

Wpływ błędów technologicznych na degradację korozyjną stopu miedzi z grupy cunifer – CuNi10Fe1,6Mn

The influence of technological errors on the corrosion degradation of the copper alloy from the cunifer group – CuNi10Fe1,6Mn

JAKUB KOWALSKI
MILENA SUPERNAK-MARCZEWSKA
KRZYSZTOF EMILIANOWICZ
LECH NADOLNY*

DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2019.5-6.44>

Stopy miedzi z niklem, zwane cuniferami (Cu, Ni, Fe oraz R – reszta pierwiastków stopowych), są szeroko stosowane do produkcji elementów rurociągów okrętowych mających kontakt z wodą zaburtową, takich jak instalacja chłodzenia silnika głównego. Stopy te charakteryzują się bardzo wysoką odpornością korozyjną dzięki odpowiednio wykonanej pasywacji. Jednakże gdy pasywację przeprowadzi się nieprawidłowo, materiał traci właściwości antykorozyjne i często ulega korozji. Dodatkowo czynnikiem sprzyjającym procesom degradacji jest źle przeprowadzony proces spawalniczy. Celem niniejszej pracy jest pokazanie wpływu błędów powstałych w trakcie procesu produkcji i podczas testowania rurociągu na jego stan techniczny. Przedmiotem badań był fragment rurociągu wykonany ze stopu CuNi10Fe1,6Mn, pochodzący z jednostki pływającej po wodach morskich. Przeprowadzone badania makro- i mikroskopowe ujawniły szereg wad technologicznych, które wpłynęły na degradację tego elementu.

SŁOWA KLUCZOWE: miedzionikle, korozja, pasywacja

Copper and nickel alloys called cunifers (Cu, Ni, Fe and R – rest of alloy elements) have found wide application in the production of ship pipeline components in contact with sea water, such as, for example, the main engine cooling system. These alloys are characterized by a very high corrosion resistance, which is ensured by appropriately carried out passivation. However, with improperly carried out passivation, this material loses its anti-corrosion properties and is often corroded. In addition, a mistakenly conducted welding process is a factor conducive to degradation processes. The purpose of this work is to show the impact of errors created during the production process and pipeline testing for its technical condition. The subject of the research was a fragment of the pipeline made of CuNi10Fe1,6Mn alloy, coming from a vessel floating on sea waters. Macro- and microscopic examinations revealed a number of technological defects that affected the degradation of this element.

KEYWORDS: copper-nickels, corrosion, pasivation

Wprowadzenie

Cunifery (Cu, Ni, Fe oraz R – reszta pierwiastków stopowych) to stopy miedzi z niklem (o zawartości niklu od 2% do 10%) i dodatkami stopowymi w postaci żelaza i innych pierwiastków, np. manganu. Te stopy charakteryzują się bardzo wysoką odpornością korozyjną dzięki możliwości wytworzenia na ich powierzchni szczelnej warstwy pasywnej [1] i znalazły szerokie zastosowanie w produkcji rurociągów okrętowych mających kontakt z wodą zaburtową, takich jak instalacja chłodzenia silnika głównego czy instalacja przeciwpożarowa [2, 5].

Odporność korozyjna miedzi i jej stopów w warunkach ruchowych zależy od stanu i szczelności tlenkowej warstewki ochronnej [1–3]. Poprawę trwałości rur instalacji skraplaczy i innych wymienników ciepła wykonanych ze stopów miedzi osiąga się przez [3, 4]:

- zmniejszenie agresywności wody chłodzącej,
- stosowanie odpowiednich dodatków stopowych przy produkcji rur,
- stosowanie dodatków do wód inhibitujących procesy korozyjne,
- pokrywanie rur warstewkami ochronnymi.

Trwałość rur zależy również od: procesu technologicznego produkcji, stanu powierzchni wyprodukowanych rur oraz warunków cieplno-chemicznych w okresie eksploatacji. Te warunki wpływają na procesy niszczenia korozyjnego (o charakterze równomiernym lub lokalnym) materiału rur [4].

