

# Biuletyn

## nr 2/1995

# PRO NOVUM®

PRZEDSIĘBIORSTWO  
USŁUG NAUKOWO-TECHNICZNYCH

Zespół redakcyjny: mgr inż. Jerzy Dobosiewicz, dr inż. Jerzy Trzeszczyński

Mgr inż. Ewa Zbroińska-Szczuchura, mgr inż. Jerzy Dobosiewicz

UKD 620.197:621.165

Pro Novum — Katowice

## Korozja rurek ze stopów miedzi skraplaczy turbin parowych

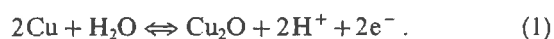
Dobłą odporność korozyjną materiałów na rury skraplacza ze stopów miedzi należy przypisać tworzeniu się spójnej pasywnej warstewki  $\text{Cu}_2\text{O}$  grubości kilku  $\mu\text{m}$ , zawierającej pierwiastki — składniki stopowe, o mniejszym ich udziale niż w stopie. Dla zrozumienia selektywnych zjawisk korozji, prowadzących do uszkodzeń, konieczne jest bliższe omówienie mechanizmu tworzenia się równomiernych warstewek ochronnych oraz możliwości oddziaływania na nie.

Osady tlenkowe na stopach miedzi składają się z dwu warstewek, tj. warstewki powstającej na pierwotnej powierzchni stopu i penetrującej w głąb metalu oraz z narastającej na niej warstewki zewnętrznej, składającej się przeważnie tylko z pojedynczych krystalitów (rys. 1.).



Rys. 1. Podwójna warstewka ochronna  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$  na rurce skraplacza (materiał MC70)

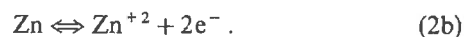
Jako reakcję anodową na granicy faz  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{stop}$  oraz  $\text{Cu}/\text{miejsce anody}$  można wymienić topotaktyczną przemianę miedzi w  $\text{Cu}_2\text{O}$ , przy bezpośrednim anodowym utlenieniu:



Oprócz tego część prądu anodowego zostaje zużyta w reakcji rozpuszczania miedzi

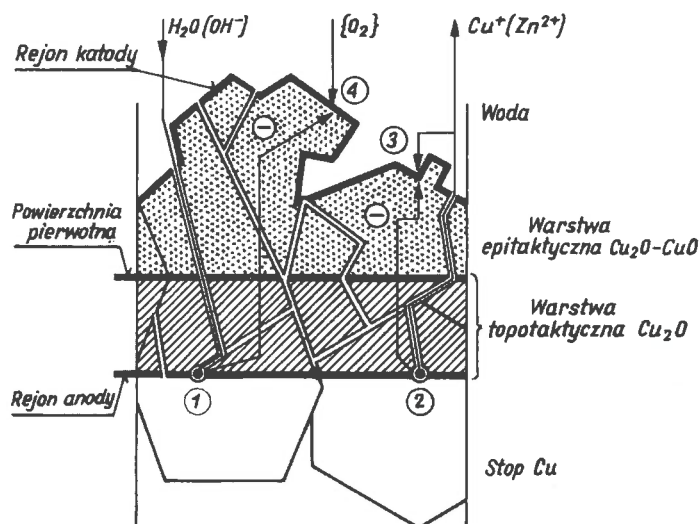
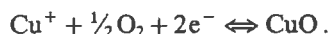
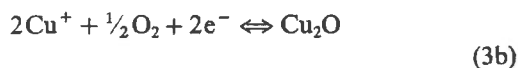
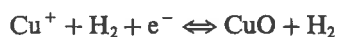
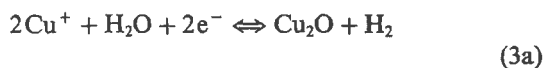


lub pierwiastków — składników stopu miedzi (Zn, Ni, itp.), np.:



Stosunek powstającej ilości  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1) i tworzących się jonów  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Zn}^{2+}$  (2a) i (2b) zależy od rodzaju stopu, ponieważ cała objętość skorodowanej warstewki stopu jest wypełniona w głównej mierze czystym, powstałym topotaktycznie  $\text{Cu}_2\text{O}$  (rys. 2).

