

Niekorzystny wpływ jonów chlorkowych na szybkość korozji stopów miedzi może być również tłumaczony modyfikacją zdefektowanej struktury warstwek ochronnych Cu_2O . W tym przypadku jony O^{2-} w sieci tlenkowej są zastąpione jonami Cl^- . Ustalenie się stanu elektronoobojętnego następuje przy każdorazowym podstawianiu O^{2-} przez przejście jednego jonu Cu^+ do środowiska wodnego. Powstałe przy tym dodatkowe, obojętne, puste miejsca po kationach ułatwiają lub umożliwiają wydelfundowanie jonów Cu^+ z sieci Cu_2O . Stan elektronoobojętny może być osiągnięty dodatkowo przez elektrony „nadliczbowe” (podwyższone przewodnictwo elektronowe).

Wskutek nagromadzenia się pustych miejsc oraz lokalnie uprzywilejowanego przyłączenia jonów Cl^- (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.

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.: Kühlwasserseitige Korosion an Kondensatoren und Kählern in Kraftwerk. *VGB*, luty 1974
- [5] Efferz P. H., Fichte W.: Kühlwasserseitige Korrosion an Kondensatoren und Kählern in Kraftwerken. *Der Maschinenschaden* 1973, nr 6

pro Novum

Mgr inż. Jerzy Dobosiewicz

Pro Novum — Katowice

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.

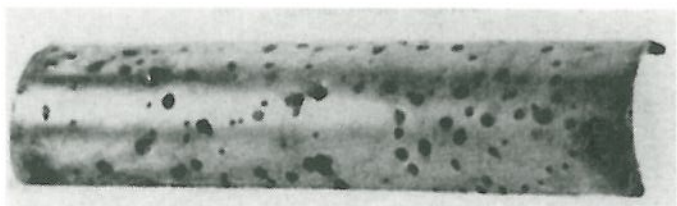
Większość uszkodzeń korozyjnych powstaje od strony wody. Zdarzają się przypadki występowania korozji od strony pary, lecz tylko przy dozowaniu amoniaku i jego pochodnych do obiegu wody zasilającej. Około 90% ogólnej liczby uszkodzeń mosiężnych rurek skraplaczy stanowią uszkodzenia będące skutkiem korozji 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 mosiądzu, odniklowanie stopów Cu-Ni oraz odaluminowanie stopów Cu-Al.

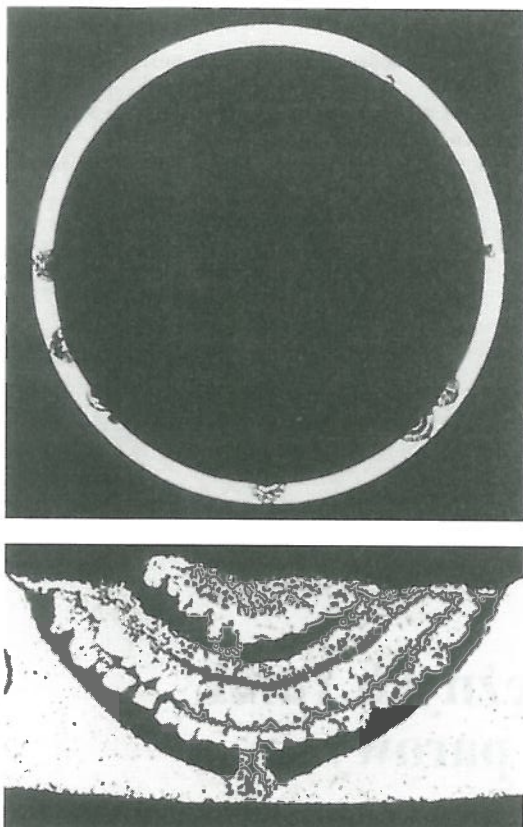
Warstwową postać korozji selektywnej można dziś praktycznie zahamować dzięki inhibitowaniu mosiądźców (arsenem, antymonem, fosforem).

