

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

**AGH**

# KOROZJA INSTALACJI PRZEMYSŁOWYCH W ATMOSFERACH ZAWIERAJĄCYCH FLUOR, POWIETRZE I PARĘ WODNĄ

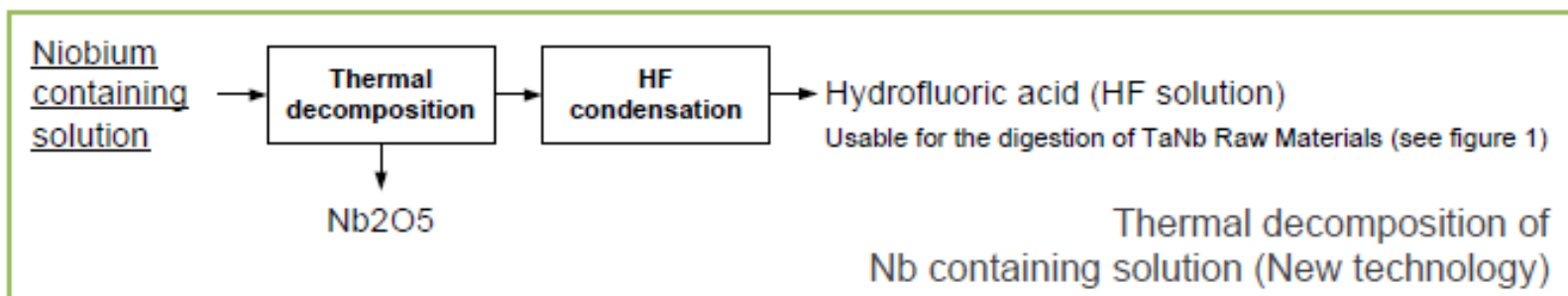
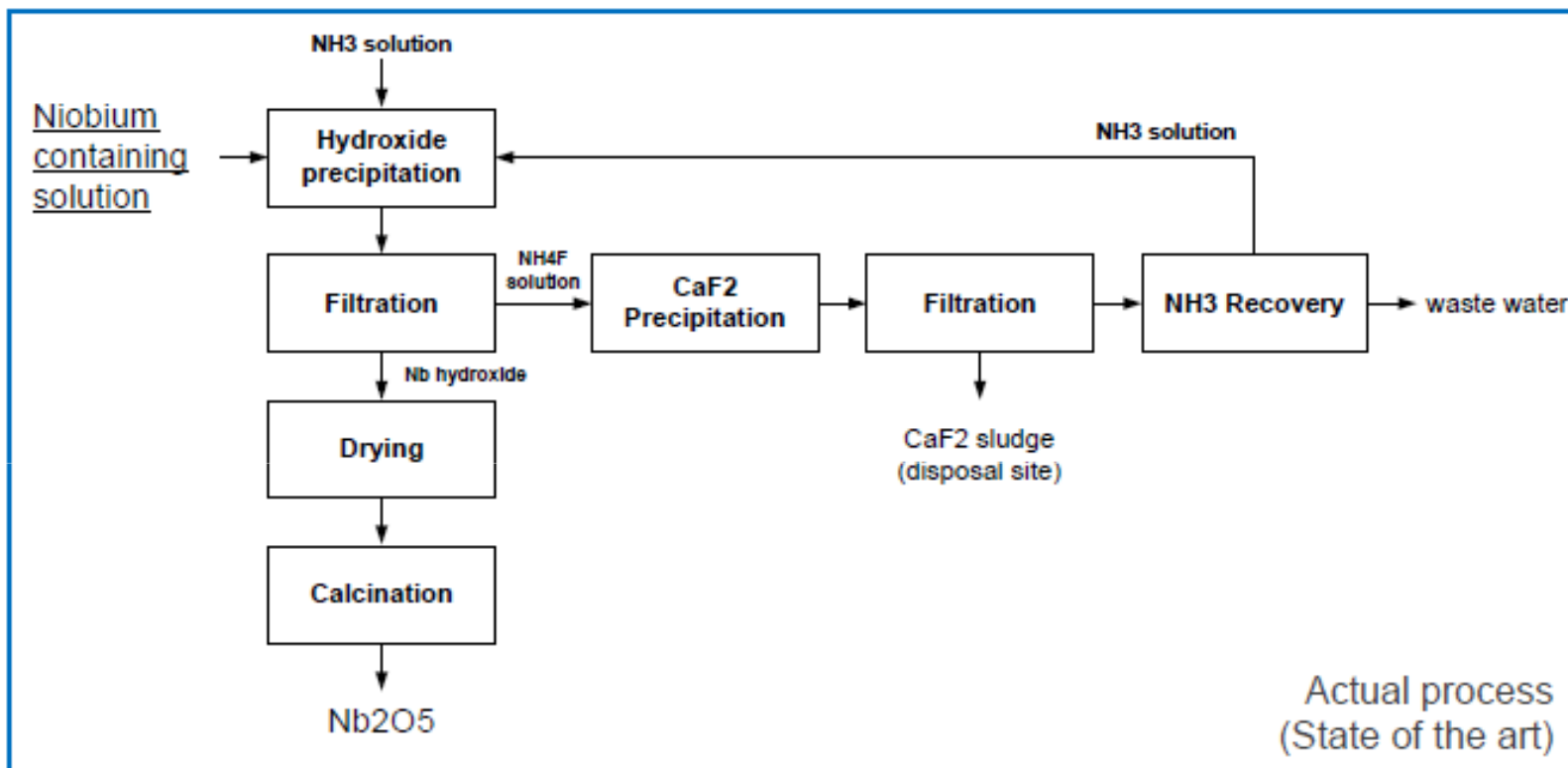
<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

# Korozja w atmosferze zawierającej fluor, powietrze i parę wodną

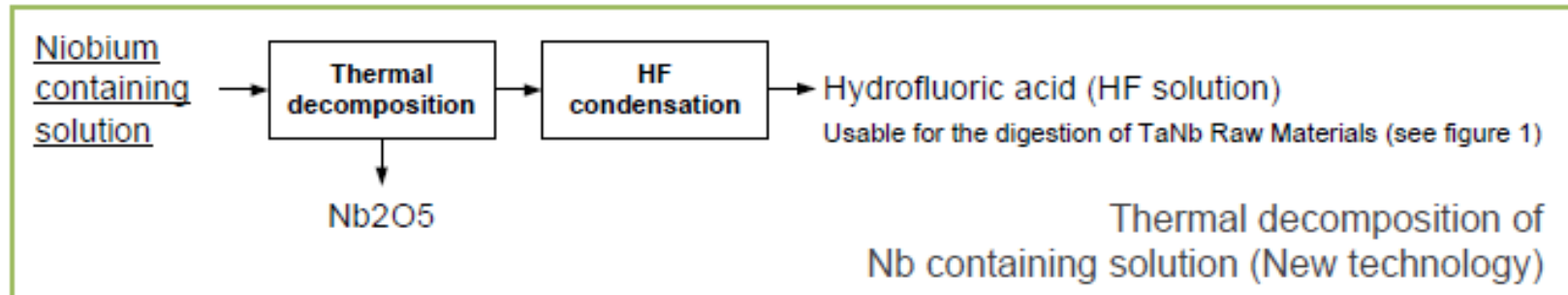
---

Ograniczenie korozji wysokotemperaturowej jest szczególnie trudne w przypadku uruchamiania nowych technologii, wymagających stosowania wyjątkowo agresywnych atmosfer reakcyjnych, w których żaroodporność materiałów metalicznych nigdy wcześniej nie była badana. Taka sytuacja występuje na przykład w przemyśle przetwórczym surowców przy produkcji tlenku niobu  $Nb_2O_5$ , przy zastosowaniu nowego procesu, zapewniającego wysoką czystość otrzymywanego produktu i jednocześnie większą wydajność w porównaniu do wcześniej stosowanych metod konwencjonalnych.

# Proces rozkładu na drodze termicznego rozpylania



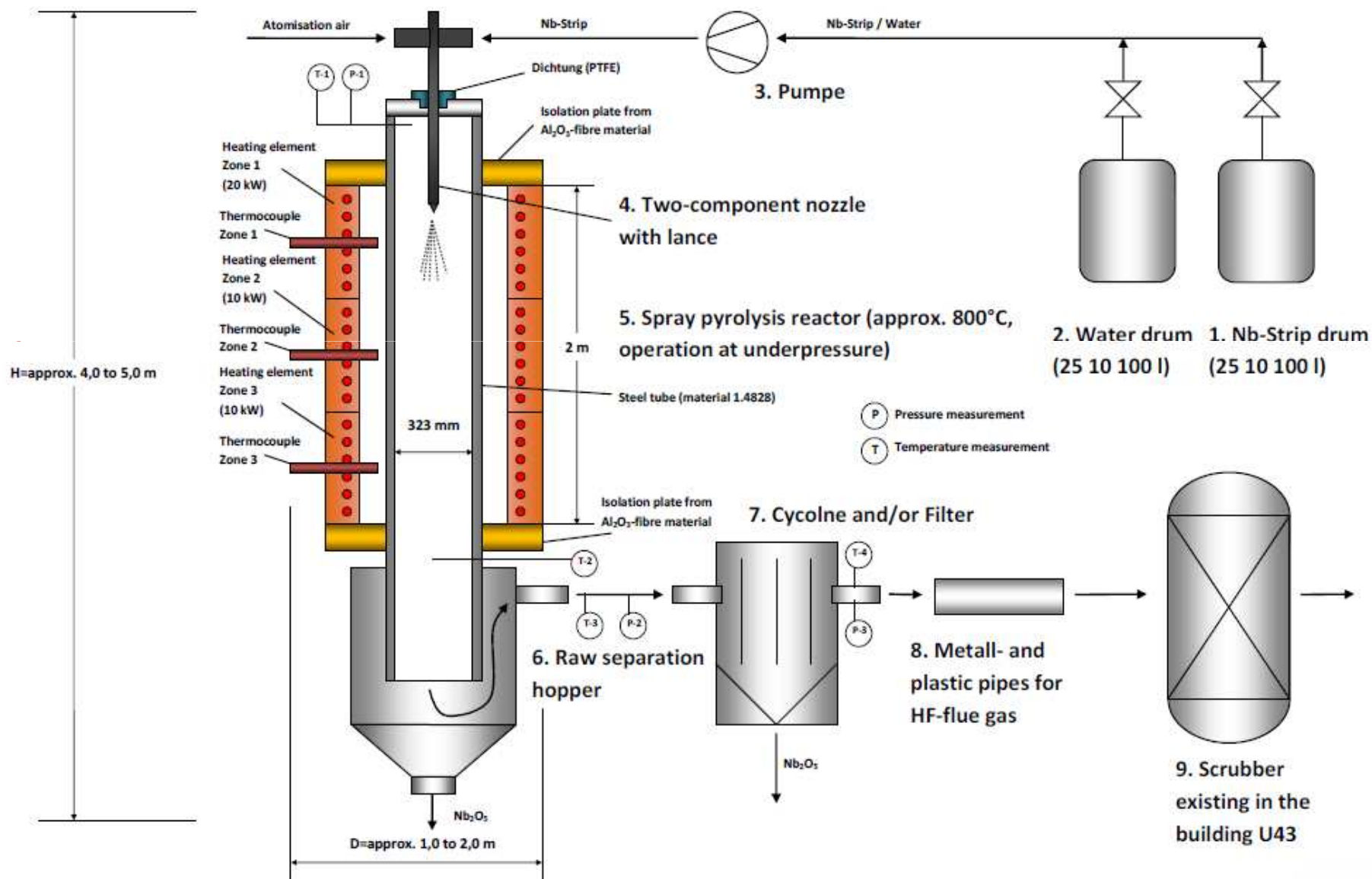
# Proces rozkładu na drodze termicznego rozpylania



## Zalety nowego procesu:

- możliwy recykling HF
- mniej ścieków/osadów ściekowych z powodu braku osadów wodorotlenkowych
- otrzymanie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o wysokiej czystości

