Korozní odolnost korozivzdorných ocelí v prostředí úpraven pitné vody a vodojemů

Corrosion resistance of stainless steel in drinking water treatment plants and water storage units

Prošek T., Šefl V.
Technopark Kralupy Vysoké školy chemicko-technologické v Praze
E-mail: tomas.prosek@vscht.cz

Článek shrnuje hlavní faktory ovlivňující korozivitu upravované a pitné vody, typy korozního napadení korozivzdorných ocelí a vliv zpracování a úpravy jejich povrchu na korozní odolnost. Uvedeny jsou jakosti korozivzdorných ocelí v současnosti v oblasti úpravy, transportu a skladování pitné vody používané a některé další pro tato prostředí vhodné. Na základě literárních zdrojů jsou doporučeny optimální jakosti korozivzdorných ocelí v závislosti na složení vody a technologii úpravy.

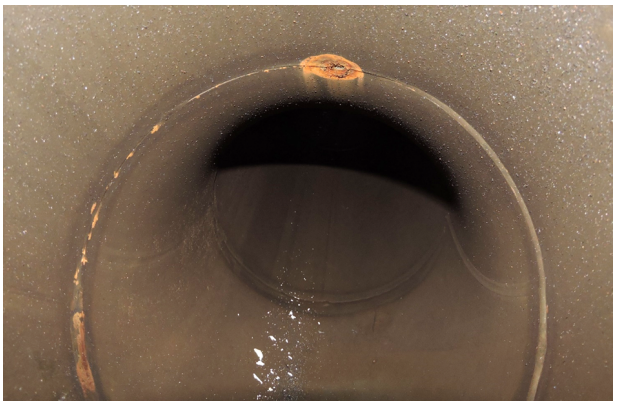
Main factors affecting the corrosivity of water in water treatment plants and water towers and other storage facilities, observed types of corrosion degradation of stainless steel and the effect of manufacturing and surface treatment on their corrosion resistance are discussed. A list of stainless steel grades currently used in the field of treatment, transport and storage of drinking water is given together with some other suitable ones. Based on literature resources, optimal stainless steel grades are recommended as a function of water composition and treatment method.

ÚVOD

Vzhledem k výborným mechanickým, korozním a hygienickým vlastnostem je většina potrubí, reaktorů a dalších technologických prvků v úpravnách vod a ve vodojemech vyrobena z korozivzdorných ocelí. Termín korozivzdorná ocel ale označuje širokou a z hlediska vlastností značně variabilní skupinu materiálů, jejichž jediným společným jmenovatelem je vyšší korozní odolnost v porovnání s uhlíkovou ocelí díky přítomným legujícím prvkům a zejména chromu. Dostupnost mnoha různých tříd korozivzdorných ocelí s významně odlišným zpracovatelským, mechanickým a korozním chováním a cenou znesnadňuje projektantům a provozovatelům volbu optimálního materiálového řešení. Tento článek shrnuje základní informace o korozní odolnosti korozivzdorných ocelí AISI 304 (1.4301 dle ČSN EN 10088-3:2005), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 321 (1.4541), AISI 316 (1.4401, 1.4436), AISI 316L (1.4404, 1.4432, 1.4435), AISI 316 Ti (1.4571) a některých výše legovaných v prostředí upravované a pitné vody. V článku je z důvodu jednoduchosti primárně používáno značení dle normy AISI, které je známější než značení zavedené evropskou normou ČSN EN 10088-3:2005 uváděné v závorkách. AISI 304L může obsahovat od 8,0 do 12,0 hm. % niklu a odpovídá korozivzdorné oceli 1.4307 dle ČSN EN 10088-3:2005 s 8,0-10,5 % Ni i 1.4306 s 10,0-12,0 % Ni. Podobně AISI 316 (16,0–18,0 % Cr, 10,0-14,0 % Ni a 2,00-3,00 % Mo) zahrnuje materiál 1.4401 s 10,0-13,0 % Ni a 2,00-2,50 % Mo i 1.4436 s 10,5-13,0 % Ni a 2,50-3,00 % Mo a AISI 316L přibližně odpovídá korozivzdorné oceli 1.4404 s 2,00-2,50 % Mo, 1.4432 s 2,50-3,00 % Mo a částečně také 1.4435 s mírně zvýšeným obsahem Cr (17,0-19,0 %) a Ni (12,5-15,0 %) a 2,50-3,00 % Mo. Z praktického hlediska je korozní odolnost tříd korozivzdorných ocelí dle evropské normy odpovídajících dané třídě systému AISI podobná a jsou pro aplikaci v úpravnách vod zaměnitelné. V dalším textu je z důvodu jednoduchosti v závorce uváděn vždy pouze jeden nejbližší ekvivalent.