Natomiast jeśli chodzi o przyczyny powstawania korozji selektywnej — charakteryzującej się znaczną szybkością rozpuszczania stopu spotykaną 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

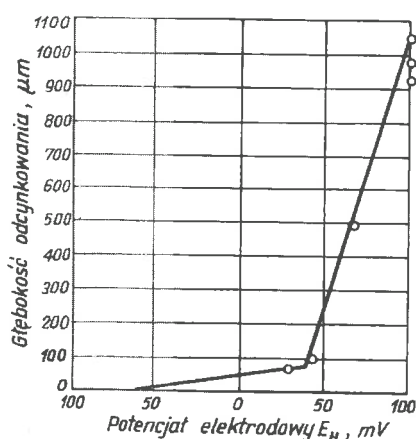


Rys. 1. Charakterystyczne korki gąbczastej miedzi. Odcynkowanie wżerów równomierne

do stosunku zawartości pierwiastków, po czym następuje wtórne wydzielenie się szlachetniejszego składnika — miedzi (mechanizm I). Drugi zaś sprowadza się do twierdzenia o wyłącznym rozpuszczaniu się mniej szlachetnych składników stopu, tj. Zn, Ni lub Al, przy czym pozostaje mikroporowata warstewka powierzchniowa szlachetniejszej miedzi o strukturze reliktu pierwotnego stopu (mechanizm II).

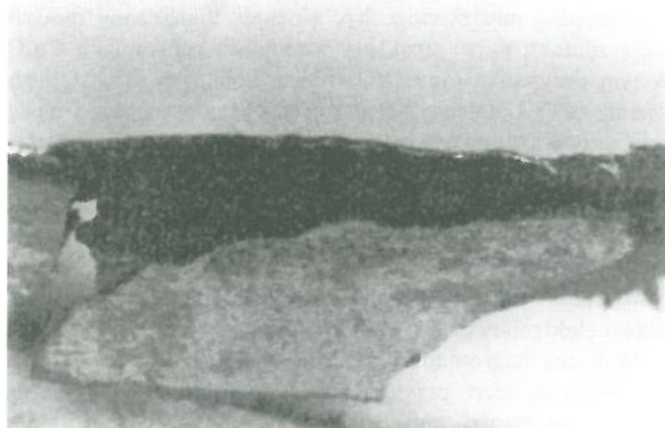


Rys. 2. Szczegół zdjęcia nr 1. Rozmieszczenie i struktura korków



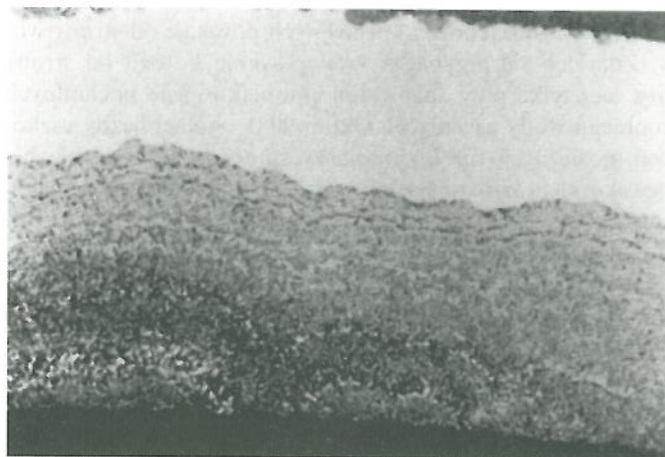
Rys. 3. Charakterystyczne warstwy gąbczastej miedzi.
Odcynkowanie równomierne

W ostatnich latach doszło do zbliżenia obu punktów widzenia, tj. dopuszcza się możliwość przebiegu obu mechanizmów, zależnie od warunków zewnętrznych, składu elektrolitu oraz potencjału spoczynkowego (rys. 5).

