Vermeidung der Trockenrissigkeit von im Meerwasser gebildeten schützenden Deckschichten auf Kupfer-Nickel-Legierungen

Langer, M., Friedrich, S. (1)

Kupfer-Nickel-Legierungen bilden im Kontakt mit Meerwasser dünne schützende Deckschichten auf der Oberfläche. Die hieraus resultierende hohe Beständigkeit dieser Werkstoffgruppe kommt vielen Anwendungen in der maritimen Technik zugute. Ihre leichte Verarbeitbarkeit und Schweißbarkeit erweisen sich als vorteilhaft bei der Fertigung von Blechen, Rohren und Formteilen. So kommt die Legierung CuNi10Fe1,6Mn („CuNi10") z.B. als Material für Meerwasserleitungen, Wärmetauscher, Kondensatoren oder Plattierungen im Schiffbau, für Meerwasserentsalzungsanlagen und Bohrplattformen zum Einsatz. Trocknen die gebildeten Deckschichten aus, bilden sich Risse, welche bei erneutem Kontakt mit Meerwasser zu einem zeitweise verstärkten Korrosionsangriff des Grundwerkstoffes führen. Im Rahmen der vorgestellten ausgewählten Untersuchungen wird eine Möglichkeit zur Vermeidung von Trocknungsrissen aufgezeigt.

Im Labor kann die Deckschichtbildung auf CuNi10 mit künstlichem Meerwasser, etwa entsprechend ASTM D 1141-98, nachgestellt und untersucht werden. Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Strömung beeinflussen diesen Prozess wesentlich und sind bereits beschrieben worden, wie die ausgewählten Veröffentlichungen belegen [1-5]. Bei REM-Aufnahmen der deckschichtbehafteten Oberflächen fällt immer wieder auf, dass sich Rissnetzwerke ausbilden, welche offenbar eine Folge der Verdampfung von Hydratwasser und der begleitenden Schrumpfung der überwiegend oxidischen Deckschichtprodukte sind (Bild 1) [2].

Im Zusammenhang mit Konditionierungsprozessen bei dem Zusammensetzen von Anlagenteilen aus Kupfer-Nickel-Werkstoffen und später bei Wartungsarbeiten an Anlagen, welche sich im Betrieb mit Meerwasser befinden, können durch das Ablassen des wässrigen Mediums z.B. aus Rohren die deckschichtbehafteten Oberflächen teilweise abtrocknen. Durch die Bildung von Trocknungsrissen kommt es beim Wiedereinsetzen in das Meerwasser zum partiellen Ablösen der vorhandenen Deckschichten infolge des verstärkten Angriffs im Bereich der Risse, in denen das Medium den ungeschützten Grundwerkstoff kontaktieren kann. In sauberem, sauerstoffhaltigem Meerwasser tritt in der Regel umgehend Selbstheilung durch Deckschichtneubildung ein. In Brackwasser (Häfen), welches häufig durch Sulfid verunreinigt ist, können diese Zustände jedoch zu nachhaltigen Korrosionsschäden nach bekannten Mechanismen führen [6, 7]. Bereits dünne Deckschichten, welche durch eine Vorbehandlung von Bauteilen in belüftetem Meerwasser gebildet wurden, können hingegen die korrosive Wirkung von Sulfid für einen kurzen Zeitraum deutlich unterdrücken [8]. Dem Schutz solcher dünnen Schichten kommt eine besondere Bedeutung zu, da Belastungen durch Brackwasser bei Einfahrprozessen keine Seltenheit sind.

Zielsetzung

Ziel der Arbeiten war es, die beim Entleeren von meerwasserführenden Anlagen oder Anlagenteilen aus CuNi10 nach Konditionierungsprozessen oder im Zuge von Wartungsarbeiten auftretende Trocknung oder Teiltrocknung bereits deckschichtbehafteter CuNi10-Oberflächen mit den damit einhergehenden Trocknungsrissen durch zeitweise Aufbringung von filmbildenden hygroskopischen Substanzen zu vermeiden. Diese Art der Oberflächenbehandlung soll auf die Dauer der Trockenlagerung beschränkt sein.