# Schemat instalacji do rozkładu na drodze termicznego rozpylania



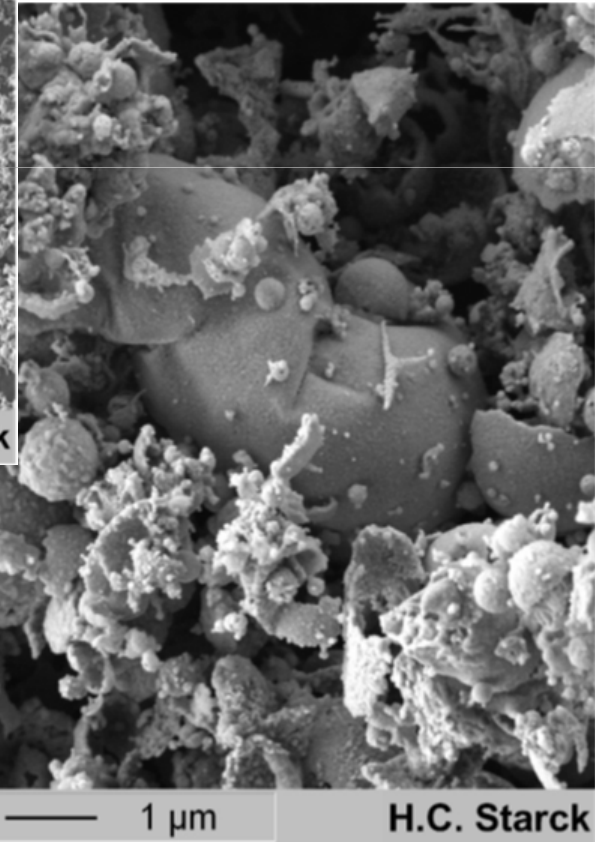
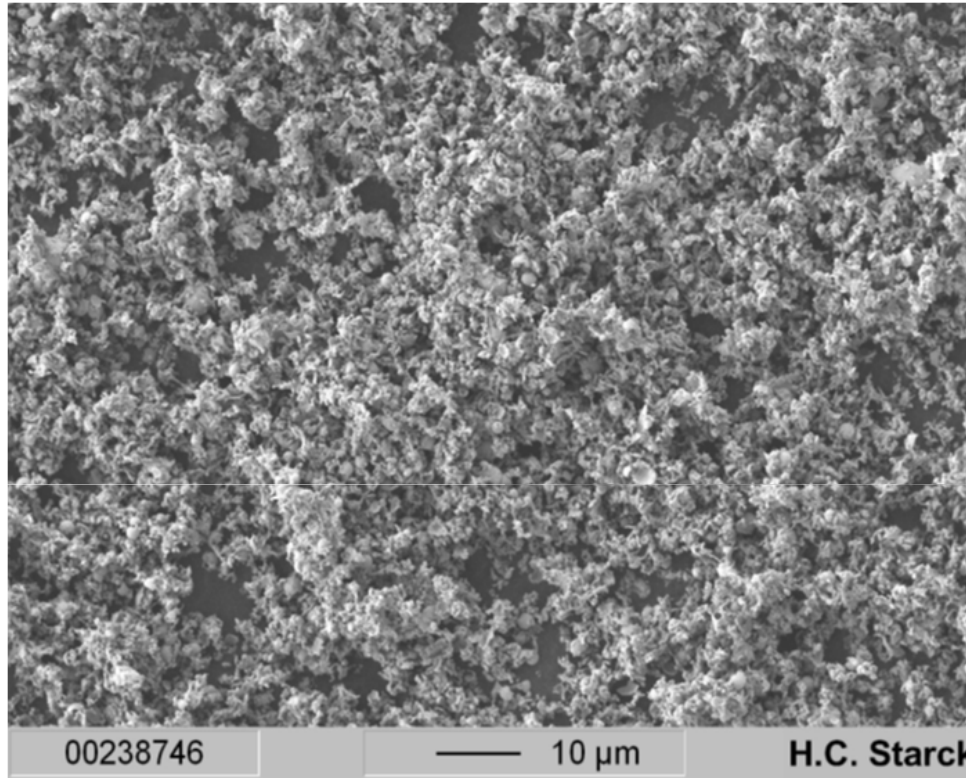
# Fotografia reaktora do produkcji proszków $\text{Nb}_2\text{O}_5$ metodą termicznego rozpylania

---





# Obraz SEM proszku $\text{Nb}_2\text{O}_5$ otrzymanego w nowym procesie



# Korozja materiałów w atmosferze fluoru, powietrza i pary wodnej

---

## Skład atmosfery reakcyjnej:

8.3 obj. % HF,

53.1 obj. % H<sub>2</sub>O

38.5 obj. % powietrze

## Problemy:

- gwałtowny przebieg korozji
- duży zakres temperatur: 25 – 900 °C
- toksyczna atmosfera
- niska temperatura wrzenia HF (19.5 °C)
- HF rozpuszcza się w wodzie bez ograniczeń
- występowanie azeotropu HF-H<sub>2</sub>O (120 °C)
- brak danych eksperymentalnych



# Etapy badań zmierzających do ograniczenia korozji w procesie rozpylania termicznego

---

1. Obliczenia termodynamiczne:
  - określenie ciśnień cząstkowych gazów w atmosferze złożonej HF-H<sub>2</sub>O-powietrze
  - określenie stabilności faz trójskładnikowych układów (Fe, Ni, Cr, Al)-O-F w zakresie temperatur 298-1273 K
  - określenie prężności lotnych związków metali (Fe, Ni, Cr, Al) w reaktorze
2. Wstępne wytypowanie stopów przeznaczonych do budowy reaktora
3. Wykonanie przemysłowych testów korozyjnych:
  - określenie kinetyki korozji poszczególnych gatunków stali
  - badania morfologii produktów korozji
  - badania składu chemicznego i fazowego produktów korozji
4. Wskazanie jednego stopu do budowy reaktora.

# Obliczenia termodynamiczne

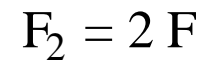
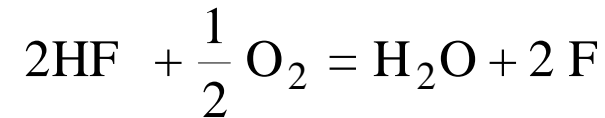
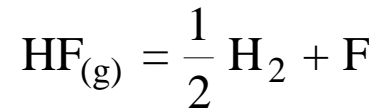
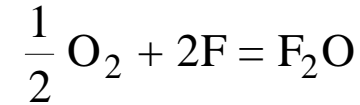
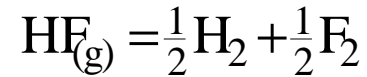
---

Celem obliczeń termodynamicznych była wstępna selekcja materiałów metalicznych pod kątem ich przydatności do budowy reaktora wytwarzającego  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na skalę przemysłową. Przyjęto, że potencjalne materiały konstrukcyjne powinny być odporne zarówno na korozyjne działanie tlenu jak i fluoru, gdyż brak jest danych literaturowych pozwalających na ocenę, który z tych składników atmosfery reakcyjnej wykazuje większą agresywność.

Należy podkreślić, że w atmosferach tlenowych bardzo wysoką żaroodporność posiadają materiały typu „alumina formers” i „chromia formers”. Z drugiej jednak strony, nikiel jest bardzo odporny na działanie fluorowodoru.

W konsekwencji, do rozważań termodynamicznych wytypowano cztery metale, tj. glin, chrom, nikiel oraz dodatkowo żelazo, stanowiące główny składnik większości popularnych stopów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach.

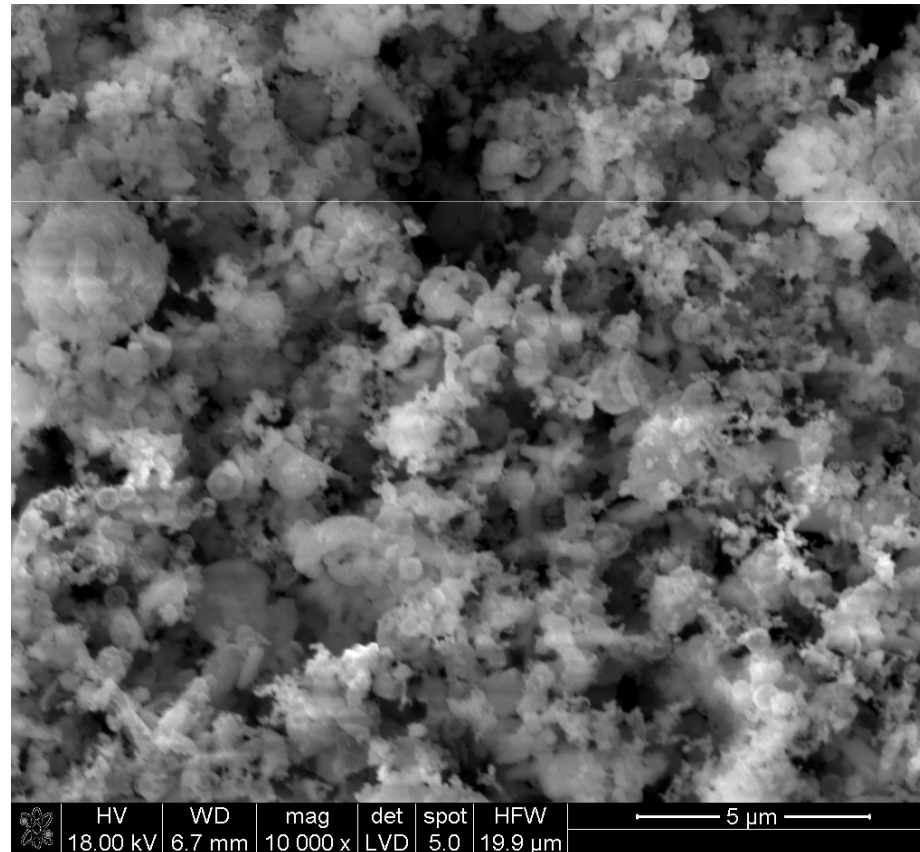
# Określenie ciśnień cząstkowych gazów w atmosferze złożonej HF-H<sub>2</sub>O-powietrze



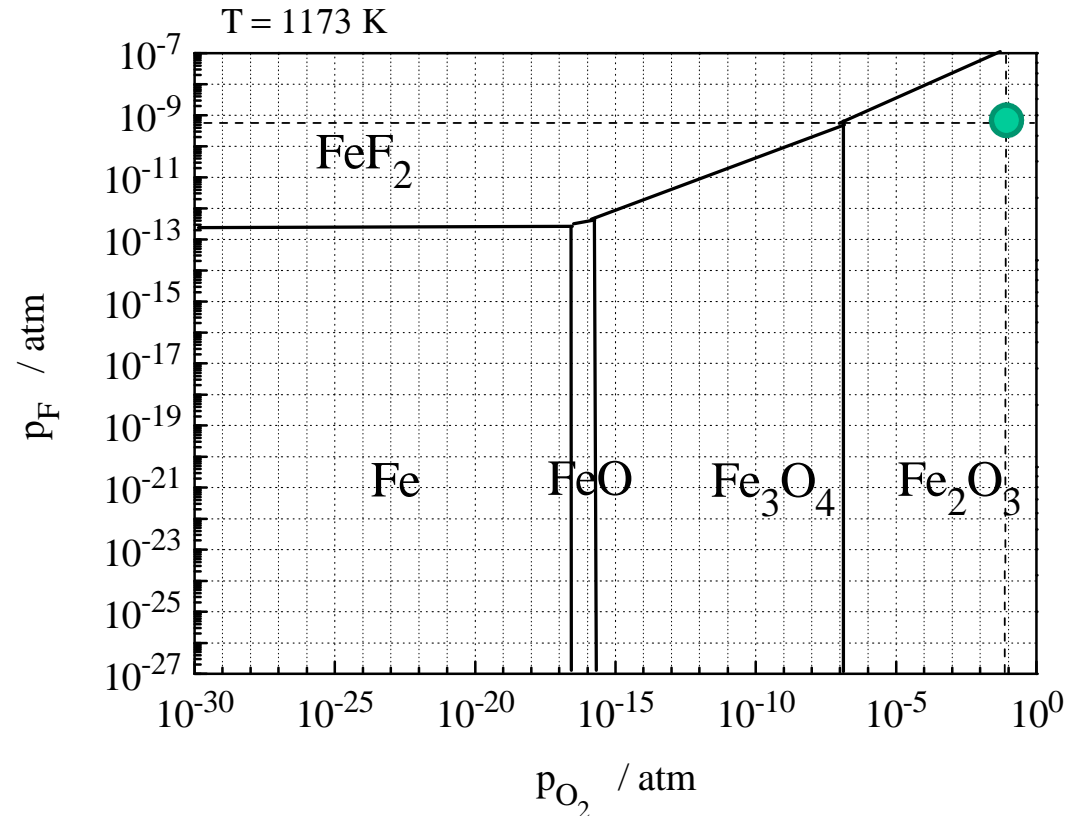
T [K]	p (F) [atm]	p (O <sub>2</sub> ) [atm]
1273	4.8E-09	0.0798
1173	7.0E-10	0.0798
1073	7.1E-11	0.0798
973	4.6E-12	0.0798
873	1.6E-13	0.0798
773	2.3E-15	0.0798
673	9.7E-18	0.0798
573	6.1E-21	0.0798
473	1.7E-25	0.0798
373	1.9E-32	0.0798
298	1.0E-40	0.0798

