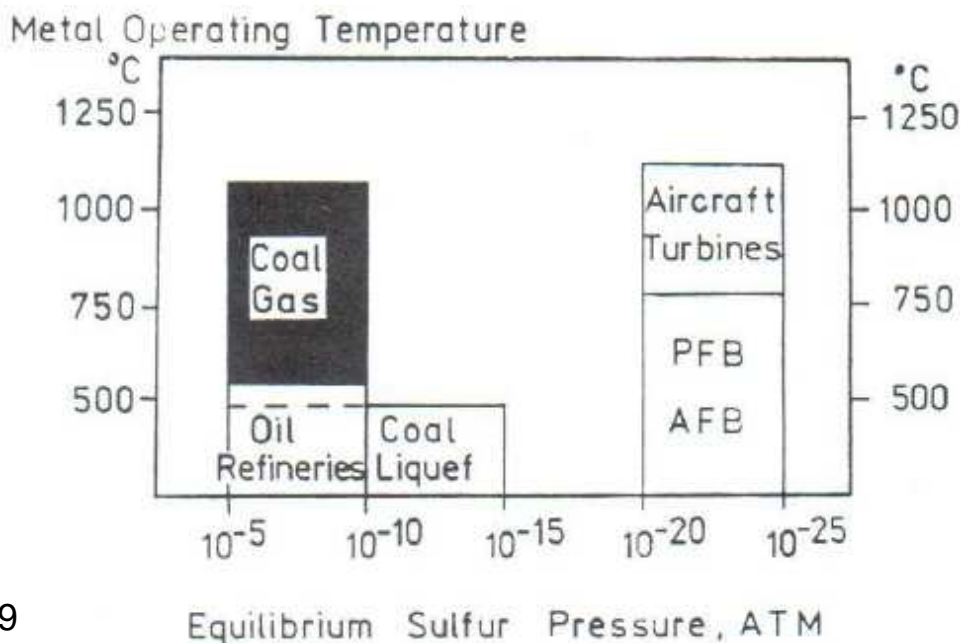
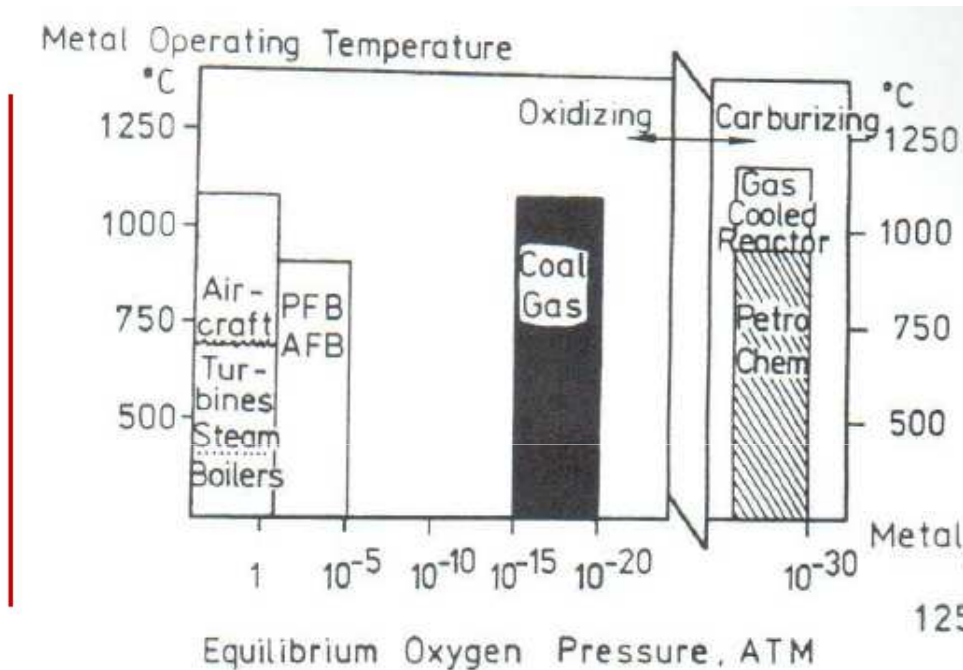
Standardowa entalpia swobodna dla reakcji powstawania wodorotlenków szeregu metali

Table 10.1 Standard free energies of metal hydroxide formation reactions^a

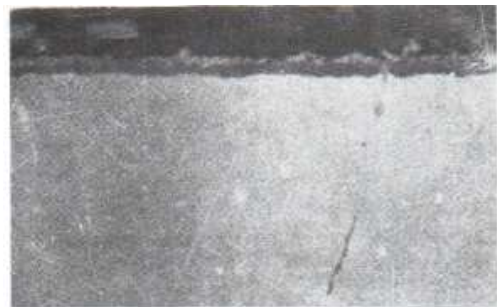
Reaction	$\Delta G^\circ = A + BT$ (J)		Ref.
	A	B	
$\text{FeO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{Fe(OH)}_2\text{(g)}$	175,700	-31.4	[5]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{O(g)} = 3\text{Fe(OH)}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$	818,400	-193	[6]
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} = 2\text{Fe(OH)}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$	663,300	-200	[7]
$\text{NiO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{Ni(OH)}_2\text{(g)}$	219,000	-50.7	[6]
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{(g)} = 2\text{CrO}_2\text{(OH)}_2\text{(g)}$	53,500	45.5	[8]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{O(g)} = 2\text{Al(OH)}_3\text{(g)}$	220,000	-14.7	[9]
$\text{SiO}_2\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} = \text{Si(OH)}_4\text{(g)}$	47,900	72.3	[10–12]

^aFor mole numbers of reactions as written.

Schematyczna ilustracja atmosfer siarkująco-utleniających występujących w wybranych gałęziach nowoczesnego przemysłu



Przekroje zgorzelin powstałych na Ni-9Cr-6Al-0.1Y w dwu różnych atmosferach agresywnych