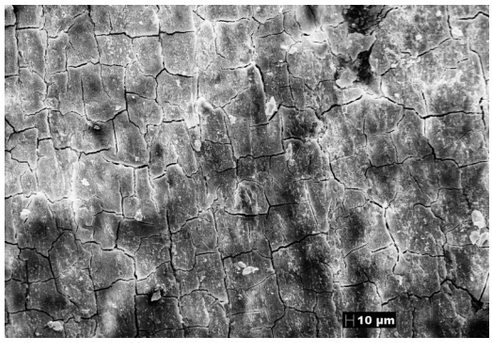

Bild 1: REM- Darstellung des Rissnetzwerks auf CuNi10-Deckschichten, welche in natürlichem Meerwasser gebildet wurden

Ein Schwerpunkt bestand in der Auswahl geeigneter feuchtigkeitsbewahrender Substanzen, welche als wässrige Lösung auf die Innenoberfläche von CuNi10-Rohren aufgebracht werden und nach Abtrocknung des Hauptteils an Wasser als haftender Film während der Trockenlagerung bestehen bleiben. Beim Wiedereinsetzen in Meerwasser werden die Substanzen wieder abgespült.

Werkstoff und Medien

Es wurden Rohrproben der Legierung CuNi10Fe1,6Mn (UNS C70600) mit den Abmessungen Ø 30,0 x 1,5 mm, nahtlos

Ni	Fe	Mn	Cu	Zn max.	C max.	Pb max.	S max.	andere max.
9,0-11,0	1,0-2,0	0,5-1,0	Rest	0,5	0,05	0,02	0,05	0,2
10,36	1,65	0,81	86,96	0,01	0,01	0,002	0,003	P: 0,0014 Zr: 0,01

Tab. 1: CuNi10Fe1,6Mn: zulässige Elementgehalte und Werkstoffanalyse (Ma.-%)

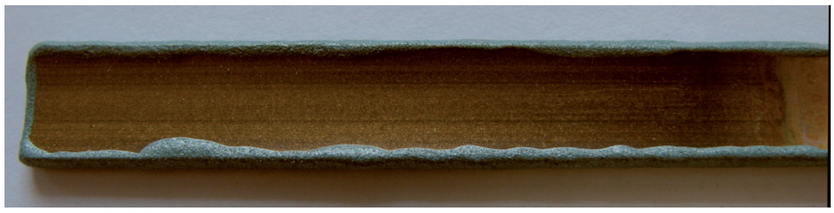

Bild 2: Galvanostatisch in künstlichem Meerwasser erzeugte Deckschicht auf CuNi10 (exemplarisch)

gezogen und lösungsgeglüht in Übereinstimmung mit DIN 86019 und DIN 85004 T4, eingesetzt. Sie wurden von KME Germany GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt und kamen im Lieferzustand zum Einsatz. Die Werkstoffzusammensetzung ist in Tabelle 2 im Vergleich zu den Normengehalten angegeben.

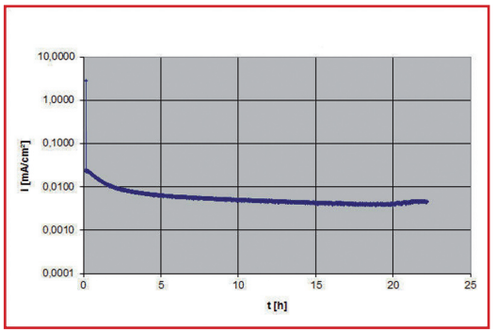

Bild 3: Potentiostatischer Halteversuch in künstlichem Meerwasser nach galvanostatischer Deckschichtbildung mit 5 µA/cm² über 48 h und Behandlung 1); 25 °C, pH = 8,2

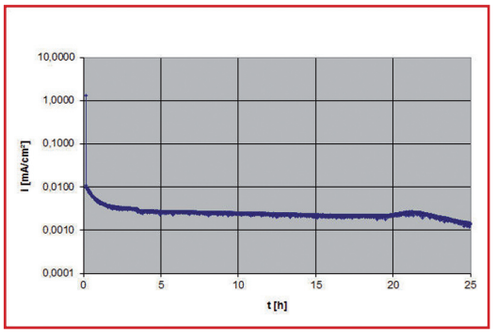

Bild 4: Potentiostatischer Halteversuch in künstlichem Meerwasser nach galvanostatischer Deckschichtbildung mit 5 µA/cm2 über 48 h und Behandlung 2); 25 °C, pH = 8,2

Als Untersuchungsmedium kam künstliches Meerwasser nach ASTM D 1141-98 zum Einsatz, welches eine gute Annäherung an die chemische Zusammensetzung internationaler Meer- bzw. Ozeanwässer ermöglicht.