# Agresywne składniki środowiska reakcyjnego

- fluor atomowy
- tlen cząsteczkowy
- wodny roztwór HF w reaktorze (do 120 °C)
- wodny roztwór HF w porach  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (do ok. 300 °C)



# Diagram stabilności faz układu Fe-O-F w temperaturze 1173 K



## UWAGI:

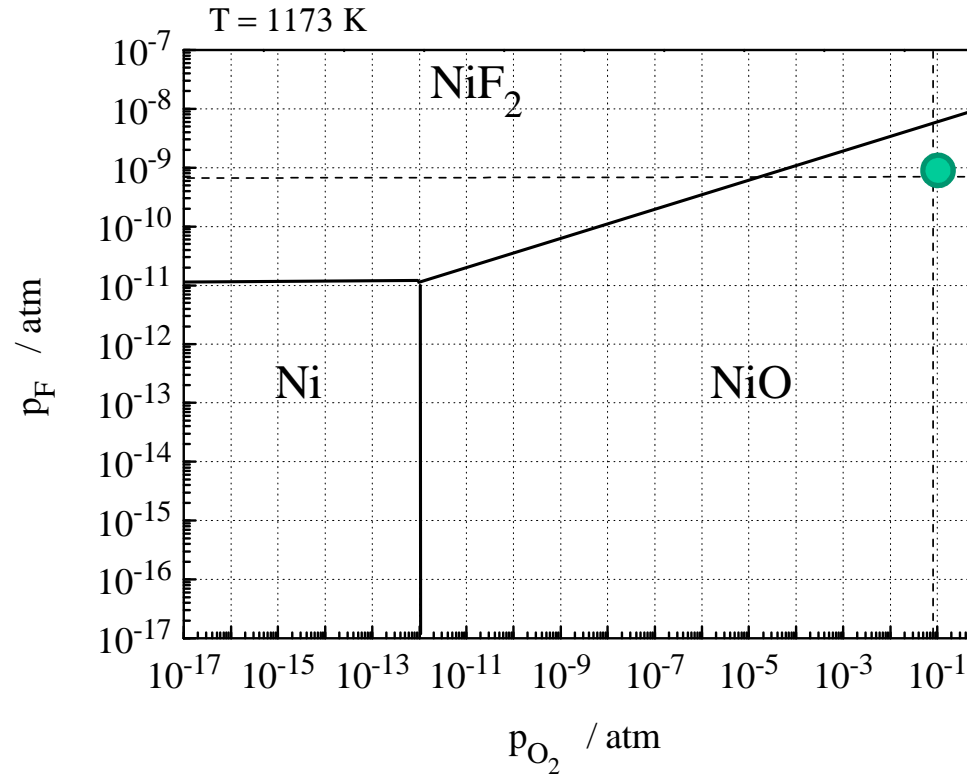
Temperatura topnienia FeF<sub>2</sub>: 972 °C

Brak stanu równowagi termodynamicznej w niższych temperaturach

Oczekiwana szybkość korozji w tlenie bardzo duża i stosunkowo mała w F

$$k'_p = \frac{1}{2} \int_{p_F^i}^{p_F^o} (2D_{Fe} + D_F) d \ln p_F$$

# Diagram stabilności faz układu Ni-O-F w temperaturze 1173 K

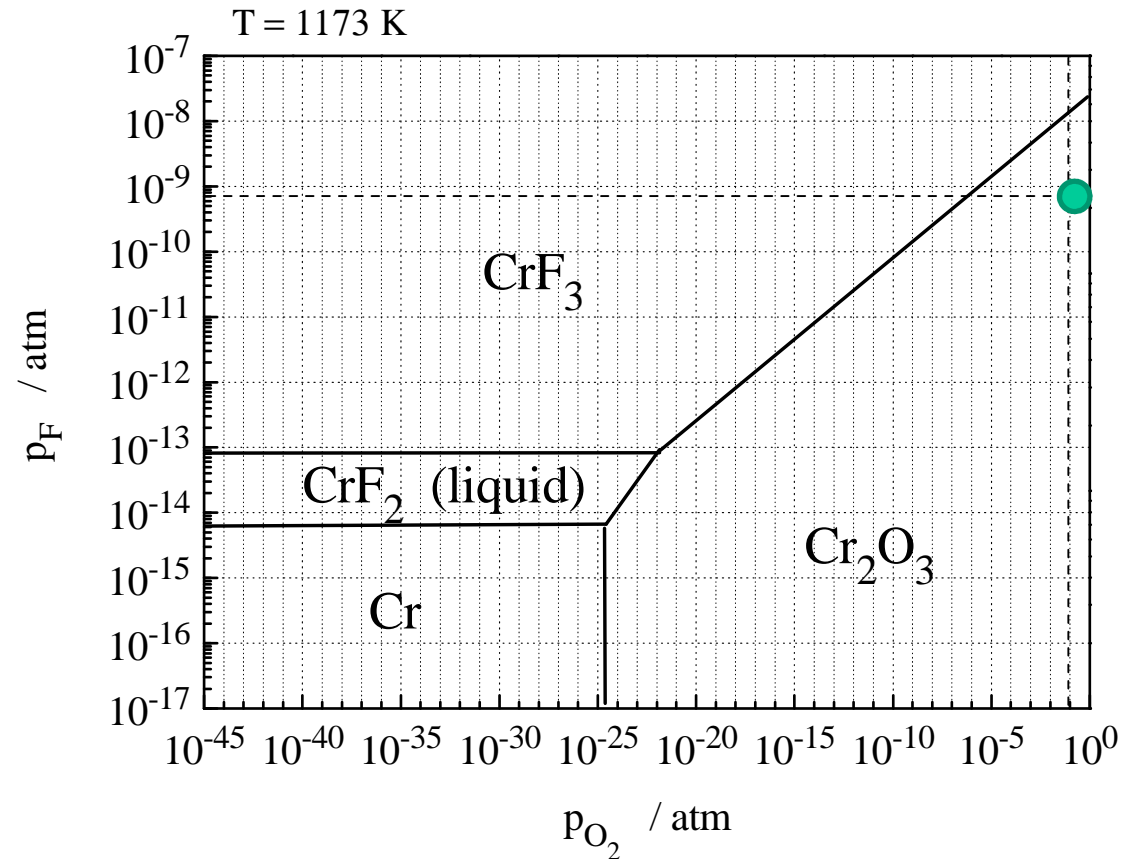


## UWAGI:

Brak stanu równowagi termodynamicznej w niższych temperaturach  
Oczekiwana stosunkowo mała szybkość korozji w tlenie i fluorze



# Diagram stabilności faz układu Cr-O-F w temperaturze 1173 K



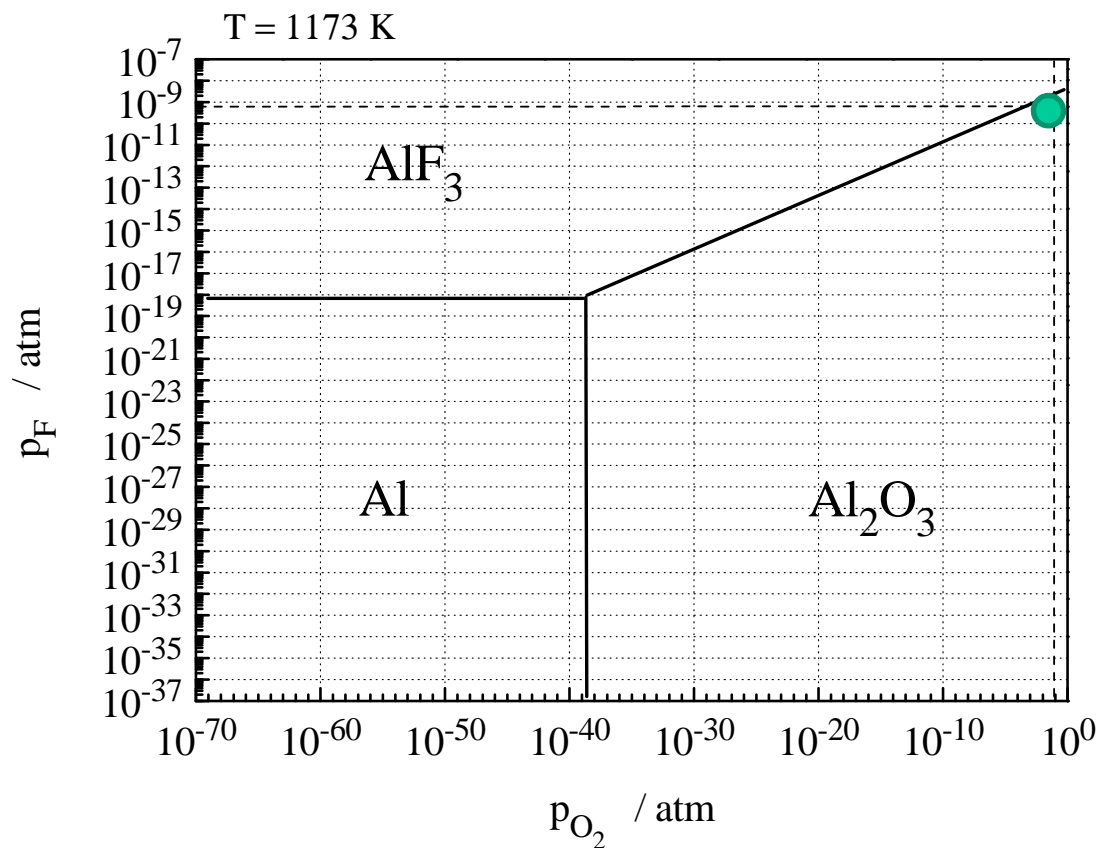
## UWAGI:

Temperatura topnienia CrF<sub>2</sub>: 894 °C

Brak stanu równowagi termodynamicznej w niższych temperaturach

Oczekiwana szybkość korozji w tlenie bardzo mała i katastrofalna w F

# Diagram stabilności faz układu Al-O-F w temperaturze 1173 K



## UWAGI:

Brak stanu równowagi termodynamicznej w niższych temperaturach  
Oczekiwana szybkość korozji w tlenie bardzo mała i duża w F