Na etapie tworzenia się warstwy pasywnej duży wpływ na procesy korozyjne ma także nadmierna prędkość przepływu wody (nadmierna prędkość przepływu medium uniemożliwia powstanie warstwy ochronnej). Jeżeli natomiast proces pasywacji zostanie przeprowadzony nieprawidłowo, powstanie kruchy oraz niestabilny film, który bardzo szybko zostanie wypłukany (nawet jeżeli szybkość przepływu będzie prawidłowa) [7]. Kolejnym czynnikiem

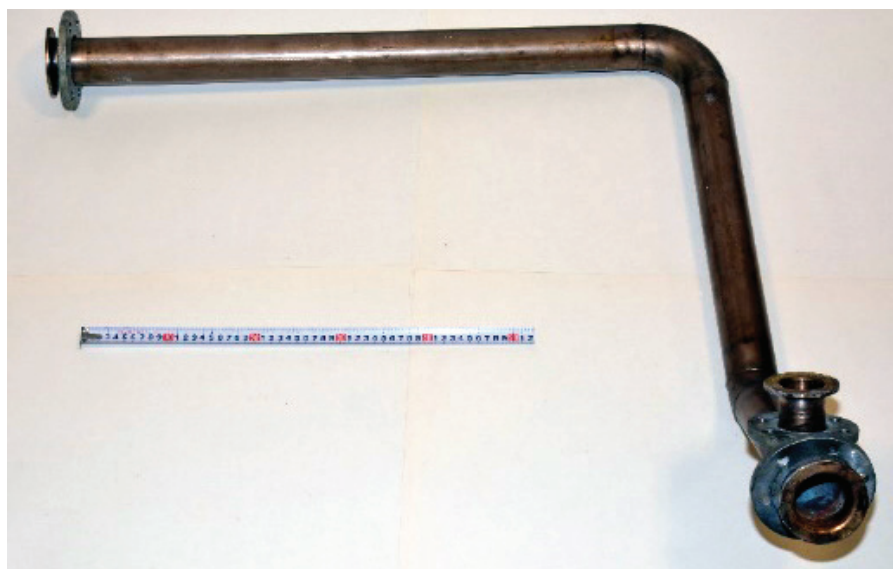
* Dr inż. Jakub Kowalski (jakub.kowalski@pg.edu.pl), <https://orcid.org/0000-0001-9603-1220> – Gdańsk University of Technology, Faculty of Ocean Engineering and Ship Technology, Department of Ship Manufacturing Technology, Quality Systems and Materials, Gdańsk, Poland
Dr inż. Milena Supernak-Marczewska (milena.supernak@pg.edu.pl), <https://orcid.org/0000-0001-9800-3127> – Gdańsk University of Technology, Faculty of Ocean Engineering and Ship Technology, Department of Ship Manufacturing Technology, Quality Systems and Materials, Gdańsk, Poland
Mgr inż. Krzysztof Emilianowicz (krzysztof.emilianowicz@pg.edu.pl), <https://orcid.org/0000-0002-6125-0762> – Gdańsk University of Technology, Faculty of Ocean Engineering and Ship Technology, Department of Ship Manufacturing Technology, Quality Systems and Materials, Gdańsk, Poland
Mgr inż. Lech Nadolny (lech.nadolny@pg.edu.pl), <https://orcid.org/0000-0001-7301-7493> – Gdańsk University of Technology, Faculty of Ocean Engineering and Ship Technology, Department of Ship Manufacturing Technology, Quality Systems and Materials, Gdańsk, Poland

negatywnie wpływającym na przebieg procesu pasywacji jest obecność substancji organicznych. Hamujący wpływ na przebieg procesów korozyjnych ma obecność szczelnych warstewek ochronnych – naturalnych lub wytworzonych celowo. Istnieje pewna grupa mechanizmów korozji, które mogą prowadzić do uszkodzenia filmu ochronnego i postępującego niszczenia materiału. Takie skutki może wywołać np. działalność bakterii znajdujących się w zaolejonej wodzie. Bakterie SRB w połączeniu z bakteriami tlenowymi tworzą na powierzchni danego fragmentu konstrukcji zawiesinę, która powoduje degradację materiału [5, 6, 9].

