

**KOROZJA ŻELIWA SFEROIDALNEGO
W WODZIE TERMALNEJ**

J. BANAŚ¹, E. GUZIK², B. MAZURKIEWICZ³, W. SOLARSKI⁴
Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30 Kraków

STRESZCZENIE

Właściwości korozyjne żeliwa sferoidalnego scharakteryzowano w średnio zmineralizowanej wodzie termalnej zawierającej CO₂ i H₂S, na podstawie badań elektrochemicznych i pomiarów w instalacji przemysłowej. Stal węglowa i żeliwo sferoidalne wykazują małe różnice w przebiegu polaryzacji i szybkości korozji w wodach termalnych wyznaczonych metodami LSV, EIS i LPR. Różnice te nie uzasadniają zastosowania rurociągów żeliwnych w miejsce stalowych.

Key words: corrosion of cast iron, geothermal water

1. WSTĘP

Żeliwo jest tanim tworzywem metalicznym używanym m.in. do wytwarzania rur stosowanych do przesyłania wody. Rury żeliwne używane są od ponad 200 lat, a okres ich eksploatacji wynosi co najmniej kilkadziesiąt lat. W tym okresie zużycie korozyjne powierzchni wewnętrznych jest małe, pomimo iż woda zawiera dużo tlenu - czynnika katodowego w procesie korozji. Rury żeliwne są stosowane także do transportu ścieków, cieczy znacznie bardziej agresywnych. Również w tym przypadku odporność korozyjna jest zadawalająca. Rozwój technik wytwarzania umożliwił produkcję żeliwa z grafitem sferoidalnym o podwyższonych własnościach wytrzymałościowych. W tym przypadku wytrzymałość na rozciąganie jest porównywalna do stali konstrukcyjnych. Sygnalizowano również w literaturze, że żeliwo to posiada większą odporność korozyjną [1]. Korzystne rozłożenie wtrąceń

¹ *prof.dr hab., jbs@agh.edu.pl*

² *prof.dr hab.inż., guz@agh.edu.pl*

³ *dr inż.*

⁴ *dr, wso@agh.edu.pl*

katodowych (grafitu) powoduje, że osnowa żeliwa pokrywa się warstwą anodową o dobrej adhezji hamującą korozję w ośrodkach wodnych [2]. Z tego względu uznano za celowe sprawdzenie przydatności żeliwa z grafitem sferoidalnym do transportu wody termalnej. Uznano, że wytrzymałość na rozciąganie na poziomie stali konstrukcyjnej jest wystarczająca do transportu wody pod ciśnieniem ok. 25 bar, a zastosowanie odpowiednich połączeń rur (np. Victaulic) zapewni dobrą wytrzymałość ciśnieniową.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały do badań

Badania prowadzono na żeliwie sferoidalnym o symbolu GJS-400-15, które posiadało strukturę o osnowie ferrytyczno-perlitycznej, oraz na stali węglowej St37, z której wykonana jest instalacja obiegu wody termalnej (tabl. 1).

Tablica 1. Skład chemiczny badanych stopów
Table 1. Chemical composition of examined alloys

Symbol	Skład chemiczny, %								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V
St 37	0,174	0,448	0,995	0,0160	0,0108	0,0517	0,0176	0,0012	<0,0005
GJS-400-15	3,63	2,68	0,205	0,0164	0,0177	0,0133	0,0104	<0,0007	0,00074

2.2. Warunki pomiarów

Środowiskiem korozyjnym jest woda termalna typu Na-Ca-SO₄-Cl, według klasyfikacji Altowskiego – Szwieca, o mineralizacji 2330 – 2339 mg/dm³. Zawartość chlorków kształtuje się na poziomie 406 – 412 mg/dm³. Woda w 1dm³ zawiera rozpuszczony gaz o objętości po rozprężeniu 190cm³, w którym stężenie CO₂ jest równe 25,5%, a H₂S – 0,02%.

Woda termalna wypływa ze złoza pod ciśnieniem 27 barów o temperaturze 86°C. Przepływając przez instalację z liniową szybkością 2 – 5 m/s jest schładzana do temperatury 55 - 60°C zależnie od zapotrzebowania na ciepło.

2.3. Technika pomiarów

Badania polaryzacyjne (chronowoltamperometryczne LSV) prowadzono na powierzchni stali St37 i żeliwa sferoidalnego w wodzie termalnej, nasyconej CO₂ lub Ar, przy temperaturze 80°C. Temperatura pomiaru odpowiada temperaturze wody

termalnej z odwiertu. Badania wykonano za pomocą układu VoltaLab PG7 301. Rejestrowane wartości potencjału mierzone w odniesieniu do elektrody Ag/AgCl. Szybkość korozji w pomiarach laboratoryjnych oceniono na podstawie widm elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykonanych na obu stopach w autoklawie przy ciśnieniu gazów Ar lub CO₂ wynoszącym 20 bar.