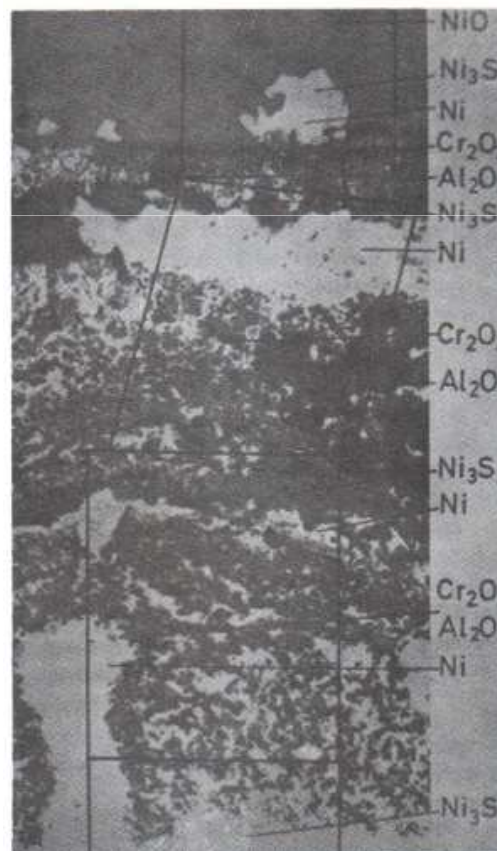
Al_2O_3

T = 1000 °C

powietrze

t = 40 h

Alloy



NiO

Ni_3S_2

Ni

Cr_2O_3

Al_2O_3

Ni_3S_2

Ni

Cr_2O_3

Al_2O_3

Ni_3S_2

Ni

Cr_2O_3

Al_2O_3

Ni

Ni_3S_2

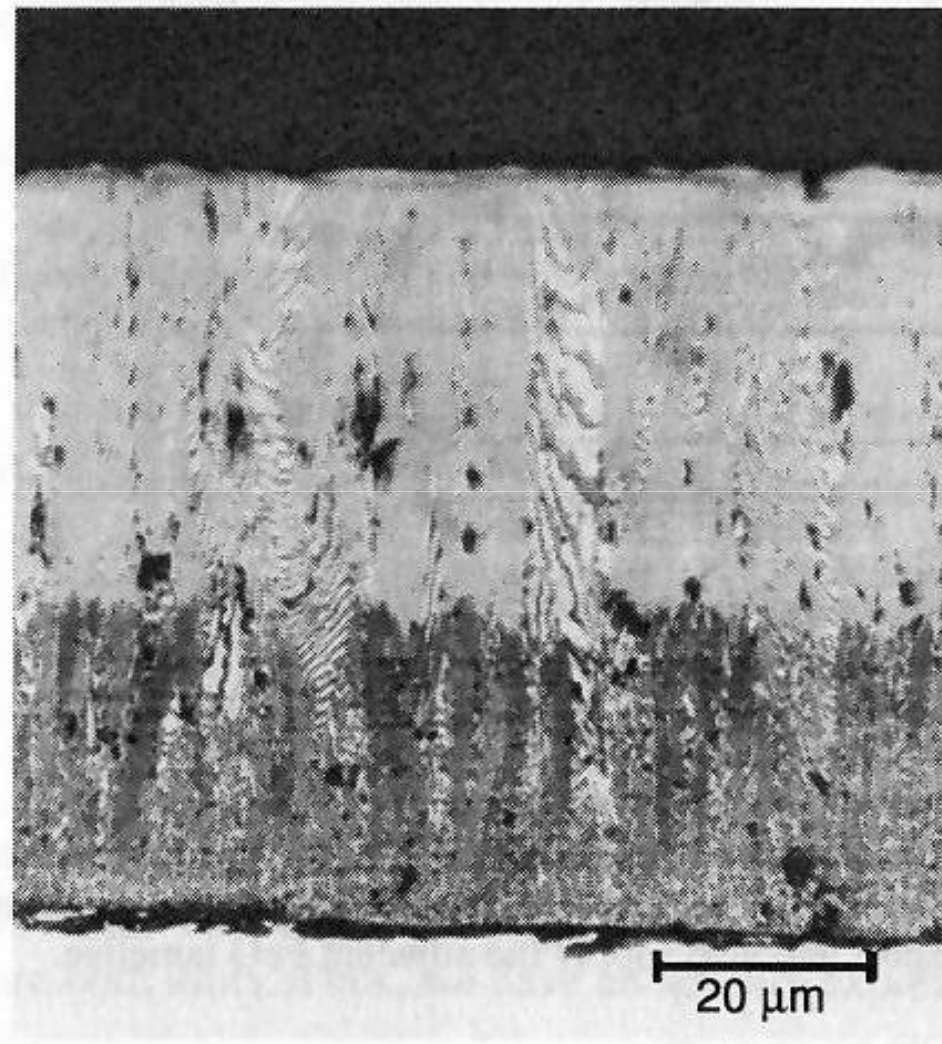
Scale

T = 950 °C

gazy spalinowe z 550 ppm siarki

t = 96 h

Przekrój zgorzeliny siarczkowo-tlenkowej, powstałej na żelazie w 900 °C w atmosferze Ar-1%SO₂



Fe₃O₄ + FeS
duplex

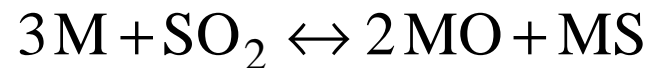
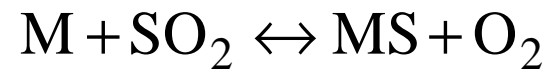
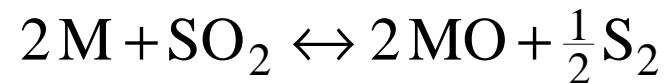
FeO + FeS
duplex

Iron

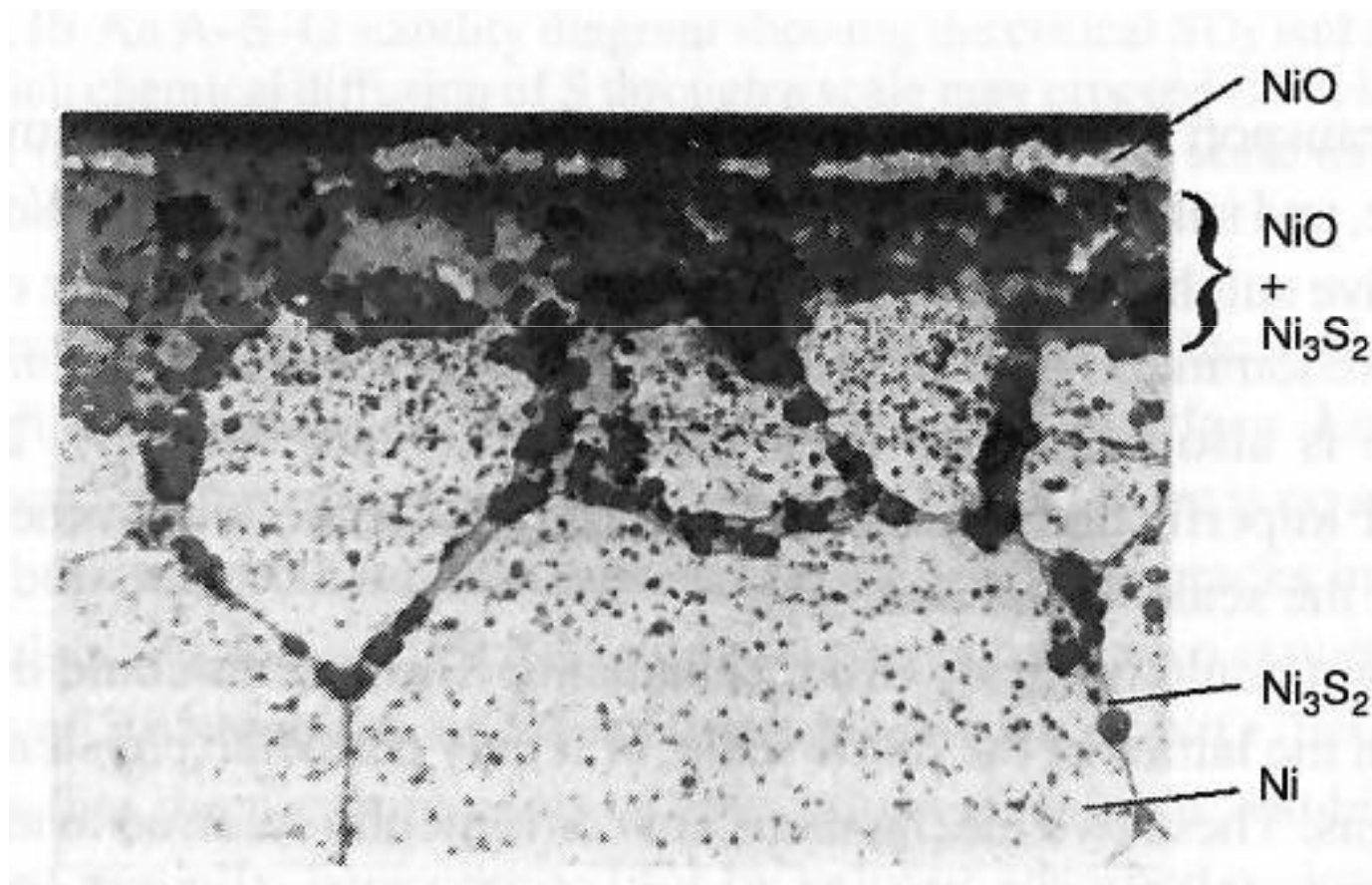
Powstawanie metastabilnych siarczków w atmosferze SO₂



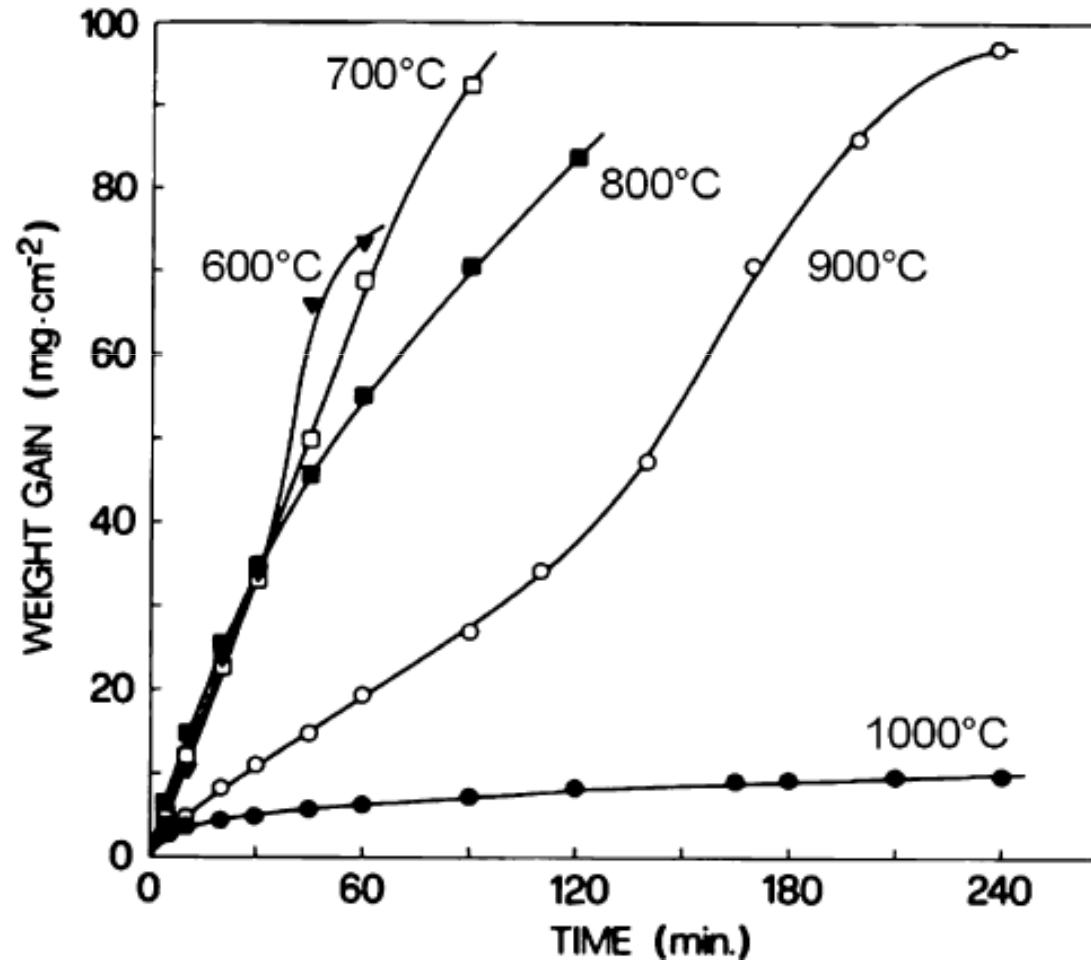
Termodynamiczne i kinetyczne aspekt powstawania złożonych zgorzelin typu duplex w atmosferze zawierającej SO₂



