

Mgr inż. Ewa Zbroińska-Szczuchura

UKD 621.175:620.197

Pro Novum — Katowice

# Materiały stosowane na rurki skraplaczy turbin parowych

Większość skraplaczy krajowych turbin parowych ma rurki wykonane ze stopów miedzi, które charakteryzują się dobrymi własnościami mechanicznymi i fizykochemicznymi. Najczęściej są to mosiądze (rzadziej stopy miedzi z niklem) z domieszkami innych pierwiastków dodawanymi w celu poprawienia własności mechanicznych i fizykochemicznych stopów.

Mosiężne rurki wykonuje się ze stopów miedzi zawierających maksymalnie 30% Zn. Tego rodzaju stopy mają strukturę jednofazową (faza  $\alpha$ ); jest to roztwór stały cynku w miedzi.

Największą plastycznością charakteryzuje się stop zawierający ok. 30% Zn. Gdy zawartość cynku przekroczy granicę obszaru roztworu stałego (faza  $\alpha$ ), wówczas następuje gwałtowne zmniejszenie plastyczności i odporności na korozję, zwłaszcza selektywną. Oprócz mosiądzów dwuskładnikowych (tj. stopów miedzi z cynkiem) do produkcji rurek stosuje się mosiądze wieloskładnikowe charakteryzujące się zawartością jeszcze co najmniej jednego dodatku stopowego. Dodatki takie wprowadza się w celu nadania mosiądzom pożądaných własności. Rurki skraplaczy są wykonane z mosiądzów zawierających 29% Zn + 0,9—1,3% Sn (cecha MC 70 wg PN) oraz 21% Zn + 21% Al (cecha MA 77 wg PN).

Ze wszystkich składników mosiądzu najsilniej na własności mechaniczne — dopóki nie tworzy on fazy  $\beta$  (mosiądz dwufazowy) — wpływa dodatek aluminium. Powoduje on ponadto rozdrobnienie ziarna oraz ogranicza obszar występowania fazy  $\alpha$  (mosiądze z dodatkiem aluminium mają obniżoną zawartość cynku). Obecność Al w mosiądzach czyni bardziej szczelną warstwę ochronną (powstającą w czasie pracy na wewnętrznej powierzchni rurki skraplacza). Zmniejsza również skłonność stopu do powstawania wżerów korozyjnych oraz niebezpieczeństwo odcynkowania.

Cyna działa korzystnie dopóki jest w roztworze stałym, podwyższa twardość mosiądzu, lecz jednocześnie pogarsza jego własności plastyczne. Obecność Sn w mosiądzach przyczynia się do szybkiego wzrostu warstewki ochronnej oraz zmniejsza niebezpieczeństwo odcynkowania.

Oprócz wymienionych pierwiastków spełniających funkcję dodatków stopowych, w celu podwyższenia odporności mosiądzów na korozję wżerową (zwłaszcza na odcynkowanie) dodaje się pierwiastki inhibitujące. Najczęstszym inhibitorem w mosiądzach kondensatorowych jest arsen (As) — w ilości nie większej niż 0,03%. Można również dodawać Sb i P. Niewielkie ilości inhibitora przeciwdziałają odcynkowaniu stopów miedzi, natomiast czynią je mniej odpornymi na erozję.

Nie stosowanym w kraju (a używanym za granicą) jest stop miedzi z niklem oraz dodatkami żelaza i manganu. Struktura stopów z niklem jest jednofazowa, składa się z roztworów stałych ciągłych.

Nikiel w stopach miedzi poprawia własności mechaniczne oraz zwiększa odporność na korozję selektywną i naprężeniową. Widoczna poprawa następuje jednak dopiero przy większej zawartości niklu.

Do najczęściej stosowanych na rurki skraplaczy stopów miedzi z niklem należą:

- stop zawierający 10% Ni, 0,5—1,0% Mn i 1—2% Fe — cecha MZN 101 oraz
- stop zawierający 30% Ni, 0,5—1,0% Mn i 0,4—1,0% Fe — cecha MNM 301.

Mangan w stopach miedzi z niklem wpływa głównie — zwłaszcza w obecności żelaza — na zwiększenie granicy plastyczności oraz wydłużenia.

Żelazo natomiast działa rozdrabniająco na strukturę oraz nieznacznie podwyższa własności wytrzymałościowe.

Stopy miedzi z niklem są bardziej odporne na korozję od mosiądzów, zwłaszcza na korozję selektywną (odniklowanie) — odpowiednik procesu odcynkowania w mosiądzach.

Skład chemiczny wymienionych stopów (wg PN) podano w tabeli 1, a ich własności mechaniczne i fizyczne odpowiednio w tabelach 2 i 3.