Przedstawione ciągłe procesy przemian topotaktycznych są możliwe tylko wówczas, gdy substancje mające być utleniane dostają się do przejściowej granicy faz i gdy są zdolne do odwyfundowania jonowych produktów reakcji ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ). Przemieszczanie się tych jonów odbywać się może zasadniczo dwoma sposobami, tj. przez dyfuzję fazy stałej:  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{Cu}^+$  (przez ziarna i po granicach ziarn) lub do i odprowadzenie utleniających bądź powstających jonów porowatymi kanalikami w warstewkach  $\text{Cu}_2\text{O}$  wskutek dyfuzji cieczy. Z uwagi na małą prędkość dyfuzji jonów w sieci  $\text{Cu}_2\text{O}$  (zależną od temperatury) będzie przeważać dyfuzja porami jako mechanizm przenoszenia. Istnienie mikroporów w topotaktycznej warstewce  $\text{Cu}_2\text{O}$  potwierdzają badania metalograficzne. Jony powstające wskutek anodowych reakcji rozpuszczania (2a) i (2b) dostają się porowatymi kanalikami do zewnętrznej powierzchni warstewki topotaktycznej. Część tych jonów zostaje pobrana przez strumień wody, dla pozostałych istnieje możliwość wydzielania katodowego w epitaktycznym zrośnięciu z zewnętrzną powierzchnią warstewki  $\text{Cu}_2\text{O}$  (powstałej topotaktycznie), zgodnie z reakcjami:



Rys. 2. Schemat tworzenia się warstewki ochronnej na stopie miedzi w środowisku wodnym [1]

1—4 — miejsca reakcji chemicznych opisanych w artykule

W ten sposób powstaje zewnętrzna warstwa  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ . To samo dotyczy w zasadzie wydzielających się jonów składników stopu (Zn, Ni, Fe, Al), których tlenki w ilości podporządkowanej mogą zostać przyłączone do epitaktycznej warstewki  $\text{Cu}_2\text{O}$ , przy czym pozostaje w warstewce topotaktycznej. Granica faz: epitaktyczna  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{woda}$  może zatem być uważana jako miejsce katody. Obok reakcji (3) przebiega — jako reakcja główna — redukcja tlenu rozpuszczonego w wodzie, kompensująca reakcje anodowe:



Przenoszenie elektronów z miejsca anody do miejsca katody odbywa się w elektronoprzewodzących warstewkach  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Reakcje anodowe i katodowe przebiegające jednocześnie po obu stronach podwójnej warstewki tlenkowej są zwarte, przez warstewki  $\text{Cu}_2\text{O}$  nasycone elektrolitem lub przenoszące elektrony, w ogniwo korozyjne. Prądy zwarcia płynące przez liczne, leżące obok siebie mikroogniwa korozyjne (prądy te w idealnym przypadku są równe) określają — w odniesieniu do makroskopowej powierzchni całkowitej — przejściową szybkość korozji stopu o zupełnie równomiernej głębokości utleniania.

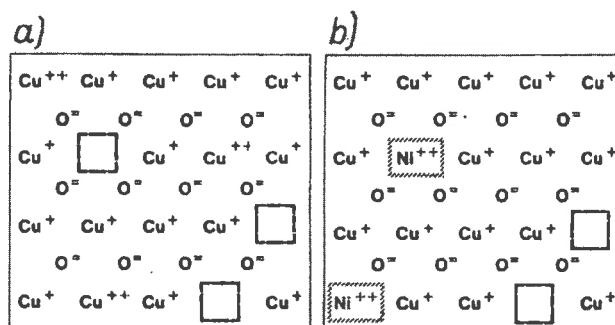
Na gęstość prądu zwarcia, a zatem i szybkość utleniania wpływają: różnica potencjałów katody i anody, dyfuzja substratów reakcji w wodzie od i do miejsc katody, jak też wewnętrzna, elektronowa i jonowa odporność ogniwa korozyjnych.

W przypadku równomiernej korozji bogatych w miedź stopów, w napowietrzanej wodzie reakcjami określającymi potencjał mogą być: anodowa reakcja tworzenia się  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1) oraz katodowa reakcja redukcji tlenu. Napięcie spoczynkowe ( $\Delta E = 0,757 - 0,0149 p_{\text{O}_2}$ ) takiego ogniwa:  $\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+/\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  jest określane formalnie wyłącznie stężeniem tlenu w wodzie chłodzącej. Ponieważ stężenie tlenu w wodzie chłodzącej może zmieniać się tylko w ściśle określonym zakresie, jego wpływ na napięcie spoczynkowe jest nieznaczny (maksymalnie 0,147 mV).