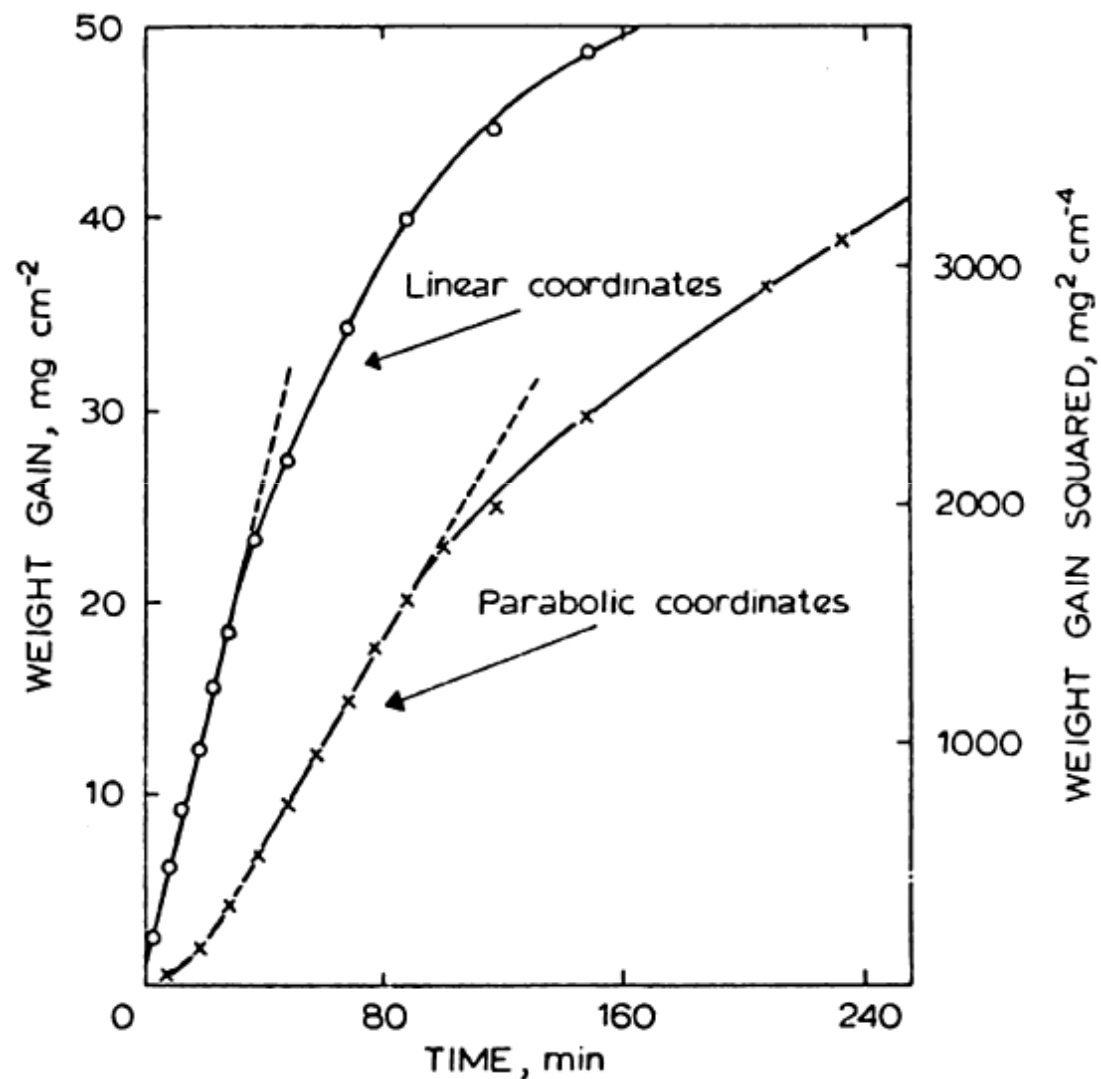
Przekrój zgorzeliny siarczkowo-tlenkowej, powstałej na niklu w 1000 °C w atmosferze SO₂, ilustrujący penetrację substratu po granicach ziarn przez ciekłą eutektykę z układu Ni-S-O



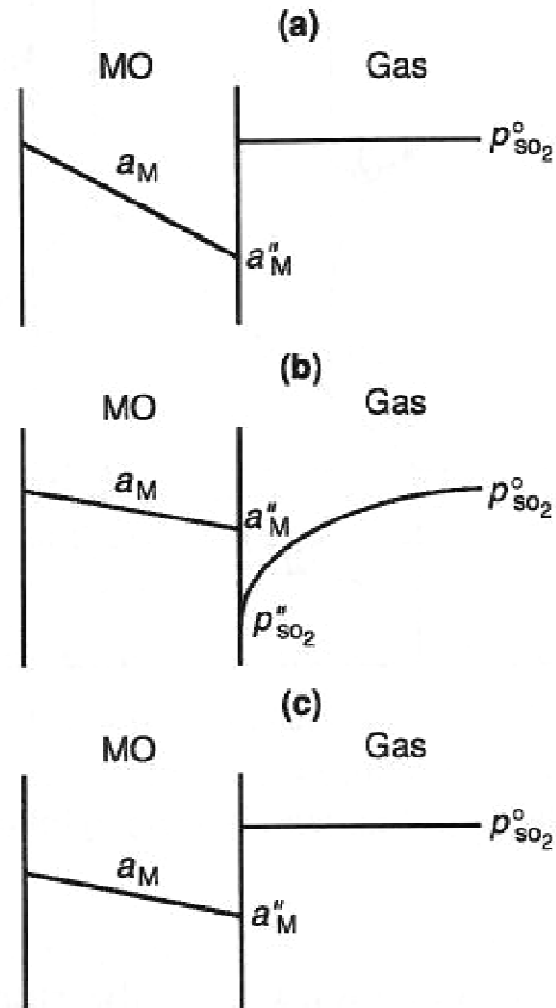
Kinetyka utleniania niklu w SO₂ w wybranych temperaturach



Złożona kinetyka utleniania żelaza w atmosferze Ar-SO₂ (800 °C)