Odporność stopów miedzi na korozję zależy od grubości i szczelności warstwy ochronnej. Stan tej warstwy zależy z kolei od składu chemicznego i prędkości przepływu wody chłodzącej oraz konstrukcji skraplacza (dotyczy to przede wszystkim odległości między przegrodami usztywniającymi), jak również od rodzaju obiegu (otwarty, zamknięty). Zasadniczy wpływ na trwałość rurek ze stopów miedziowych ma jednak pH i ogólne zasolenie wody. Największą odporność na korozję stopy miedzi wykazują w zakresie pH od 7 do 8 i przy zasoleniu nie przekraczającym 3000—4000 mg/l.

Dobór tworzyw na rurki skraplaczy turbin parowych zależy od parametrów wody chłodzącej (tab. 4). W środowiskach słabo alkalicznych (pH > 8) stopy miedzi mogą ulegać korozji lokalnej. Alkalia zawarte w wodzie (węglany i wodorotlenki) działają szkodliwie na szczelność warstwy, ponadto — zwłaszcza w obecności tlenu — rozpuszczają dodatkowe pierwiastki stopowe (cynk, aluminium, cyna). Natomiast zawartość wolnego lub związanego amoniaku przy jednoczesnej obecności tlenu powoduje rozpuszczenie się miedzi oraz pękanie korozyjne (korozja naprężeniowa) w przypadku, gdy metal rurek ma naprężenia własne.

W środowiskach słabo kwaśnych (pH < 6) nie może tworzyć się trwała warstwa ochronna ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ). W roztworach silnych elektrolitów obecność wolnego dwutlenku węgla powoduje wytrącanie się węglanów Cu, Zn, Ni dających nieszczelne warstwy. Większe ilości  $\text{CO}_2$  w obecności tlenu oraz  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  przy niskim pH doprowadzają do korozji selektywnej lub wżerowej. W słabym środowisku kwasu siarkowodorowego (powstającego wskutek rozkładu

Tabela 1

Skład chemiczny (wg PN) stopów miedzi

Gatunek		Skład chemiczny, %							
Znak	Cecha stopu	Cu	Mn	Fe	Al	Sn	Ni	Zn	Inne
CuZn29Sn	MC 70	69—71	—	—	—	0,9—1,3	—	reszta	AS < 0,03
CuZn21Al12	MA 77	76—79	—	—	1,75—2	—	—	reszta	AS < 0,03
CuNi10Fe1Mn	MZN 101	reszta	0,5—1,0	1,0—2,0	—	—	9—11	—	—
CuNi30Mn1Fe	MNM 301	reszta	0,5—1,5	0,4—1,0	—	—	30—32	—	—

Tabela 2

## Własności mechaniczne stopów miedzi stosowanych do produkcji rurek kondensatorowych

Cecha stopu	min. $R_m$ , MPa	min. $R_s$ , MPa	min. HB
MC 70	320	320	55
MA 77	340	340	65
MZN 101	290	170	80
MNM 301	370	220	90

Powyższe własności mechaniczne dotyczą stanu miękkiego.

Tabela 3

## Własności fizyczne stopów miedzi dla stanu miękkiego

Cecha stopu	Ex10 <sup>5</sup> , MPa	K, V	$\lambda$ , W/(m · K)
MC 70	1,102	0,41	41,84
MA 77	1,146	0,43	41,64
MZN 101	1,244	0,10	37,62
MNM 301	1,350	0,08	35,06

E — moduł Yunga, K — potencjał elektrodowy w wodzie chłodzącej przy stężeniu Cl 300–500 mg/l,  $\lambda$  — współczynnik przewodzenia ciepła.

Tabela 4

## Orientacyjne dopuszczalne zawartości niektórych jonów w wodzie chłodzącej

Cecha stopu	pH	Zawartość jonów, mg/l					Ogólne zasolenie, mg/l
		Cl	SO <sub>4</sub>	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	S <sup>2-</sup>	
MC 70	7–8	500	800	2	2	0,2	3000
MA 77	6,5–8	400	900	2	2	0,2	1200
MZN 101	6,5–8	800	1000	3	8	0,4	4000
MNM 301	6,5–8	700	1000	3	10	0,4	4000

Tabela 5

## Prędkości przepływu wody chłodzącej

Cecha stopu	Optymalna prędkość, m/s	Dopuszczalna prędkość, m/s	
		min	maks.
MC 70	1,4–1,7	0,9	1,9
MA 77	1,8–2,5	0,9	2,7
MZN 101	2,5–2,7	0,9	3,0
MNM 301	2,5–2,7	0,9	3,2

substancji organicznych) na stopach miedzi szybko wytwarza się lokalna nieszczelna warstwa siarczków, pod którą najczęściej zachodzi korozja selektywna.