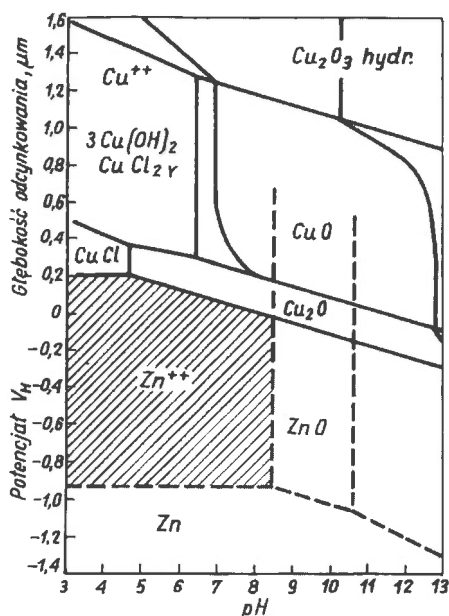


Rys. 4. Odcynkowanie równomierne. Metal rurki kruchy i łamliwy

Ocena termodynamicznych możliwości zubożenia jednofazowych stopów miedzi jest oparta na nakładaniu się teoretycznych wykresów *potencjał — pH* (określonych składników stopu, tj. Cu, Zn i Ni) oraz doświadczalnie ustalonych wykresach *potencjał — pH* (np. Cu-Zn, Cu-Ni) w roztworach zawierających chlorki. W rozważaniach tych nie uwzględnia się przesunięć potencjału spowodowanych aktywacją stopu i roztworu, zjawiskami sprzężania oraz tworzeniem się warstewki ochronnej. Przy potencjałach korozji powyżej potencjału rozpuszczania się Zn i Ni, a poniżej potencjałów wydzielania Cu jest możliwe wyłączone, selektywne rozpuszczanie się mniej szlachetnych składników Zn i Ni (rys. 6). Dla α — miedzi zakres ten wynosi od +0,2 do -0,94 V_H , przy czym wartości te zależą w pewnym stopniu od stężenia jonów w roztworze (termodynamicznie uzasadniony zakres zubożenia stopu). Powyżej potencjału wydzielania miedzi należy się liczyć z jonizacją Zn i Ni przy jednoczesnym rozpuszczaniu się Cu do CuCl_2 (Cu^+ , Cu^{2+}). Uprzywilejowanego rozpuszczania się Zn i Ni w tym zakresie potencjału należy się spodziewać wówczas, gdy będą zachodzić konkurujące reakcje anodowe z szybkością różniącą się w zależności od składu stopu (kinetycznie uzasadniony zakres zubożenia stopu). Dotyczy to wszystkich stopów miedzi (topotaktyczna warstewka ochronna Cu_2O , nie zawierająca Zn i Ni).



Rys. 5. Zależność głębokości odcynkowania od potencjału elektrodowego E_H w roztworze wodnym zawierającym chlorki



Rys. 6. Zależność potencjału V_H od pH dla roztworów: $\text{Cu-Cl-H}_2\text{O}$ i $\text{Zn-H}_2\text{O}$

Jednoczesne rozpuszczanie się Cu, Zn i Ni oraz ponowne wydzielanie metalicznej miedzi na tej samej próbce jest możliwe jednak tylko wówczas, gdy między miejscami rozpuszczania i wydzielania występuje różnica potencjałów, która — jak już wyjaśniono — istnieje między miejscem anody (topotaktyczny $\text{Cu}_2\text{O}/\text{stop}$) oraz miejscem katody (epitaktyczny $\text{Cu}_2\text{O}/\text{medium}$). W zależności od bezwzględnej wartości potencjału może wydzielać się wtórnie miedź metaliczna na ochronnej warstwie Cu_2O (mechanizm I) lub powstająca w wyniku selektywnego rozpuszczania miedź może zraszać się z powierzchnią stopu (mechanizm II), albo oba mechanizmy mogą występować jednocześnie.

Proces zubożenia stopu w wyniku selektywnego rozpuszczania składników przebiega wolno. W warunkach laboratoryjnych można go więc śledzić jedynie metalograficznie po długich okresach badań, podczas gdy kinetycznie uzasadniony mechanizm wtórnego wydzielania przebiega bardzo szybko przy odpowiednim doborze wartości potencjału i rodzaju elektrolitu. Wydaje się więc, iż miarodajny jest jedynie ten mechanizm. W większości zbadanych ruchowych przypadków odcynkowania i odniklowania zdołano ustalić — przy zastosowaniu nowych, metalograficznych metod badawczych — że przyczyną tej korozji był selektywny mechanizm rozpuszczania. We wszystkich przypadkach zjawiska te występowały pod porowatymi warstewkami ochronnymi, które powstały w wodach chłodzących o wysokiej zawartości chlorków.

Odporność mosiądzu na odcynkowanie zależy od jego składu chemicznego i budowy strukturalnej. Najszybciej ulegają odcynkowaniu mosiądze dwufazowe, tzn. że skłonność do odcynkowania wzrasta w miarę zwiększania się udziału cynku. Skłonność do odcynkowania dwufazowych mosiądzów określa udział fazy β , która ulega rozpuszczeniu w przeciwieństwie do nie tkniętej fazy α .