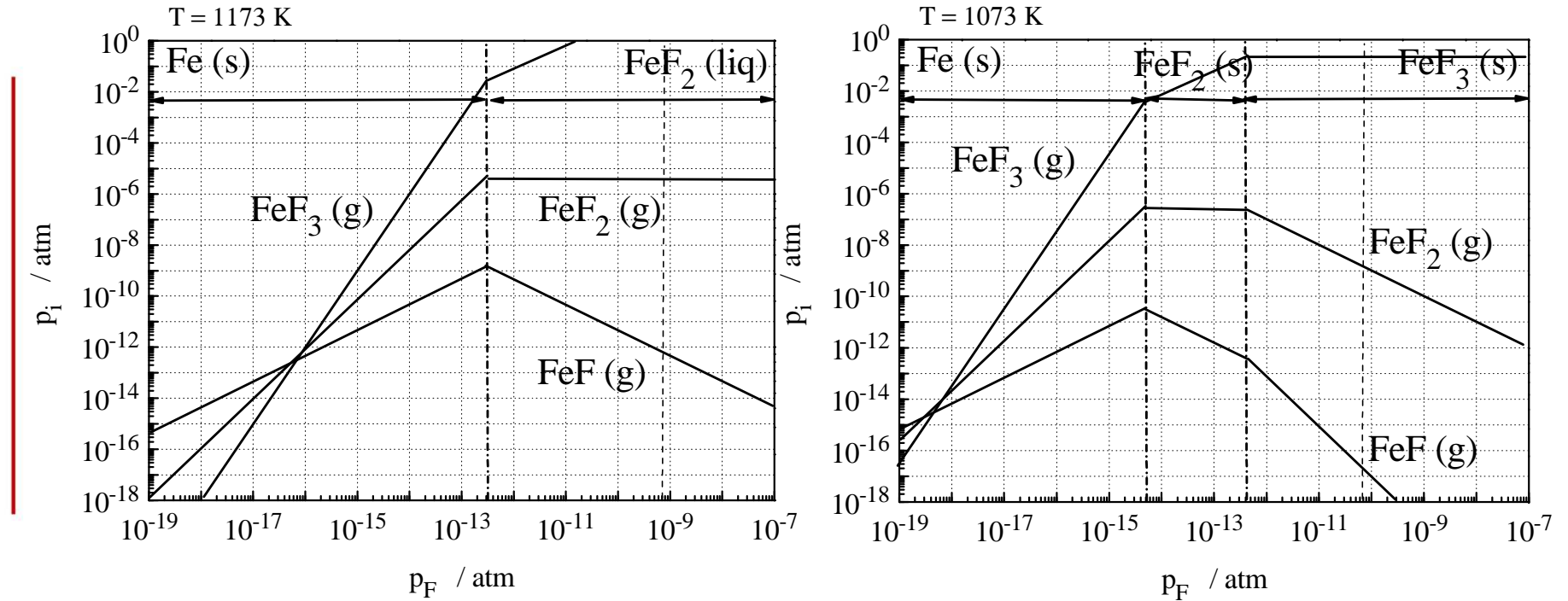
# Lotne związki chromu w reaktorze

---

Ze względu na dużą zawartość pary wodnej, w reaktorze należy oczekiwać powstawania  $\text{CrOOH}$ ,  $\text{CrO(OH)}_2$ ,  $\text{CrO(OH)}_3$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , itp., a nie  $\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ . Szybkość parowania chromu w postaci w/w związków istotna jest jedynie w najwyższej temperaturze pracy reaktora.

W literaturze brak jest danych dotyczących lotnych fluorków chromu.

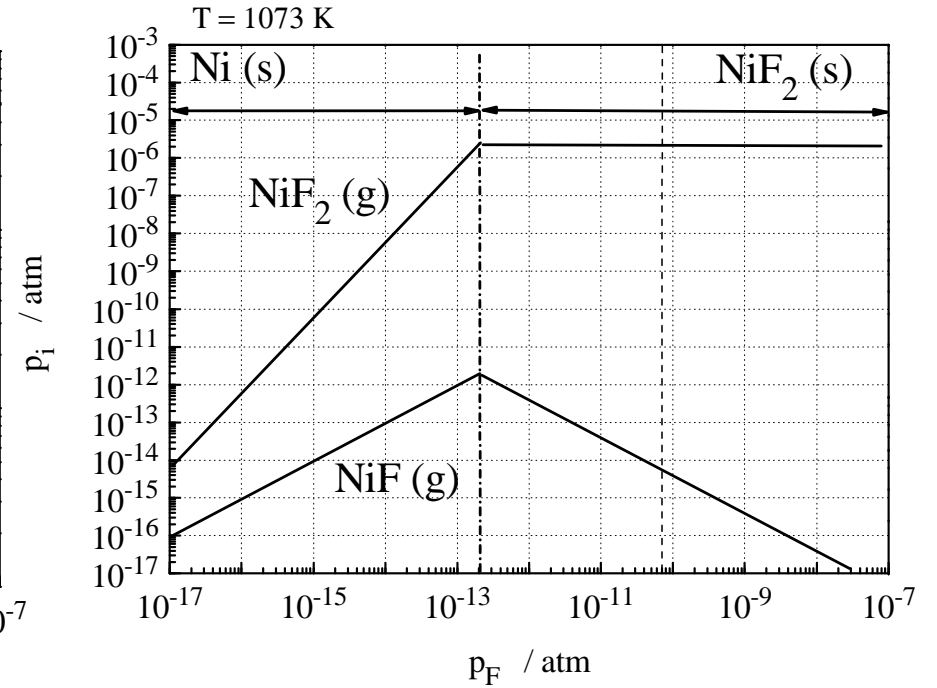
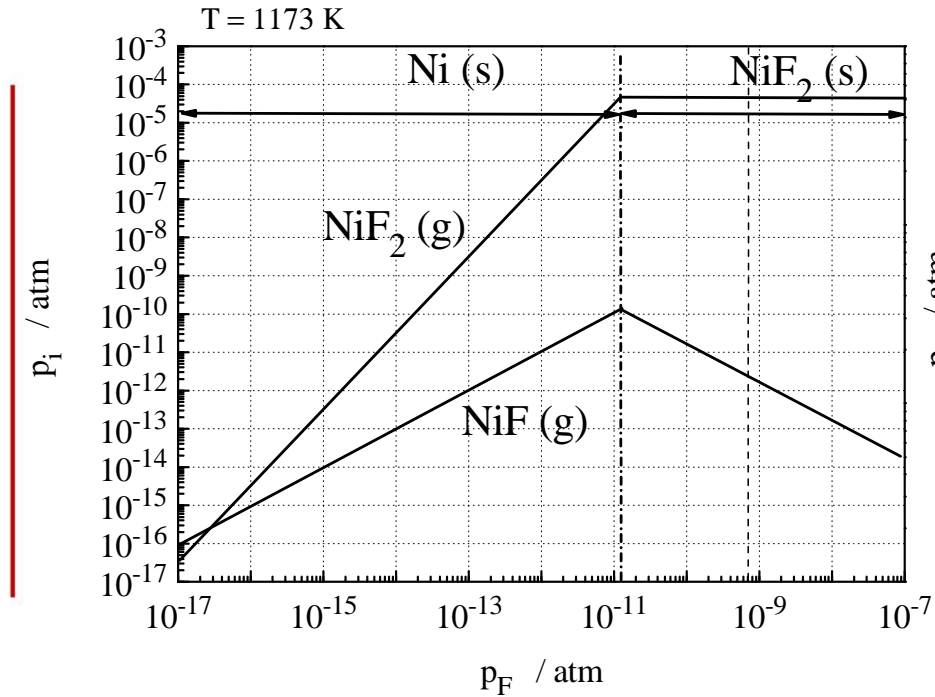
# Lotne fluorki żelaza w reaktorze



## UWAGI:

Oczekiwana bardzo wysoka szybkość parowania fluorków żelaza

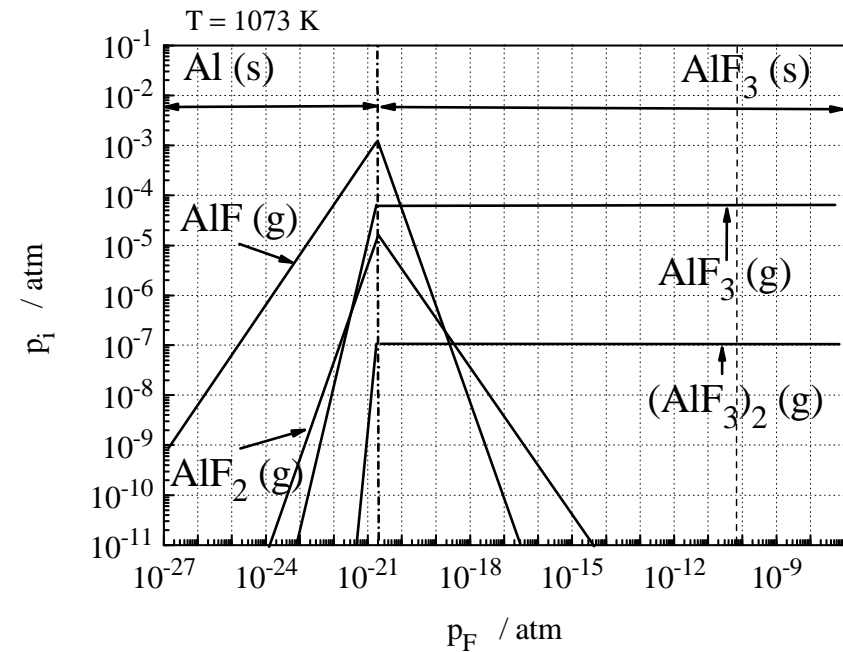
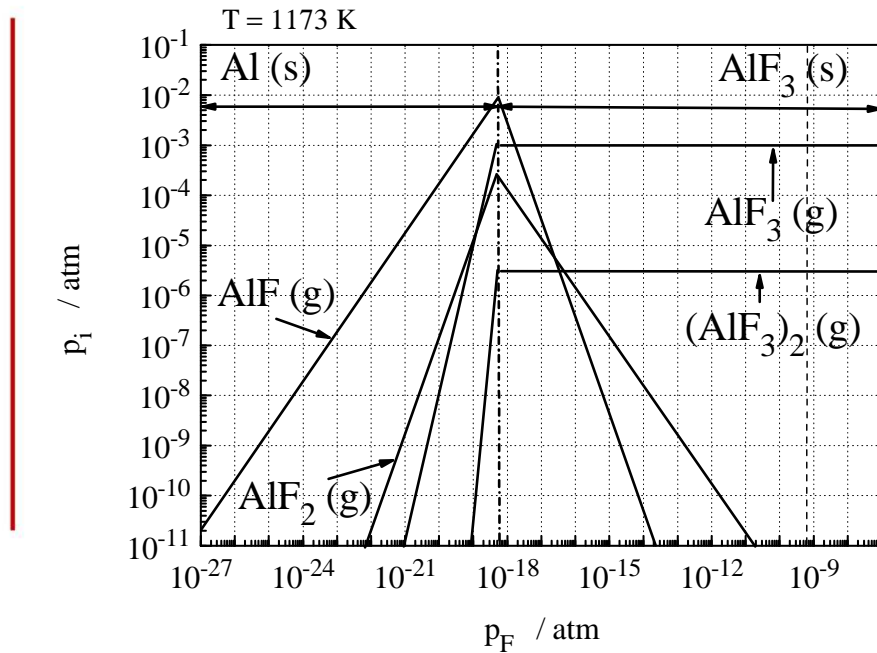
# Lotne fluorki niklu w reaktorze



## UWAGI:

Oczekiwana umiarkowana szybkość parowania fluorków niklu

# Lotne fluorki glinu w reaktorze



## UWAGI:

Oczekiwana wysoka szybkość parowania fluorków glinu





AGH

# Wnioski z obliczeń termodynamicznych

---

1. Analiza diagramów stabilności faz prowadzi do wniosku, że wszystkie rozważane metale mogą w tych warunkach reagować zarówno z tlenem jak i fluorem.
2. Wszystkie związki przedstawione na diagramach stabilności faz mogą występować w zgorzelinach narastających na powierzchniach rozważanych metali.
3. Wyniki uzyskane dla układu Cr-O-F wskazują, że chrom, jako składnik stopów żaroodpornych, nie powinien być stosowany do budowy reaktora ze względu na możliwość powstawania ciekłego fluorku  $\text{CrF}_2$  (temperatura topnienia:  $894^\circ\text{C}$ ) i dużej prężności lotnych fluorków. Dotyczy to również obecności żelaza w ewentualnym stopie użytym do budowy reaktora, niepożądanym ze względu na stosunkowo niską temperaturę topnienia fluorku  $\text{FeF}_2$  ( $940^\circ\text{C}$ ).
4. Przeprowadzone obliczenia sugerują, że nikiel jest najlepszym materiałem do konstrukcji projektowanego reaktora spośród wszystkich rozpatrywanych metali. Występowanie pozostałych metali w potencjalnym stopie użytym do budowy reaktora wydaje się być niepożądane, chociaż ostateczna decyzja w tej sprawie zależy od ich stężenia w stopie i wymaga weryfikacji eksperymentalnej.