Procesy cząstkowe determinujące szybkość korozji w atmosferze SO₂

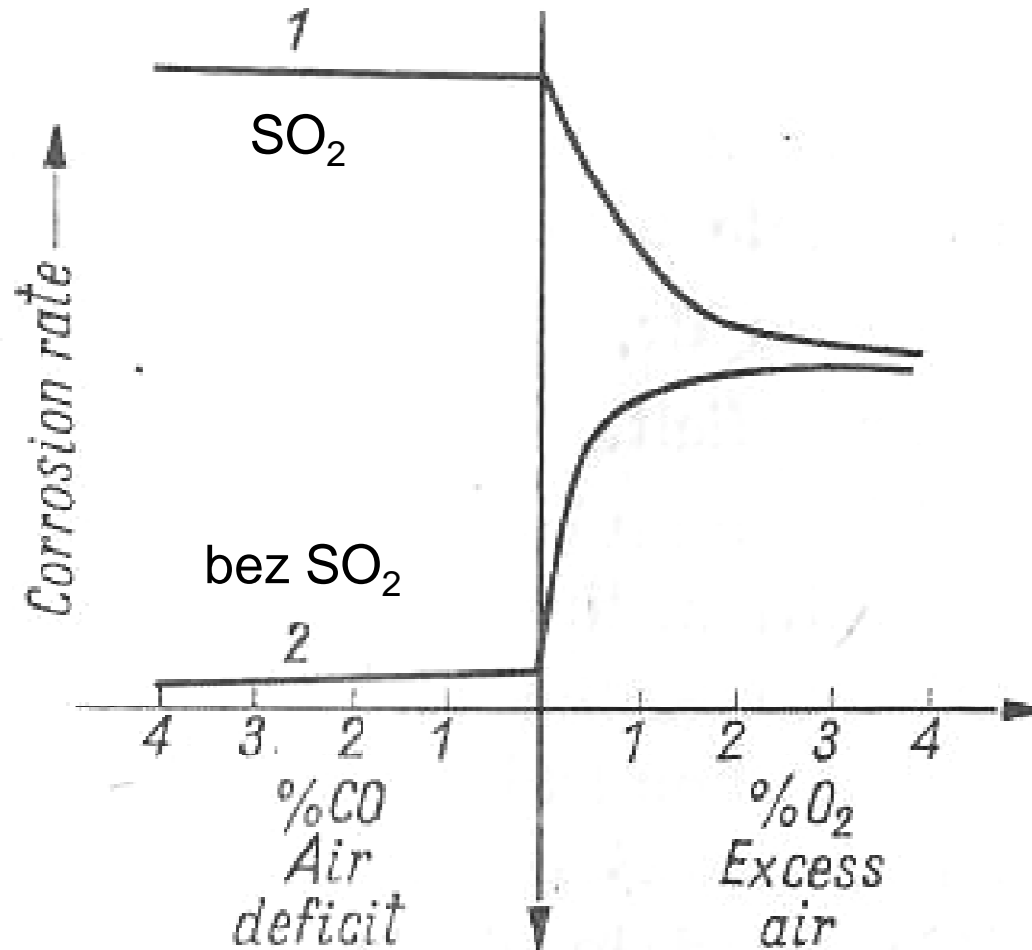


dyfuzja w zgorzelinie

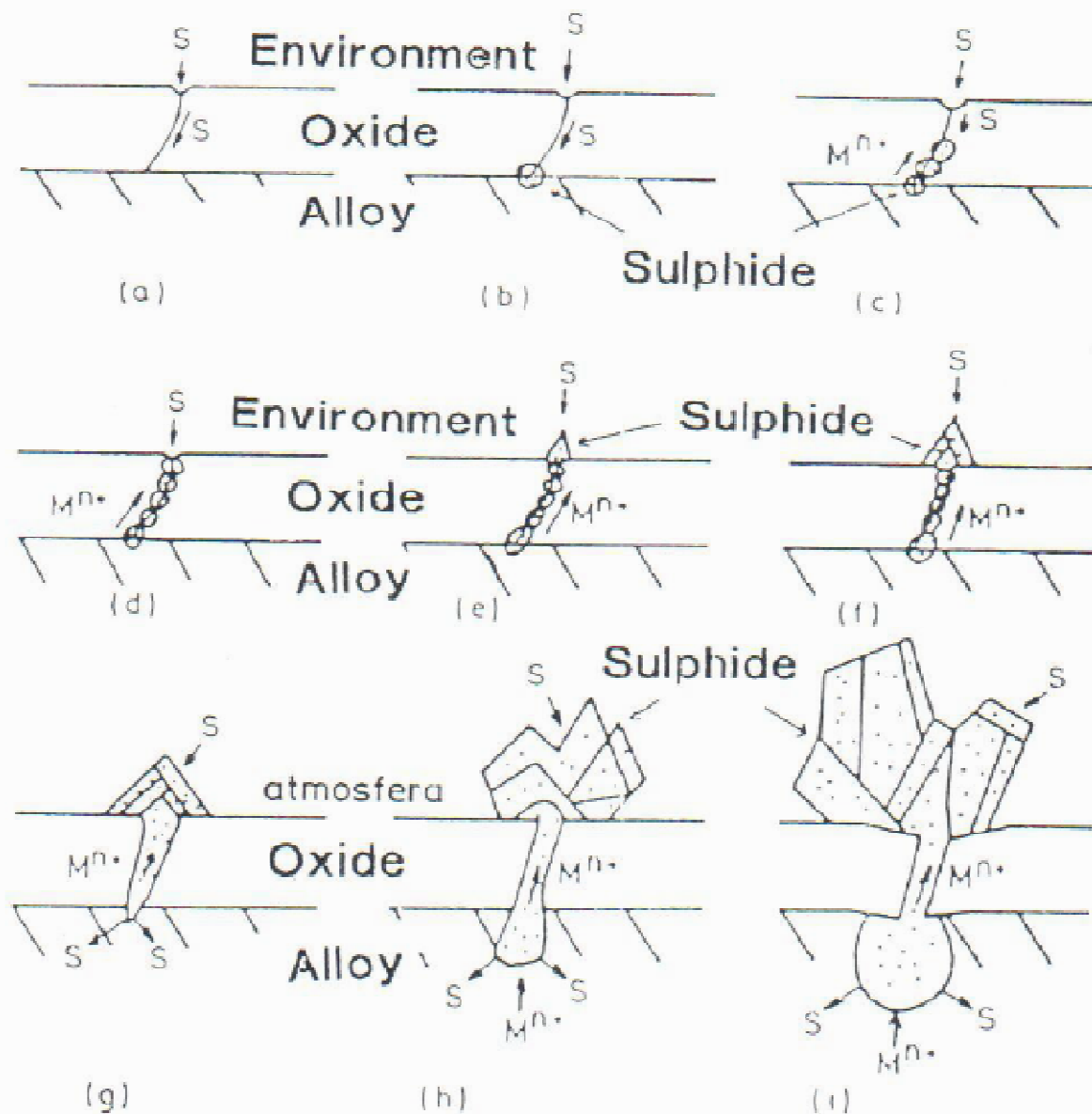
dyfuzja w gazie

reakcje na granicy faz MO/SO₂

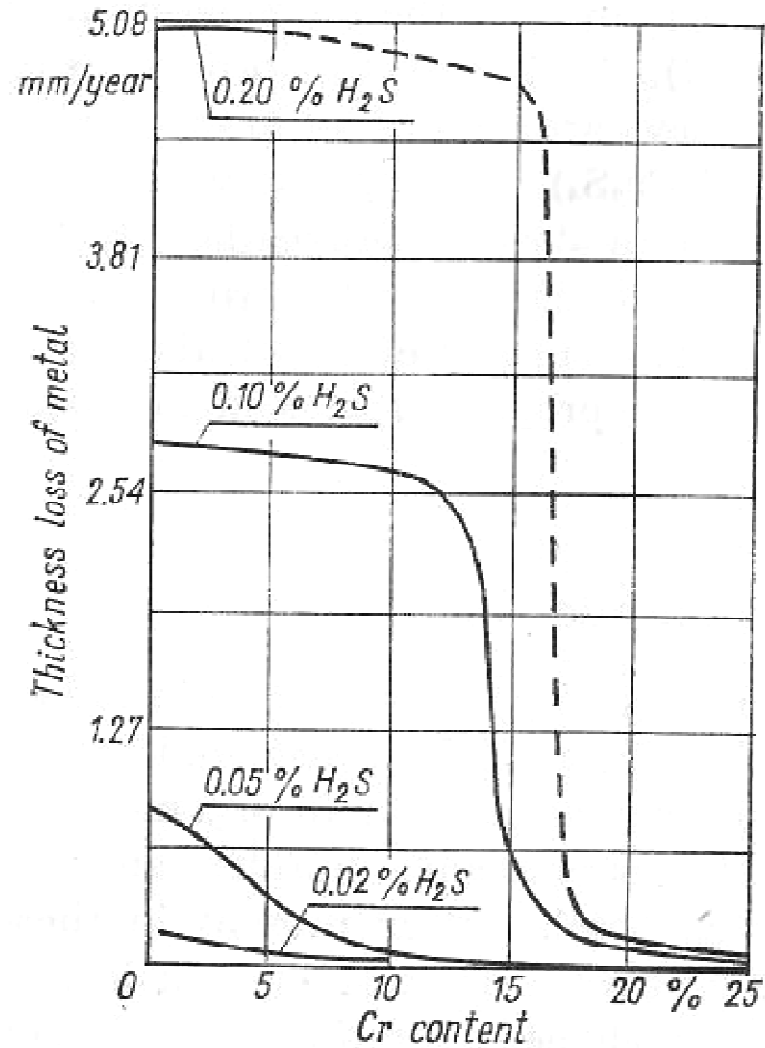
Zależność szybkości korozji stali niskowęglowych w gazach spalinowych od obecności SO_2