Zkušenost ukazuje, že značná část korozních problémů, ke kterým v úpravnách vody dochází, není způsobena výběrem materiálu, ale jeho nevhodným zpracováním. Příkladem může být korozní napadení v oblasti svarového spoje na vnitřním povrchu potrubí z korozivzdorné oceli třídy 304 (1.4301) na Obrázku 1. Materiál mimo tuto oblast prokázal vynikající odolnost. Napadení svarů a jejich okolí může být způsobeno volbou nevhodného svařovacího materiálu, přítomností vysokoteplotní oxidické vrstvy, která není před uvedením do provozu odstraněna, nebo tepelným

ovlivněním mikrostruktury materiálu. Lze tedy konstatovat, že minimálně stejně důležitá jako volba jakosti korozivzdorné oceli je její odpovídající zpracování a příprava povrchu před předáním do provozu. Proto je v tomto přehledu částečná pozornost věnována také svařování, moření a pasivaci.



Obr. 1. Korozní napadení potrubí na upravovanou vodu z korozivzdorné oceli třídy 304 (1.4301) v oblasti svarového spoje; povrch potrubí je pokryt depozity na bázi manganu a železa (tmavé) a vodního kamene (světlé částice)
Fig. 1. Corrosion of pipeline for treated drinking water made from 304 (1.4301) stainless steel in weld; the pipeline is covered with manganese and iron based deposits (dark) and limescale (light particles)

Technologie úpravy vody

Cílem úpravy vody je dosažení požadovaných hygienických limitů a to jak z hlediska koncentrace rozpuštěných látek, tak z hlediska potlačení mikrobiální aktivity. Technologie úpravy vody spočívá obvykle ve filtraci hrubých nečistost, odstranění nežádoucích rozpuštěných látek, obvykle převedením do nerozpustné formy a jejich následnou separací, filtrace mikroorganismů, typicky pomocí pískových filtrů, a odstranění organických látek sorpcí. Jednotlivé technologické kroky je možné provést různými způsoby podle konkrétního technologického konceptu.

Z korozního hlediska je důležitý obsah chloridových iontů, který se obvykle pohybuje v nízkých desítkách mg l^{-1} (ppm) a maximálně 100 mg l^{-1} dle vyhlášky 252/2004 Sb., a oxidačních činidel používaných pro odstranění organických látek a mikroorganismů a oxidaci rozpustných sloučenin železa a manganu. Jako oxidační činidla se používají ozon, chlor, chlornan, oxid chloričitý (tzv. chloroxid) a méně často také vzdušný kyslík a manganistan draselný.

Obsah ozonu v upravené pitné vodě je zanedbatelný vzhledem k jeho vysoké reaktivitě [1]. Obsah tzv. „volného chloru“, což je převážně chlornan, ClO^-, a kyselina chlorná, HClO, je do 1 mg l^{-1}. Přímo v reaktorech a v jejich blízkosti jsou však obsahy oxidačních činidel i řádově vyšší.

Korozivzdorná ocel

Pasivita

Odolnost korozivzdorných ocelí ve vodném prostředí je dána tvorbou tenké vrstvy na bázi oxidu chromitého, tzv. pasivní vrstvy. Limitní hranicí obsahu chromu, od kterého se již používá termín korozivzdorná ocel, je cca 12 hm. % [2]. Pod touto hranicí je vrstva nestabilní a může docházet k jejímu selhání, nad touto hranicí se materiál ve vodných roztocích při pH vyšším než 5 samovolně pasivuje.

Mechanismy korozního napadení

U kovů exponovaných ve vodném prostředí lze předpokládat rovnoměrné nebo nerovnoměrné korozní napadení. V prvním případě dochází k přibližně shodnému úbytku kovu na celé exponované ploše. Mezi nerovnoměrné formy koroze, které připadají v prostředí upravované a pitné vody v úvahu u korozivzdorných ocelí, patří především bodová, štěrbinová, mezikrystalová a případně i mikrobiální koroze. Bodová a štěrbinová koroze jsou podmíněny současnou přítomností aktivujících iontů, kterými jsou u korozivzdorných ocelí typicky chloridy a alespoň jedné složky, která působí v roztoku oxidačně, nejčastěji rozpuštěného vzdušného kyslíku.

Nerovnoměrné formy porušení projevující se koncentrací korozního napadení na relativně malé ploše jsou pro životnost zařízení z korozivzdorné oceli zásadní, neboť mohou vést k rychlému prokorodování stěny reaktoru nebo potrubí.

Mechanismus bodové koroze předpokládá vznik tzv. stabilního důlku vlivem fluktuace konkurenčních pasivačních a depasivačních (aktivačních) dějů. Po vzniku stabilního důlku se jeho vnitřek chová jako obětovaná anoda a okolní kovový povrch je katodou, na níž dochází k redukci oxidující složky (O_2). Vyšší pravděpodobnost iniciace a zvýšená rychlost propagace bodové koroze je spojena nejen se zvýšenou koncentrací aktivujících iontů a přítomností oxidujících látek (O_3; ClO^-), ale i zvýšenou teplotou a nízkou hodnotou pH [2].