# Wstępne wytypowanie gatunków stopów przeznaczonych do budowy reaktora

---

1. Jeśli dominującym procesem w reaktorze jest fluorowanie, wówczas wysokiej czystości nikiel powinien być wybrany do budowy reaktora.
2. Jeśli dominującym procesem w reaktorze jest utlenianie, wówczas materiały pokrywające się ciągłą warstwą tlenku chromu powinny być wybrane do budowy reaktora. Materiały z grupy *alumina formers* nie są polecane do budowy reaktora ze względu na ich złe właściwości mechaniczne. Mogą być jednak zastosowane w przyszłości jako powłoki.

# Wstępne wytypowanie gatunków stopów przeznaczonych do budowy reaktora

---

1. Stopy odporne na fluorowanie:

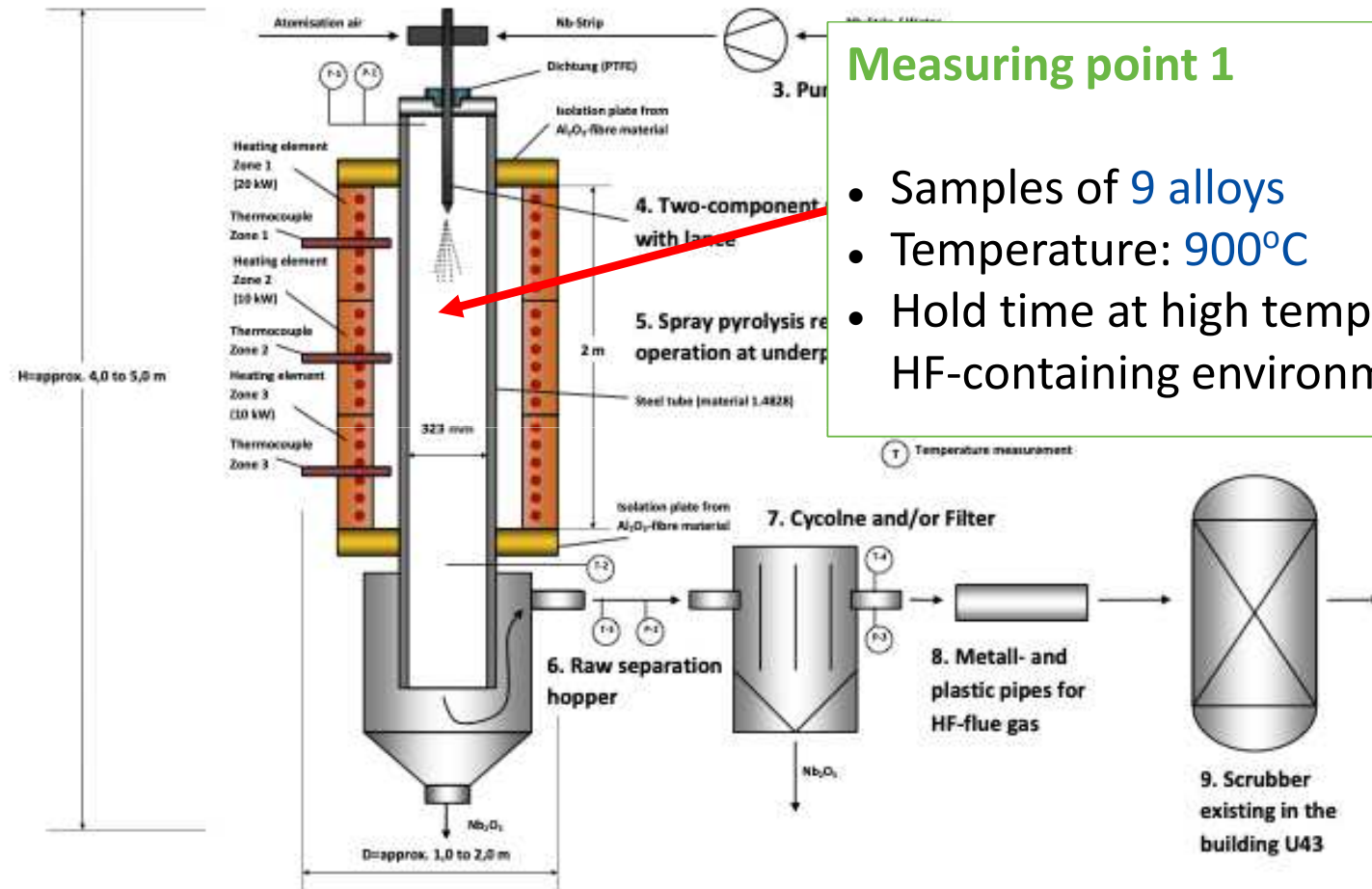
2.4066; 2.4068; 2.4360; 1.3917

2. Stopy odporne na utlenianie:

Alloy 75; Alloy 625; Inconel HX; 2.4660; 1.4828



# Umiejscowienie próbek w reaktorze



## Measuring point 1

- Samples of 9 alloys
- Temperature: 900°C
- Hold time at high temperature, HF-containing environment: 105 h

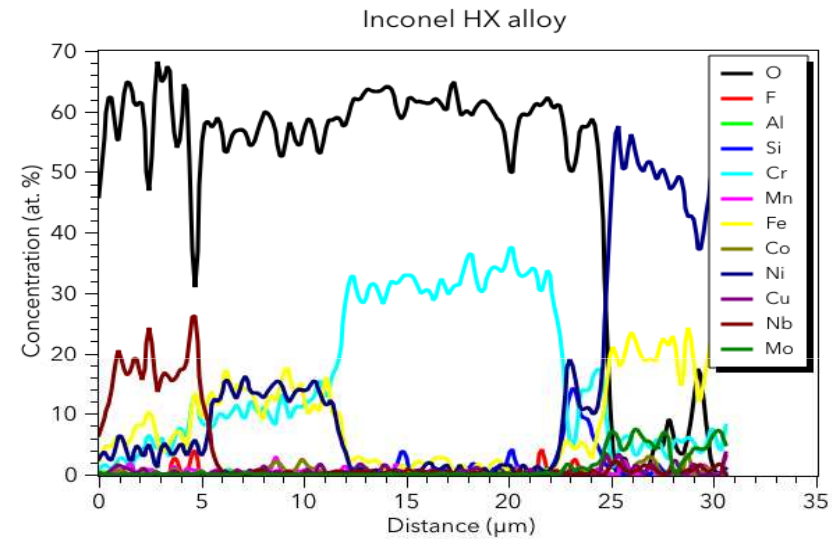
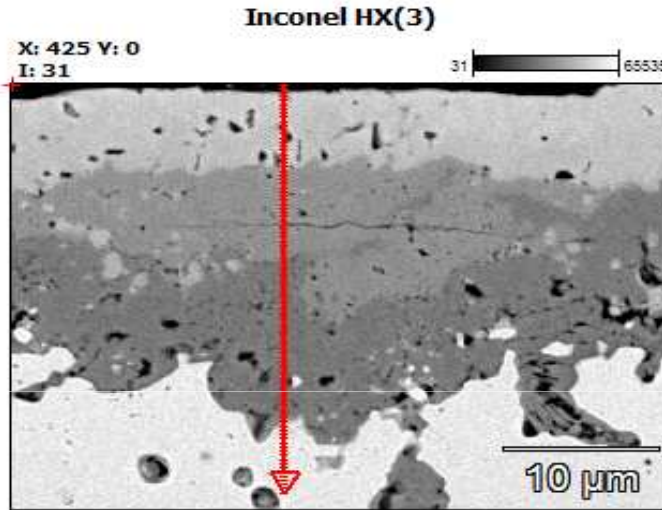
# Zastosowane metody określania kinetyki korozji próbek poszczególnych stopów

---

1. Nieciągła metoda grawimetryczna.
2. Pomiar grubości zgorzeliny.
3. Pomiar grubości rdzenia metalicznego.

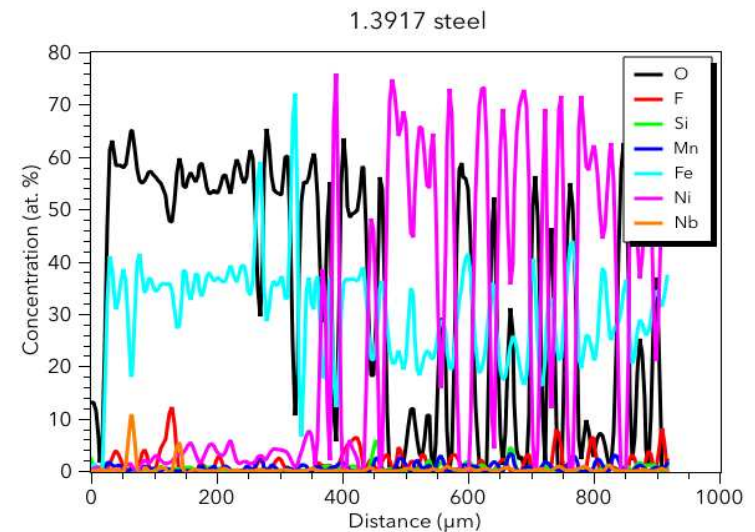
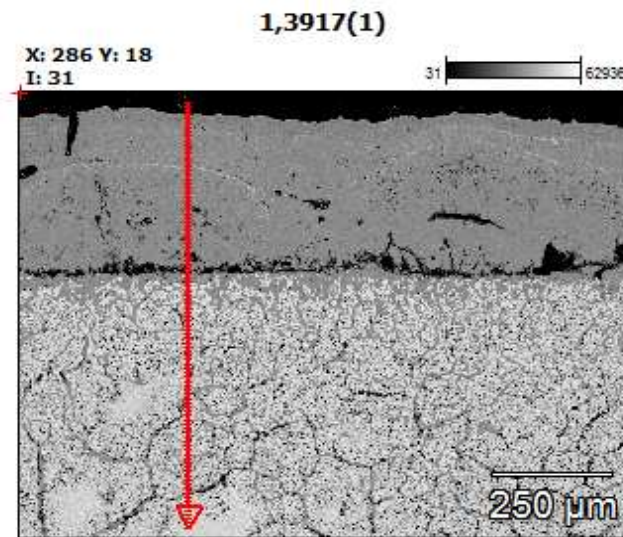
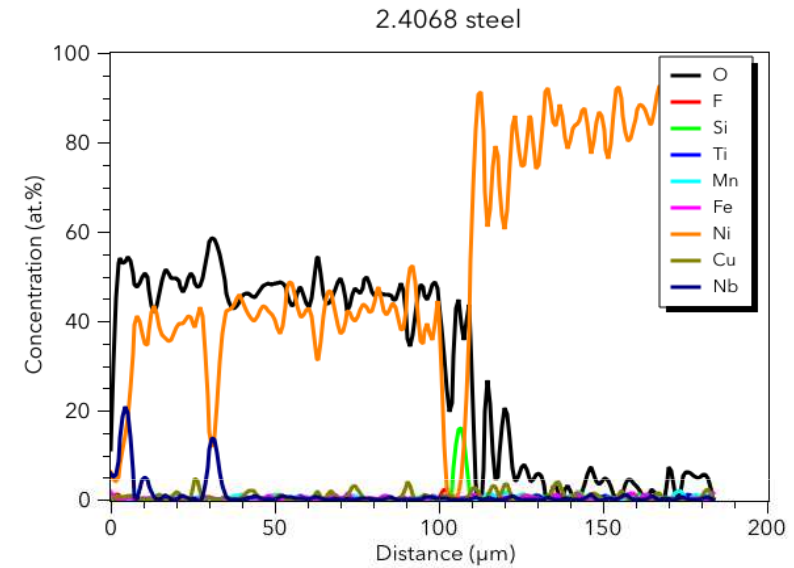
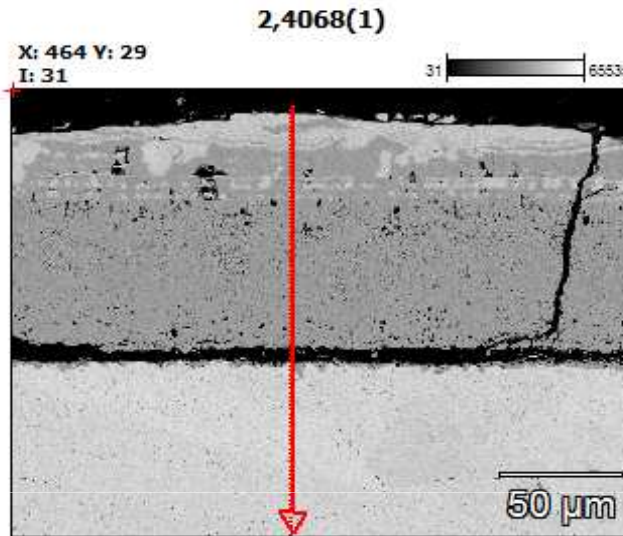