Als filmbildende hygroskopische Verbindung wurde Polyethylenglykol („PEG“) 400 ausgewählt. Zur Oberflächenbehandlung deckschichtbehafteter CuNi10- Oberflächen kamen wässrige Lösungen mit Gehalten von 5-10 Ma-% PEG und einem Zusatz von 0,25 Ma.% 1,6-Hexandiol (zur Unterdrückung der Biofilmbildung) zum Einsatz.

Elektrochemische Untersuchungen

Ein wesentlicher Teil der Arbeiten beinhaltete die Bildung schützender Deckschichten durch potentiostatische und galvanostatische Halteversuche an kleinen Werkstoffproben innerhalb kurzer Zeiträume. Die schnelle Nachstellung von Kupfer-Nickel-Deckschichten im Labor war für deren weiterführende elektrochemische Untersuchung wünschenswert.

Die hier gezeigte Folgeuntersuchung in Form potentiostatischer Halteversuche mit geringer anodischer Polarisation derart hergestellter Deckschichten hatte zum Ziel, die Wirkung von Feuchthaltesubstanzen auf die elektrochemisch erfassbaren Korrosionseigenschaften der Deckschichten in künstlichem Meerwasser nach einer zwischenzeitlichen Trockenlagerung zu ermitteln. Auf diese Weise sollte ein indirekter Nachweis über die Vermeidbarkeit von Trocknungsrissen durch Anwendung dieser Substanzen erbracht werden.

Zu diesem Zweck wurden in galvanostatischen Halteversuchen forciert erzeugte Deckschichten (Bild 2) für kurze Zeiträume trocken gelagert und nachfolgend in der Messzelle potentiostatisch mit +20 mV gegenüber dem Ruhepotential polarisiert. Die über 20 bis max. 70 h aufgezeichneten Stromdichten geben Auskunft über den Deckschichtzustand. Da im angewendeten Potentialbereich (nahe Ruhepotential) die kathodische Sauerstoffreduktion noch einen deutlichen Anteil an der Summenkurve besitzt, wurde in allen Fällen aktiv belüftet, um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen und die Deckschichtneubildung (Oxide) zu unterstützen.

Verglichen wurden folgende Zustände nach Spülen mit deionisiertem Wasser:

1) 40 min Lagerung an Luft ohne Behandlung
2) 40 min Lagerung an Luft nach Spülung mit 10 Ma.-% PEG / 0,025 Ma.-% 1,6-Hexandiol; vor elektrochemischer Messung Spülung mit deionisiertem Wasser

Es ist zu erkennen, dass die Stromdichte im Falle der trockengelagerten Deckschicht ohne Behandlung auf einem höheren Niveau verläuft als bei der behandelten Deckschicht (Bild 3, 4). Dies kann als Hinweis auf die rissvermeidende Wirkung des hygroskopischen Oberflächenfilms gewertet werden.

Umwälzversuche mit künstlichem Meerwasser

Die wichtigsten Merkmale der Umwälzanlage („Looptest“) sowie die Versuchsparameter sind in Tab. 2 zusammengefasst. Aus einem temperierbaren Tank wird das künstliche Meerwasser mittels einer Pumpe angesaugt, durch zwei parallele Prüfstrecken geleitet und wieder zum Tank zurückgeführt. Ein Bypass und entsprechend angeordnete Absperrventile gestatten die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit und ggf. das Stilllegen eines Prüfstranges zwecks Probenwechsel bei laufendem Betrieb des zweiten Prüfstranges.

Die Registrierung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte an beiden Prüfstrecken auf Basis von Ultraschallmessungen. Zur Aufzeichnung der Polarisationswiderstände bzw. Korrosionsgeschwindigkeiten an beiden Prüfstrecken kam ein für Rohre ausgelegtes 2-Kanal-Korrosionsmessgerät

Tankvolumen	1 m^3
Rohrstrecken	2
Strömungsgeschwindigkeit im Rohr	1,5 m/s
Temperatur	25 °C
pH (25 °C)	8,2
O_2-Gehalt	ca. 6 mg/l