Wskutek przestrzennego oddzielenia miejsc katody od miejsc anody występuje dodatkowy, przeciwnie skierowany wpływ wartości pH na napięcie spoczynkowe, który zostaje skompensowany w wyniku reakcji nadrzędnych (1) i (4).

Dyfuzji tlenu rozpuszczonego w wodzie przez przylegającą, graniczną warstwę cieczy przypisuje się istotne znaczenie dla szybkości narastania warstewki ochronnej, co najmniej w stadium początkowym. W rurze, przez którą przepływa woda, kontrola tego zjawiska jest bardzo ograniczona.

Istotny wpływ na oporność wewnętrzną ogniwa korozyjnych ma zmiana struktury warstewek  $\text{Cu}_2\text{O}$  wskutek defektu. W miejscu defektu w sieci przewodnika elektronów ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) nie ma jonów  $\text{Cu}^+$  (rys. 3a). W pobliżu, pustych miejsc po kationach, wskutek dodatkowych, dodatnich ładunków ustala się stan elektronoobojętny, przy czym ładunki te można uważać jako asocjowane z sąsiednim kationem. Wysokie stężenie elektronów w miejscu defektu jest przyczyną dobrego przewodnictwa elektronowego  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Gdy do tej struktury z defektem zostaną wbudowane w puste miejsca (lub zamiast jonów  $\text{Cu}^+$ ) kationy wyższej wartościowe (np. Zn, Ni, Fe, Sn), wówczas zużyte zostają odpowiednio jeden lub więcej elektronów z obszaru defektu, wskutek czego następuje przyrost właściwej oporności elektronowej warstewki tlenowej (rys. 3b). Wskutek tego, przy jednakowej różnicy potencjału elektrodowego, następuje spadek prądu korozyjnego lub szybkości korozji. W ten sposób można wyjaśnić silny spadek szybkości korozji przy wprowadzaniu Ni i Fe do stopów chromowo-niklowych, lub Zn, Sn i Al do mosiądzu specjalnego, w porównaniu z szybkością korozji czystej miedzi. Wprowadzanie wyższej wartościowych kationów do warstewki ochronnej może się również odbywać przez wodę chłodzącą. Właściwa oporność elektronowa warstewek  $\text{Cu}_2\text{O}$  powstałych na stopie  $\text{CuNi30Fe}$  wzrasta o współczynnik 10 w porównaniu z opornością warstewek  $\text{Cu}_2\text{O}$  wytworzonych na czystej miedzi w roztworach NaCl (44). O odpowiednią wartość zmniejsza się szybkość korozji.



Rys. 3. Schemat zakłócenia sieci krystalicznej: a) czysty  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}$

Niekorzystny wpływ jonów chlorkowych na szybkość korozji stopów miedzi może być również tłumaczony modyfikacją zdefektowanej struktury warstwek ochronnych  $\text{Cu}_2\text{O}$ . W tym przypadku jony  $\text{O}^{2-}$  w sieci tlenkowej są zastąpione jonami  $\text{Cl}^-$ . Ustalenie się stanu elektronoobojętnego następuje przy każdorazowym podstawianiu  $\text{O}^{2-}$  przez przejście jednego jonu  $\text{Cu}^+$  do środowiska wodnego. Powstałe przy tym dodatkowe, obojętne, puste miejsca po kationach ułatwiają lub umożliwiają wydelfundowanie jonów  $\text{Cu}^+$  z sieci  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Stan elektronoobojętny może być osiągnięty dodatkowo przez elektrony „nadliczbowe” (podwyższone przewodnictwo elektronowe).

Wskutek nagromadzenia się pustych miejsc oraz lokalnie uprzywilejowanego przyłączenia jonów  $\text{Cl}^-$  ( $\text{CuCl}$ ) mogą tworzyć się bardzo mikroporowate warstewki ochronne o polepszonym przewodnictwie elektronowym. Następstwem tego są 10—20-krotnie większe szybkości korozji w wodach zawierających jony chlorkowe.

Z powyższych wywodów wynika, że szybkość korozji stopów miedzi w wodzie chłodzącej w istotnym stopniu zależy od struktury warstewki ochronnej.

