

Zastosowanie stali AISI 304 w przemyśle browarniczym.

Gatunek stali odpornej na korozję AISI 304 (EN 1.4301) o strukturze austenitycznej zawiera ok. 0,05% węgla, 18% chromu i minimum 8% niklu. Znajduje on szerokie zastosowanie od zbiorników w przemyśle piwowarskim, kadzi piwnych do zlewów kuchennych i pojemników na mleko w przemyśle mleczarskim. Elementy, dla których konieczne jest zastosowanie procesów głębokiego tłoczenia (beczki na piwo) należy stosować gatunki stali o stężeniu niklu podwyższonym do 9% lub więcej, co polepsza dodatkowo odkształcalność stali. Wytrzymałość na rozciąganie R_m omawianych stali zawiera się w zakresie od 450 do 700 MPa w zależności od gatunku (tab. 1). Stale tej grupy są niemagnetyczne. W kolejnych tablicach 2-4 zestawiono wybrane własności mechaniczne oraz odporność na oddziaływanie różnych środowisk korozyjnych stali gatunku AISI 304. Stale tego gatunku poddaje się obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu w temperaturze 1000÷1100°C z chłodzeniem po przesycaniu w wodzie lub na powietrzu.

Gatunek AISI 304 (EN 1.4301) należy do najczęściej stosowanych z pośród stali odpornych na korozję, potocznie określany jest także, jako stal „18/8”, „18/10” lub „V2A”. Oznaczenie zgodne z normą PN-EN 10088 to X5CrNi18-10/1.4301, a oznaczenie amerykańskie wg AISI to 304. Szczególne zalety tego gatunku polegają na doskonałej przydatności do obróbki plastycznej oraz spawania. Umożliwia to projektowanie kompleksowych kształtów, ostrych krawędzi oraz optycznie niewidocznych połączeń spawanych.

W miejsce gatunku X5CrNi18-10/1.4301 stosuje się często również wariant z niższą zawartością węgla, a więc gatunki X2CrNi18-9/1.4307 (304L). Stal taka jest wymagana, kiedy mają być wykonane konstrukcje spawane o grubościach ścianek powyżej ok. 6mm. Gatunek ten może być też stosowany przy mniejszych wymiarach ścianek bez uszczerbku dla jego przerobu oraz wyglądu. Gatunek ten posiada obniżone stężenie węgla, co ma zapobiec zjawisku wydzielania węglików chromu na granicach ziarn podczas wygrzewania w podwyższonej temperaturze, co prowadzi do obniżenia odporności korozyjnej stali.

Elementy wykonane ze stali odpornej na korozję gatunku AISI 304 przeznaczone są do pracy w browarnictwie, czyli w kontakcie z piwem, poddaje się je pasywacji w celu lepszego zabezpieczenia powierzchni przed korozją. Proces pasywacji polega na oddziaływaniu na powierzchnię stali utleniającego kwasu, którego zadaniem jest odbudowanie warstwy pasywnej (warstwy tlenków) na powierzchni stali. Obróbka powierzchni stali nierdzewnych polegająca na jej pasywacji zwiększa ochronę przed korozją i powinna być wykonana zgodnie z zaleceniami dla poszczególnych gatunków. Dla stali AISI 304 i 316 zaleca się roztwory I i II podane w tablicy 5. Pasywację powinno się przeprowadzić całkowicie zanurzając pasywowany element lub całkowicie napełnić go roztworem. Po zakończeniu pasywacji należy gruntownie spłukać element wodą wodociągową, a następnie spłukać dejonizowaną wodą i wysuszyć ciepłym powietrzem. Temperatura suszenia nie powinna jednak przekraczać 60°C. Powierzchnia stali po pasywacji powinna lekko zszarzeć i koniecznie nie powinna posiadać jakichkolwiek oznak wytrawienia, powstania wżerów itp..

Podczas produkcji piwa bio-zanieczyszczenia i kamień piwny (tlenki wapnia) mogą spowodować korozję powierzchni stali nierdzewnych. Powierzchnia metalu znajdująca się pod zanieczyszczeniem (osadem) staje się zubożona w tlen pod wpływem biologicznych lub chemicznych czynników i zjawisko korozji przebiega w tych miejscach znacznie szybciej. Z tej przyczyny szczególnie ważna w procesach browarniczych jest odpowiednia dbałość o stan powierzchni stali nierdzewnych. Należy pamiętać o regularnym usuwaniu kamienia piwnego z powierzchni. Do tego celu wymyślenie nadaje się kwas (orto)fosforowy (H_3PO_4), który w przeciwieństwie do kwasu solnego (HCl) nie oddziałuje tak drastycznie na powierzchnię stali nierdzewnych. Po zastosowaniu jakiegokolwiek z kwasów na powierzchni stali konieczne jest jej dokładne spłukanie strumieniem wody.