Tab. 2: Wichtige Anlagen- und Versuchsparameter

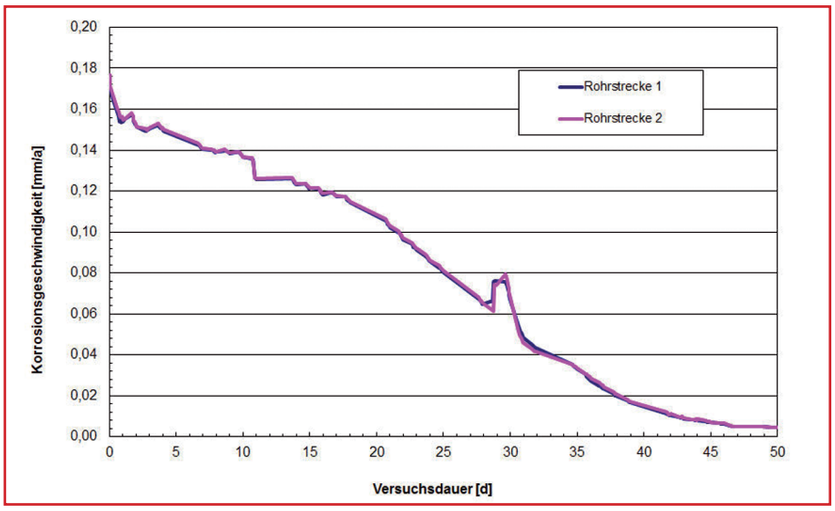

Bild 5: Korrosionsgeschwindigkeiten in CuNi10-Rohren, durchströmt von künstlichem Meerwasser

zur Anwendung, bei dem zwei galvanisch getrennte Rohrabschnitte als Elektroden fungierten. Die Aufzeichnung von Temperatur und Sauerstoffgehalt erfolgte ebenfalls kontinuierlich direkt in der Anlage.

Es wurden mehrere kombinierte Versuche mit Deckschichtbildung im Looptest, Trockenlagerung und Wiedereinsetzen in die Anlage durchgeführt, um einen möglichen Effekt sicher nachweisen zu können. In Bild 5 ist exemplarisch der Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeiten von neu eingebauten Rohren über 50 Tage dargestellt. Die zwischen 28 und 30 Tagen auftretende kurzzeitige Erhöhung der Werte wurde bereits in zurückliegenden Versuchen [2] festgestellt. Sie ist vermutlich auf Umbauprozesse der Deckschicht zurückzuführen. Nach bereits 50 Tagen Umwälzung wird ein niedriges Niveau von < 10 µm/a erreicht. Beide Rohre weisen dabei nahezu gleiche Werte auf.

Eine visuelle Bewertung der Rohrinnenflächen zeigt fest haftende, sehr homogen ausgebildete und schwarz erscheinende Deckschichten (Bild 6).

Nach einer Trockenlagerung über 14 Tage mit und ohne Behandlung erfolgte eine Fortsetzung des Umwälzversuches über 15 bis 20 Tage, wobei die in Bild 7 dargestellten Kurven erhalten wurden. Gut zu erkennen ist eine signifikante Abweichung der Korrosionsgeschwindigkeiten beider Rohrstrecken im Laufe der ersten fünf Tage. Die vor ihrer Trockenlagerung mit PEG 400 behandelte Strecke weist eine niedrigere Korrosionsgeschwindigkeit auf als die unbehandelte. Weitere Versuche mit Lagerzeiten von drei bis fünf Tagen bestätigen das in Bild 7 gezeigte Verhalten.

Bei den Proben aus Versuch 3 und 9, die direkt nach der Lagerung untersucht wurden, zeichnet sich ein signifikanter Unterschied bei den Lasten, welche zum Schichtdurchbruch führen, ab. Die mit einem Feuchtfilm versehenen Deckschichten haften offenbar etwas besser auf dem Grundwerkstoff als die unbehandelt gelagerten. Die Unterschiede liegen zwischen 20 und 25 %. Auch nach einem erneuten Umwälzversuch ergaben am Ende die ehemals mit Feuchtfilm gelagerten Proben die höheren kritischen Lasten. Dies bedeutet, dass der Einfluss der Lagerung auch nach der erneuten Auslagerung in Meerwasser bestehen bleibt. Die Ergebnisse sind als Indiz für die Wirksamkeit der Feuchtfilme im Hinblick auf die Vermeidung von Deckschichtrissen zu werten.