Mechanismus štěrbinové koroze je do značné míry podobný mechanismu bodového napadení. Jako štěrbinu označujeme prostor obsahující objem vodného elektrolytu, který může díky difúzi a migraci vyměňovat látky s okolním prostředím, ale je v něm omezená konvekce. Podobně jako u bodové koroze postupně dochází k lokalizaci korozního děje. Nejčastější praktické příklady štěrbin jsou neprovařená místa u svarů, štěrbiny vznikající mezi trubkami a stěnou trubkovnice, závity a další. Ke vzniku štěrbinové koroze dochází ve srovnání s bodovou korozí snadněji, tj. při nižší koncentraci aktivujících částic, nižší teplotě a vyšším pH.

Odolnost korozivzdorných ocelí proti bodové i štěrbinové korozi je charakterizována pomocí indexu PRE

(pitting resistance equivalent), který je definovaný následujícím empirickým vzorcem:

$$PRE = [Cr] + 3{,}3[Mo] + (15 - 30)\,[N] \qquad (1)$$

kde hranaté závorky označují koncentraci legur v hmotnostních procentech. Uvedený empirický vztah byl vyvinut jako pomůcka pro volbu materiálů do prostředí obsahujících chloridy na základě laboratorních měření odolnosti korozivzdorných ocelí proti bodové korozi (např. ASTM G48 [3]). Vzorec je možné použít také pro srovnávání materiálů z hlediska odolnosti proti štěrbinové korozi.

Mezikrystalové napadení úzce souvisí s tepelným ovlivněním, např. během svařování. Za zvýšené teploty může dojít k reakci mezi uhlíkem a chromem na hranicích zrn. Vznikající karbidy, jako je $Cr_{23}C_6$, jsou velmi bohaté na chrom [4]. Tímto způsobem se struktura v okolí precipitátu lokálně ochudí o chrom až pod limitní koncentraci nutnou pro vznik pasivní vrstvy zodpovědné za odolnost korozivzdorné oceli. Uvedená oblast je mezikrystalově zcitlivěná a při vyšší oxidační schopnosti prostředí zde vznikne korozní napadení. To se v extrémním případě může projevit dekohezí jednotlivých zrn materiálu a rychlým porušením celistvosti zařízení.

Míra a projevy mikrobiální koroze závisí na druhu přítomných bakterií. Ve vodných prostředích je činnost bakterií doprovázena tvorbou biofilmu, slizové vrstvy dobře adherentní k povrchu. Oblast pod tímto filmem se pak chová jako štěrbina.

Třídy korozivzdorných ocelí pro použití v prostředí úpraven vod a pitné vody

Mezi základní typy korozivzdorných ocelí používané pro rozvody vody patří korozivzdorná ocel AISI 304 (1.4301) a AISI 316 (1.4401), viz Tab. 1. Obě korozivzdorné oceli typově vycházejí z materiálu AISI 302 (1.4310) a obsahují podobné množství základních legur, tj. zhruba 18 hm. % Cr a 10 hm. % Ni. Obsah chromu umožňuje snadný vznik pasivní vrstvy na povrchu, nikl je přidáván pro další zvýšení korozní odolnosti a současnou stabilizaci austenitické struktury. Austenitická struktura je výhodná především díky lepší svařitelnosti v porovnání s feritickými korozivzdornými ocelemi. Korozivzdorná ocel AISI 316 (1.4401) obsahuje přídavek molybdenu a vykazuje zvýšenou odolnost v prostředí s chloridy (PRE 23–27) oproti korozivzdorné oceli typu AISI 304 (1.4301) s PRE 17–20.

Základní typy obou ocelí, AISI 304 (4301) a AISI 316 (1.4401), mohou obsahovat až 0,07 hm. % uhlíku. To je nevhodné především pro svařované konstrukce, neboť při svařování může dojít k zcitlivění materiálu a následně k mezikrystalové korozi.

Jedním z řešení je použití korozivzdorné oceli s přídavkem titanu, který za zvýšených teplot přednostně reaguje s uhlíkem a zabraňuje tak vzniku zcitlivění. Korozivzdorné oceli s přídavkem Ti, někdy zcela zavádějícím způsobem prodejci označované jako „titanové oceli“, patří do tříd AISI 321 (1.4541) a AISI 316 Ti (1.4571). Ochrana proti mezikrystalové korozi legováním titanem je však již překonaná. Díky pokroku v technologii výroby korozivzdorných ocelí je možné dosáhnout nižších koncentrací uhlíku a vyhnout se legování titanem, které je problematické z hlediska nebezpečí vzniku tzv. nožové koroze [5, 6]. Korozivzdorné oceli s obsahem uhlíku pod 0,03 hm. % jsou označovány v systému AISI symbolem „L“ (low) za typem oceli, např. AISI 304L (1.4307) a AISI 316L (1.4404).

Do prostředí s extrémně vysokým obsahem chloridů jsou doporučovány tzv. super austenitické korozivzdorné oceli jako například 254 SMO (1.4529). Vysoká hodnota PRE nad 40 je dosažena legováním molybdenem (6 hm. %), zvýšeným obsahem chromu a přídavkem dusíku. Díky tomu jsou tyto materiály odolné bodové i štěrbinové korozi i v prostředí mořské vody.