Mgr inż. Jerzy Dobosiewicz

Pro Novum — Katowice

#### LITERATURA

- [1] Kruger J.: The oxide films formed on copper single crystal surfaces in pure water. I — Nature of the films formed at room temperature. Warstewki tlenkowe utworzone na powierzchni pojedynczych kryształów miedzi w czystej wodzie. *J. Elektrochem. Soc. Vol. 106 (1959)*, s. 847—853). II — Rate of growth at room temperature. Własności warstwek wytworzonych w temperaturze pokojowej. *J. Elektrochem. Soc. Vol. 108 (1961)*, s. 503—509.
- [2] Leidheiser H.: The corrosion of copper, tin and their alloys. (Korozja miedzi, cyny i ich stopów). Part. Oxidation str. 28—50. Viley and Sons Inc., Nowy Jork 1971
- [3] Dobosiewicz J.: Uszkodzenia rur skraplaczy turbin parowych. *Energetyka* 1969, nr 2
- [4] Efferz P. H., Fichte W.: Kühlwassersitige Korosion an Kondensatoren und Kühlern in Kraftwerk. *VGB*, luty 1974
- [5] Efferz P. H., Fichte W.: Kühlwassersitige Korrosion an Kondensatoren und Kühlern in Kraftwerken. *Der Maschinenschaden* 1973, nr 6

pro novum

UKD 620.193:621.165

## Odcynkowanie mosiężnych rurek skraplaczy turbin parowych

Normalny okres trwałości mosiężnych rurek skraplaczy chłodzonych wodą z obiegów zamkniętych i otwartych (jeziora, rzeki) wynosi 20—30 lat. W niektórych przypadkach już po kilku latach eksploatacji stwierdza się znaczne zużycie rurek, aż do nieszczelności włącznie.

Występują dwa zasadnicze rodzaje uszkodzeń:

- korozyjne,
- mechaniczne.

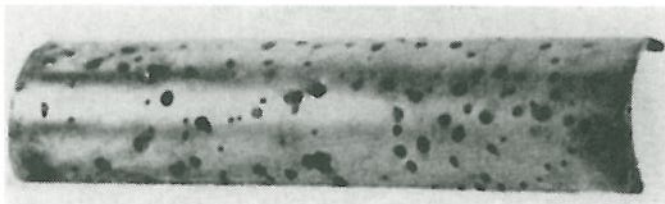
Większość uszkodzeń korozyjnych powstaje od strony wody. Zdarzają się przypadki występowania korozji od strony pary, lecz tylko przy dozowaniu amoniaku i jego pochodnych do obiegu wody zasilającej. Około 90% ogólnej liczby uszkodzeń mosiężnych rurek skraplaczy stanowią uszkodzenia będące skutkiem korozji selektywnej — zwanej odcynkowaniem. Korozję tę można łatwo rozpoznać gołym okiem, gdyż o jej występowaniu świadczy obecność na powierzchni mosiądzu gąbczastej miedzi w postaci korków (rys. 1) przechodzących w fazie końcowej przez całą grubość ścianki (rys. 2) oraz w postaci warstw różnej grubości, mniej lub bardziej związanych z metalem rodzimym (rys. 3) o stosunkowo dużych powierzchniach (korozja równomierna). Jeżeli rury są porażone znacznym odcynkowaniem, wtedy stają się nieszczelne. Metal takich rur jest bardzo kruchy i łamliwy (rys. 4).

Szczególne postacie korozji równomiernej i wżerowej stopów miedzi stanowią warstwowe i korkowe zubożenia, które

jednoznacznie prowadzą do wzbogacenia miejsc skorodowanych w miedź metaliczną. Najbardziej znane są: odcynkowanie mosiądku, odniklowanie stopów Cu-Ni oraz odaluminowanie stopów Cu-Al.

Warstwową postać korozji selektywnej można dziś praktycznie zahamować dzięki inhibitowaniu mosiądków (arsenem, antymonem, fosforem).

Natomiast jeśli chodzi o przyczyny powstawania korozji selektywnej — charakteryzującej się znaczną szybkością rozpuszczania stopu spotykana często we wszystkich gatunkach stopów miedzi z cynkiem (z dodatkiem Sn i Al) — to w odniesieniu do wyjaśnienia mechanizmu jej powstawania od kilkudziesięciu lat występują dwa diametralnie różniące się punkty widzenia. Pierwszy z nich opiera się na założeniu, że cały stop rozpuszcza się najpierw równomiernie, odpowiednio



Rys. 1. Charakterystyczne korki gąbczastej miedzi. Odcynkowanie wżerów równomierne