Obiekt badań

Obiektem badań był pochodzący ze statku fragment rurociągu instalacji chłodniczej silnika głównego, zasysającego wodę zaburtową (rys. 1). Cały rurociąg wykonano ze stopu CuNi10Fe1,6Mn (jego skład chemiczny podano w tabl. I). Badany fragment miał grubość ścianki wynoszącą 1,5 mm. Fragment zakończono kołnierzami montażowymi.

Kołnierze montażowe przyspawano technologią kwalifikowaną według normy PN-EN ISO 15614-6:2008 [8].



Rys. 1. Obiekt badań

Wykonano je ze stali nierdzewnej typu austenitycznego, której potencjał w miejscu kontaktu z rurociągiem jest zgodny z normą [7].

Biorąc pod uwagę wytyczne dotyczące eksploatacji rur cuniferowych [7], rurociąg przed włączeniem do eksploatacji powinien zostać poddany pasywacji z użyciem środków chemicznych, takich jak siarczek żelaza (II) czy azole (inhibitory miedzi – BTA/TTA/MBT), bądź przez dodanie NaDDTCc (dimetylotiokarbaminianu sodu) [7]. Stosowanie chemikaliów w celu pasywacji wymaga dobrego przygotowania oraz wyspecjalizowanej obsługi zarówno na etapie przygotowawczym, jak i podczas późniejszego usuwania powstałych produktów procesu. Zgodnie z przepisami [7] dopuszcza się możliwość wytworzenia ochronnej warstwy tlenkowej przez zalanie instalacji rurociągu świeżą wodą zaburtową – zarówno słoną, jak i słodką. Proces powinien jednak trwać od 14 do 90 dni (im dłużej, tym lepiej). Literatura podaje, że lepsze właściwości ochronne uzyskuje się w przypadku pasywacji przy pomocy wody morskiej [7]. Sama procedura powinna zostać wykonana tylko raz, przed rozruchem, a w przypadku wykorzystania wody słodkiej – przed pierwszym kontaktem z wodą morską bądź medium trawiącym. Ponadto wody morskiej można używać zarówno

do pasywacji, jak i konserwacji już wytworzonych powłok, natomiast wodę słodką można stosować tylko do pasywacji. Norma [7] odradza zastosowanie wody morskiej pochodzącej z rejonu zatoki/portu, gdyż stężenie bakterii typu SRB jest znacznie większe niż w przypadku wody z otwartego morza.

Na etapie prób rurociąg został zalany wodą morską pochodzą z Zatoki Gdańskiej. Dokonano pomiarów stężenia jonów chlorkowych i odczynu wody. Wyniki zestawiono w tabl. II.

Próbę szczelności przeprowadzono z użyciem zaburtowej wody portowej (medium zaolejone oraz zanieczyszczone siarką i jej związkami). Następnie pozostawiono ten rurociąg (bez poprzedniego osuszenia) na sześć miesięcy.

TABLICA I. Skład chemiczny badanego rurociągu

Typ rury	C [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Ni [%]	Fe [%]	Zn [%]	Zr [%]	Pb [%]	Cu [%]
Typ 1	0,0099	0,6424	0,0035	0,0017	10,4515	1,5347	0,002	0,0001	0,0038	reszta
Typ 2	0,0093	0,5114	0,0018	0,0023	10,3919	1,5034	0,0017	0,0001	0,0046	reszta
Typ 3	0,01	0,7225	0,0026	0,0024	10,6431	1,5683	0,0031	0,0001	0,003	reszta
Typ 4	0,017	0,6437	0,0022	0,0022	10,8699	1,659	0,0032	0,0001	0,0047	reszta