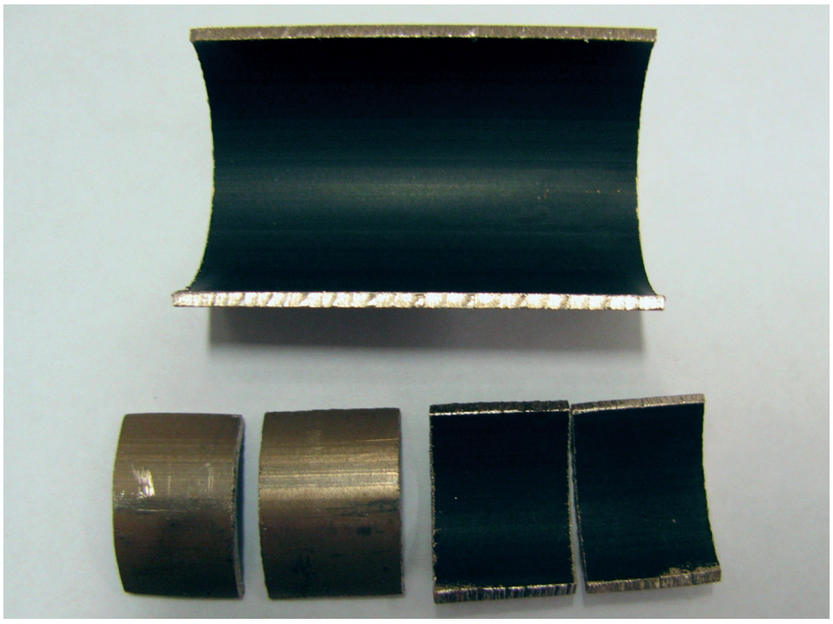

Bild 6: Auf CuNi10-Rohrinnenflächen gebildete Deckschicht nach Umwälzversuch mit künstlichem Meerwasser über sieben Wochen

Oberflächenanalytische Untersuchungen

Ritztests

Unter dem Gesichtspunkt der Haftfestigkeit unterschiedlich behandelter Deckschichten wurden Ritztests mit ansteigender Last bis 30 N durchgeführt. In Tabelle 3 sind die gemittelten Werte der kritischen Lasten, die zum Schichtdurchbruch führen („LC3“), für die in Looptestversuchen erzeugten, trocken gelagerten und zum Teil erneut mit strömendem Meerwasser kontaktierten Deckschichten aufgeführt.

Konfokale Mikroskopie

Das eingangs gezeigte Rissnetzwerk wurde mittels REM-Untersuchung sichtbar gemacht. Hierbei findet infolge des stark verringerten Druckes im Gerät eine starke Verdampfung des in der Deckschicht verbliebenen Wassers statt. Interessant ist jedoch die Rissausbildung bei Trockenlagerung in der Umgebungsatmosphäre. Um den Einfluss des hygroskopischen Filmes bei entsprechender Behandlung zu ermitteln, wurde die konfokale Mikroskopie eingesetzt. Die Rohrlängsachse entspricht dabei der vertikalen Bildachse in der Visualisierung. Mit dem verwendeten Objektiv

Versuch	1		3		3/4		5/6		9	
Versuchsdauer im Looptest	7 Wochen		7 Wochen		7 Wochen, nach Lagerung Fortsetzung über 2 Wochen		7 Wochen, nach Lagerung Fortsetzung über 1 Woche		2,5 Wochen	
Behandlung mit Feuchtfilm	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
LC3 [N]	-	17,1	14,3	17,82	13,46	14,39	17,62	19,48	14,55	17,56

Tabelle 3: Auswertung der Schichtdurchbrüche für die untersuchten Proben

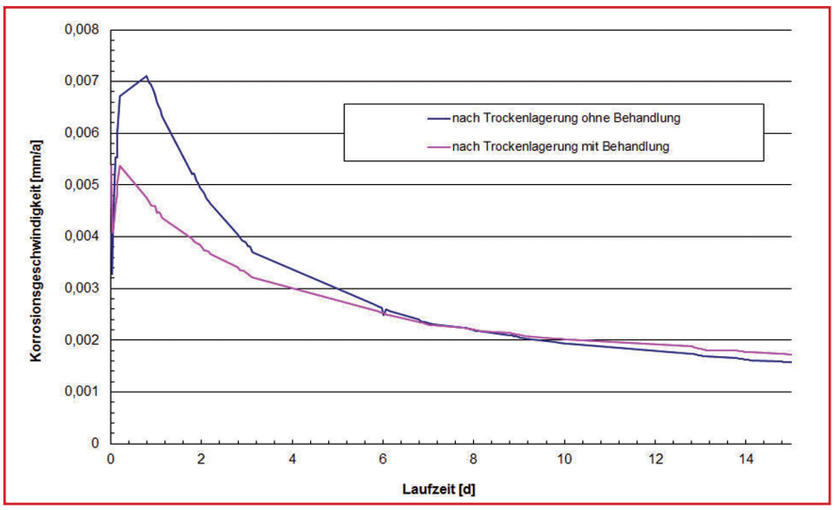

Bild 7: Korrosionsgeschwindigkeiten in CuNi10-Rohren, durchströmt von künstl. Meerwasser nach Trockenlagerung über 14 Tage