Tab. 1. Složení vybraných jakostí korozivzdorných ocelí / *Composition of selected stainless steel grades*

Označení EN/ AISI nebo název	Obsah prvku [hm. %]*										PRE
	C	Si	Cr	Ni	Mn	S	P	Mo	Fe	Ostatní	
1.4301/AISI 304	≤0,07	≤1,0	17,5-19,5	8,0-10,5	≤2,0	≤0,030	≤0,045	–	bal.		17-20
1.4541/AISI 321	≤0,08	≤1,0	17,0-19,0	9,0-12,0	≤2,0	≤0,030	≤0,045	–	bal.	Ti: 5×C, max. 0,70	17-19
1.4307/AISI 304L	≤0,03	≤1,0	17,5-19,5	8,0-10,5	≤2,0	≤0,030	≤0,045	–	bal.		18-20
1.4401/AISI 316	≤0,07	≤1,0	16,5-18,5	10,0-13,0	≤2,0	≤0,030	≤0,045	2,0-2,5	bal.		23-27
1.4571/AISI 316 Ti	≤0,08	≤1,0	16,5-18,5	10,5-13,5	≤2,0	≤0,030	≤0,045	2,0-2,5	bal.	Ti: 5×C, max. 0,70	23-27
1.4404/AISI 316L	≤0,03	≤1,0	16,5-18,5	10,0-13,0	≤2,0	≤0,030	≤0,045	2,0-2,5	bal.		23-27
1.4462/2205	≤0,03	≤1,0	21,0-23,0	4,5-6,5	≤2,0	≤0,015	≤0,035	2,5-3,5	bal.	N: 0,10-0,22	31-41
1.4410/SAF 2507	≤0,03	≤1,0	24,0-26,0	6,0-8,0	≤2,0	≤0,015	≤0,035	3,0-4,5	bal.	N: 0,24-0,35	39-51
1.4529/254SMO	≤0,02	≤0,5	19,0-21,0	24,0-26,0	≤1,0	≤0,010	≤0,030	6,0-7,0	bal.	Cu: 0,5-1,5; N: 0,15-0,25	41-52

** Složení vychází z evropské normy ČSN EN 10088-3:2005 a uvedené ekvivalentní třídy jsou pouze přibližné*

Super duplexní korozivzdorné oceli kombinují vysoký PRE, vysokou pevnost a odolnost proti koroznímu praskání v prostředích obsahujících chloridové anionty. Příkladem může být například materiál SAF 2507 (1.4410).

Z hlediska odolnosti proti bodové a štěrbinové korozi lze uvedené materiály seřadit následovně (od nejméně odolného; značení dle ČSN EN 10088-3:2005):

$$1.4301 \approx 1.4541 \approx 1.4307 < 1.4401 \approx 1.4571 \approx \approx 1.4404 < 1.4462 < 1.4410 \approx 1.4529.$$

Z pohledu odolnosti proti mezikrystalové korozi tepelným ovlivněním při svařování je pořadí odolnosti následující (od nejméně odolného):

$$1.4301 \approx 1.4401 < 1.4541 \approx 1.4571 < 1.4307 \approx \approx 1.4404 \approx 1.4462 \approx 1.4410 \approx 1.4529.$$

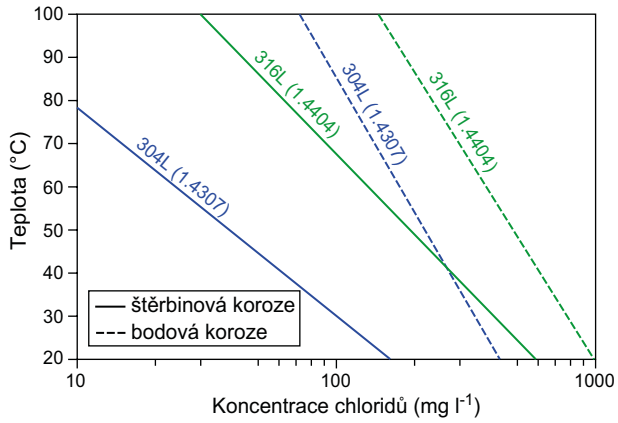
Pořadí korozivzdorných ocelí dle jakostí může být ovlivněno aktuálním složením konkrétních materiálů, které se dle specifikace norem pohybuje v poměrně širokém rozmezí, viz Tab. 1.

Odolnost korozivzdorných ocelí v upravované a pitné vodě

Vody bez přídavku oxidačního činidla

Jak již bylo uvedeno výše, z korozního hlediska je pro odolnost korozivzdorných ocelí v upravované a pitné vodě kritická zejména koncentrace chloridů. Na Obr. 2 jsou uvedeny doporučované bezpečné rozsahy teploty a obsahu chloridů pro použití korozivzdorné oceli třídy AISI 304L (1.4307) a 316L (1.4404) ve vodách bez přítomnosti vyšších koncentrací oxidačních činidel [7].