Duże stężenie soli sprzyja korozji elektrochemicznej; szczególnie niekorzystne są duże zawartości chlorków i siarczanów.

Wszelkiego rodzaju substancje organiczne nie powinny się znajdować w wodzie chłodzącej, gdyż rozkładając się wydzielają amoniak i siarkowodor, tj. związki przyspieszające procesy korozyjne stopów miedzi.

Obecność ciał stałych oraz pęcherzyków powietrza w wodzie chłodzącej wywołuje erozyjno-korozyjne ubytki — zwłaszcza na wlotach wody chłodzącej do rurek. Podobne zjawiska wywołuje nadmierna prędkość wody chłodzącej, która uniemożliwia powstawanie warstewki ochronnej. Również małe prędkości (poniżej 0,9 m/s) nie są korzystne, gdyż sprzyjają osadzeniu się różnego rodzaju osadów, zwłaszcza organicznych, pod którymi zachodzą procesy korozyjne. Optymalne prędkości wody w odniesieniu do rurek ze stopów miedzi podano w tabeli 5.

Należy podkreślić, że odporność korozyjna stopów miedzi w warunkach pracy skraplacza w istotnym stopniu zależy od trwałości warstewek ochronnych. Pasywność tych war-

Tabela 6  
Porównawcza ocena trwałości rurek stosowanych na skraplacze (wg BBC)

Przyczyny uszkodzeń	Materiał rurek					
	MC 70+As	MA 77+As	90/10	70/30	SN	T
Korozja ogólna	2	3	4	4	5	6
Erozja korozyjna	2	2	4	5	6	6
Korozja wżerowa (podczas pracy)	4	4	6	5	4	6
Korozja wżerowa przy wodzie w stagnacji	2	2	5	4	1	6
Zwiększona prędkość przepływu wody	3	3	4	5	6	6
Erozja na napływie wody	2	2	3	4	6	6
Erozja od strony pary	2	2	3	4	6	6
Pęknięcie pod naprężeniem	1	1	6	5	1	6
Korozja chlorowa	3	5	6	5	1	6
Korozja amoniakowa	2	2	4	5	6	6

90/10 i 70/30 — stopy miedzioniklowe z udziałem 10 i 30% Ni, SN — stal nierdzewna, T — tytan.

6 — bardzo dobra, 5 — dobra, 4 — zadowalająca, 3 — wystarczająca, 2 — dostateczna, 1 — niedostateczna

stewek może być w niektórych przypadkach niedostateczna. Istotne jest, aby warstewki ochronne własne lub obce (wytworzone sztucznie) na poszczególnych stopach charakteryzowały się dużą przyczepnością i były równomiernie rozłożone, a co najważniejsze, aby miały możliwość regeneracji.

Dla porównania w tabeli 6 podano zachowanie się niektórych stopów miedzi i żelaza w różnych warunkach pracy. Najbardziej uniwersalny jest tytan, niemniej jednak niektóre stopy miedzi, zwłaszcza niklowe, też charakteryzują się dużą odpornością na korozję w różnych warunkach, np. stop MZN 101. Jest to stop nieco mniej odporny na erozję od stopu MNM 301 (wytrzymuje prędkość przepływu 2,7 m/sek). Jego odporność na korozję punktowo-wżerową oraz podosadową jest natomiast większa niż innych stopów miedzi. Nie ulega on korozji selektywnej i jest odporny na korozję naprężeniową.

Przy wymianie rurek mosiężnych typu MC 70 na MA 77 lub stopy niklu należy uwzględnić możliwość wystąpienia korozji zmęczeniowej (drżania). Dotyczy to zwłaszcza skraplaczy pracujących na otwartym obiegu wody chłodzącej. Stopy te mają nieco wyższy moduł Yunga, toteż przy niezmienionej odległości między przegrodami usztywniającymi i maksymalnych obciążeniach turbiny (zwłaszcza zimą — niska temperatura wody) dochodzi bardzo często do drgań rurek. Są one wywoływane strumieniem pary — niskie ciśnienie w skraplaczu oraz duża prędkość wypływu pary z gardzieli wylotowej turbiny. Jeżeli przyjmie się, że odległość między przegrodami dla rurek mosiężnych (MC 70) powinna wynosić 1 m, to dla stopów Cu/Ni nie może być większa od 0,9 m. Rury ze stopów miedzi z niklem są droższe od mosiężnych 1,3–1,5 raza.

penavum