Kolejnym zagrożeniem korozyjnym jest występowanie skoncentrowanych chlorków, głównie z chlorowanej wody, która po odparowaniu pozostawi na powierzchni stali miejsca o dużej koncentracji chlorków, a to z kolei powoduje zmianę parametrów elektrochemicznych powierzchni w tych miejscach. Po kolejnym zamoczeniu takiej powierzchni dojdzie do zjawiska korozji w tych miejscach oraz powstania wżerów. Zjawiska takie zachodzą w beczkach na piwo (keg), głównie w szczelinach o trudnym dostępie, gdzie woda będzie się koncentrować i wysychać najpóźniej. Miejsca takie, z upływem czasu „życia” beczki będą prowadzić do skorodowania i perforacji powierzchni.

Najistotniejszym czynnikiem, jaki należy uwzględnić podczas zastosowania stali odpornych na korozję na elementy konstrukcyjne jest jej kontakt z roztworami zawierającymi chlorki. Należy, zatem stosować środki czyszczące usuwające z powierzchni stali związki zawierające chlorki. Poniżej podano kilka wskazówek, które należy przestrzegać, aby z powodzeniem przez wiele lat użytkować aparaturę i elementy wykonane ze stali odpornych na korozję w przemyśle browarniczym. Podane wskazówki nie odnoszą się tylko do wymienionej gałęzi przemysłu można je, bowiem z powodzeniem rozszerzyć na wiele innych zastosowań gdzie elementy pracują w podobnych warunkach.

1. W zbiornikach wykonanych ze stali nierdzewnej nie powinna przez dłuższy okres czasu (godziny, dni) zalegać chlorowana woda.
2. Należy stosować odpowiednie dla danego gatunku stali substancje redukujące zagrożenie wystąpienia korozji powierzchni (W zachodnim przemyśle browarniczym często stosowane są środki: B-BriteTM) i AlconoxTM).
3. Zbiorniki powinny być całkowicie wypełnione płynami, co ma zapobiec powstaniu różnicy potencjałów pomiędzy elementami zanurzonymi w cieczach, a elementami niezanurzonymi i w efekcie zapobiec korozji galwanicznej.
4. Woda w zbiornikach, instalacjach powinna krążyć, co wyeliminuje zjawisko lokalnej koncentracji/odtlenienia.
5. Po czyszczeniu lub odkażaniu zbiorników należy je wypełnić dejonizowaną wodą lub dokładnie wysuszyć, w celu zapobiegnięcia odparowania koncentratów lub bezzwłocznie wypełnić piwem.

Zjawiska korozji powstają często w wyniku różnicy potencjałów elektrycznych pomiędzy metalami powodując wymianę jonów. Praktyczną metodą przeciwdziałania takiemu zjawisku jest zastosowanie ochrony katodowej. Taki rodzaj zabezpieczenia uzyskuje się przez przyłożenie napięcia prądu stałego, które jest równe i o przeciwnej polaryzacji do różnicy napięcia pomiędzy dwoma elementami metalowymi. Po przyłożeniu napięcia do metalu traci on siłę napędową procesu korozyjnego. Technikę taką z powodzeniem stosuje się do zabezpieczenia korozyjnego linii pasteryzatora butelek. Stosuje się kilka

anodowych materiałów: elektrody węglowe impregnowane żywicą, wysokokrzemowe żeliwo lub pokrywane platyną elektrody z niobu i tytanu. Elektrody platynowe są tutaj bardzo korzystnym materiałem ze względu na długi czas użytkowania i wysoką pasywność.

Jedynym zagrożeniem zastosowanej techniki w przemyśle browarniczym jest możliwość wydzielania tlenu na katodzie. Tlen powstaje na skutek rozkładu wody, jako produkt uboczny reakcji w wyniku przyłożenia zbyt wysokiego napięcia. W przypadku instalacji zewnętrznych powstawanie tlenu nie spowoduje żadnych skutków ubocznych, natomiast w przypadku zbiorników zamkniętych (zbiorniki do kondycjonowania lub leżakowania piwa) może spowodować złe utlenienie piwa i niekorzystny efekt smakowy.

Tablica 1.