TABLICA II. Wyniki badania stężenia chlorków i odczynu wody morskiej w rejonie statku

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Wynik oznaczenia	Miejsce pobrania próbki
Chlorki	mgCl/dm ³	4099,2	rejon dziubu statku
Chlorki	mgCl/dm ³	4014,1	rejon rufy statku
Odczyn	pH	7,94	rejon dziubu statku
Odczyn	pH	7,90	rejon rufy statku

Zastosowana procedura była niezgodna z wytycznymi zawartymi w [7], co spowodowało wytworzenie się na powierzchni wewnętrznej rurociągu wykwitów korozyjnych oraz mazistej zawiesiny bogatej w aktywne bakterie typu SRB. Warto nadmienić, że te bakterie stają się aktywne jedynie w warunkach beztlenowych. Uszczelnienie rurociągu przez jego zamknięcie na ok. sześć miesięcy zainicjowało przereagowanie tlenu zawartego w dostarczonej wodzie i w konsekwencji – wzrost i aktywację bakterii. Ponowne przemieszanie już beztlenowej mieszaniny z wodą natlenioną wywołało wzrost prędkości korozji stopów CuNi10Fe1,6Mn [7]. Celem badań korozyjnych było ustalenie, czy rurociąg w obecnym stanie może zostać oddany do użytku.

Metodyka badań

Założono, że w ramach badań zostaną przeprowadzone oględziny ogólne metodą wizualną oraz badania makro- i mikroskopowe.

Pierwszym badaniem, mającym określić stan ogólny wewnętrznej powierzchni rury oraz złączy spawanych, było badanie wizualne okiem nieuzbrojonym i przy niewielkim powiększeniu (25×). Oględzinom ogólnym poddano 100% powierzchni wewnętrznej oraz 100% długości złączy spawanych. Na podstawie oględzin wytypowano miejsca pobrania próbek do badań mikroskopowych oraz oceniono poziom jakości złączy. Przywołana uprzednio norma [8] odwołuje się do norm PN-EN ISO 6520-1 [9, 10] jako podstawy do określenia rodzaju niezgodności spawalniczych i poziomu ich jakości. Przyjęto, że poziom jakości C na tak niskim poziomie jest akceptowalny.

W celu przeprowadzenia badań makroskopowych należało otworzyć (rozciąć) rurę. Rurę rozcinano za pomocą frezarki, bez użycia chłodziwa – aby uniknąć zabrudzenia powierzchni wewnętrznej; obroty frezarki dobrano tak, aby nie doprowadzić do nadmiernego nagrzania, które mogłoby mieć wpływ na strukturę materiału.

Wybrane odcinki starannie wycięto, zainkludowano, oszlifowano, wypolerowano i odtłuszczone. Następnie poddano obserwacji przy powiększeniu 100×, 500× i 1000×, pod mikroskopem metalograficznym Neophoto 2. Część zglądów wytrawiono na potrzeby analizy i oceny mikrostruktury materiału. Jako medium trawiące wykorzystano E1 – chlorek żelaza, alkohol, kwas solny – według [11].

Wyniki

Badania makroskopowe powierzchni wewnętrznej rury wykazały liczne ubytki oraz produkty o charakterze korozyjnym (rys. 2 i 3). Na powierzchniach w tych miejscach, gdzie materiał miał styczność z tzw. wodą stojącą – np. w rejonie kolanka, można zaobserwować znacznie większą degradację materiału niż w pozostałych rejonach (rys. 4). Badania połączeń spawanych uwidocznily nie tylko miejscowe ubytki korozyjne, lecz także braki w przetopie, pęknięcia czy pozostałości materiałów spawalniczych (rys. 5) bądź niepełny przetop (rys. 2), świadczące o niedbałości wykonania połączeń.