Z grafu je patrné, že korozivzdorná ocel AISI 304L (1.4307) je i při obsahu 100 mg l^{-1} chloridů odolná proti bodové a štěrbinové korozi minimálně do teploty 30 °C.



Obr. 2. Rozsahy použitelnosti základních jakostí austenitických korozivzdorných ocelí; zpracováno s použitím dat z literatury [7]

Fig. 2. Application limits for basic grades of austenitic stainless steels; data from ref. [7]

To samé platí pro třídy AISI 304 (1.4301) a 321 (1.4541), viz hodnoty PRE v Tab. 1. Teplota vody v úpravně je bezpečně pod tímto limitem. Pouze pro vody s vyšším obsahem chloridů, např. při úpravě odsolované vody, kde koncentrace chloridů mohou dosahovat až 300 mg l^{-1}, je nutné použít korozivzdornou ocel AISI 316L (1.4404), 316 (1.4401) nebo 316 Ti (1.4571).

Z hlediska nebezpečí vzniku zcitlivění hranic zrn při svařování a následné mezikrystalové koroze nelze doporučit použití korozivzdorné oceli s vyšším obsahem uhlíku. Nejvhodnější jsou korozivzdorné oceli AISI 304L (1.4307) a 316L (1.4404).

Vody s přídavkem oxidačního činidla

Lu et al. studovali odolnost korozivzdorné oceli AISI 304L (1.4307) ve vodném prostředí s přídavky ozonu a koncentrací chloridů 0,5 mol l^{-1} [8]. To odpovídá zhruba 17 g l^{-1}, tedy koncentraci zhruba o 3 řády vyšší, než je běžné v úpravnách vod. Při nízkých koncentracích ozonu 0,2-0,3 mg l^{-1} byl pozorován posun samovolného korozního potenciálu ke kladnějším hodnotám vlivem zvýšené oxidační schopnosti prostředí. Pasivní vrstvy na korozivzdorné oceli byly zkoumány pomocí spektroskopie Augerových elektronů (AES). Nebyl pozorován výraznější rozdíl mezi vrstvami vznikajícími v prostředí bez ozonu a s přídavkem ozonu. Posun korozního potenciálu kladným směrem byl současně doprovázen posunem průrazového potenciálu taktéž ke kladnějším hodnotám. Toto naznačuje, že ačkoliv nebyl spektroskopickými metodami pozorován rozdíl ve složení a dalších charakteristikách pasivní vrstvy, je vrstva vznikající v prostředí s přídavkem ozonu odolnější. Taktéž bylo v prostředí s přídavkem ozonu pozorováno výrazně rychlejší ustavování samovolného korozního potenciálu oproti prostředí bez ozonu. Ozon tedy při nízkých koncentracích urychluje tvorbu pasivní ochranné vrstvy a usnadňuje dosažení optimální odolnosti materiálu. Autoři však v závěru práce zmiňují, že v prostředí s ozonem patrně dochází ke zhoršení odolnosti proti štěrbinové korozi.

Viera et al. zkoumali vliv kyslíku a směsi kyslík-ozon na elektrochemické chování různých kovových materiálů [9]. Experimenty probíhaly ve vodném prostředí se 105 mg l^{-1} chloridů, obsah ozonu se pohyboval od 0,1 do 1,2 mg l^{-1}. U korozivzdorné oceli AISI 304L (1.4307) nebyl patrný vliv ozonu na výskyt lokalizovaných forem napadení a naopak došlo k rychlejšímu přechodu do pasivity. Materiál tak vykazoval lepší chování v prostředí s ozonem než v prostředí pouze s přídavkem kyslíku.

Je třeba zdůraznit, že výše uvedená zjištění nemusí být pravdivá při vyšších koncentracích ozonu běžně aplikovaných v úpravnách vody. Při reálném provozu také dochází ke kolísání obsahu ozonu, kdy špičkové koncentrace mohou být krátkodobě významně vyšší než hodnoty nominální.

Odolnost korozivzdorných ocelí ve vodách s přídavkem oxidačních činidel je dobře zpracována v monografii Outokumpu [7]. Uvádí se zde, že u korozivzdorných ocelí typu AISI 304(L) a 316(L) nedochází v případě použití vzdušného kyslíku pro oxidaci ke změně agresivity prostředí a oba materiály tak vyhovují. V případě použití silnějších oxidačních činidel ve vodách s vyššími obsahy chloridů však dochází ke zvýšení korozní agresivity. V publikaci je uváděná typická koncentrace ozonu v úpravnách vod v rozmezí 1-5 mg l^{-1}. Rozklad ozonu je rychlý [1] a vliv na zvýšení korozní agresivity prostředí je tedy lokální. U korozivzdorných ocelí třídy AISI 304(L) může přítomnost ozonu v kombinaci se zvýšeným obsahem chloridů vést k lokálnímu koroznímu napadení. Proto je pro reaktory pro oxidaci ozonem doporučována korozivzdorná ocel třídy AISI 316(L), která je odolná i za přítomnosti zbytkového oxidačního činidla. V případě vysokých obsahů chloridů v úpravnách vody v přímořských oblastech (250-300 mg l^{-1}) je doporučeno v okolí komponenty pro dávkování oxidačního činidla používat materiály s ještě vyšší odolností, například korozivzdorné oceli 2205 (1.4462), 254 SMO (1.4529) nebo SAF 2507 (1.4410).