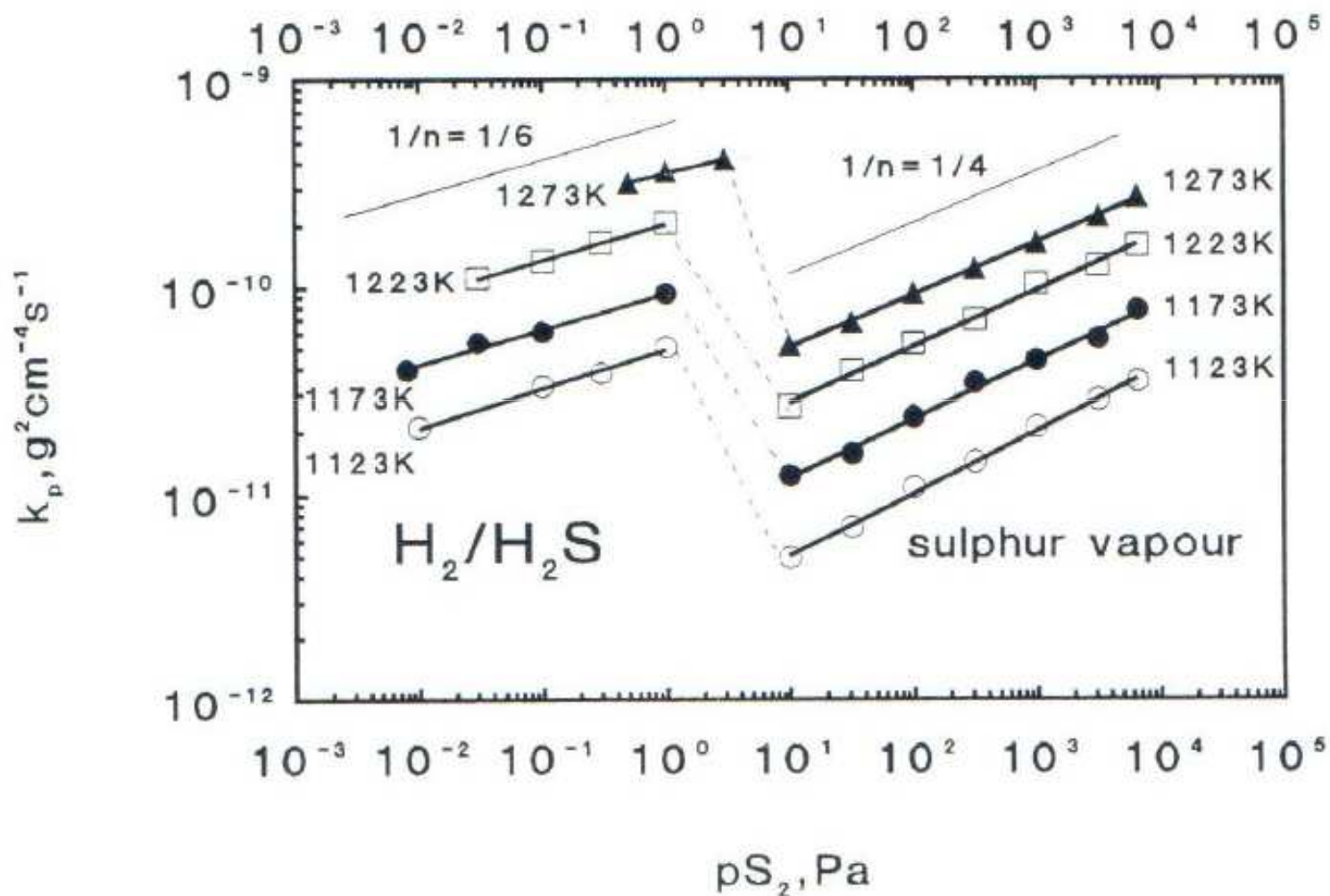
Schemat procesu siarkowania wstępnie utlenionych stopów typu Fe-Cr-Al i Fe-Cr



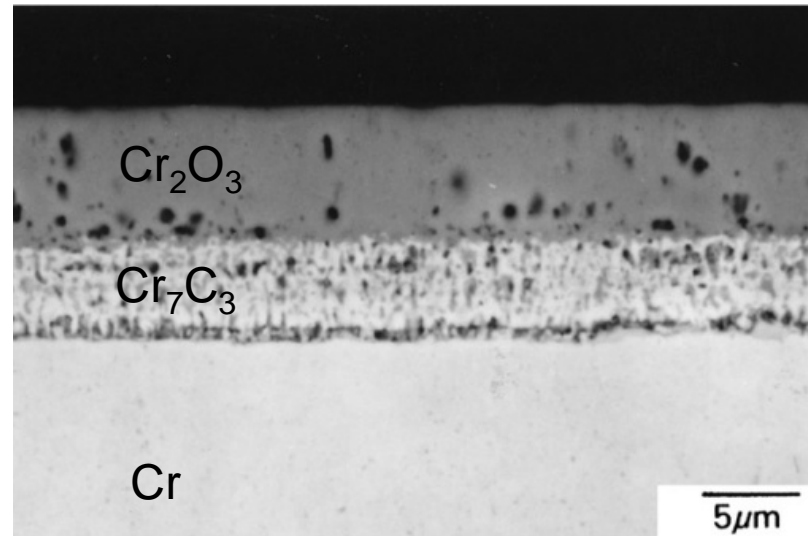
Wpływ H_2S na szybkość korozji stopów Fe-Cr



Porównanie szybkości siarkowania molibdenu w atmosferze H₂-H₂S i parach siarki



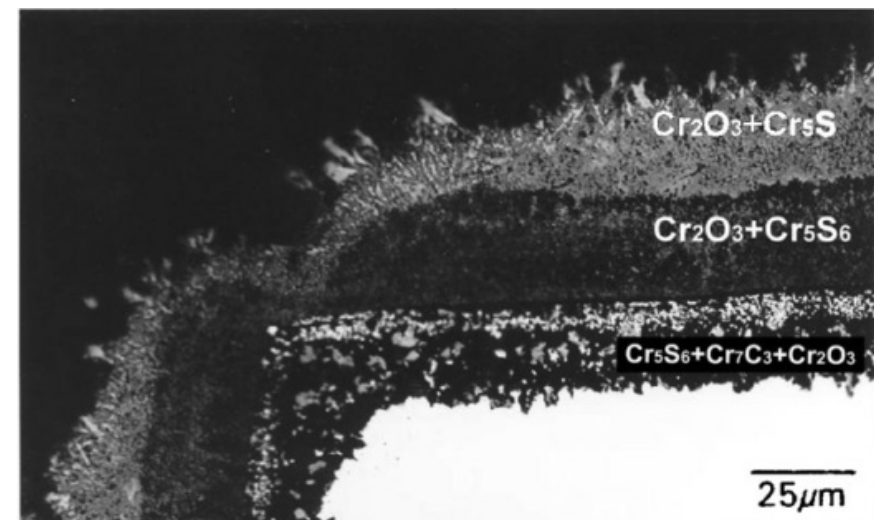
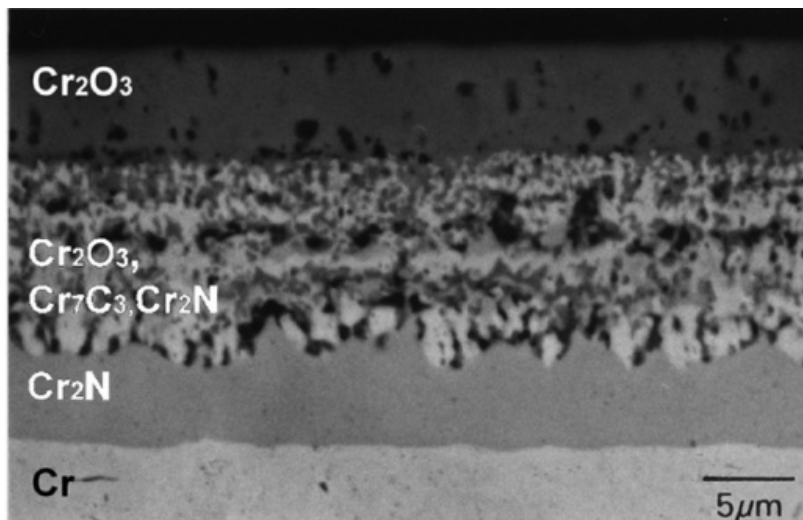
Korozja chromu w atmosferze zawierającej CO-CO₂



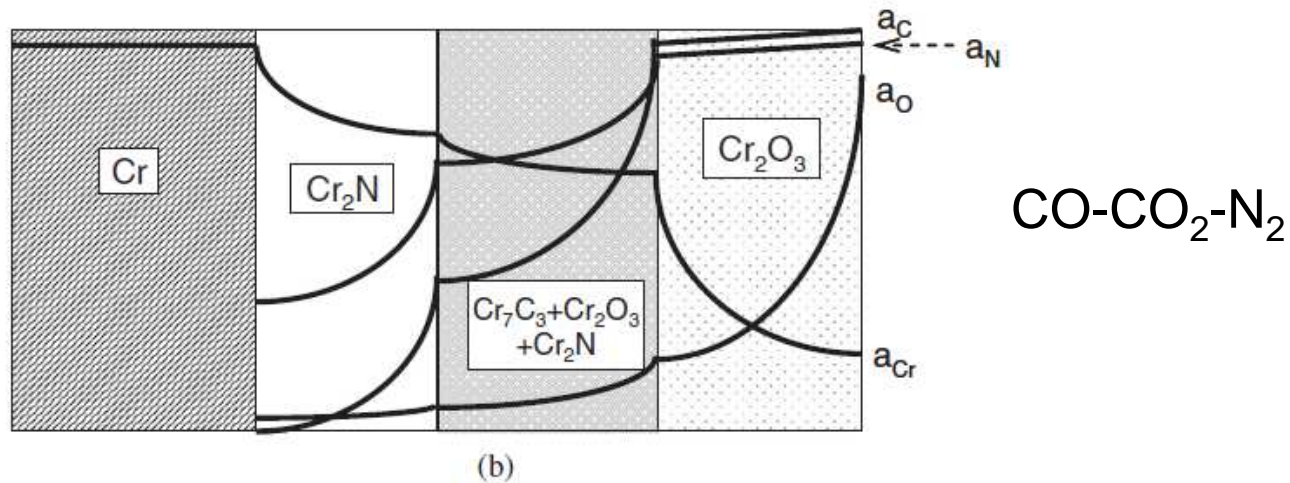
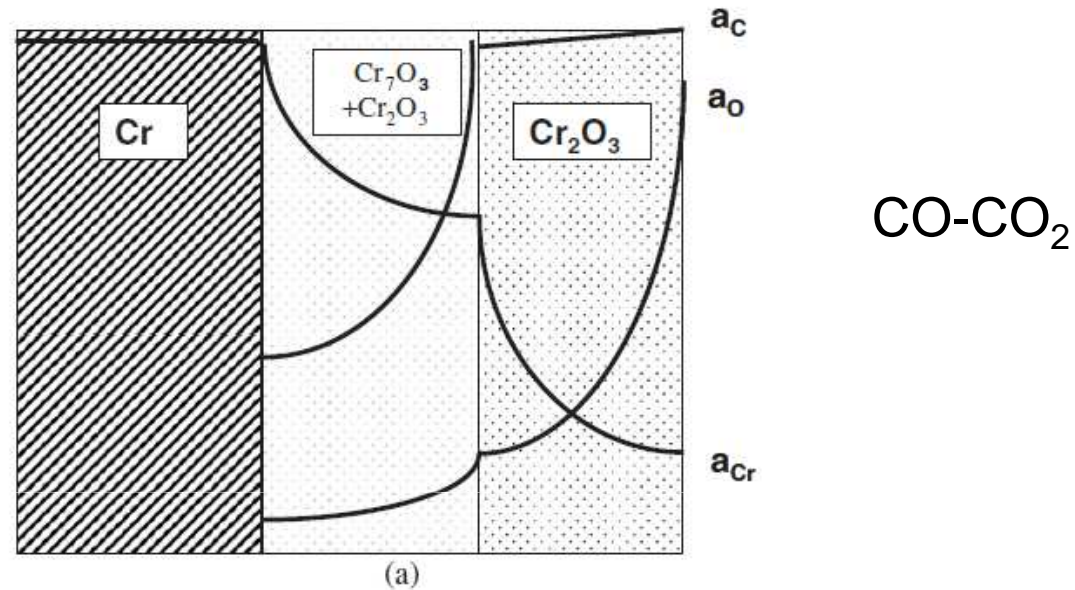
CO-CO₂