Wspomniane niezgodności spawalnicze są niedopuszczalne ze względów eksploatacyjnych. Są to uszkodzenia, które mogą w znacznym stopniu obniżyć wytrzymałość korozyjną danego materiału oraz negatywnie wpłynąć na trwałość eksploatacyjną elementu rurociągu.

Po badaniach makroskopowych przeprowadzono analizę uszkodzeń korozyjnych oraz możliwych pęknięć w mikrostrukturze. Analiza mikroskopowa wskazała na dużą

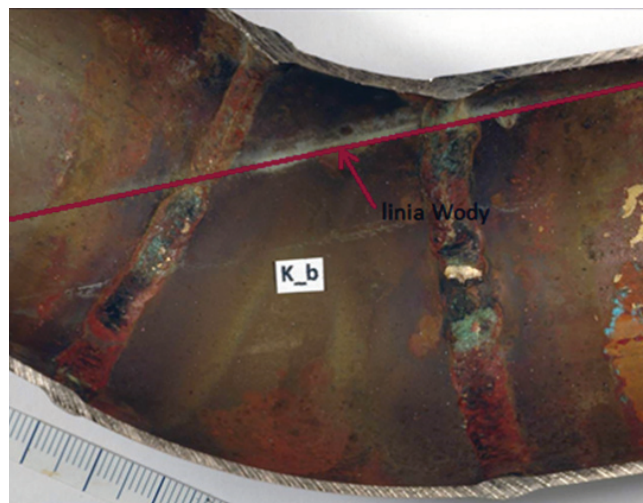
liczbę ognisk wżerów korozyjnych (rys. 6 i 8) oraz niewielką liczbę uszkodzeń struktury. W okolicach złączy spawanych zaobserwowano zastygnięte pęcherzyki gazów (rys. 7). Na rys. 8, gdzie zaprezentowano mikrostrukturę spoiny, widać wyraźny rozrost ziarna, co jest charakterystyczne dla miejsc, gdzie do materiału wpłynęła znaczna ilość ciepła.



Rys. 2. Prosty odcinek rury. Kolorem czerwonym zaznaczono niepełny przetop [9], a kolorem zielonym – produkty korozji



Rys. 3. Ten sam odcinek rurociągu co na rys. 2 przy powiększeniu 20×. Widoczne produkty korozji (wykwity) na powierzchni materiału



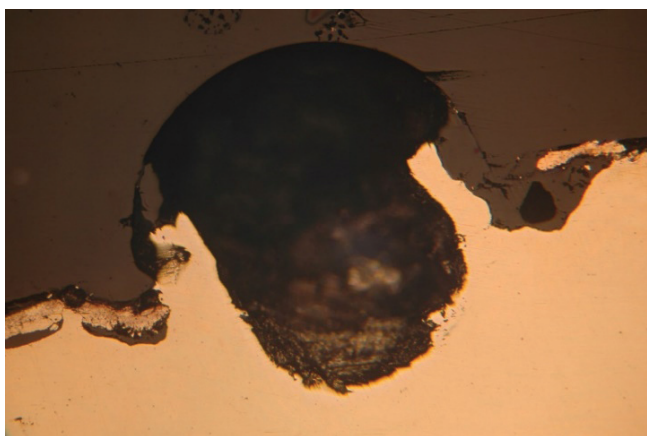
Rys. 4. Rejon kontaktu materiału z wodą stojącą (zaznaczony czerwoną linią). Widoczne uszkodzenia korozyjne na całej długości odcinka



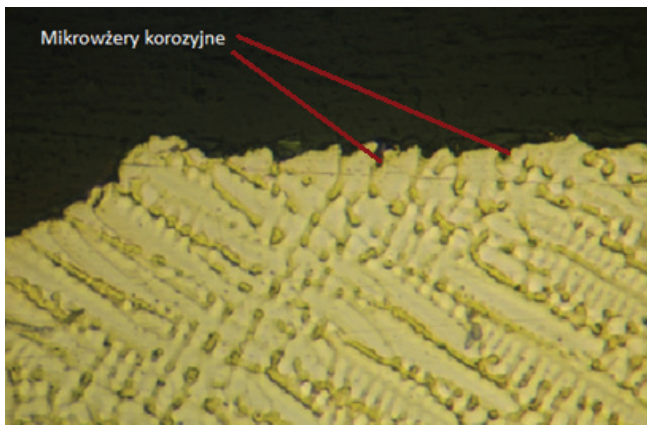
Rys. 5. Wada spawalnicza – w spoinie widoczne są części elektrody spawalniczej