V monografii Tworta [10] je uvedeno, že pro okruhy pracující s ozonem je vhodné udržovat obsah chloridů pod 30 mg l^{-1} pro zabránění korozního napadení korozivzdorných ocelí třídy AISI 304(L). Autor dále zmiňuje možnost vzniku mezikrystalového napadení u svařovaných dílů. Z tohoto důvodu je doporučováno použití korozivzdorné oceli se zvýšenou odolností proti mezikrystalové korozi.

Vnitřní atmosféra úpraven vody a vodojemů

Z výše uvedených dat je zřejmé, že pro použití korozivzdorných ocelí ve vodném prostřední existuje dostatek dat umožňujících správný výběr jakosti korozivzdorné oceli. Méně údajů je k dispozici z hlediska odolnosti proti atmosférické korozi ve vnitřních prostorách úpraven vod. Zde je kritickým faktorem přítomnost těkavých sloučenin chloru, jako je zbytkový plynný chlor a produkty dezinfekce chloraminy, NH_2Cl, $NHCl_2$ a NCl_3 [11, 12]. Tyto látky se usazují na vnějších pláštích potrubí a reaktorů a rozkládají se za vzniku chloridů [13]. Tímto mechanismem vznikají povrchové elektrolyty s velmi vysokou koncentrací chloridových iontů. Pokud není zajištěno pravidelné oplachování takových povrchů, hrozí nebezpečí bodové koroze a u mechanicky namáhaných dílů a dílů se zbytkovým tahovým pnutím také nebezpečí korozního praskání [14, 15]. Pokud v úpravně vody vzhledem k použité technologii existuje možnost uvolňování těkavých sloučenin chloru do ovzduší a není zajištěno pravidelné omývání zařízení, je proto použití běžných korozivzdorných ocelí nevhodné. ČSN EN 1993-1-4 (Eurokód 3) doporučuje pro takové prostory z korozivzdorných ocelí uvedených v Tab. 1 pouze 254 SMO (1.4529). Vzhledem k ceně a omezené dostupnosti vysoko legovaných korozivzdorných ocelí může být vhodnější použít alternativní materiály, například pozinkovanou ocel nebo plasty, a chránit vnější stěny zařízení organickými povlaky.

Vliv zpracování korozivzdorné oceli na korozní odolnost

Pro mírně korozivní podmínky, které vytvářejí vody s pH vyšším než 7 z povrchových či podzemních zdrojů, v nichž je korozivzdorná ocel samovolně v pasivitě, je často mnohem důležitější stav povrchu než úroveň legování (PRE) [16, 17]. Nevhodným zpracováním může dojít u výše legovaných korozivzdorných ocelí ke snížení odolnosti k lokalizované korozi až na úroveň materiálu s nižší úrovní legování, avšak s optimálním stavem povrchu [16, 17]. Ke zhoršení stavu povrchu dochází nejčastěji při svařování [17].

Svařování

Svařování je nejběžnější metoda spojování korozivzdorné oceli, která z definice vede k metalurgickému a tepelnému ovlivnění svaru i základního materiálu [18]. Kvalita provedení a následného ošetření svarových spojů z velké části rozhoduje o korozní odolnosti a životnosti celého zařízení.

Pokud je to prakticky možné, automatové svařování by mělo být vždy preferováno před svařováním ručním. Kvalita svaru kolísá i u velmi zkušeného svářeče a výskytu vad nelze zcela zabránit.

Důležitá je také volba přídavného materiálu (svařovacích elektrod). Elektroda by měla být vyrobena z korozivzdorné oceli více legované než základní materiál. Nutnost použití výše legovaného materiálu je dána rizikem odparu některé z důležitých složek korozivzdorné oceli, jejich segregace během tuhnutí a faktem, že výsledná mikrostruktura ztuhlého svarového spoje je nerovnovážná a nehomogenní a z hlediska korozní odolnosti vždy horší než mikrostruktura materiálu vyrobeného v ocelárně. Dodavatelé korozivzdorných ocelí doporučují vhodné složení svařovací elektrody mírně obohacené o legury (Cr, Ni, Mo, Mn).

Svařování musí být prováděno pod ochrannou atmosférou, aby nedošlo k nadměrné oxidaci povrchu korozivzdorné oceli v okolí svarového spoje. Složení ochranné atmosféry je dáno typem korozivzdorné oceli a způsobem provedení svaru. Základní složkou je obvykle argon, případně s přídavkem dalších plynů jako jsou H_2, O_2, CO_2 a další [18]. V případě svařování potrubí a jiných částí, které nemohou být z vnitřní části následně řádně očištěny, odmořeny a pasivovány, je

třeba tyto před svařováním vyplnit inertním plynem [19]. U rozsáhlejších rozvodů vody je velmi vhodné použít delších svařovaných úseků s co největším počtem dílenských svarů.