CO-CO₂-N₂

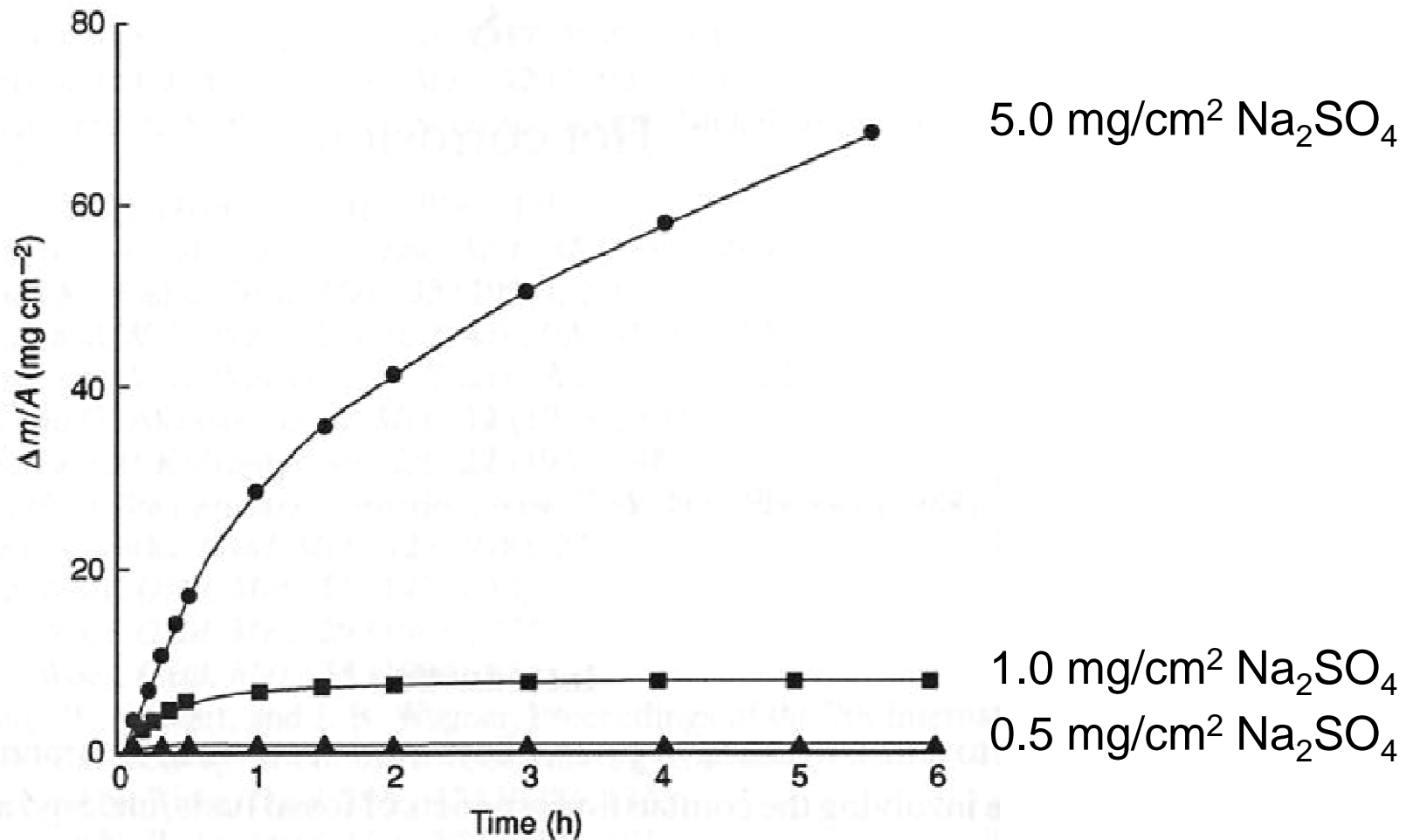
CO-CO₂-SO₂-N₂



Schemat rozkładu stężeń pierwiastków w zgorzelinie powstałej w wyniku korozji chromu



Wpływ dodatku Na_2SO_4 na kinetykę utleniania stopu Ni-8Cr-6Al w temperaturze 1000 °C (hot corrosion)



Kinetyka utleniania stopu Ni-8Cr-6Al w obecności Na_2SO_4 w warunkach statycznych i dynamicznych (1000 °C)

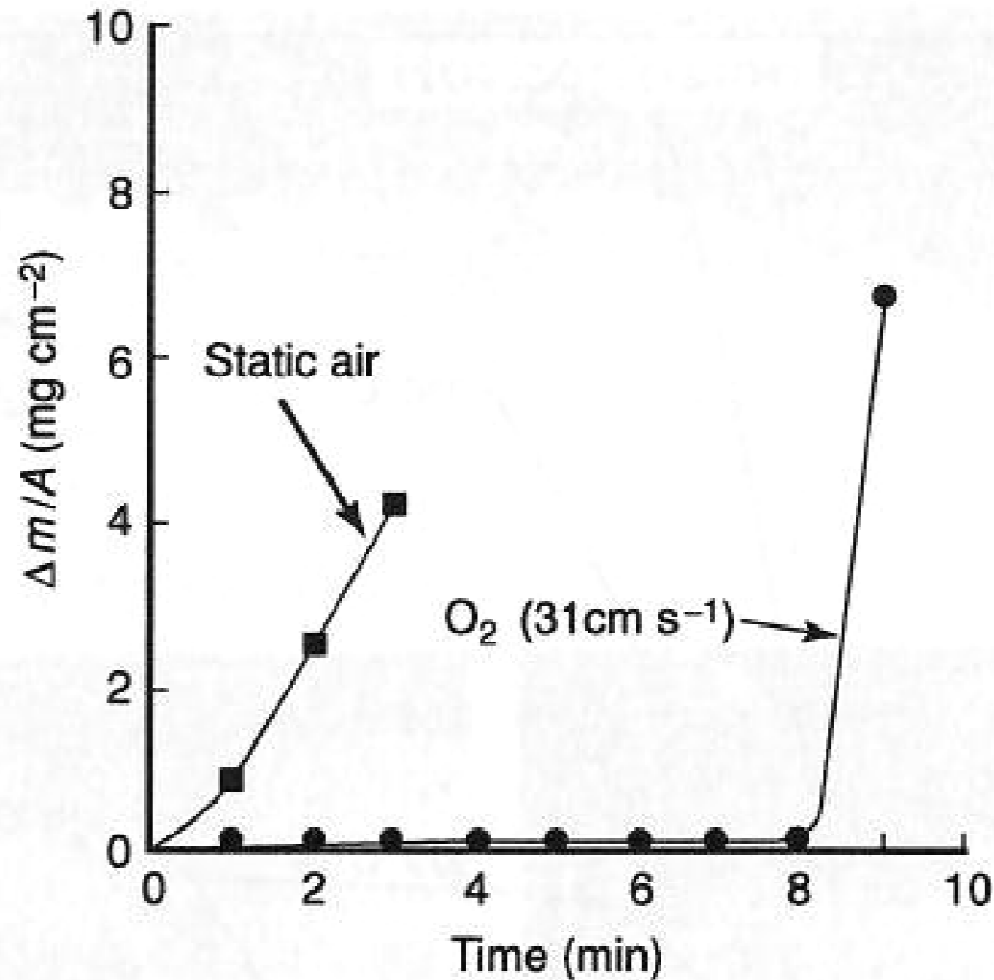
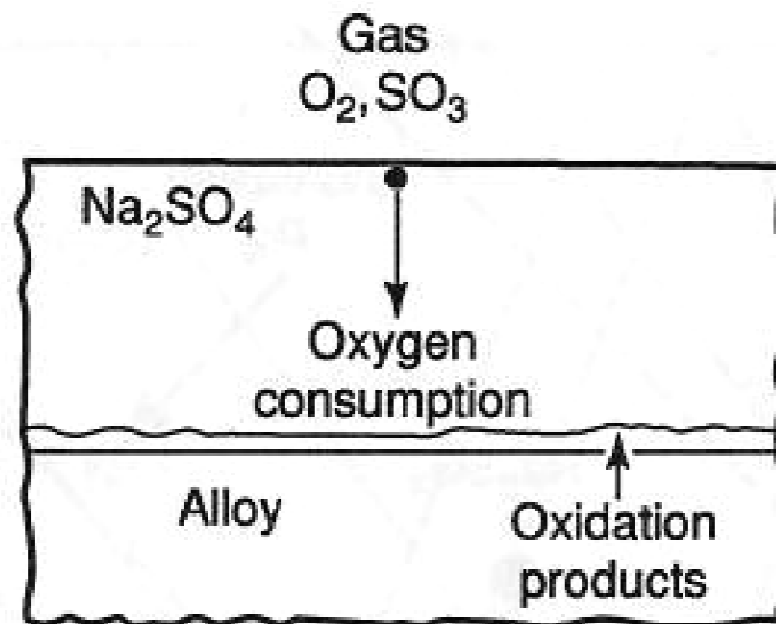
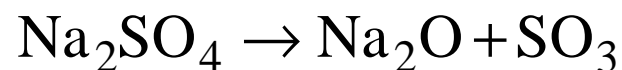