# Zastosowane metody określania kinetyki korozji próbek poszczególnych stopów



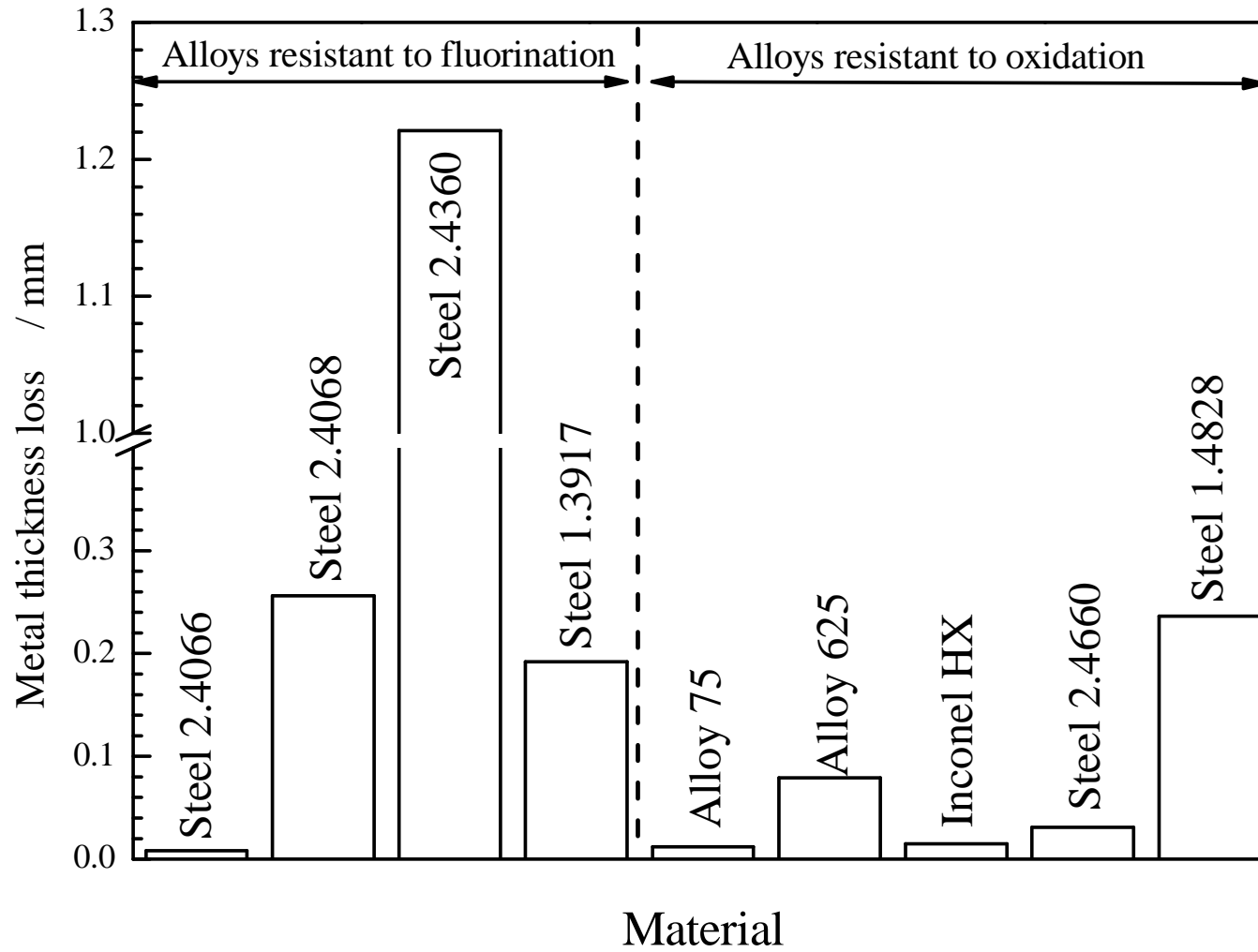
~~Nieciągła metoda grawimetryczna~~

# Zastosowane metody określania kinetyki korozji próbek poszczególnych stopów



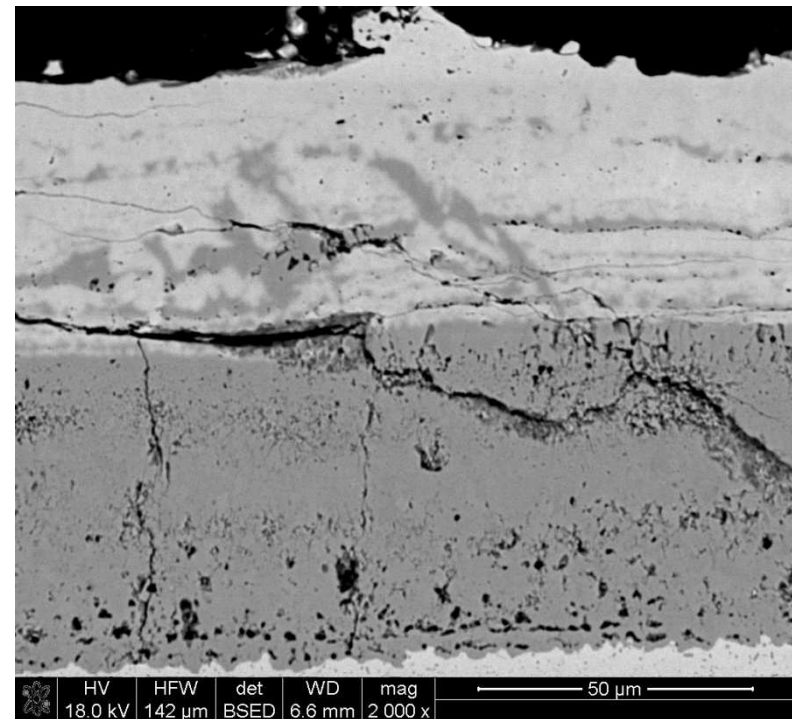
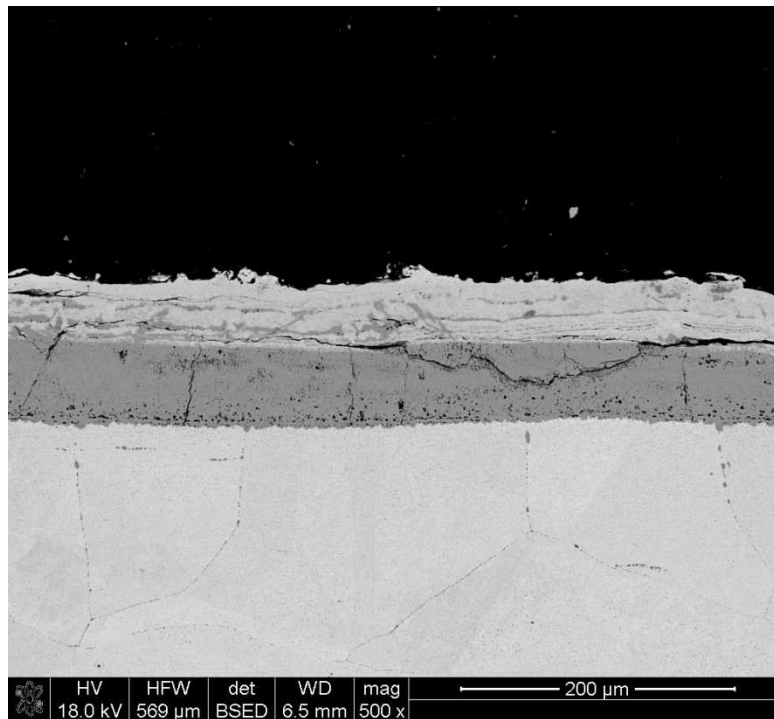
Pomiar grubości zgorzeliny

# Wyniki pomiarów ubytku rdzenia metalicznego próbek



# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – 2.4066

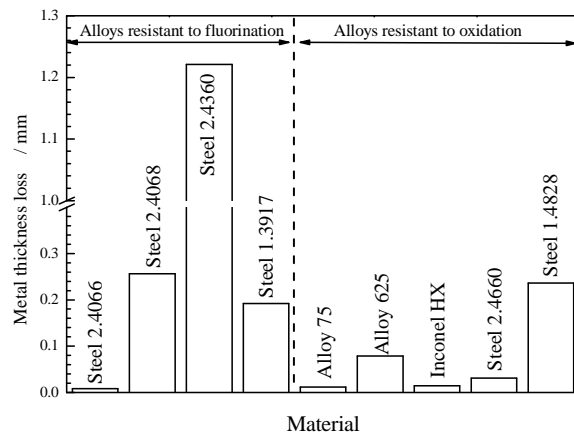
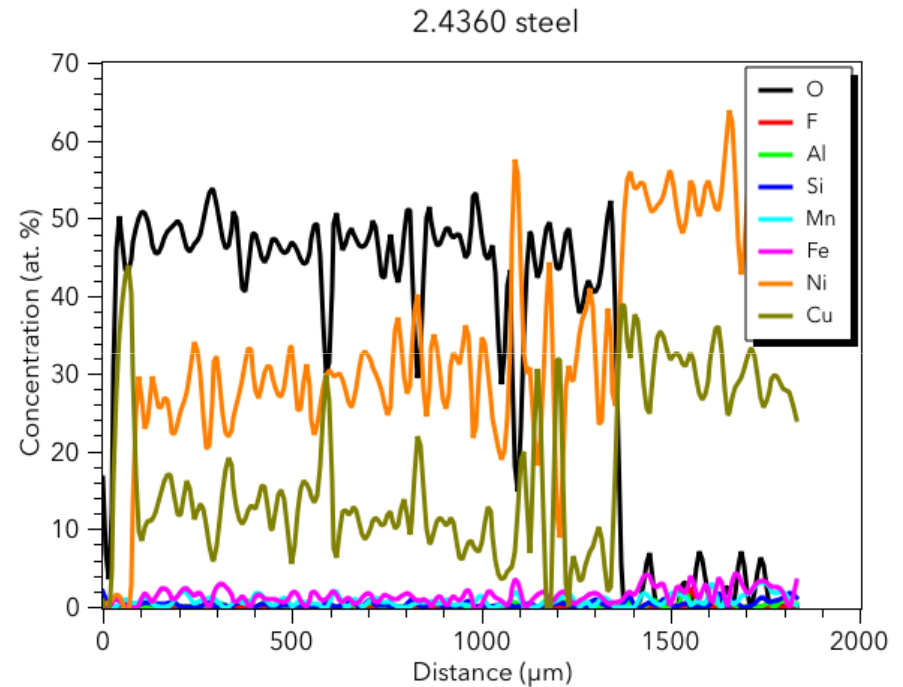
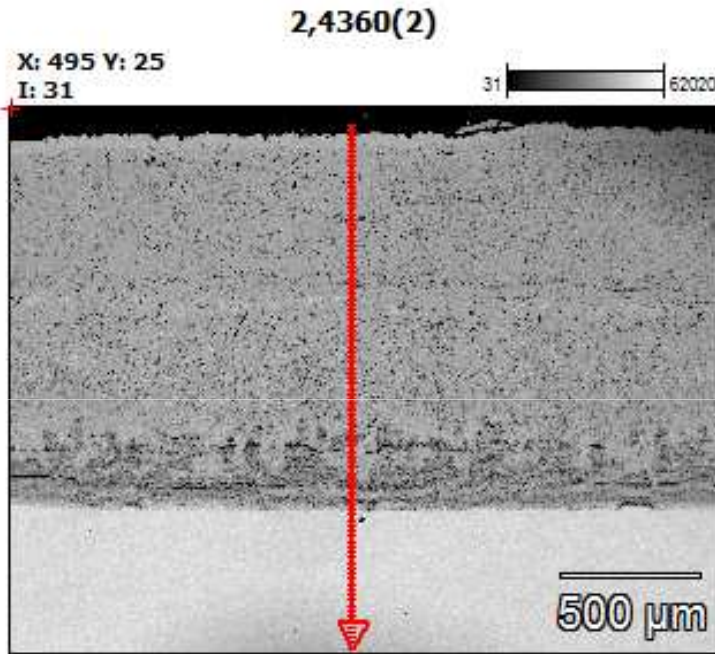
Stop 2.4066 – najlepszy w grupie materiałów na bazie niklu