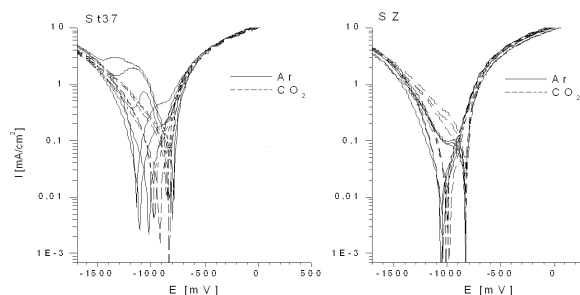
Szybkości korozji w warunkach przemysłowych wyznaczono w instalacji zatlaczania wody w Geotermii Podhalańskiej S.A. stosując technikę pomiaru oporu polaryzacyjnego (LPR). Metodykę pomiaru opracowano we współpracy z Katedrą Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej.

Równolegle, w celach kontrolnych, przeprowadzono pomiary szybkości korozji metodą grawimetryczną.

3. WYNIKI BADAŃ

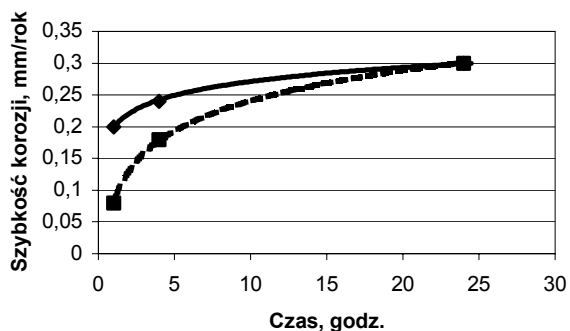
Pomiary polaryzacji katodowej i anodowej stali i żeliwa wskazują na niewielkie różnice w przebiegu krzywych (rys.1). W obszarze polaryzacji anodowej obydwie stopy roztwarzają się aktywnie. W zakresie małej polaryzacji anodowej obserwuje się nieco wolniejszą szybkość roztwarzania objawiającą się dla stali niewielkim przegięciem, a dla żeliwa większym nachyleniem krzywej. Pomiary powyższe nie ujawniają istotnego wpływu dwutlenku węgla na przebieg polaryzacji.

Wartości potencjału korozji wyznaczono w równoległych pomiarach. Wynoszą one dla stali St37 w wodzie: nasyconej argonem $-0,890$ V, nasyconej CO₂ $-0,880$ V, a dla żeliwa sferoidalnego w obydwu ośrodkach $-0,850$ V. Potencjały te leżą w obszarze małej polaryzacji anodowej dla obu stopów. Na podstawie wartości rezystancji impedancyjnej z pomiarów EIS obliczono wskaźniki szybkości korozji, które zamieszczono na rysunku 2. Szybkość korozji stali i żeliwa jest zbliżona, aczkolwiek początkowa szybkość korozji żeliwa była znacznie niższa.



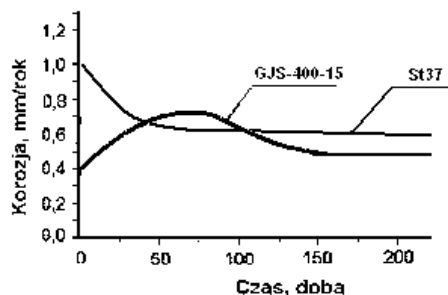
Rys. 1. Krzywe polaryzacyjne LSV dla stali St37 i żeliwa sferoidalnego SZ w wodzie termalnej nasyconej Ar lub CO₂ (temp. 80°C)

Fig. 1. Polarisation curves (LSV) of St37 steel and spheroidal cast iron (SZ) in the geothermal water saturated with Ar or CO₂ (temp. 80°C)



Rys. 2. Szybkość korozji stali St37(♦) i żeliwa sferoidalnego (■) w wodzie termalnej nasyconej CO₂ (temp. 80°C)
 Fig. 2. Rate of corrosion of St37 steel (♦) and spheroidal cast iron (■) in the geothermal water saturated with CO₂ (temp. 80°C)

Rzeczywistą szybkość korozji stali i żeliwa wyznaczono w instalacji przemysłowej metodami LPR i grawimetryczną. Monitorowanie metodą LPR prowadzono w instalacji zatłaczania wody termalnej przy temperaturze 55 - 60°C (rys.3). Również w tych pomiarach potwierdzono, że warstwa powierzchniowa na żeliwie (naskórek odlewniczy) jest przyczyną mniejszej początkowej szybkości korozji. W toku długotrwałych pomiarów szybkość korozji żeliwa wzrasta, by ostatecznie ustalić się na poziomie zbliżonym do stali St37. Szybkość korozji wyznaczoną w pomiarach elektrochemicznych zweryfikowano za pomocą pomiarów grawimetrycznych uzyskując zadawalającą zgodność wyników.