Orientacyjny skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej oraz wytrzymałość na rozciąganie wybranych austenitycznych stali odpornych na korozję

Znak stali wg PN-EN 10088	Numer stali	Oznaczenie wg AISI/ASTM	Stężenie pierwiastków ¹⁾ , %				
			C	Cr	Ni	Mn	Inne
X2CrNi18-9	1.4307	304L	≤0,03	18,5	9	≤2	N ≤0,11
X2CrNi19-11	1.4306	304L	≤0,03	19	11		N≤0,11
X2CrNiN18-10	1.4311	304LN	≤0,03	18,3	10		N:0,17
X5CrNi18-10	1.4301	304	≤0,07	18	9,2		N≤0,11

¹⁾ P ≤0,025±0,05, S ≤0,01±0,03, Si ≤0,25±2; wartości bez znaku ≤ oznaczają stężenie średnie.

Tablica 2.

Wybrane własności fizyczne stali austenitycznych odpornych na korozję

Znak stali	Średni współczynnik rozszerzalności cieplnej, 10 ⁻⁶ x K ⁻¹		Przewodność cieplna w temp. 20°C, W/(m x K)	Jednostkowa pojemność cieplna w 20°C, J/kg x K	Elektryczny opór właściwy w temp. 20°C, Ω x mm ² /m	Gęstość w temp. 20°C, Kg/cm ³	Moduł sprężystości w temp. 20°C, MPa
	20°C÷200°C	20°C÷400°C					
X2CrNi18-9	16,5	18,0	15	500	0,73	7,9	200
X2CrNi19-11		17,5					
X2CrNiN18-10							
X5CrNi18-10							

Tablica 3.

Wybrane własności mechaniczne stali austenitycznych odpornych na korozję w stanie przesyconym

Znak stali	Wytrzymałość na rozciąganie R _m , MPa	Wydłużenie po zerwaniu A% min. ¹⁾	Umowna granica plastyczności w temp. 20°C R _{p0,2} MPa	Minimalna umowna granica plastyczności w podwyższonych temperaturach R _{p0,2} MPa						
				100	150	200	250	300	350	400
X2CrNi18-9	520-670	45	175	145	130	118	108	100	94	89
X2CrNi19-11			180	145	130	118	108	100	94	89
X2CrNiN18-10	550-750	40	270	205	175	157	145	136	130	125
X5CrNi18-10	540-750	45	190	155	140	127	118	110	104	98

¹⁾ próbka o długości pomiarowej $5,65\sqrt{S_0}$

Tablica 4.
Odporność korozyjna stali AISI 304 w wybranych ośrodkach korozyjnych

Ośrodek korozyjny	Temperatura, °C	(AISI 304)	
Kwas azotowy	30%	wrzenia	< 0,1
	65%	80	< 0,1
Kwas cytrynowy	65%	wrzenia	0,1-1
	25%	wrzenia	> 1
Kwas solny	50%	20	< 0,1
	0,50%	20	0,1-1 P
	0,50%	wrzenia	> 1
Kwas siarkowy	1%	20	0,1-1 P
	1%	100	> 1
	5%	20	0,1-1
	5%	wrzenia	> 1
	10%	wrzenia	> 1
	20-90%	20-100	> 1
Kwas mlekowy	98%	20	< 0,1
	10%	10-100	0,1-1
	50%	20-80	0,1-1
Kwas mrówkowy	50%	Wrzenia	> 1
	5-10%	20	< 0,1
	10%	80	> 1
	50%	24-40	0,1-1
Kwas octowy	50%	Wrzenia	> 1
	1%	Wrzenia	< 0,1
	10%	Wrzenia	0,1-1
	20%	Wrzenia	> 1
Chlor	100%	Wrzenia	> 1
	Roztwór wodny 1g/l	20	0,1 -1 P
	Roztwór wodny 1mg/l	20	< 0,1
	Wilgotny gaz	60-100	1,0X
	Suchy 100%	20-60	1,0X
Kwas chlorooctowy	80%	70	< 0,1
	80%	30	< 0,1
Woda chlorowana	80%	80	1,0X
	Nasycona	20	> 1
	1g/l	20	0,1-1 P
Amoniak	1mg/l	20	< 0,1
	-	Wrzenia	< 0,1
Zasada sodowa	20%	50	< 0,1
	20%	100	< 0,1
	40%	100	0,1-1
Kwas fosforowy	20%	Wrzenia	< 0,1
	40%	Wrzenia	< 0,1
	85%	95	> 1
Chlorek amonowy	20%	Wrzenia	0,1-1 NP
	43%	Wrzenia	< 0,1 NP
Chlorek wapniowy	20%	20	< 0,1 P
	20%	Wrzenia	0,1-1 NP
Chlorek sodowy	3%	20-60	0,1-1 P
Chloran potasu	7-10%	50	< 0,1P
	10%	100	< 0,1P
	36%	Wrzenia	0,1-1PM

Współczynnik korozji [mm/rok] Odporność na korozję: <0,1 całkowita; 0,1 – 1 częściowa; >1 nieodporna
N - ryzyko korozji naprężeniowej, P - ryzyko korozji wżerowej, M – ryzyko korozji międzykrystalicznej, X –nie można
zastosować materiału w danym ośrodku korozyjnym. Na podstawie: Outokumpu Steel Professional Tool i Investa –
katalog wyrobów stal nierdzewna: www.ivesta.pl.

Tablica 5.

Skład kąpieli i warunki pasywacji powierzchni stali AISI 304 i AISI 316

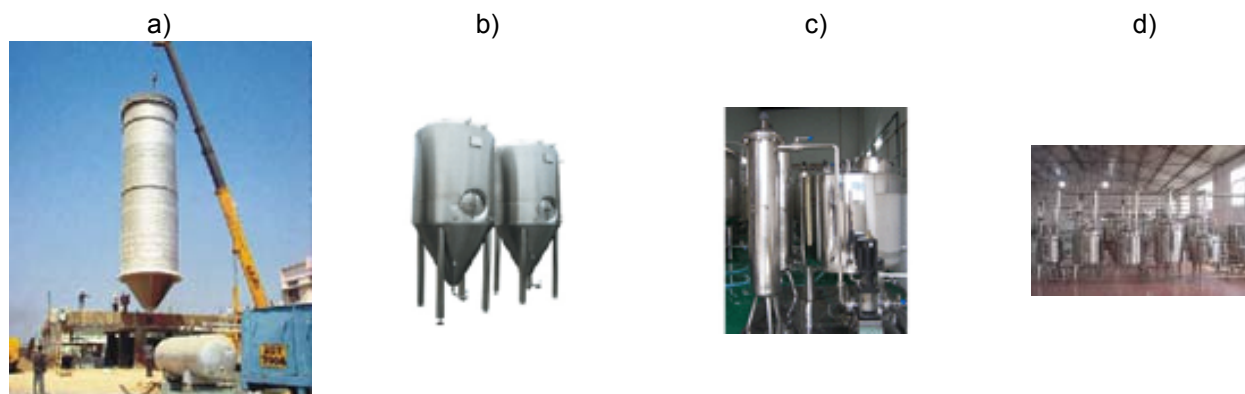
Typ kąpieli	Temperatura (°C)	Czas, min.	Kwas azotowy (% obj.)
I	20 - 30	30	25 - 45
II	50 - 65	20	20 - 25

Przykłady zastosowania gatunku AISI 304 w przemyśle browarniczym

Ze względu na dobrą odporność na oddziaływanie różnych środowisk korozyjnych stal AISI 304 znalazła szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Stal AISI 304 należy do najczęściej stosowanych gatunków stali odpornych na korozję. Typowo przeznaczona jest do budowy zbiorników do przechowywania różnego rodzaju płynów i mas w przemyśle browarniczym, mleczarskim oraz przetwórstwie pożywienia i napojów. W mleczarniach znalazła zastosowanie na elementy dożarek mechanicznych, pojemników, homogenizatorów, sterylizatorów oraz zbiorniki do transportu i magazynowania mleka włącznie z transportem rurociągowym, elementami zaworów i samochodami do transportu mleka.

W browarnictwie stal AISI 304 znalazła szerokie zastosowanie na elementy aparatury filtracyjnej, rurociągi, zbiorniki na drożdże, kadzie fermentacyjne oraz elementy wyposażenia do magazynowania i transportu produktów i składników. Poniżej (rys. 1) przedstawiono przykłady zastosowania omawianej stali na elementy wyposażenia browarniczego. Wykonuje się z niej również wiele elementów dla przemysłu przetwórstwa soków owocowych w szczególności na elementy wyposażenia do miażdżenia, przygotowania, składowania i transportowania produktów.

Omawiany gatunek stali odpornej na korozję znalazł również zastosowanie w architekturze na elementy paneli, poręczy i balustrad, w przemyśle chemicznym do budowy wyposażenia magazynowego i transportowego oraz wiele innych.



Rys. 1. Przykłady zastosowania gatunku AISI 304 w przemyśle browarniczym, a) Zbiornik ciśnieniowy stosowany w browarnictwie, objętość: 200 m³, wysokość: 4 m, długość 16 m, b) Kadzie fermentacyjne, c) Aparatura do filtrowania piwa, d) Aparatura badawcza dla browarnictwa

Literatura

1. Outokumpu Steel Professional Tool, www.outokumpu.com
2. J. J. Palmer, Corrosion Problems in Brewing, (Article written for the March/April issue of Brewing Techniques).
3. J. C. Tverberg, Stainless Steel in the Brewery, MBAA Technical Quarterly, Vol. 32, Nr. 2, 2001, 67-82.