Nutností je také ověření kvality svarových spojů penetrační zkouškou nebo jinou nedestruktivní technikou a oprava svaru v případě výskytu netěsností, porozity, vměstků, rozstřiku nataveného kovu apod.
Jak již bylo uvedeno výše, u korozivzdorných ocelí s vyšším obsahem uhlíku hrozí při svařování nebezpečí tepelného ovlivnění struktury kovu v okolí svaru a vzniku mezikrystalové koroze. Jednoduchým opatřením je striktní používání korozivzdorných ocelí se sníženým obsahem uhlíku do 0,03 hm. %.

Stav povrchu

Korozní odolnost korozivzdorné oceli závisí na stabilitě pasivní vrstvy na bázi oxidu chromitého. Pro optimální funkci zařízení vyrobeného z korozivzdorné oceli je nutné, aby byl povrch materiálu při uvedení do provozu dokonale čistý a aby vrchní vrstva nebyla ochuzena o klíčové prvky zajišťující korozní odolnost. Z toho důvodu je třeba zařízení po instalaci mořit. Moření je operace, při které dojde v kyselém prostředí k odstranění povrchové vrstvy, jejíž přítomnost může být z hlediska korozní odolnosti nevyhovující (znečištění na bázi železa z nástrojů, aktivátorů koroze, strusky po svařování, organických zbytků a otisků prstů, ochuzení o chrom, atd.). V mořící lázni dochází k aktivaci povrchu, intenzivnímu rozpouštění kovu a odstranění znečištěné a jinak nehomogenní povrchové vrstvy materiálu. K moření jsou nejčastěji používány silné kyseliny jako je kyselina chlorovodíková, sírová, fosforečná a „směsná kyselina“ (roztok kyseliny dusičné a fluorovodíkové), v provozních podmínkách existují i další alternativní postupy [20].

V ideálním případě by moření a pasivace měly být provedeny v profesionálních mořírnách ponorem do kyselého roztoku o zvýšené teplotě, následovaným několikastupňovým oplachem a pasivací [21]. To není u větších celků možné a ošetření posledních svarů nebo i větších částí je nutné provádět na místě. K tomu slouží mobilní mořící pracoviště nebo mořící a pasivační přípravky ve formě past či gelových forem mořících lázní, které lze nanášet ručně. Běžné mořící pasty obsahují směs kyseliny fluorovodíkové a dusičné a po jejich použití musí následovat neutralizace a důkladný oplach povrchu.

Ve výjimečných případech lze moření lokálně nahradit mechanickým očištěním povrchu neželeznými nástroji. I v takovém případě by ale měla následovat pasivace, a to buď ponorem, nebo postřikem. Optimálním postupem homogenizace a zlepšení chemického stavu povrchu je kombinace mechanického opracování a následného moření.

ZÁVĚR

Korozivzdorné oceli jsou vhodným materiálem pro potrubí, reaktory a další zařízení v úpravnách a vodojemech pitné vody. Projektanti, konstruktéři a uživatelé by měli při výběru jakosti korozivzdorné oceli vzít v úvahu následující:

- Rovnoměrná koroze je minoritním typem poškození. Kritické jsou lokalizované formy koroze, které mohou vést k rychlému selhání zařízení. Korozní mechanismy s nejvyšší pravděpodobností vzniku jsou bodová, štěrbinová a mezikrystalová koroze.
- Pro zamezení vzniku mezikrystalové koroze je vhodné použít korozivzdorné oceli s nízkým obsahem uhlíku, tj. AISI 304L (1.4307 dle ČSN EN 10088-3:2005) nebo 316L (1.4404).
- Korozivzdorná ocel AISI 304L (1.4307) poskytuje dostatečnou odolnost pro většinu aplikací v úpravnách pitné vody a ve vodojemech pracujících s vodami s koncentrací chloridů do 100 mg l^{-1}.
- Oxidační činidla používaná při dezinfekci a oxidaci rozpuštěných kovů při úpravě vody mohou lokálně zvýšit agresivitu prostředí. Pro reaktory a potrubí v jejich blízkosti je vhodné použít výše legovanou korozivzdornou ocel AISI 316L (1.4404).
- V úpravnách pracujících s vodou o vyšší koncentraci chloridů 250-300 mg l^{-1} je vhodné pro reaktory použít super austenitické nebo super duplexní korozivzdorné oceli, např. 2205 (1.4462), 254 SMO (1.4529) nebo SAF 2507 (1.4410).
- Kritická je odolnost korozivzdorné oceli proti štěrbinové korozi. Vzniku štěrbin je nutné zabránit konstrukčními úpravami.
- Pokud v úpravně vody vzhledem k použité technologii existuje možnost uvolňování těkavých sloučenin chloru do ovzduší a není zajištěno pravidelné omývání zařízení, hrozí nebezpečí korozního poškození zařízení z vnější strany. V takovém případě je použití běžných jakostí korozivzdorných ocelí nevhodné, a to zej-ména na nosné konstrukce. Možnou náhradou je například super austenitická korozivzdorná ocel 254 SMO (1.4529).
- Jako pro všechna zařízení z korozivzdorných ocelí platí i zde, zde že je nutné zajistit vhodné podmínky nejen v provozních operacích, ale i v odstávkových režimech či režimech se sníženým průtokem vody.

Je třeba zdůraznit, že většina případů korozního poškození zařízení z korozivzdorných ocelí v úpravnách pitné vody a ve vodojemech je způsobena nedodržením technologické kázně při montáži, a to zejména nesprávným svařováním, nedostatečným očištěním svarových spojů a chybějícím nebo nesprávně provedeným odmořením, a nikoliv nevhodnou volbou materiálu.

- Pro svařování je nutné používat přídavný materiál doporučený dodavatelem korozivzdorné oceli, který je více legovaný než základní materiál.
- Kvalita svarových spojů musí být ověřena penetrační zkouškou a v případě výskytu netěsnosti je nezbytná oprava svaru.
- Pro dosažení očekávané odolnosti zařízení z korozivzdorné oceli je zcela nezbytné před předáním zařízení do provozu provést důkladné očištění svarových spojů a aktivní odmoření celého povrchu.

Tato doporučení jsou obecná a neodráží specifické podmínky konkrétního zařízení. Spolupráce s korozním inženýrem je ve fázi projektování vždy žádoucí.

Poděkování

Autoři děkují za cenné připomínky a doplnění textu docentovi Jaroslavu Bystrianskému z Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

LITERATURA

1. Rakness, K. L., Ozone in drinking water treatment: process design, operation, and optimization. American Water Works Association: 2011.
2. Novák, P., Korozní inženýrství. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství: 2002.
3. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. ASTM International 2009.
4. Rashid, M. W. A., et al., Formation of $Cr_{23}C_6$ during the sensitization of AISI 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7 (10), 9465-9477.
5. Holzworth, M., et al., The Mechanism of Knife-Line Attack In Welded Type 347 Stainless Steel. *Corrosion* **1951**, 7 (12), 441-449.
6. Číhal, V.; Ježek, J., Corrosion of Stainless Steels in the Immediate Vicinity of the Weld Metal. *British Corrosion Journal* **1972**, 7 (2), 76-86.
7. Outokumpu Corrosion Handbook. 9 ed.; Outokumpu Stainless Steel Oy: 2004.
8. Lu, H.; Duquette, D., The Effect of Dissolved Ozone on the Corrosion Behavior of Cu-30Ni and Type 304L Stainless Steel in 0.5 N NaCl Solutions. *Corrosion* **1990**, 46 (10), 843-852.
9. Viera, M., et al., Comparative study of the effect of oxygen and oxygen/ozone mixtures on the electrochemical behaviour of different metals. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, 31 (5), 591-598.
10. Ratnayaka, D. D., et al., 11.22 Production of Ozone. In Twort's Water Supply (6th Edition), Elsevier.
11. Lee, W., et al., Corrosion problems caused by bromine formation in additive dosed MSF desalination plants. *Desalination* **1983**, 44 (1-3), 209-221.
12. Weil, I.; Morris, J. C., Kinetic studies on the chloramines. I. The rates of formation of monochloramine, N-chlormethylamine and N-chlordimethylamine. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71 (5), 1664-1671.
13. Vikesland, P. J., et al., Effect of natural organic matter on monochloramine decomposition: pathway elucidation through the use of mass and redox balances. *Environmental Science and Technology* **1998**, 32 (10), 1409-1416.
14. Prošek, T., et al., Low-temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in the presence of chloride deposits. *Corrosion* **2009**, 65 (2), 105-117.
15. Prošek, T., et al., Low-temperature stress corrosion cracking of austenitic and duplex stainless steels under chloride deposits. *Corrosion* **2014**, 70 (10), 1052-1063.
16. Bystrianský, J., et al., Influence of surface state of high alloyed creep resistant steels on their oxidation resistance. *Koroze a ochrana materiálů* **2014**, 58 (1), 19-30.
17. Bystrianský, J., et al., Causes of reduced corrosion resistance of stainless steels and alloys. *Koroze a ochrana materiálů* **2000**, 44, 2-6.
18. Guzanová, A., et al., Determination corrosion rate of welded joints realised by MAG technology. *Koroze a ochrana materiálů* **2017**, 61 (1), 19-24.
19. Outokumpu Welding Handbook. 1 ed.; Outokumpu Stainless Steel Oy: 2010.
20. Váňa, P., et al., Vliv redukční taveniny na moření korozivzdorných ocelí. *Koroze a ochrana materiálů* **2011**, 55 (3), 114-120.
21. Rudasová, P., Moření a pasivace nádrže mazacího oleje turbogenerátoru. *Koroze a ochrana materiálů* **2010**, 54 (4), 192-195.