(100-fach) ergaben sich folgende optische Parameter:

- Messfläche: 160x160 µm²
- Auflösung horizontal: 0,3 µm
- Auflösung vertikal: 10 nm

In Bild 8 sind vergleichend Visualisierungen von Deckschichten aus einem Looptestversuch in unbehandeltem Zustand bzw. mit einem feuchtigkeitsbewahrenden Oberflächenfilm gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die Rissbildung auf der filmhaltigen Deckschicht geringer ausgeprägt ist.

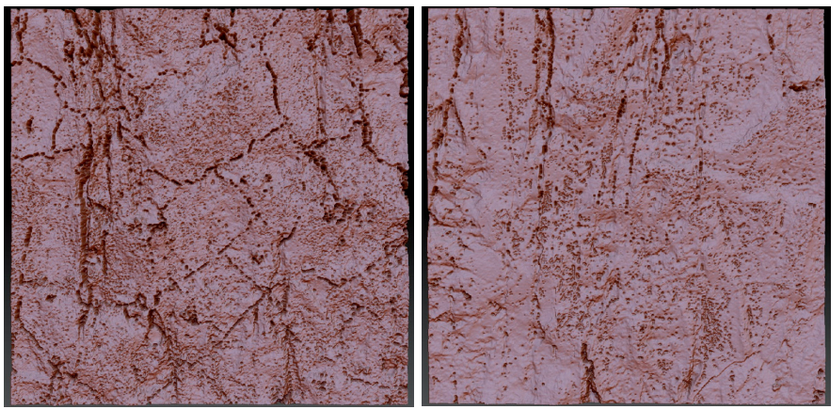

Bild 8: Visualisierte Oberflächentopographie von Deckschichten ohne (links) bzw. mit Behandlung (rechts)

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung aller durchgeführten (hier nicht vollständig dargelegten) Untersuchungen zeigt sich ein signifikanter Einfluss filmbildender hygroskopischer Substanzen auf die Rissbildung von CuNi10- Deckschichten. So konnte eine Verringerung des Korrosionsangriffes bei behandelten Deckschichten durch Auslagerungsversuche mit elektrochemischer Instrumentierung im Labor- und Technikumsmaßstab nachgewiesen werden. Dies spiegelt sich auch in einer erhöhten Haftfestigkeit dieser Schichten wieder, welche mittels Ritzversuchen bestimmt wurden. Die optische Bewertung mittels konfokaler Mikroskopie belegt die verringerte Rissbildung auf der Oberfläche.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die finanzielle Förderung des Forschungsprojektes sowie den Firmen KME Germany GmbH & Co. KG und EUCARO BUNTMETALL GmbH für die Zurverfügungstellung von Werkstoffproben und die inhaltliche Begleitung.

Literatur

[1] K. D. Efird, D.B. Anderson, Materials Performance 1975, 14, 37-40
[2] Forschungsbericht, AiF Nr 13896 BR, M. Langer, S. Friedrich; Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH, 2007
[3] M. Jasner, M. Hecht, W. Beckmann, Heat Exchangers and Piping Systems from Copper Alloys Commissioning, Operating and Shutdown, KME-Sonderdruck 1098.005.0104
[4] D. D. MacDonald, B. C. Syrett, S. S. Wing, Corrosion 1978, 34, 289-301
[5] F. P. IJsseling, L. J. P. Drolenga, B. H. Kolster, British Corrosion Journal 1982, 17, 162-167
[6] W. Schleich, Application of Copper-Nickel Alloy UNS C70600 for Seawater Service, Paper 5222, Corrosion 2005, NACE, 2005
[7] B. C. Syrett, Corrosion Science 1981, 21, 187-209
[8] L.E. Eiselstein et al., Corrosion Science 1983, 23 (3), 223

(1) Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH