

Výskyt koroze a úsad při ohřevu vody ve výměnících tepla a jejich vliv na nerezovou ocel a provoz výměníku - 1.část .

Zdenek Vosmík Ing. – info@vosmik-vymeniky.cz

Záměrem je naznačit provozním technikům, co možná nejjednodušeji a v přiměřeném rozsahu, složitou problematiku, která zasahuje dílem do korozního inženýrství, dílem do termodynamiky, metalurgie a snad i dílem do mikrobiologie a krasové chemie. Pokusím se v některých souvislostech ozřejmit možnosti a limity dnes běžně dostupných korozivzdorných ocelí, používaných na výrobky (výměníky, ohřívače a zásobní nádrže), které jsou určeny do systémů pro vytápění a přípravu teplé vody.

Na dokumentované případy korozního poškození nebo úsad nahlížejte více jako na příklady, které by mohly dát jasnější představu, než jako na výstupy z analýz, protože ve většině případů již nebylo možné seriózně potvrdit podmínky za kterých k účinkům došlo.

V technické praxi jsem se lze setkat s různým zdůvodněním příčin korozního poškození. Někdy to může být vysvětlení spíše alchymistické a jindy i téměř účelové. V několika případech mne technické představy některých zodpovědných inženýrů a techniků dokonce utvrdili v záměru pokusit se shrnout a prezentovat dosavadní zkušenosti.

1. Tvorba kotelního kamene nebo korozivní voda?

Každá přírodní voda v sobě obsahuje rozpuštěné soli, minerální látky a některé plyny. Obsah těchto látek, tzn. jejich koncentrace, bude ovlivňovat vlastnosti vody - teplotnosného media a její působení na materiál, se kterým přijde do kontaktu. V této souvislosti si nejspíš často budeme klást otázku, zda místní voda, použitá v systému bude mít více korozní vlivy na použitou ocel, nebo naopak se bude projevovat ukládáním úsad. Abychom si mohli co možná nejpřesněji odpovědět, musíme zajistit a dokázat vyhodnotit patřičné informace a analýzy, věnovat pozornost někdy i zdánlivě nesouvisejícím vlivům, a přesto závěr takového zkoumání často nemusí být zcela vyčerpávající, právě pro obtížnost postihnout všechny působící vlivy a jejich vzájemnou interakci.

Zdá se, že problematika by se dala charakterizovat jako „Dvě strany jedné mince.“ tzn. Není vhodné problematiku rozdělovat, ale uvědomit si, že pro analyzování většiny příčin je nezbytné sledovat proces komplexněji a v čase. Tzn. celá problematika zahrnuje nejen aspekty technologické kázně v průběhu výroby, ale také aspekty provozní, které se velmi obtížně ověřují zpětně. Proto je smysluplné věnovat pozornost nejen provedení svarů u typových opakovaných výrobků, kvalitě povrchu trubek ap., ale také výkonovým možnostem výměníku z hlediska očekávaného průběhu (načasování a rychlosti regulačních zásahů) a rozsahu regulace systému.

Důsledky nekontrolovaného vlivu vody budou, v případě převažujícího korozního působení, bezprostřední na životnost zařízení a v případě převažujícího vlivu úsad, přinejmenším s dopadem na výkonnost zařízení a energetickou náročnost procesu. V případě negativních dopadů těchto procesů na životnost zařízení se lze pokusit řešit problém přímo, tzn. snahou o chemickou úpravu vody nebo nepřímo tzn. např. úpravou pracovních parametrů výměníku, nebo úpravou el.potenciálu na rozhraní ocel-voda, ap., a současně lze usuzovat např. i o vhodnosti použitého typu oceli a optimálním způsobu jejího zpracování při výrobě komponentů.

Na počátku budeme v podstatě sledovat, zda za daných pracovních podmínek, bude voda mít větší sklony k vylučování a ukládání úsad, nebo větší tendence působit na materiál korozivně.

Tzn.zjednodušeně řečeno se dá sledovat některý z následujících stavů :

- voda vykazuje jisté korozní vlivy a materiál teplosměnné plochy je poškozován,
- voda neprojevuje ani sklony ke korozi, ani sklony k vylučování úsad – je neutrální,
- voda vykazuje vlivy vylučování nánosů a úsad na teplosměnné ploše výměníku.

K měřitelným parametrům vody, které se zde mohou uplatnit patří :

- 1) reakce vody pH
- 2) celková alkalinita - KNK4,5 (m-hodnota) - kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5
- 3) zjevná (zdánlivá) alkalinita - KNK8,3, (f-hodnota) - kyselinová neutralizační kapacita do pH 8,3
- 4) zásaditá neutralizační kapacita - ZNK8,3 - zásaditá neutralizační kapacita do pH8,3
- 5) obsah rozpuštěných pevných látek – jejich obsah se zjišťuje přímo, nebo snadněji nepřímo pomocí elektrické vodivosti
- 6) tvrdost vody v ekvivalentu CaCO_3
- 7) obsah volného CO_2 , HCO_3^- a OH^-
- 8) obsah chloridů Cl^- , (či obecněji halogenidů)
- 9) obsah volného chloru Cl_2

Pojmy a jejich uplatnění budou vysvětleny v 2.části článku, v odstavci 6. - *Ukazatele hodnocení vlivu chem.složení vody*.

2. Korozní vlivy vody se zaměřením na běžné nerezové oceli

Pro dobré pochopení souvislostí bude nezbytné se seznámit s vlastnostmi některých běžných korozivzdorných ocelí :

2.1 Charakteristika korozivzdorných austenitických ocelí nejčastěji používaných na výrobu výměníků tepla :

Korozivzdorné oceli jsou presentovány jako slitiny na bázi železa a uhlíku, obsahující **alespoň 12%** chromu. Rozdělení ocelí s obsahem chromu podle složení pak bude :

- chomové
- **chromniklové**
- chrommanganové

Velice hrubé rozdělení chromniklových ocelí podle struktury bude :

- martenzitické
- feritické
- **austenitické**

Oblast našeho zájmu tentokrát budou austenitické chrom-niklové oceli, které se dnes při konstrukci výměníků tepla používají nejčastěji. Oceli jsou rozdělovány do číslovaných tříd s odlišnými vlastnostmi. Pro identifikaci typu oceli budeme používat označení dle německého systému označování materiálů WNr. spolu s označením ekvivalentu dle AISI a pro úplnou představu také označení ekvivalentu oceli dle ČSN (i když takové oceli dnes již nejsou dostupné). Takto označené materiály jsou u nás nejdostupnější.

Tzn: struktura označení nejběžnější nerezové oceli dle WNr. je **1.4301** , kde

- 1) 1 - značí, že materiál je ocel
- 2) 43 - pozice první dvojice číslic za tečkou charakterizuje jakost
 - 43 - nerezové oceli s obsahem Ni $\geq$ 2,5%
 - 44 - nerezové oceli s Ni $\geq$ 2,5%, s Mo
 - 45 - nerezové oceli se speciálními přísadami

Na výrobu výměníků tepla jsou tedy nejčastěji používány austenitické chromniklové nerezové oceli vedle WNr.1.4301, (AISI 304, 17 240.4) a WNr. 1.4541 (AISI 321, 17 248.4) a hlavně ocel typu WNr 1.4404 (AISI 316L, 17 349.4) na teplosměnné plochy pro zvýšenou korozní odolnost danou 2-3% obsahu Mo a nižším obsahem uhlíku.

Krátká charakteristika nejběžnějších typů austenitických korozivzdorných ocelí :

Typ WNr.**1.4301**, (AISI 304, 17 240) je označovaná "18/8". Je to všestranně použitelná a nejrozšířenější nerezová ocel, použitelná pro široký sortiment výrobků. Typ 304 je často používána pro zařízení do chemického průmyslu, pro potravinářství, mlékárenství a další výroby nápojů, pro výměníky tepla a neagresivní chemii.

Typ WNr.**1.4541**, (AISI 321, 17 248) je podobného složení, navíc stabilizovaná Titanem pro zvýšení odolnosti mezikrystalické a důlkové korozi.

Typ WNr.**1.4401**, (AISI 316, 17 346) obsahuje 2-3 %molybdenu pro potlačení důlkové koroze a tak je více korozně odolnější než typ 304 nebo 321. Typ 316 je ideální pro chemický průmysl, zařízení pro dopravu drtí a sypkých směsí, pro fotografická zařízení, potravinářství a výrobu nápojů a pro zařízení, které bude vystaveno slané vodě. Způsob výroby výsledných výrobků také ovlivňuje jejich jakost a životnost. Svařování v ochranné atmosféře argonu znemožňuje oxidaci a zajišťuje čistší a pevnější svar.

Typ WNr. **1.4404**, (AISI 316L, 17 349) obsahuje také molybden, ale menší podíl uhlíku než 316, čímž je snížena možnost vytvářet karbidy po hranici zrna v teplotně ovlivněné oblasti svarů. Korozní odolnost je tím ještě vyšší, než u předchozích typů, zejména u svařovaných konstrukcí do korozního prostředí.

Tab.1 - **Chemické složení nejběžnějších austenitických ocelí :**

Označení oceli WNr.	Wnr.1.4301	Wnr.1.4541	Wnr.1.4401	Wnr.1.4571	Wnr.1.4404
Ekvivalent AISI	Type 304	Type 321	Type 316	Typ 316 Ti	Type 316L
Ekvivalent ČSN	17 240	17 248	17 346	17 348	17 349
Složka					
Chrom	18-20%	17-19%	16-18%	16-18%	16-18%
Nikl	8-10.5%	9-12%	10-14%	10-14%	10-14%
Uhlík	max 0.08%	max 0.08%	max 0.08%	max 0.1%	max 0.03%
Mangan	max 2%	max 2%	max 2%	max 2%	max 2%
Křemík	max 1%	max 1%	max 1%	max 1%	max 1%
Molybden	-	-	2-3%	2-3%	2-3%
Titan		min.5x obsah C		min.5x obsah C	

Rostoucí obsah chromu v soustavě Fe-C potlačuje austenitickou fázi a slitina s **více než 18%** chromu může být v rovnovážném stavu již zcela feritická. Přítomnost Niklu naopak tvorbu austenitu podporuje. Austenitické chromniklové oceli se vyznačují velmi dobrou **plasticitou** (tažnost, vrubová houževnatost) a nízkým poměrem meze kluzu k mezi pevnosti. Jsou tak vhodným materiálem pro výrobu výměníků tepla a ostatních komponentů energetických systémů. Díky vysoké **houževnatosti** austenitu jsou ale obtížně obrobitelné.

Molybden je klíčový komponent pro korozní odolnost slitin v mnoha procesech – zejména tehdy, kdy je zaznamenána náchylnost k bodové (důlkové) korozi, šterbinové korozi nebo koroznímu praskání pod napětím.

2.2 Podstata korozní odolnost legované austenitické oceli :

Historie vývoje a použití ocelí s obsahem chromu a niklu se píše cca od r.1920, a v padesátých letech byly teprve metalurgické procesy normalizovány.

Významné je, že Cr-Ni legovaná ocel (např. v základním složení tzn.18%Cr a 8% Ni) se stává tzv. pasivní vůči korozním vlivům, díky vytváření tzv. pasivní ochranné vrstvy oxidů chromu Cr_2O_3 na jejím povrchu. Tento proces, nazývaný **pasivace oceli**, probíhá v oxidačním prostředí (na vzduchu, ve vodě), a tato pasivní vrstva pak chrání kov před další oxidací. Proto se tyto oceli obecně označují jako **korozivzdorné**.

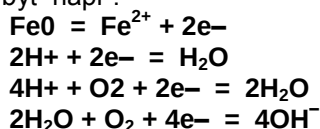
Povrchový film oxidu chromu tedy chrání vlastní kov před uplatněním korozních vlivů, ale je důležité, aby pasivovaná vrstva byla **souvislá a nenarušená**. Jestliže je tento pasivovaný film poškozen a nejsou dobré podmínky pro jeho obnovu, může dojít ke korozi. Ochranné vlastnosti pasivní vrstvy oxidů jsou tedy významně závislé i na kvalitě povrchu oceli. Nejčastějšími příčinami snížené korozní odolnosti povrchu oceli je jeho kontaminace cizorodými látkami, nebo vytvoření oblastí, ochuzených o některý z legujících prvků, obvykle o chrom (viz mezikrystalová koroze), čímž dojde k lokálnímu ovlivnění stability pasivní vrstvy. Také proto by měl být povrch např. **bez kotelního kamene**.

Pokud tedy po tepelném zpracování nebo svařování, tyto oceli chladnou pomalu (poměrná rychlost ochlazování závisí na tloušťce materiálu), dochází při kritické teplotě přibližně 600°C až 800°C k vylučování karbidů chromu Cr_{23}C_6 po hranicích zrn. Tento jev v konečném důsledku způsobuje v korozním prostředí mezikrystalovou korozi nerezových ocelí. Běžně se proto tyto oceli používají **po vyžhání** na 1000 až 1100°C a zchlazení do vody. Tak se dosáhne **rozpuštění vyloučených karbidů** a dosáhne se opět homogenní austenitické struktura. Riziko vylučování karbidů lze snížit buď **snižováním obsahu uhlíku** nebo tzv. **stabilizací** – Viz *Důlková koroze*. Samozřejmě je vhodné proces chladnutí nerezových ocelí po žhání dále řídit a zdokonalovat. Běžně se dnes svařované tenkostěnné trubky nechávají chladnout v ochranné atmosféře N_2+H_2 , čímž se eliminuje i vznik oxidů i v tenké povrchové vrstvě oceli a povrch oceli má jasný, lesklý vzhled (lesklé žhání - bright annealing) Viz *Mezikrystalová koroze*.

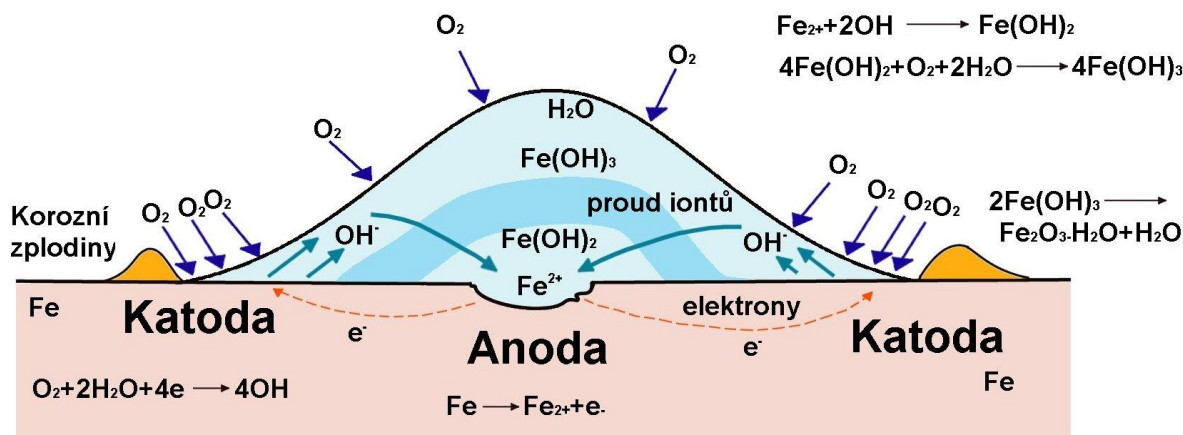
2.3 Korozní reakce a mechanismy obecně

Koroze je - obecně známo - proces znehodnocení kovu nebo slitiny, jako výsledek vystavení kovu reakci s jeho okolním prostředím. Ve vodě to bude převážně elektrochemický proces, (podobně jako v elektrickém článku) s reakcí anody a katody a iontů migrujících externím okruhem a dokonce v jednotlivém kovu v oceli. Kladné částice migrují kapalinou elektrolytu směrem k anodě (se záporným potenciálem), zatímco záporné ionty jsou přitahovány ke katodě (s kladným potenciálem). Korozní reakce nemůže působit bez současně probíhající katodické reakce.

Typické reakce mohou být např.:



První reakce je anodická (korozní, probíhají na anodě) a ostatní jsou katodické.



Obr.1: Průběh charakteristických reakcí doprovázející korozi na běžné oceli.

2.4 Základní typy koroze :

Velmi obecně rozlišujeme do základních typů :

Podle charakteru probíhajícího děje :

- chemická koroze (v elektricky nevodivém prostředí, např. v plynech)
- galvanická – elektrochemická koroze (v elektricky vodivém prostředí)

Podle formy projevu :

- povrchová koroze
- bodová (důlková)
- štěrbinová koroze
- mezikrystalická koroze a korozní praskání

Existují ještě další typy projevů korozního vlivu, ale pro naše účely budou tyto dostatečné. Pro pochopení dalších souvislostí, budeme dále sledovat mechanismy koroze v elektricky vodivém prostředí.

2.4.1 Galvanická (elektrochemická) koroze – probíhá v elektricky vodivém prostředí tzv. elektrolytech, tzn. vyskytne se, pokud se v systému vyskytnou dva kovy o rozdílném elektrochemickém potenciálu (elektrochemické ušlechtilosti), vodivě spojené elektrolytem.

Např.: $\text{Cu} + \text{Al}$,
 $\text{Cu} + \text{Zn}$,
 $\text{Cu} + \text{Fe}$ (ocelový hřebík v měděném plechu)

Méně hodnotný materiál (Cu) vystupuje jako anoda, která se rozpouští (koroduje).

Intenzita napadení je úměrná vodivosti roztoku, tj.: koncentraci solí a poměru ploch mezi povrchy s rozdílnou elektrochemickou ušlechtilostí.

Elektrochemická ušlechtilost - stabilita - Standardní (elektrochemický, oxidačně-redukční) potenciál E_0 je potenciál kovu ponořeného do elektrolytu, obsahujícího vlastní ionty v jednotkové koncentraci.

Oxidačně-redukční potenciály se vztahují ke standardní vodíkové elektrodě, pro kterou je stanoven $E_0 = 0$ V. Hodnoty E_0 určují chování prvků v přírodě. Čím vyšší je potenciál, tím vyšší je pravděpodobnost výskytu kovu v ryzím

Kov	Standardní potenciál E_0
	[V]
Pt	+1,6
Au	+1,52
Ag	+0,80
Cu	+0,16
Pb	-0,13
Sn	-0,13
Ni	-0,25
Cd	-0,40
Fe	- 0,44
Cr	-0,74
Zn	-0,76
Mn	-1,18
Zr	-1,53
Ti	-1,63
Al	-1,66
Mg	-2,37

Tab.2. (hodnoty E_0 se v literatuře různí)

stavu. Kovy s nejnižšími potenciály se v ryzím stavu vůbec nevyskytují (Na, K, ...).

Podle E_0 byly kovy seřazeny do tzv. "řady napětí kovů". (Viz Tab. 2) Kovy dole (s nižším E_0) mohou vytěsnit z roztoků kovy nahoře (s vyšším E_0 - tzv. ušlechtilé kovy).

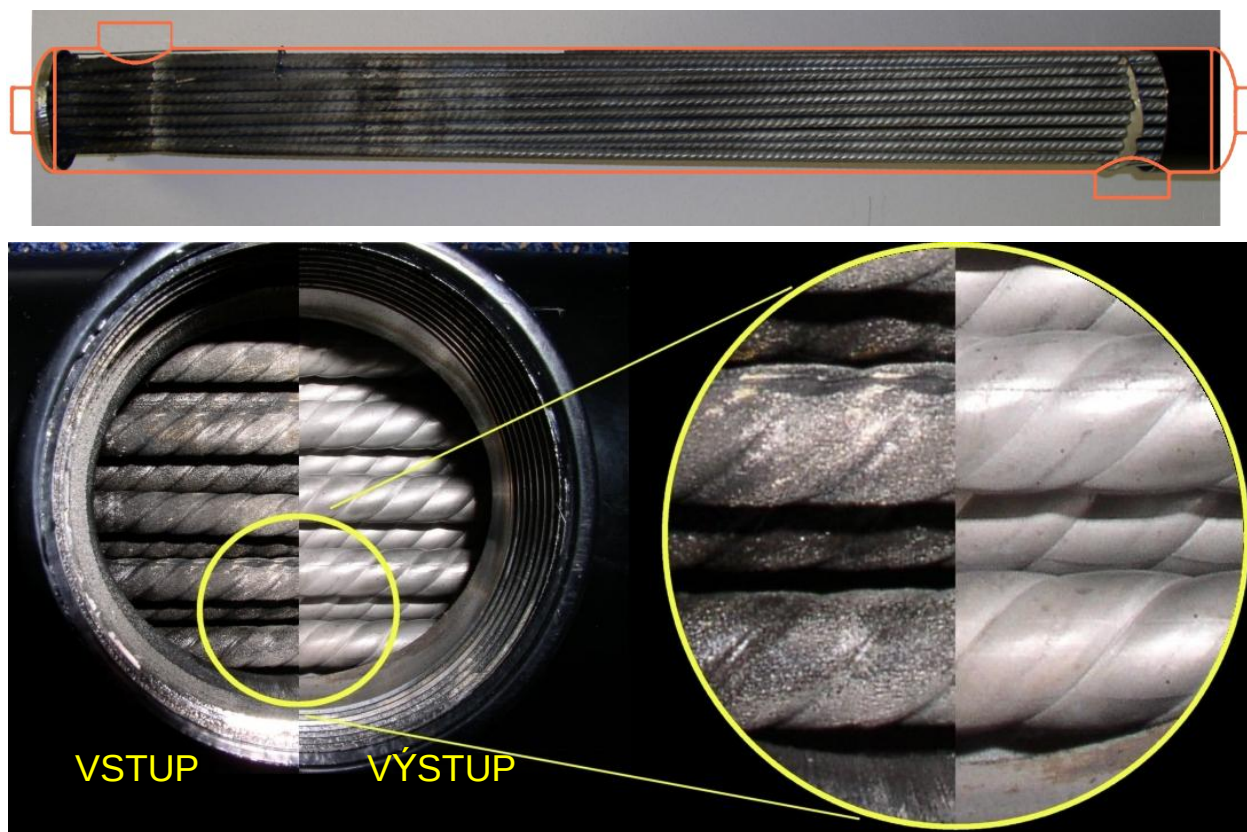
Hodnoty E_0 ovlivňují také migraci prvků. Například oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} vyžaduje nižší potenciál než oxidace Mn^{2+} na Mn^{4+} a proto se železo oxiduje dříve a je proto rychleji vysráženo z roztoků jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Vysrážení Mn proto probíhá později a také na jiném místě.

Tedy každému rozhraní voda-ocel bude vlastní jiná hodnota „startovacího potenciálu“ koroze, která je daná i chemismem zúčastněné vody (tzn. její iontovou silou). Hodnoty oxidačně-redukčních potenciálů jsou ovlivněny i hodnotou pH. Vzrůst pH způsobí snížení E_0 a tím také urychlení průběhu oxidace. Naopak, snížení pH vede k urychlení redukce.

Přídavným el.potenciálem (stejnosměrným zdrojem), za použití přídavné elektrody (hořčíkové anody, titanové anody) taktéž smáčené ve vodě, je možné tento „potenciál rozhraní voda-ocel“ ovlivnit, (jeho hodnotu nastavit pod hodnotu „startovacího potenciálu koroze“ na tomto rozhraní) a *de facto* tak korozní reakci zastavit.

Viz dále Aktivní protikorozní ochrana.

2.2.1 Povrchová koroze - Vyznačuje se plošným úbytkem materiálu, na austenitických chromniklových ocelích není běžná. Jako příklad je uvedeno poškození trubkového svazku výměníku z oceli WNr.1.4404 v podmínkách ohřevu bazénové vody, která byla upravována chlorováním.



Obr. 2: Povrchová koroze – Porovnání stavu trubek fotomontáží ve vstupním a výstupním hrdle výměníku a v detailu, pro snadnější porovnání úbytku materiálu. Výměník umístěný vertikálně a zapojený v protiproudu. Vlevo je koroze na teplejší straně trubkového svazku a vpravo je stav na chladnější straně výměníku. Fatální vliv měla voda se silnou koncentrací chloridů v průběhu zimní odstávky bazénu, kdy ve výměníku došlo ke stagnaci, a náplň byla bez pohybu.

Vnější průměr trubky $D=8\text{mm}$

Tloušť. stěny trubky $t=0,6\text{mm}$

Úbytek materiálu od 0 do 0,5-0,6mm, úbytek je pozvolný po délce trubky

Doba do poruchy : 10 měsíců

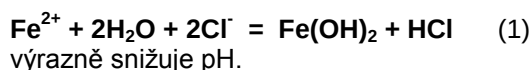
2.2.3 Bodová (důlková) koroze - je nejčastější projev koroze na stěně nerezové teplosměnné desky či trubky a vede ke vzniku charakteristických miniaturních kráterů, které časem prostoupí plnou tloušťku materiálu a přivodí další nepoužitelnost a zničení výrobku.

Koroze na nerezové oceli je závislá téměř zcela přítomnosti chloridů, síranů a obsahu rozpuštěného kyslíku.

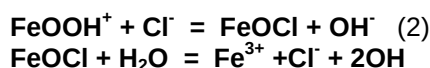
Mechanismus vzniku bodového napadení není do současné doby jednoznačně vysvětlen.

Bylo zjištěno, se zvyšujícím se potenciálem na *rozhraní voda-ocel*, stoupá koncentrace chloridových iontů na povrchu pasivované korozivzdorné oceli, což je způsobeno elektrickými přitažlivými silami mezi kladně nabitým povrchem a chloridovými anionty.

Na některých místech povrchu dochází ke vzniku chloridových „ostrůvků“, pod kterými se reakci



Obecně se soudí, že negativní vliv chloridových aniontů je způsoben katalytickým působením při rozpouštění pasivní vrstvy dle reakcí :



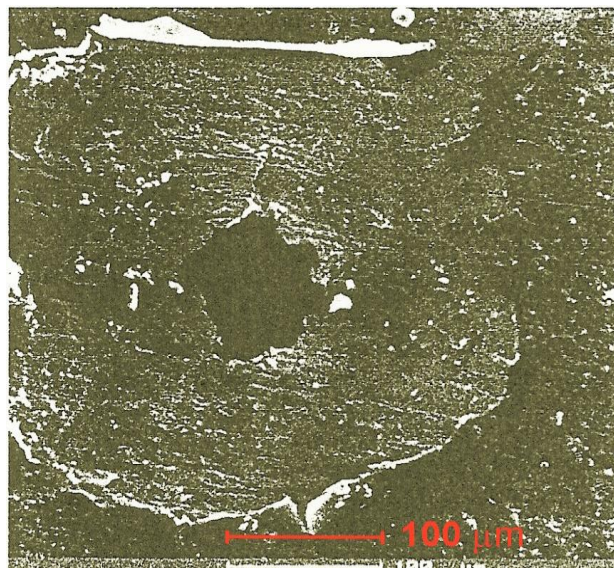
Chloridové ostrovy, kde probíhá oxidační reakce se stávají anodickými místy a depolarizace probíhá v jejich okolí. Bodová koroze má tzv. autokatalytický charakter, neboť zvýšená produkce kladně nabitých kationtů Fe^{3+} a Fe^{2+} urychluje rozpouštění oceli, přitahuje elektricky záporné chloridové ionty Cl^- a hydrolýzou dle (1) dochází v místě k dalšímu snižování pH. Urychlování koroze způsobuje zvyšování produkce kationtů, migrací se zvyšuje koncentrace chloridů v místě vznikajícího důlku atd.

Pokud dojde k uplatnění uvedených vlivů, vznikne v místě galvanický článek, kde anoda je neochráněný kov a katoda je pasivní (pasivovaná) oblast. Vzhledem k velikosti katody je proudová hustota velká a úbytek na anodě – v důlku je tak velice rychlý.

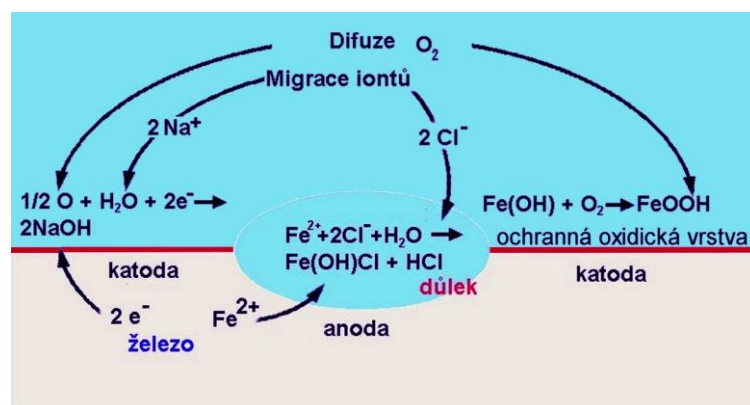
Často dochází k vzniku porézní vrstvy korozních produktů, která kryje důlek a zabraňuje volné výměně elektrolytu s objemem roztoku. Složení roztoku v takto vzniklém odděleném důlku se výrazně liší od složení v objemu roztoku a samovolný korozní potenciál je v něm aktivnější.

Faktory podporující bodovou korozi na korozivzdorné oceli :

- **Přítomnost iontů chloru** i v malých koncentracích - Chloridové ionty poškozují ochranný film. Pokud



Obr.3: Mikrosnímek typického poškození (perforace) na trubce s tloušťkou stěny 0,6mm. Uprostřed je vlastní otvor procházející stěnou.



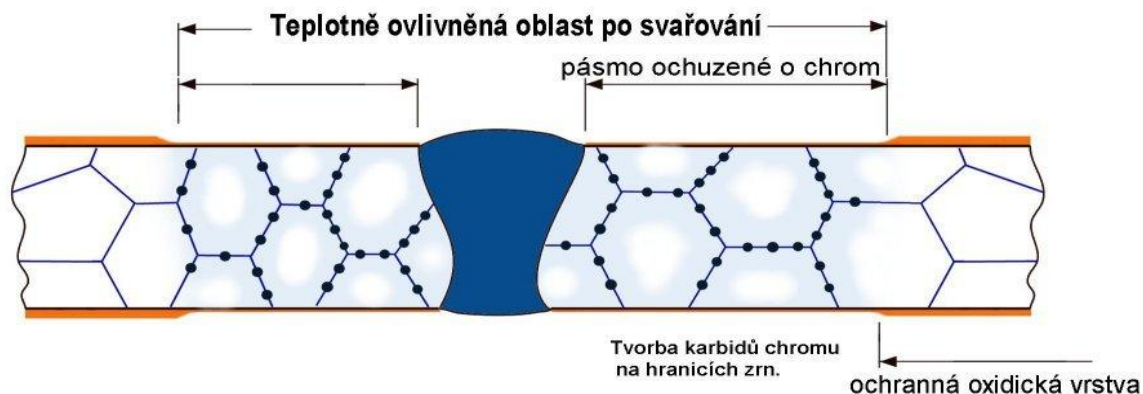
Obr.4: Na schématu jsou znázorněny mechanismus vzniku korozního důlku za účasti iontů chloru.



Obr.5: Korozní produkty kryjící korozní důlky na trubkách.

koncentrace chloridů přesahuje 50mg/l, měla by být použita místo uhlíkové oceli nerezová ocel typu 304. Pokud koncentrace překračuje 200mg/l, měla by být preferována ocel typu 316L. ⁽⁶⁾

- **Oxidačně působící prostředí** tj. přítomnost kyslíku, HNO_3 , ionty Cu^{2+} , Fe^{3+} .
- **Povrchová kontaminace** korozivzdorných materiálů železem je poměrně běžná a je možné se jí při dodržení obecných zásad pro skladování a zpracování těchto materiálů poměrně snadno vyhnout. Projeví se vznikem rezavých skvrn již v mírně agresivních podmínkách – atmosféra, neutrální vodné roztoky aj. Za určitých podmínek, pokud nejsou stopy železa odstraněny, může dojít až k iniciaci důlkové koroze, což většinou spíše souvisí se zhoršením fyzikálního stavu povrchu. Po zkorodování méně ušlechtilého železa se na povrchu objeví objemné korozní produkty, stínící povrch. Povrchové kontaminanty kovové povahy jsou velmi dobře odstranitelné mírným přemožením povrchu v kyselém močím roztoku.
- **Slabá místa pasivované vrstvy**
 - a) **pod kotelním kamenem** - Vápenaté usazeniny mohou ovlivnit působení chloridů v užitkové vodě na povrch nerezové oceli, bez ohledu na sílu vodního chemismu. Chloridy mohou být zachytávány ve vrstvě nánosů obalujícího povrchu kovu (*křemičitany, hlinitany, oxidy železa a vápenaté usazeniny*).
 - b) **místa pod zbytky strusky** – Dochází k zastínění povrchu pro potřebné pasivační působení oxidů, podobně jako u úsad.
 - c) **místa tepelně ovlivněná** - Působením vyšší teploty (při svařování) se u některých typů korozivzdorných ocelí v oblasti blízké svaru, vytvoří tepelně ovlivněná zóna. Zde pak dochází během provozu k projevům koroze nejdříve. V oceli, pro získání vhodných mechanických vlastností je vždy uhlík. Právě v tepelně ovlivněné oblasti okolí svaru dojde při vyšších teplotách k interakci uhlíku chromem a dochází k tvorbě karbidů M_{23}C_6 , M_7C_3 bohatých na chrom na hranici zrna. ⁽²³⁾ Vázáním chromu v karbidech po hranici zrna způsobí, že struktura (matrice) oceli nemusí obsahovat dostatek chromu potřebného pro vytvoření pasivní ochranné oxidické vrstvy Cr_2O_3 . A protože obzvláště okolí hranic zrn je ochuzené o chrom, může docházet v tomto místě k tzv. **mezikrystalické korozi** nebo i **koroznímu praskání**.



Obr.6: Zjednodušené znázornění precipitace karbidů chromu po hranicích zrna v okolí svaru.

2.2.4 Mezikrystalová koroze - je pak převážně důsledkem právě výše popsanych změn struktury u korozivzdorných ocelí. Tzn. příčinou mezikrystalové koroze je nehomogenita ve struktuře a chemickém složení kovu na hranicích zrn, vyvolaná nejčastěji lokálním tepelným vlivem (tzv. zcitlivěním oceli), např. svařováním. Na hranicích zrn, v teplotně ovlivněné oblasti, vznikají oblasti ochuzené o chrom v důsledku tvorby karbidů bohatých na chrom. Mezikrystalově korodující materiál pak ztrácí mechanickou pevnost. Je to dáno tím, že za určitých podmínek přednostně koroduje v úzkém pásmu na hranici zrn, která pak vzájemně ztrácí soudržnost.

⁽⁶⁾ - Někteří výrobci nerezových ocelí připouštějí max. koncentraci chloridů pro 316L do 500mg/l.

⁽²³⁾ - označení **M** ve vzorci zastupuje směs atomů kovů, včetně železa, molybdenu, chromu, manganu, jejíž složení závisí na složení oceli a tepelném zpracování.

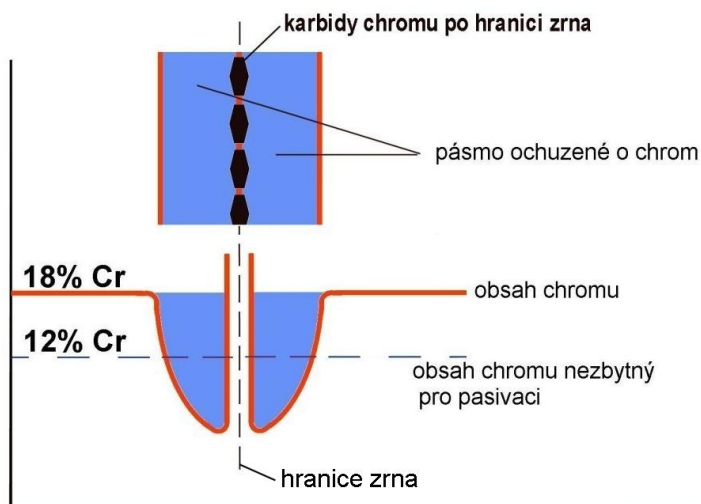
Zmíněný problém, zjednodušeně řečeno, se lidé naučili řešit dvěma základními způsoby :

1) **Snížením obsahu uhlíku** ve struktuře nerezové oceli snižují kvantitativně výskyt karbidů a tak jejich negativní vliv.

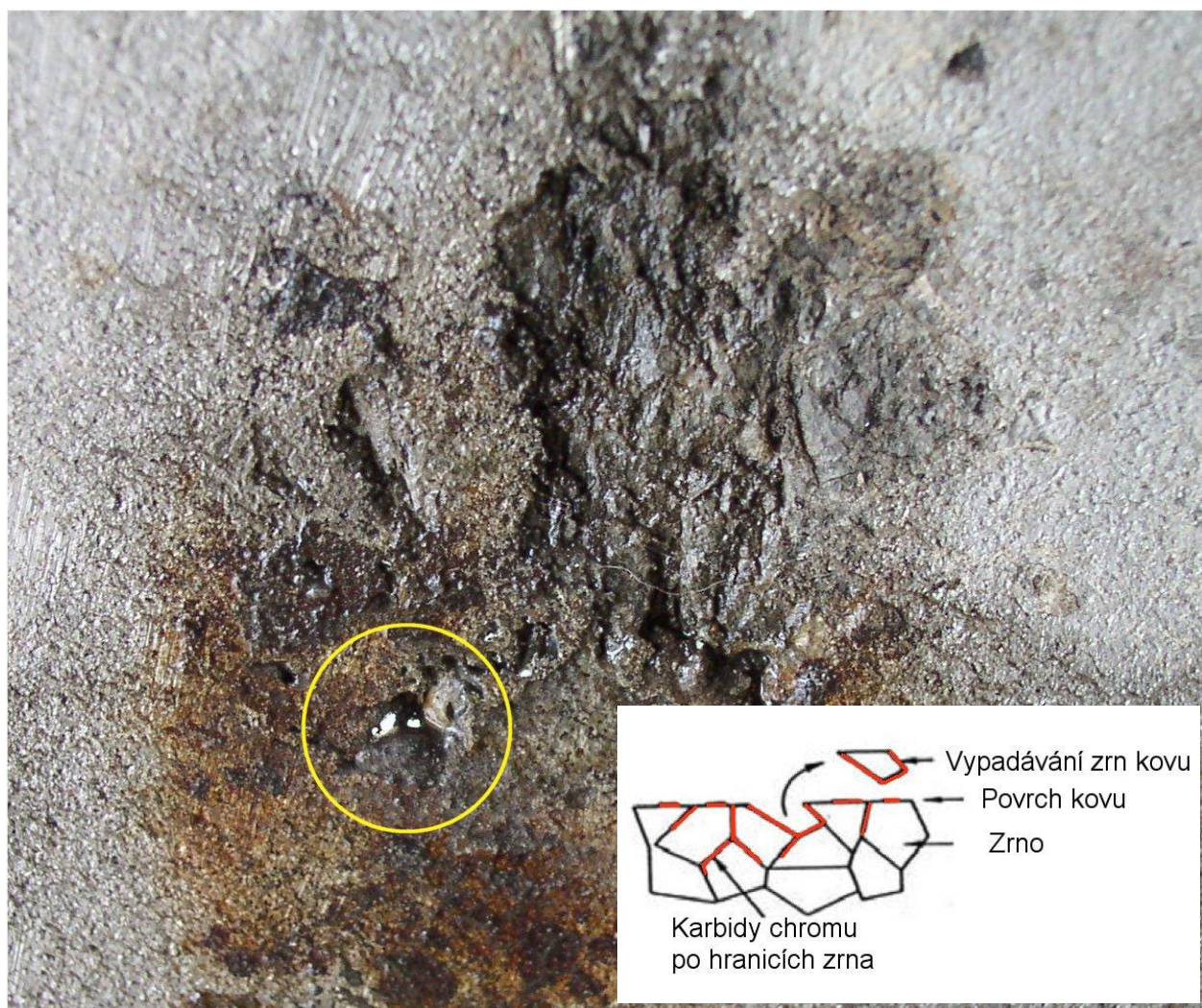
2) Omezení možnost vzniku karbidů chromu je možné řešit přidáním prvků, které mají větší afinitu k uhlíku (tzn. ochotněji se slučují) než Cr a vytvářejí stabilnější karbidy.

Tj. přidává se **Nb-niob** (v přídatném materiálu pro svařování) nebo **Ti-titan** – a proces se nazývá **stabilizací** nerezavějících ocelí. Viz.tab.1.

Tzn. při tepelném ovlivnění vzniknou karbidy niobu nebo titanu, tudíž chrom zůstane ve slitině v dostatečném zastoupení a je při povrchu využit pro tvorbu pasivní ochranné vrstvy.



Obr.7: Nerezová ocel - situace na hranici dvou zrn, rozložení obsahu chromu a výskyt karbidů $M_{23}C_6$ v teplotně ovlivněné oblasti (²³)



Obr.8: Vypadaná zrna ASTM 304 L se známkami korozních zplodin. S velkou pravděpodobností došlo v tomto místě k lokálnímu ovlivnění struktury. (v kroužku-perforace tloušťkou materiálu) Vnitřní strana válcového pláště nádoby z plechu tl.5mm.(Zvětšeno)

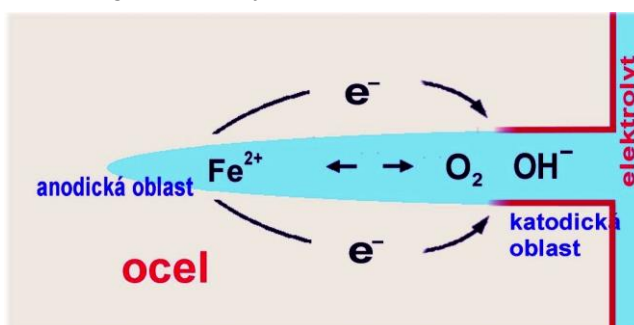


Obr .9: Svařovaná trubka 8x0,6, 1.4404, Projev koroze v teplotně ovlivněné oblasti okolí svaru, která je ochuzena o chrom, a navíc vystavena nepřiměřeně agresivnímu roztoku obsahujícímu chloridy. Charakteristický projev korozně-erozního napadení (Zvětšeno cca 20x)

2.2.5 Štěrbínová koroze

Štěrbiny na oceli menší než 0,4mm budou vhodné pro iniciaci štěrbinové koroze. Mechanismus bude totožný jako u bodové koroze. Ve štěrbině díky nedostatku kyslíku nedochází v plné míře k obnovování pasivní oxidické vrstvy, a navíc pokud se v takových místech bude udržovat kolonie mikroorganismů, pak jejich působení urychlí lokální korozní napadení. Viz *Biologické nánosy*.

Štěrbínovou korozi může iniciovat tzv. **kontaminace povrchu** - k čemuž dochází obvykle během strojírenského zpracování korozivzdorné oceli částicemi uhlíkové oceli, nebo i organickými nečistotami, což bylo např. pozorováno při ponechání zbytků mazadel, voskových pastelů nebo značkovačů v průběhu zpracování.

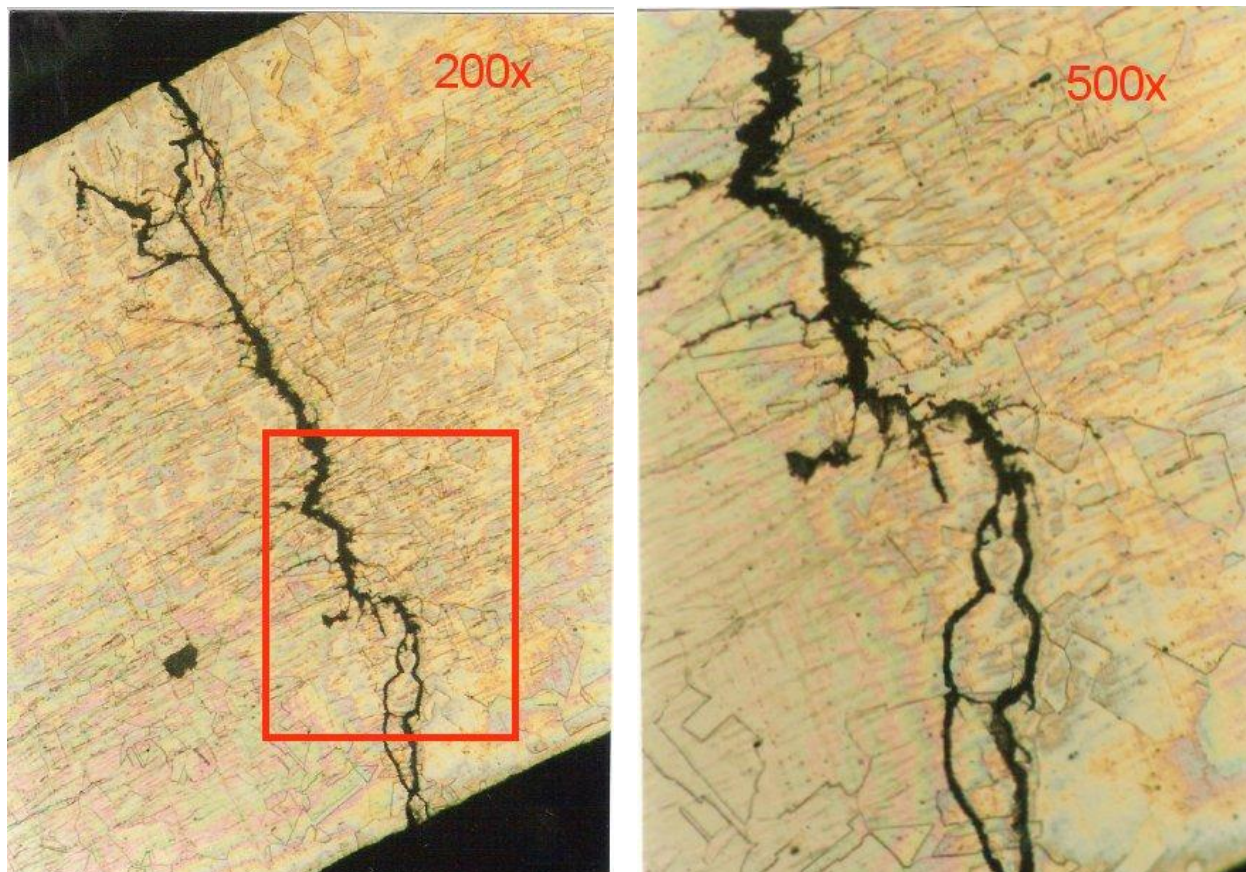


Obr .10: Schema mechanismu štěrbinové koroze.

Často se štěrbinová koroze dále rozšíří jako mezikrystalická nebo transkrystalická koroze. Výskyt přídatného napětí v trhlíně zapříčiňuje vznik a ovlivňuje rychlost tzv. **korozního praskání**. Ke korozi pak dochází v trhlínách pod napětím za přítomnosti kyslíku a chloridů nebo hydroxidů.

2.2.6 Korozní praskání pod napětím

Koroze pod napětím, tzv. korozní praskání, (označovaná zkratkou SCC - stress corrosion cracking, nebo CCCC chloride stress corrosion cracking) může vznikat i v málo agresivním prostředí obsahujícím chloridy nebo hydroxidy při působení mechanického namáhání (tzn. vlivu napětí). Tzn. v principu je to jakkoliv korozně exponovaný materiál, ve kterém je přítomno silové napětí. Pro austenitické a duplexní oceli je agresivní prostředí tvořené např. MgCl_2 , BaCl_2 , $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, mořskou vodou, $\text{NaOH-H}_2\text{S}$, pro feritické pak H_2S , NH_4Cl , NH_4NO_3 . Kromě mechanického namáhání může být původcem napětí i tzv. zbytkové napětí způsobené zpracováním, např. válcováním nebo svařováním. Pro snížení rizika korozního praskání je vhodné eliminovat zbytková napětí, snížit vliv agresivního prostředí případně zvýšit obsah molybdenu na 1-6 %hm.



Obr. 11: Transkrystalické korozní trhliny na trubce výměníku. (metalografický lept, zvětšeno 200x a 500x). Korozní trhliny se mohou šířit podél zrn – mezikrystalická koroze, nebo i napříč zrny – transkrystalická koroze Trubka 8x0,6mm. (Laboratorní zpráva)

Obr.12: Trhlina napříč trubkou 8x0,6 mm jako projev korozního praskání pod napětím SCC, je charakteristická pro tento typ poškození. Probíhá kolmo na směr působení napětí. V blízkosti trhliny se vyskytuje tvrdá usazenina.



Obr.13: Trubka 8x0,6 mm s poškozením SCC s některými rysy „únavové koroze-Fatigue Corrosion“, pochází z trubkového svazku výměníku, v němž probíhalo „nešetrné“ vyvážení zbytků vody ze syntetického teplotnosného oleje, který, podle technického listu, může obsahovat do 10 ppm chloridů. Pro přesnější určení by byla nezbytná metalografická analýza. Tento příklad možná vybočuje tematu, ale je vhodný pro porovnání, stejně jako obr.15.



Obr.14: Velice často se korozní praskání pod napětím šíří dál do materiálu z důlků chloridové koroze (pittingu) který vznikl pod úsadami obsahující chloridy. Na obrázku je již povrch očištěný od úsad a korozních zbytků. Trubka 8x0,6 mm.





Obr.15: Korozní únavové trhliny na trubce 8x0,6 mm výměníku. Případ výskytu korozních trhlín na nechlazené trubce v důsledku nepřiměřené teplotní zátěže v prostředí termooleje s deklarovaným minimálním obsahem chloridů do 10ppm. Viz. obr.13. Nejsou zde vidět žádné chloridové důlky ani korozní zbytky. Na jiném místě teplosměnné plochy se vyskytovaly již otevřené trhliny v materiálu jako projev korozního praskání pod napětím. Však bez projevů pittingu.

Pozn. k obr nahoře. Při uvádění systému kotle s teplotnosným olejem do provozu, bylo třeba „vyvařit“ zbytky vody v olejové náplni. Voda se v průběhu tohoto procesu při teplotách okolo 200°C odpařila z hladiny oleje v napájecí nádrži kotle. Zřejmě netrpělivost vedla k myšlence, že pokud se nebude odvádět teplo v předřazeném výměníku, dojde k vyvaření a odpaření zbytků vody dříve. Provozovatel to nepřiznal, ale muselo docházet min. k lokálnímu varu na vodní straně výměníku. Pulsující napětí v materiálu od střídání rozdílů teplot potom doplní svým účinkem výskyt mezikrystalové koroze a urychlí vznik trhlín.



Obr. 16: Trhliny na dně vrubu vrubované trubky. Charakter trhliny je typický projev korozního praskání pod napětím (zřejmě vliv prostředí s obsahem chloridů a zbytkového napětí po tváření vrubů nebo tepelného napětí od střídání teplot)

Obr.17: Dole Fotografie totožného poškození, ale v komplexu s úsadami. Přítomnost úsad vždy bude velké riziko pro potenciální důlkovou korozi jako iniciaci mezikrystalové koroze. Kritická oblast může být nejen místo s koncentrací napětí, ale také rozhraní, mezi úsadou a pasivním povrchem.



Tzn. reálný průběh koroze bývá proces kombinace různých vlivů. Omezení vzniku koroze je problém, částečně i řešitelný výběrem oceli odpovídající jakosti. Použití oceli přiměřené jakosti je důležité pro výslednou životnost konstrukce i splnění provozních požadavků. Nevhodně zvolený materiál může způsobit vážná poškození systému potrubí nebo zařízení.



Obr.18: Vliv přechlorované bazénové vody a typické korozně-erozní opotřebení. Rychlost proudění zde měla nezanedbatelný vliv. Povrch důlků je bez korozních produktů. Dobře je vidět průběh koroze ve zcitlivěné oblasti v okolí svaru trubky. Zajímavá je jednostranná ostrá hrana, která se vytvořila na vrcholcích vln-vrubování použité vrubované trubky.

Z předchozích příkladů lze učinit závěr, že „koroze jako produkt“ by měla být očekávána při použití jakékoli oceli, včetně nerezové.

Např. z hlediska projektování procesních aplikací, při analýze korozních vlivů pracovních látek, může být přirozeně vyhodnocována otázka :

„Jak velké RIZIKO koroze je pro zamýšlenou aplikaci akceptovatelné?“

2.3 Faktory ovlivňující korozní odolnost nerezové oceli ve vodě :

2.3.1 Vliv koncentrace iontů chloru a teploty na sklony k bodové a mezikrystalické korozi

Pasivní vrstva oxidů chromu má dobrou odolnost proti oxidačně působícím kyselinám (HNO_3 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - kyselina chromistá, nebo slabé H_2SO_4), avšak odolnost proti kyselinám, které nepůsobí oxidačně je velmi malá (HCl).

Významné látky ovlivňující proces pasivace jsou :

- H_2SO_3 (kyselina siřičitá), H_2S (sirovodík) – zhoršují, nebo zcela zabraňují pasivaci,
- rozpuštěný kyslík, HNO_3 , ionty Cu^{2+} , Fe^{3+} - zlepšují podmínky pro pasivaci, **ale při dlouhodobém účinku podporují bodovou korozi !**

Volný chlor v kombinaci s ionty chloru může být tedy výjimečně korozivní vůči všem druhům nerezavějících ocelí. Také přítomnost roztoků obsahující elementární halogeny (chlor, brom, jód), roztoků halových solí (chloridy, bromidy, jodidy) především lehkých kovů a také roztoků chlornanů způsobuje u austenitických chromniklových ocelí, při překročení přípustné koncentrace, obávaný výskyt bodové koroze, nebo jiný projev chloridové koroze.

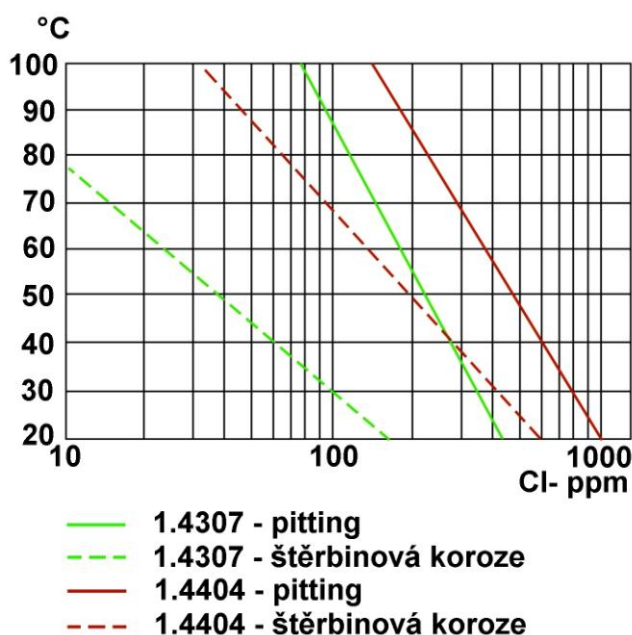
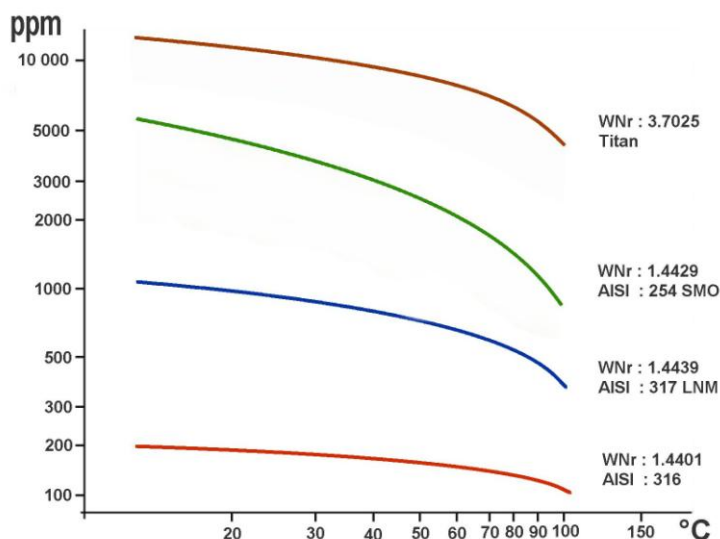
Stanovená mezní hodnota chloridů se dá obtížně v praxi uplatnit, protože korozní účinky ovlivňuje přítomnost i jiných iontů ve vodě, pH, usazování solí na povrchu (způsobené tvrdostí vody) a teplota. Např. úsady omezují přístup kyslíku a vody k pasivní vrstvě, čímž se snižuje schopnost její renovace. Tím vznikají oslabená místa, která neodolají pronikání chloridů ke kovu i při velmi nízké koncentraci. Dalším působícím faktorem je teplota...

Obr.19. Orientační diagram naznačuje možný rozsah přípustné koncentrace iontů chloridů v závislosti na teplotě pro některé konstrukční materiál.

(ppm může být přibližně jako mg/l)

Pozn :

- 1.4429 (254SMO - X2CrNiMoN17-13-3) - Molybdenová ocel s obsahem dusíku - speciální austenitická ocel vyvinutá pro maximální odolnost proti důlkové a štěrbinové korozi.
- 1.4439 (317LNM - GX2CrNiMoN17-13-5) - Molybdenová ocel s obsahem dusíku a sníženým obsahem uhlíku.



Obr.20:

Diagram ukazuje max.přípustné teploty v závislosti na obsahu iontů chloru Cl^- v pitné, mírně chlorované vodě (< 1mg/l)

Předpokladem je 100% kvalitní povrch, bezchybné provedení svarů, bez oblastí s povrchovými oxidy.

Závislosti jsou vyneseny pro oceli WNr. 1.4307 (304L) a 1.4404 (316L) pro pitting a štěrbinovou korozi.
(Outokumpu Corrosion Handbook 2009)

2.3.2 Další faktory ovlivňující korozní odolnost nerezové oceli ve vodě

- **hodnota pH** : při pH větších než 12 je nebezpečí lokální bodové koroze velmi malé (nebezpečí úsad je naopak velmi velké)
- **rychlost proudění vody - kapalina bez pohybu** : pokud se vyskytne ve výměníku „mrtvé“ místo, kde je kapalina obsahující chloridy v minimálním pohybu, je zde vysoká pravděpodobnost vzniku bodové koroze.
- **obsah nečistot ve vodě** : obsah CO_2 , H_2S , SO_2 , železo apod.
- **usazeniny na stěnách** : vodní kámen, biologické usazeniny
- **REDOX potenciál roztoku** (ϵ : závislý na oxysličujících látkách nebo sloučeninách (kyselina chlorná, bichroman sodný apod.)

(ϵ - Tendence materiálů reagovat s kyslíkem se hodnotí na základě laboratorních testů při nichž měříme energii potřebnou pro reakci (REDOX potenciál)

materiál + kyslík + energie = oxid materiálu.

Je-li tato energie kladná, pak materiál je stabilní; v případě záporné hodnoty energie bude docházet k samovolné oxidaci.

Nelegovaná ocel : Pokud je vystavena působení teplého vzduchu oxiduje a vzniká FeO (příp. vyšší oxidy).

Legovaná ocel : Jestliže některý z prvků Cr, Al, Be (který vykazuje velkou energii oxidace) přidáme do oceli jako legující prvek, pak dochází přednostně k oxidaci tohoto prvku a vzniká jeho oxidická vrstva na povrchu. Má-li tato vrstva ochrannou schopnost, jako např. Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 nebo BeO, pak se její růst zastaví a povrch oceli je vůči další oxidaci chráněn. Uvažujeme-li o množství tohoto legujícího prvku, které je potřebné k vytvoření vhodné ochrany, pak nejlepší je chrom. 18 % Cr v oceli vytváří velice dobrou ochrannou vrstvu, např. rychlost oxidace takto legované oceli při teplotě 900°C se sníží ve srovnání s nelegovanou ocelí asi 100 krát.

2.3.3 Obecná omezení rizika korozního vlivu : Obecná opatření se budou týkat většinou jen topných systémů, ale pokud bude na některé straně výměníku použita jiná pracovní látka, bude jistě na místě ověřit její korozní vliv, tzn. pokud provozovatel nemá vlastní zkušenost, jistě lze požadovat od výrobce pracovní náplně informace o obsahu chloridů (či obecně halogenidů), či ověřit kompatibilitu s navrženým konstrukčním materiálem v rozsahu provozních teplot.

Některá opatření pro omezení rizika korozního vlivu vody :

1) Je nezbytné znát chemické složení topné vody a uvažovat jej při návrhu topného systému.
2) Nepřekračovat doporučené **limitní hodnoty koncentrací** chem.láték ve vodě, doporučené výrobcem zařízení a průběžně sledovat složení vody, zvláště při procesech doplňování topného systému, při poruchách a uvádění do provozu.

3) Lze upravit chem. složení topné vody přísadami k potlačení koroze – inhibitory koroze.

Inhibitor (zpomalovač) koroze je chemická látka, jejíž přítomnost v korozním systému ve vhodné koncentraci snižuje korozní rychlost, aniž podstatně mění koncentraci kterékoli agresivní složky.

4) **Aktivní protikorozní ochrana** - Lze zvážit aplikaci přídavného elektrického potenciálu mezi ocelový plášť a elektrodou ve vodní lázni, za účelem upravení elektrochemického potenciálu rozhraní „ocel-voda“ pod „startovní“ potenciál koroze. (Korozní ochrana obětovanou anodou nebo korozní ochrana s vnějším zdrojem proudu)

Článek pokračuje 2.částí