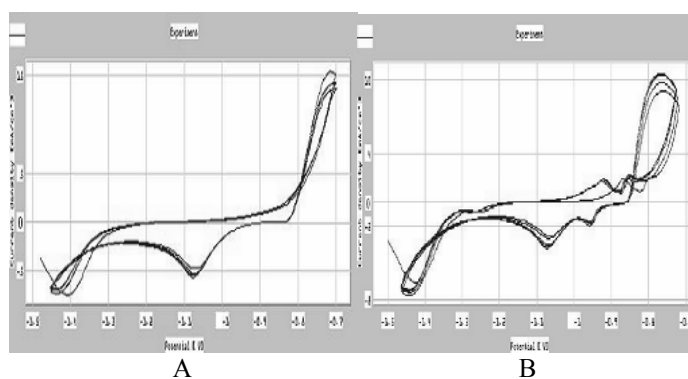
Rys. 3. Szybkość korozji stali i żeliwa wyznaczona metodą pomiar oporu polaryzacyjnego (LPR) w stacji zatłaczania wody termalnej
 Fig. 3. Corrosion rate of steel and cast iron from measurements of linear polarization resistance (LPR) in geothermal plant

Obraz zniszczeń korozyjnych próbek grawimetrycznych ze stali St37 i żeliwa sferoidalnego po 90 dobach ekspozycji w instalacji obiegu zatłaczania wody termalnej przedstawiono na rysunku 4. Na żeliwie obserwuje się tworzenie bruzd powstałych wskutek korozji, które leżą w kierunku przepływu wody. W przypadku stali stwierdza się korozję ogólną połączoną z trawieniem płaskich, rozległych obszarów.



Rys. 4. Obraz korozji żeliwa sferoidalnego (A) i stali St37 (B) po ekspozycji w instalacji wody termalnej w ciągu 90 dni (pow. 4x)
 Fig. 4. Image of corrosion of spheroidal cast iron (A) and St37 steel (B) in geothermal plant after 90 days (magn. 4x)

W badaniach polaryzacji powierzchni żeliwa z naskórkem oraz z wnętrza odlewu stwierdzono niewielkie różnice w gęstości anodowego roztwarzania (rys. 5). Na krzywej anodowej żeliwa z naskórkem (rys.5B) powyżej potencjału $-1,0$ V są obecne maksima prądowe związane z intensywnym procesem anodowym nie występujące na krzywych wewnętrznej powierzchni żeliwa. Fakt ten wyjaśnia mniejszą szybkość procesu w początkowym stadium korozji żeliwa z naskórkem.



Rys. 5. Krzywe polaryzacji żeliwa w wodzie termalnej, temp. 50°C. A – żeliwo, B – żeliwo z naskórkem
 Fig. 5. Polarization curves of cast iron in geothermal water, temp. 50°C. A – spheroidal cast iron, B – spheroidal cast iron with skin

4. WNIOSKI

Obecność dwutlenku węgla i siarkowodoru w wodzie termalnej powoduje, że zarówno stal konstrukcyjna St37, jak i żeliwo sferoidalne korodują z szybkością kilkakrotnie większą niż w odgazowanej wodzie termalnej.

Na podstawie badań polaryzacyjnych oraz pomiarów szybkości korozji przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych stwierdzono, że tak własności elektrochemiczne, jak i szybkość korozji żeliwa sferoidalnego są zbliżone do stali konstrukcyjnej St37. Początkowo mniejsza szybkość korozji żeliwa jest determinowana roztwarzaniem naskórka odlewniczego.

LITERATURA

- [1]. C.H. Chang, T.S. Shih, AFS Transactions, 102, 357 (1994)
- [2]. E.Guzik, B.Stypuła, J.Banaś, Ochrona przed korozją, 11s/A/2004, 49-55(2004)

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji KBN w ramach projektu celowego nr 6.T08 2002 C/05941.

CORROSION OF SPHEROIDAL CAST IRON IN GEOTHERMAL WATER

SUMMARY

Corrosion properties of spheroidal cast iron in geothermal water containing CO₂ and H₂S were examined using electrochemical and plant measurements. There were found slight differences in the polarization characteristic and the corrosion rate of the cast iron in relation to St37 steel. Investigation were carried out using the LSV, EIS and LPR techniques. The small differences in the corrosion rate between St37 steel and cast iron do not justify applying the spheroidal cast iron in the construction of pipe line.

Recenzent: Prof. Stanisław Dobosz