

С. С. Потапов, А. В. Рочев

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ И МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ЛАТУННЫХ ТРУБОК ПАРОКОНДЕНСАТОРОВ

S. S. Potapov, A. V. Rochev

MINERAL PHASES AND MECHANISM OF CORROSION OF STEAM-CONDENSER BRASS TUBES

The products of corrosion of brass tubes of steam-condenser from thermoelectric power station have been analyzed by various methods: visual-optic (microscope MBS-9), X-raying (diffractometer DRON-2.0, CuK_α -radiation), IR-spectroscopy (spectrometer UR-20), microanalysis (microanalyzer Superprobe-733). The products are representing by leaf-by-leaf crusts, consisting of copper, smithsonite, calcite and quartz. The definite mineral phases are products of brass corrosion through dezincation mechanism. The dezincation mechanism in comparison with known models is discussed.

ТЭЦ миасского машиностроительного завода (ММЗ) эксплуатируется почти 30 лет. За это время латунные трубки пароконденсаторов выработали установленный ресурс, и в августе 1997 г. были вырезаны и переданы начальником химической лаборатории Н. И. Маликовой нам для изучения. Трубки были смонтированы в виде пучка в корпусе пароконденсатора. Снаружи конденсатора находился пар, охлаждаемый циркулирующей внутри латунных трубок водой. Охлажденный пар оседал на конденсатор в виде воды с температурой 40—50 °С. Внутри латунных трубок циркулировала охлаждающая вода под давлением до 6 атмосфер с температурой от 12 до 30 °С в зависимости от времени года. На момент, предшествующий демонтажу трубок, циркуляционная вода имела следующие параметры: температура — 18 °С; жесткость общая — 3.7 мг-экв/л; pH — 8.32; Ca — 28.05, Mg — 27.91, Na — 4.1, Fe — 0.28, Al — 0.11, Cl — 9.4, SiO_2 — 4.8, SO_4 — 2.75, NO_3 — 1.13, PO_4 — 0.24 мг/л (данные химико-аналитической лаборатории ТЭЦ ММЗ). При длительном воздействии такой воды на внутренних поверхностях трубок образовались отложения продуктов коррозии, которые изучены визуально-оптически (микроскоп МБС-9), рентгенометрически (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение), ИК-спектроскопически (спектрометр UR-20), микроаналитически (анализатор Superprobe-733).

Установлено, что конденсаторные трубки изготовлены из однофазной α -латуни состава 70Cu-30Zn. Продукты коррозии внутри них представляют собой послойные корки (рис. 1). Непосредственно к латуни примыкает слой толщиной 0.2—0.3 мм, сложенный пористым агрегатом кристаллов меди октаэдрического габитуса (рис. 2). По данным микронзондовых исследований кристаллы меди химически весьма чисты и содержат не более 0.4 % цинка. Затем идет более мощный слой (0.7—0.8 мм) в виде плотной белой корки, состоящей преимущественно из смитсонита с незначительной примесью кальцита и, возможно, кварца. Инфракрасный спектр вещества этого слоя в сравнении с ИКС эталонного смитсонита [6] показан на рис. 3. Наружный слой новообразований (слой к воде) представляет собой темно-бурые, тонкие (не более 0.05 мм) скручивающиеся и отслаивающиеся пленки и чешуйки, основу которых составляют, видимо, органические соединения (широкое гало на дифрактограмме в области углов 2θ 15—39 градусов) с примесью кальцита.

Рис. 1. Схематический поперечный разрез латунной трубки пароконденсатора с продуктами коррозии. Стрелкой показано направление фронта замещения латуни медью:

1 — неизменная латунь; 2 — пористый агрегат октаэдрических кристаллов меди; 3 — массивная корка смитсонита, кальцита, кварца; 4 — пленка органического вещества с кальцитом; $a-a'$ — внутренняя поверхность трубки до коррозии; $b-b'$ — фронт замещения латуни на медь.

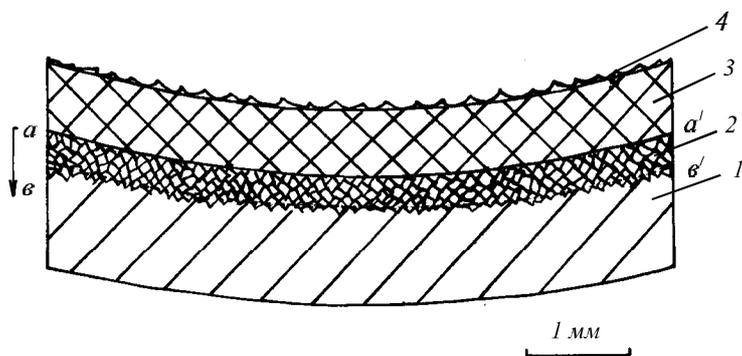




Рис. 2. Микрофотография пористого агрегата кристаллов меди октаэдрического габитуса

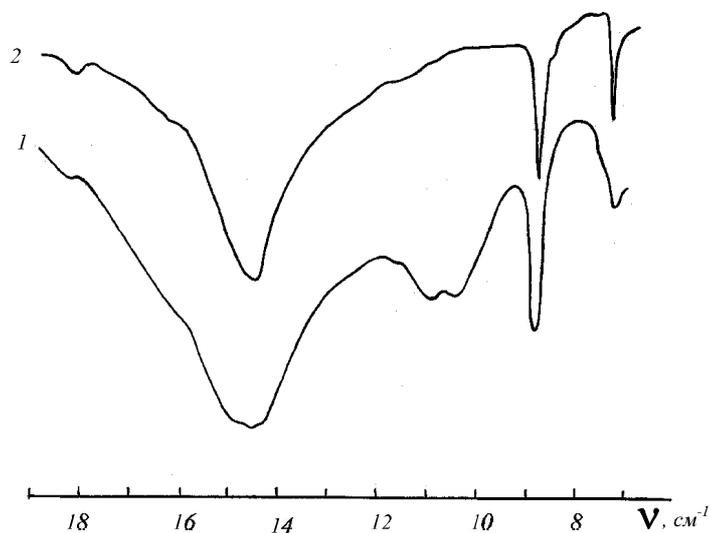


Рис. 3. Инфракрасный спектр карбонатной корки (зона 3) продуктов коррозии (1) в сравнении с ИК-спектром эталонного смитсонита (2)

Определенные нами минеральные фазы являются продуктами коррозии латуни по механизму обесцинкования, при котором пораженные участки трубок замещаются пористым агрегатом меди с сохранением формы замещаемого материала. Так, линия $a-a'$ (рис. 1) ровная и соответствует внутренней поверхности латунной трубки до коррозии. Линия $b-b'$ — неровная, извилистая и отвечает фронту замещения латуни на медь. За 30 лет эксплуатации латунь заместилась на медь почти на треть, и механическая прочность трубок заметно ослабла. Под давлением циркуляционной воды на трубках образовались продольные трещины. Поскольку трубки состоят из однофазной α -латуни, то замещение ее на медь произошло довольно равномерно по всей поверхности, но глубина замещения несколько варьирует.

Механизм обесцинкования латуней обсуждался многими исследователями [2—4], но единой адекватной модели до сих пор не создано. Существует два основных мнения относительно механизма обесцинкования. По первому из них происходит селективная коррозия цинка в латуни, оставляющая позади медный остов. По второму варианту имеет место полное растворение латуни с последующим осаждением меди. П. Т. Гильберт [1] указывает, что протекают оба эти процесса, а соотношение между ними зависит от обстоятельств. Наши исследования подтверждают правильность второго варианта и уточняют его. В действительности происходит растворение латуни с переходом составляющих ее элементов в раствор. Медь, как элемент химически не очень активный, отлагается *in situ* в виде кристаллов. Цинк же, как более активный и миграционноспособный металл, взаимодействует с гидрокарбонат-ионом циркуляционной воды, содержание которого достигает 7 мг-экв/л, с

образованием смитсонита. Под коркой отложившегося смитсонита продолжают идти коррозионные процессы, поскольку сама корка и пористый агрегат из кристаллов меди являются проницаемыми для циркуляционной воды. При этом латунь замещается на все увеличивающийся слой пористой меди, ослабляя прочность трубки, а выносимый внутрь трубы цинк наращивает смитсонитовую корку. По П. Т. Гильберту [1] «продукты коррозии цинка, возникающие при обесцинковании, могут уноситься, но в некоторых условиях могут образовывать объемные отложения на поверхности, способные, например, приводить к засорению водопроводной арматуры». Можно предположить, что указанные П. Т. Гильбертом «продукты коррозии цинка» являются смитсонитом, но сам автор раздела «Медь и медные сплавы» в справочнике [1] их никак не называет. В известной нам литературе не встречается упоминаний о смитсоните как продукте коррозии латуней. Наша работа поэтому позволила детализировать и уточнить механизм обесцинкования латуней и более приблизиться к пониманию сложных процессов коррозии на основе изучения строения и состава минеральных фаз ее продуктов.

Авторы благодарны Н. И. Маликовой за предоставление информации и материала для исследований, Т. М. Рябухиной за съемку рентгенограмм, В. Е. Еремяшеву за получение ИК-спектра, А. А. Агаханову и Л. А. Паутову за помощь в проведении микронзондовых исследований, Н. В. Паршиной за подготовку иллюстраций, Б. В. Чеснокову и В. В. Ершову за инициацию завершения работы и поддержку в опубликовании ее результатов.

Литература

1. Коррозия. Справочное издание. Под ред. *Л. Л. Шрайера*. Пер. с англ. М. : Metallurgia, 1981. 632 с.
2. *Evans U. R.* Oxidation of Metals, Edward Arnold, London. 1960.
3. *Fink F. M.* Trans. Electrochem. Soc. , v. 75. P. 441. 1939.
4. *Heidersbach R.* Corrosion, v. 24. P. 38. 1968.
5. *Lucey V. F.* Brit. Corrosion J. , v. 1. P. 9, 53. 1965.
6. *Moenke H.* Spectranalyse von Mineralien und Gesteinen. Mineralspektren. Berlin: Akademie-Verlag. 1962.