Mosiądze z dodatkiem cyny mają większą skłonność do obydwu rodzajów odcynkowania (o ile nie są inhibitowane), podczas gdy mosiądze z dodatkiem Al przede wszystkim ulegają odcynkowaniu lokalnemu.

Procesowi odcynkowania sprzyjają napowietrzanie i nieznaczny przepływ wody, obecność chlorków, siarczków oraz większych ilości dwutlenku węgla. Hamująco natomiast na przebieg odcynkowania wpływa obecność szczelnych warstw ochronnych, naturalnych lub celowo wytworzonych. Odporność mosiądzu na odcynkowanie zależy od trwałości i zdolności regeneracyjnej warstwy ochronnej. Miejscowe zniszczenia tej warstwy, chemiczne lub mechaniczne, stwarzają warunki do zapoczątkowania niszczącego procesu korozji. Najbardziej niebezpieczne jest osadzanie się na powierzchni obcych ciał wytwarzających lokalne różnice potencjału. Alkalia zawarte w wodach (węglany) działają wybiórczo na składniki warstwy ochronnej rozpuszczając je (cynk, aluminium, cyna). W roztworach silnych elektrolitów w obecności wolnego CO_2 powstaje warstwa węglanów, która nie chroni rurek przed korozją. Zawartość CO_2 jest bardzo wysoka przy stosowaniu szpelenia wody kwasem, a zwłaszcza podczas chemicznego czyszczenia. Podobnie działa kwas siarkowodorowy powstały wskutek rozkładu substancji organicznych. Roztwory o dużym stężeniu soli działają ujemnie na zachowanie się stopów miedzi. Duża koncentracja chlorków w obecności O_2 wybitnie przyspiesza proces niszczenia warstwy ochronnej, zwłaszcza na mosiądżach z dodatkiem cyny. Można to zaobserwować w elektrowniach stosujących szpelenie kwasem solnym. Bardzo niekorzystny wpływ na metal rur mają azotyny i azotany. Obecne w wodzie chłodzącej koloidalne zanieczyszczenia organiczne mogą pośrednio powodować wytrącenie osadów, które przyczyniają się do powstania początkowych ogniw korozyjnych.

Szybki przepływ wody uniemożliwia wprawdzie osadzanie się obcych ciał, jednak nadmierna prędkość przepływu wody uniemożliwia tworzenie się warstwy ochronnej ze względu na zachodzący proces erozyjno-korozyjny (powstająca warstwa ochronna jest bowiem ciągle zmywana).

LITERATURA

- [1] Feller H. G.: Über die selektive Korrosion der Kupfer-Zink Legierungen. (O selektywnej korozji stopów miedziowo-cynkowych). *Z. Metallk.* 58 (1967), s. 875—885
- [2] Heidersbach R.: Clarification of the mechanism of the dealloying phenomenon. (Wyjaśnienie mechanizmu zubożenia stopów). *Corrosion* 24 (1968), s. 38—44
- [3] Langegger E. E., Robinson F. D. A.: A study of the mechanism of dezincification of brasses. (Zbadanie mechanizmu odcynkowania mosiądzów). *Corrosion* 25 (1969), s. 59—66
- [4] Pickering H. W., Byme P. J.: Partial currents during anodic dissolution of Cu-Zn alloys at constant potential. (Prądy cząstkowe w czasie anodowego rozpuszczania stopów miedziowo-cynkowych przy stałym potencjale). *J. Electrochem. Soc.* Vol. 116 (1969), s. 1492—1496
- [5] Rothenbacher P.: Zur Antzinkung von rekristallisierten und statisch belasteten Kupfer-Zink-Legierungen mit 30% Un. *Corrosion* 10 (1979), s. 391—400
- [6] Verink E. D., Heidersbach R.: Evaluation of the tendency for dealloying in metal systems. (Ocena skłonności układów metalowych do zubożenia. Korozja miejscowa przyczyną uszkodzeń metalu). *ASTM Special Technical Publication* 516 (1972), s. 303—322
- [7] Heidersbach R., Verink E. D.: The Dezincification of alpha and beta-brasses. (Odcynkowanie alfa i beta mosiądzów). *Corrosion* 28 (1972), s. 397—416