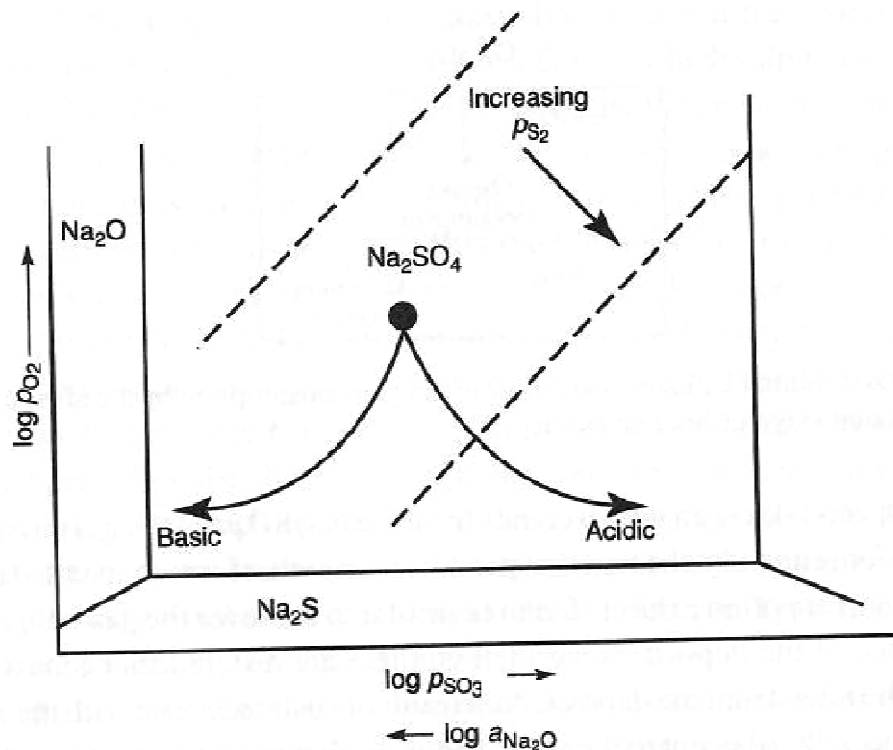
Diagram procesu konsumpcji tlenu podczas wczesnego etapu korozji w obecności Na_2SO_4



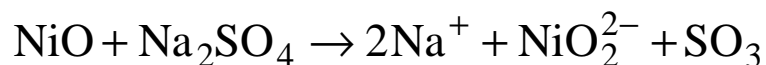
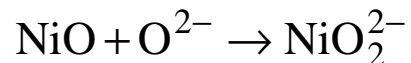
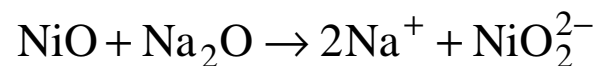
Temperatura topnienia Na_2SO_4 : 884 °C



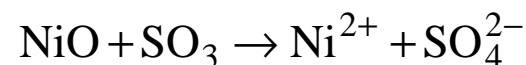
Schematyczny diagram stabilności układu Na-O-S



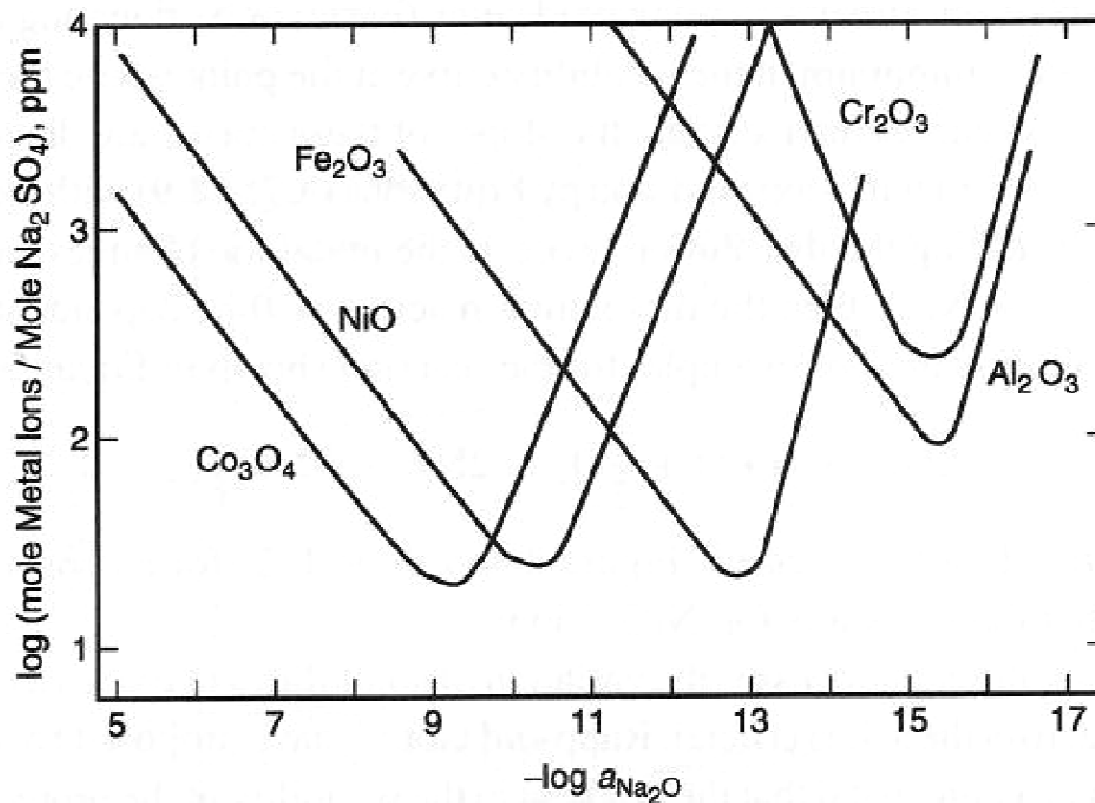
Tryb zasadowy:



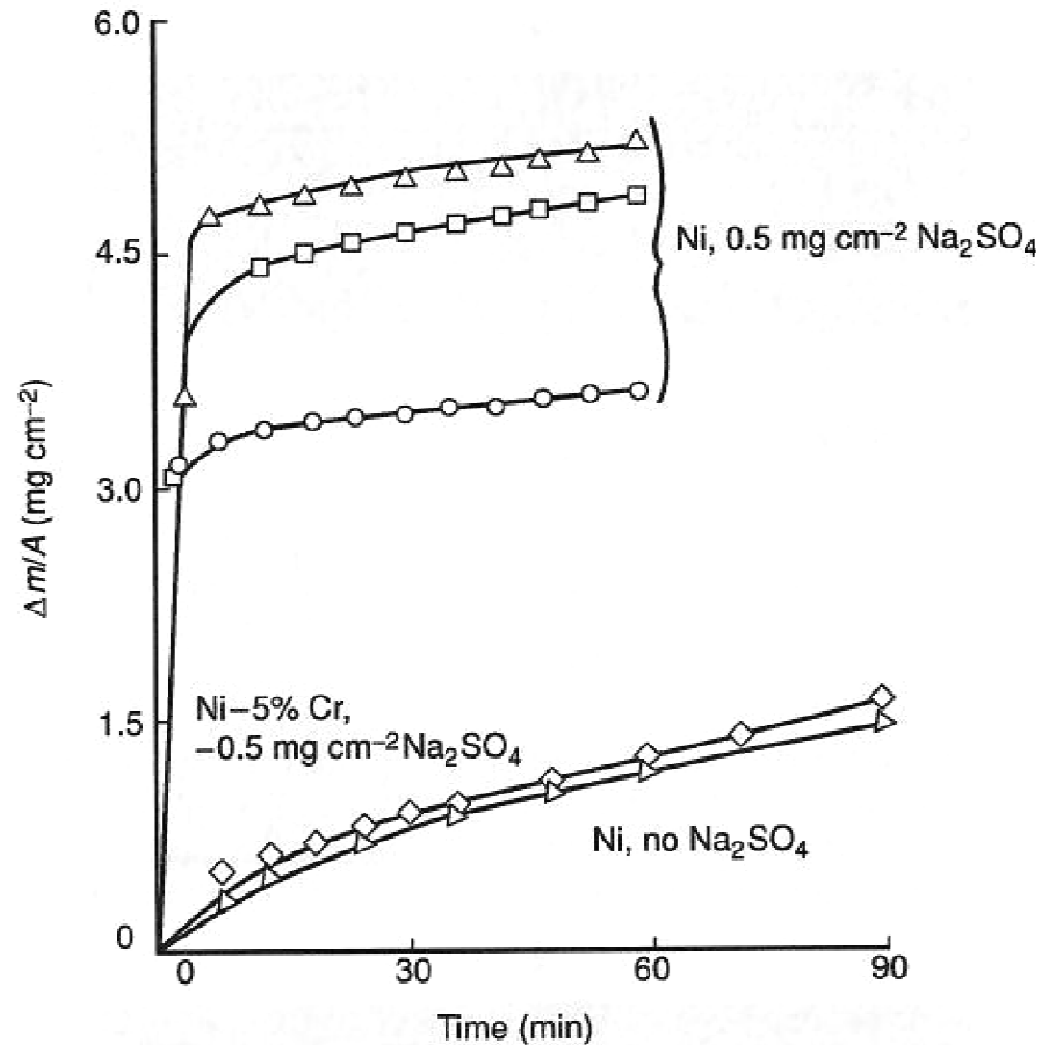
Tryb kwasowy:



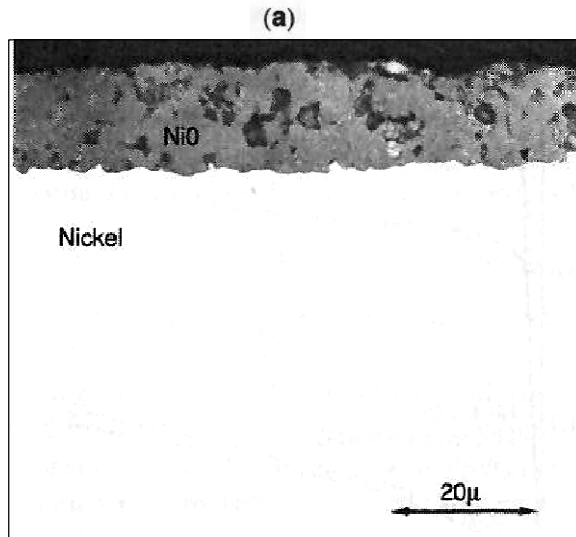
Rozpuszczalność wybranych tlenków w Na_2SO_4 w 1200 K, przy ciśnieniu tlenu równym 1 atm



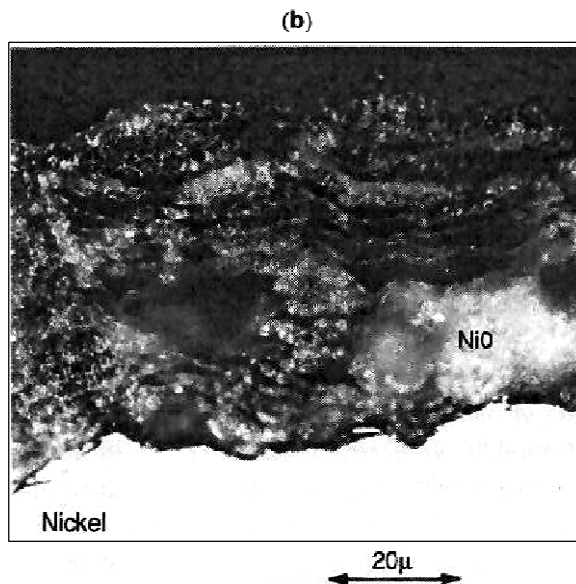
Wpływ dodatku Na_2SO_4 na kinetykę utleniania niklu i stopu Ni-5%Cr



Przekrój zgorzeliny utworzonej na niklu utlenianym w różnych warunkach (1000 °C)



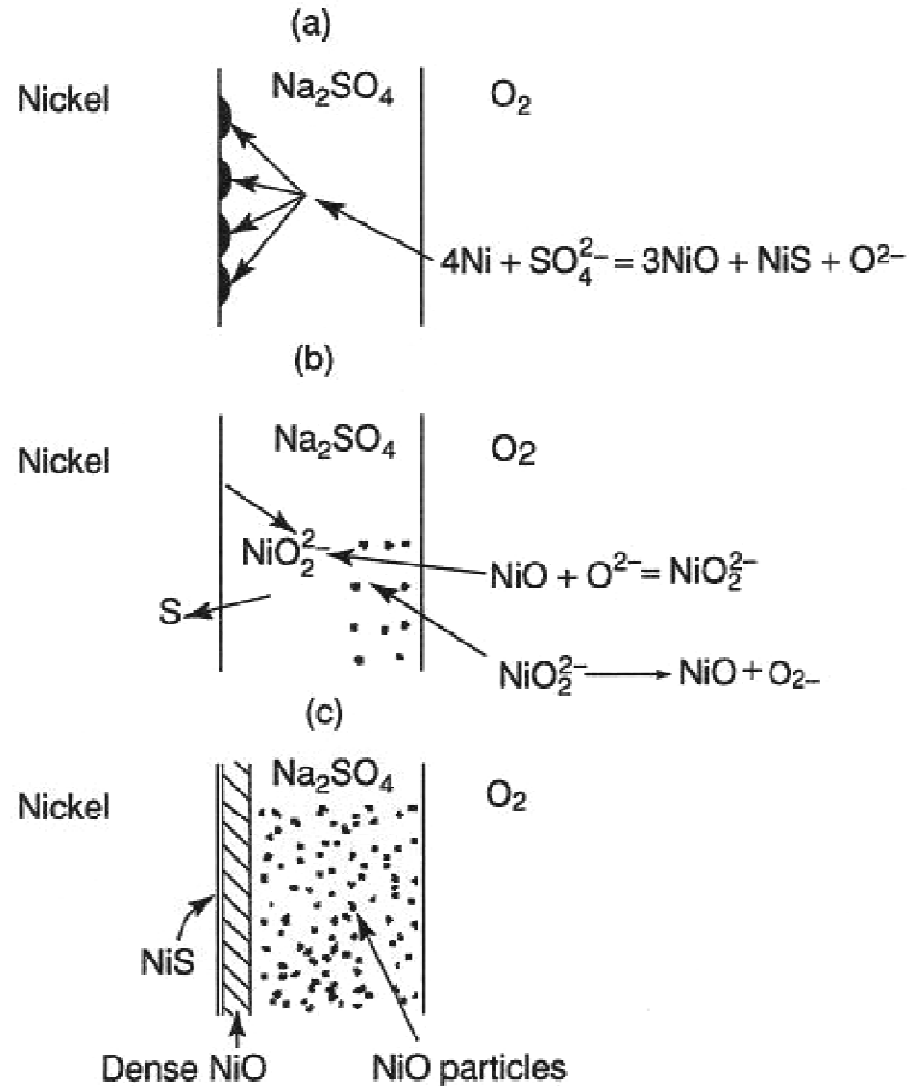
powietrze
t = 3 h



powietrze + 0.5 mg/cm² Na₂SO₄
t = 1 min

N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit, Introduction to the high temperature oxidation of metals, Cambridge, University Press, 2009.

Model korozji niklu w obecności Na_2SO_4



Sole obecne w turbinach gazowych

Salt Constituent	Deposit Chemistry (mole %)	
	First Stage	Second Stage
External Airfoil Surface		
Na ₂ SO ₄	40	28
K ₂ SO ₄	4	3
CaSO ₄	40	59
MgSO ₄	13	8
Internal Cooling Passages		
Na ₂ SO ₄	45	37
K ₂ SO ₄	3.2	4.4
CaSO ₄	41	46
MgSO ₄	9.5	11.5

Sole obecne w wodzie morskiej

Salt Constituents	Concentration, g/L (%)
NaCl	23 (52)
MgCl ₂ 6H ₂ O	11 (25)
KCl, KBr	1.1 (2)
CaCl ₂ 2H ₂ O	1.4 (3)
Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	8 (18)
Total	44.5 (100)



KONIEC