Rys. 6. Zgląd metalograficzny nietrawiony (rejon – odcinek prosty rury). Powiększenie 1000x. Widoczne uszkodzenie materiału w postaci dwóch wyraźnych ognisk korozyjnych



Rys. 7. Zgląd metalograficzny nietrawiony (wnętrze spoiny – kolanko). Powiększenie 1000x. Widoczny pęcherzyk gazowy uwięziony w spoinie



Rys. 8. Mikrostruktura spoiny. Powiększenie 500x. Widoczne niewielkie wżery korozyjne

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań makro- i mikroskopowych odcinka rurociągu stwierdzono, że stan jego powierzchni wewnętrznej uległ znacznemu zniszczeniu. Świadczą o tym rozległe uszkodzenia o charakterze korozyjnym, takie jak liczne i rozległe (choć płytkie) ubytki materiału oraz obecne na powierzchni produkty korozji. Zaobserwowano ogniska korozyjne, które mogą świadczyć o początku propagacji korozji w głąb materiału. Stopień zaawansowania tych procesów nie pozwala przewidzieć ich dalszego wpływu na degradację korozyjną.

Niewłaściwie przeprowadzona pasywacja oraz błędy powstałe w trakcie spawania wpłynęły na przerwanie warstwy pasywnej na powierzchni materiału, co spowodowało zainicjowanie ognisk korozyjnych w tych miejscach. Zalecane jest użycie nowego elementu poddanego prawidłowej pasywacji.

LITERATURA

- [1] Dobrzański L.A. „Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo”. Warszawa: WNT, 2006.
- [2] Hu S., Liu L., Cui Y., Ying L., Wang F. “Influence of hydrostatic pressure on the corrosion behavior of 90/10 coppernickel alloy tube under alternating dry and wet condition”. *Corrosion Science*. 146 (2019): 202–212.
- [3] Śliwa A., Gawron P. „Pasywacja rur mosiężnych jako sposób przeciwdziałania procesom korozyjnym na początku ich eksploatacji”. *Energetyka*. 30 (2007): 922–925.
- [4] Bala H. „Korozja materiałów – Teoria i praktyka”. Częstochowa: WIPMIES, 2002.
- [5] Baszkiewicz J. „Korozja materiałów”. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2006.
- [6] Traverso P., Canepa E. “A review of studies on corrosion of metals and alloys in deep-sea environment”. *Ocean Engineering*. 87 (2014): 10–15.
- [7] DIN 86004-1:2015-07 Schiffe und Meerestechnik – Korrosionsvermindernde Bauweise, Maßnahmen und Inbetriebnahme von Rohrleitungen – Teil 1: CuNiFe-Rohrleitungssysteme.
- [8] PN-EN ISO 15614-6:2008 Specyfikacja i kwalifikowanie technologii spawania metali – Badanie technologii spawania – Część 6: Spawanie łukowe i gazowe miedzi i jej stopów.
- [9] PN-EN ISO 6520-1:2009 Spawanie i procesy pokrewne – Klasyfikacja geometrycznych niezgodności spawalniczych w metalach – Część 1: Spawanie.
- [10] PN-EN ISO 10042:2008 Spawanie – Złącza spawane łukowo w aluminium i jego stopach – Poziomy jakości dla niezgodności spawalniczych.
- [11] PN-CR 12361:2002-EN Badania niszczące spoin materiałów metalowych – Odczynniki do badań makroskopowych i mikroskopowych. ■