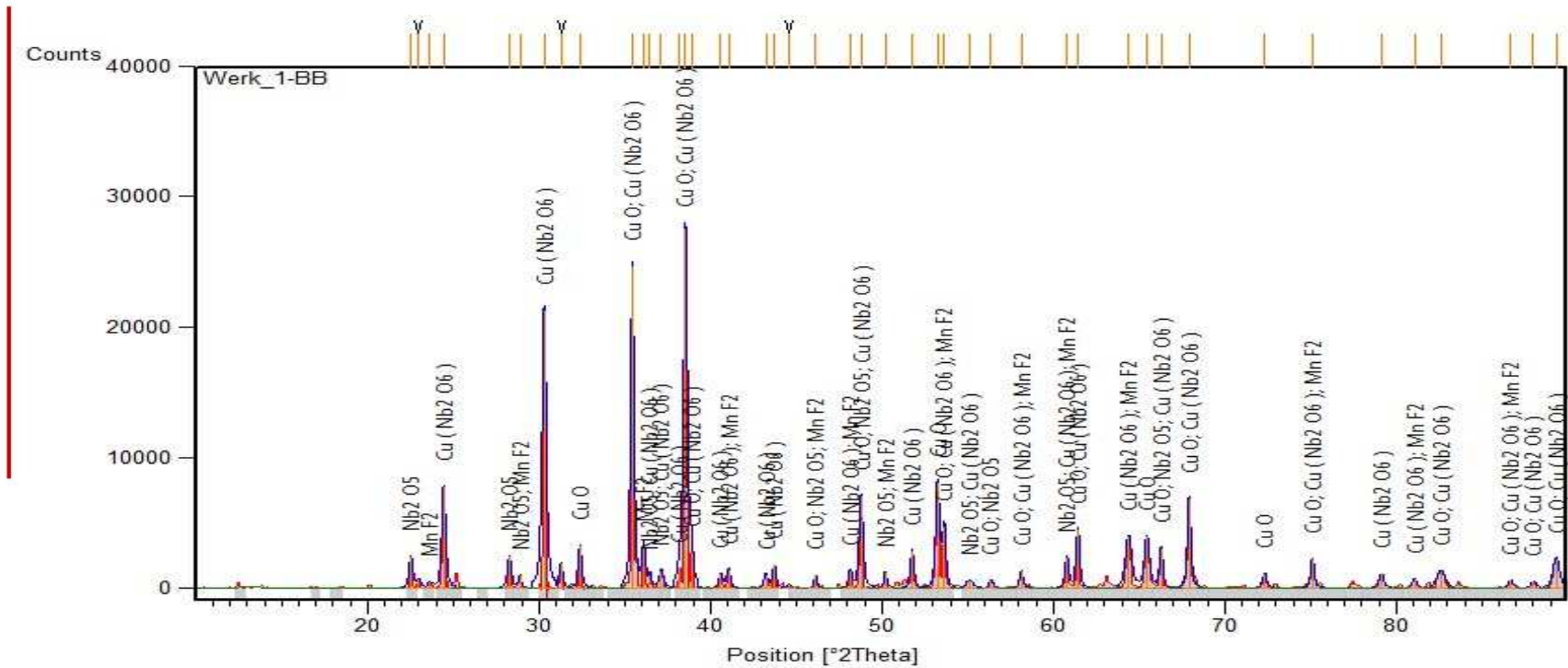


# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – 2.4360

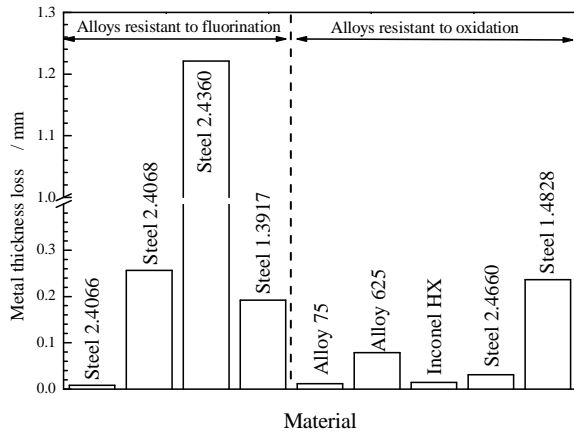
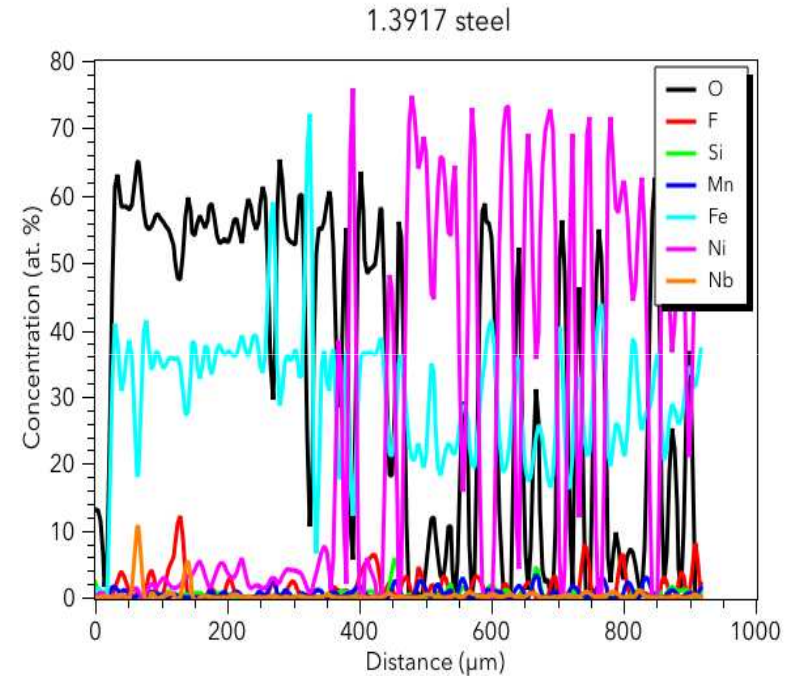
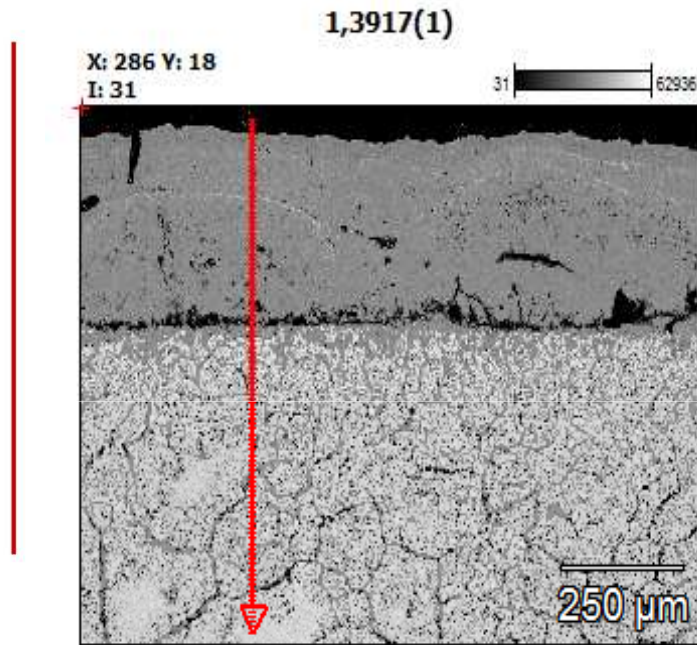




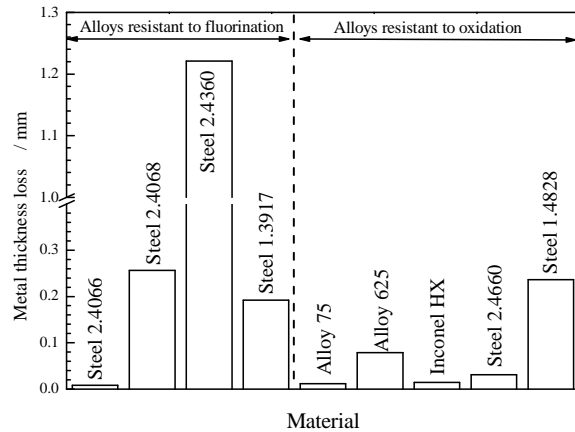
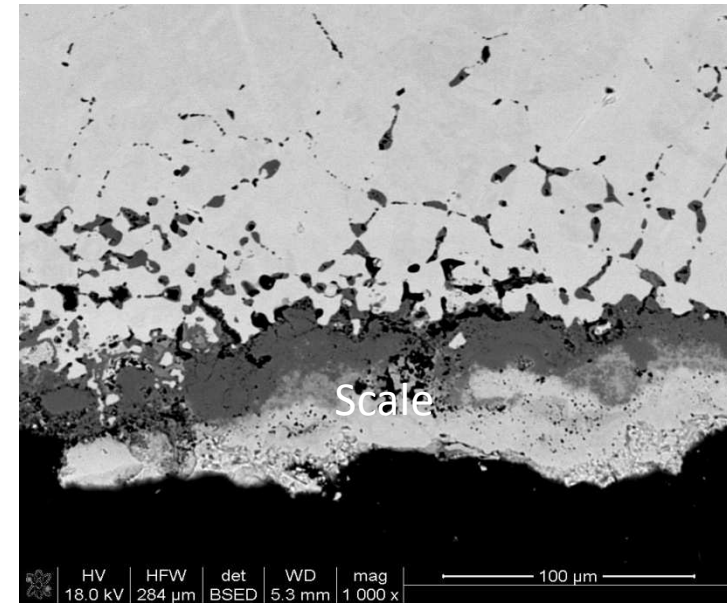
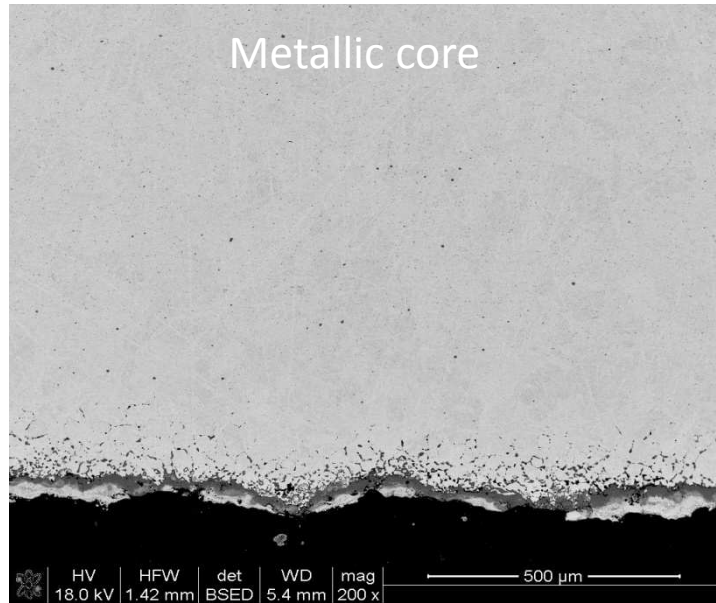
# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – 2.4360



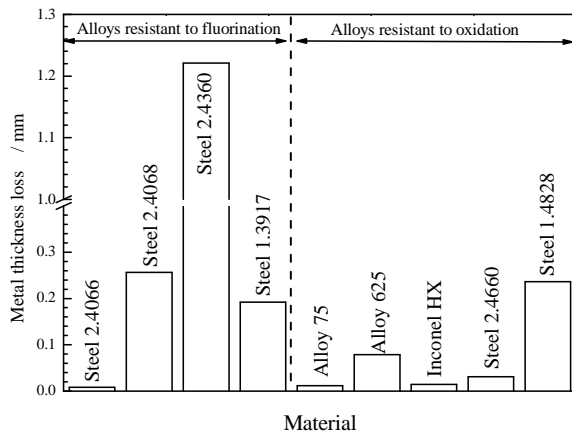
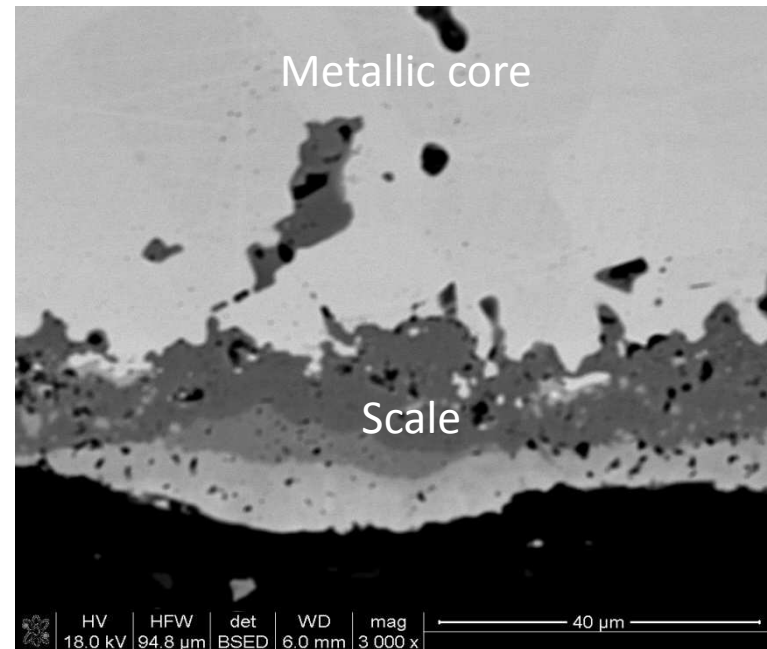
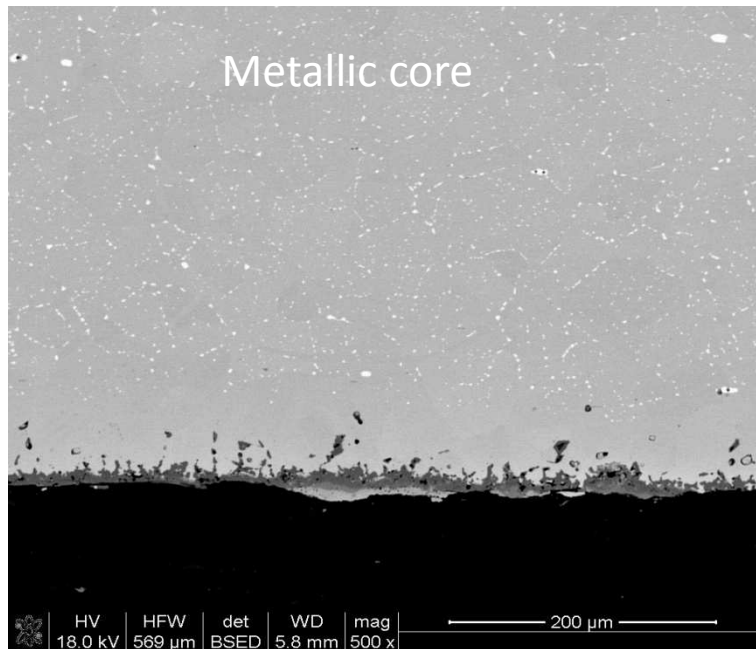
# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – 1.3917



# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – Alloy 75

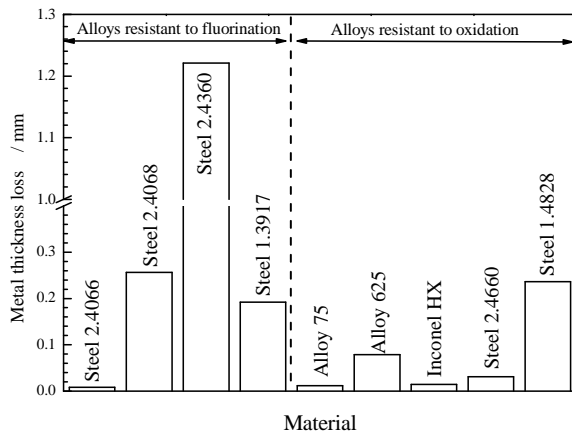
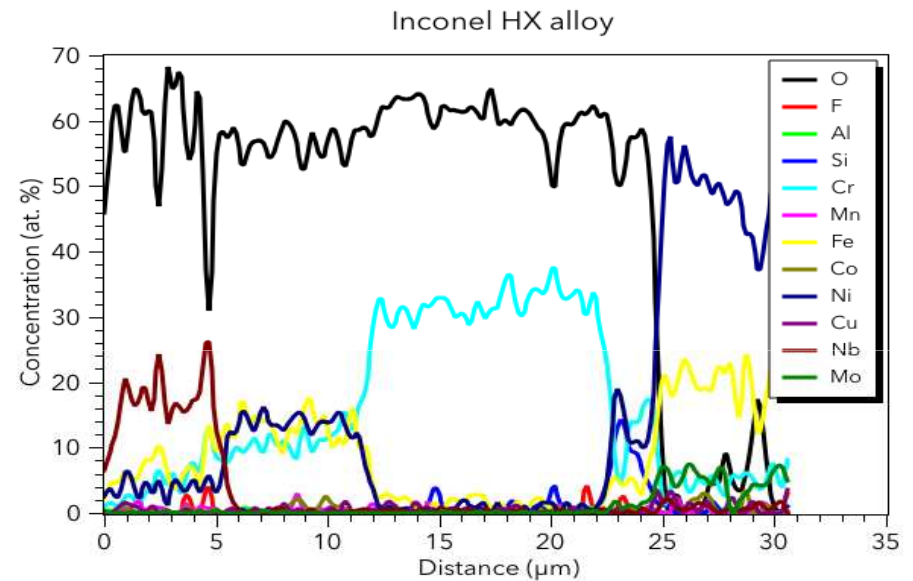
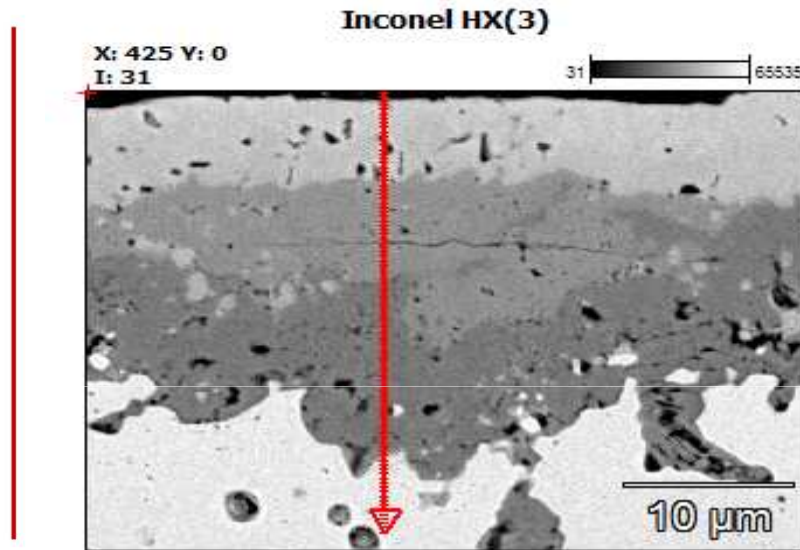


# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – Inconel HX

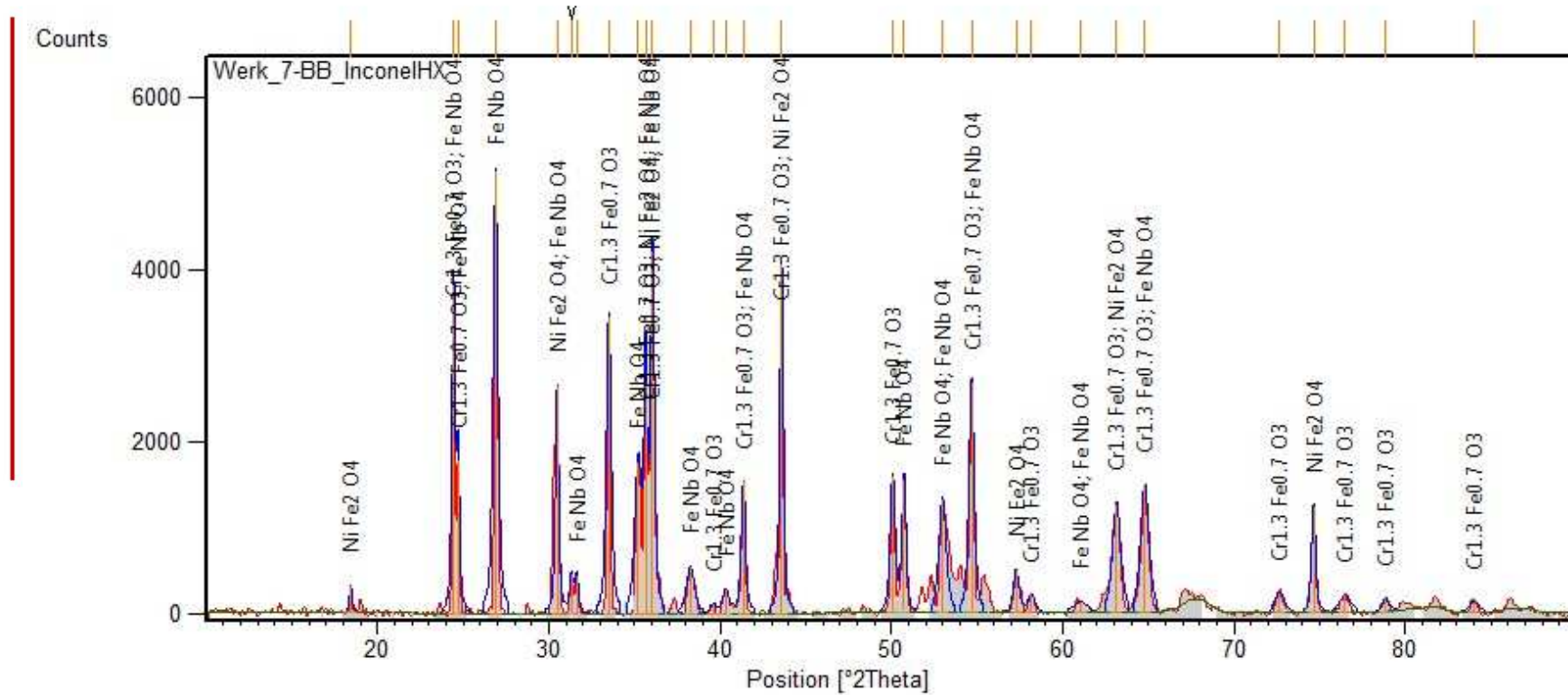




# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – Inconel HX



# Wybrane wyniki badań morfologii, składu chemicznego i fazowego produktów korozji poszczególnych stopów – Inconel HX



# Podsumowanie wyników badań

---



1. Materiały na bazie niklu, potencjalnie odporne na fluorowanie, zdecydowanie korodują szybciej od tych zawierających wystarczającą ilość chromu (*chromia formers*), a dodatkowo są droższe.
2. Szybkości korozji najlepszych stopów z grupy *chromia formers* są porównywalne. W tej grupie materiałów najlepszym kandydatem do budowy reaktora wydaje się być **Inconel HX**, chociaż wybór ten powinien być potwierdzony wynikami bardziej długotrwałych badań.
3. W przyszłych badaniach warto określić szybkości korozji stopów z grupy *chromia formers* wzbogaconych małą ilością pierwiastków aktywnych, takich jak Ce, Y, Hf (n.p. **Nikrothal 40**) lub zawierających do 2 wt. % glinu (**Incoloy RA 602 CA**), gdyż stopy te powinny wykazywać wyższą żaroodporność od żaroodporności najlepszych z dotychczas badanych materiałów.



**KONIEC**