

Najnovija saznanja o postupcima pasivacije nehrđajućih čelika

Eter, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:203162>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Eter
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Eter

**NAJNOVIJA SAZNANJA
O POSTUPCIMA PASIVACIJE
NEHRĐAJUĆIH ČELIKA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Martinez

prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

prof. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na mentorstvu, stručnom vodstvu i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

SAŽETAK

Korozija predstavlja kemijski proces koji dovodi do oštećenja i degradacije metala. Brzina i vrsta korozije variraju ovisno o vrsti metala, upotrijebljenim materijalima te primijenjenim mjerama zaštite. Jedan od materijala koji je s početkom 20. stoljeća privukao veliku pozornost zbog svoje iznimne otpornosti prema koroziji jest nehrđajući čelik. Ova otpornost proizlazi iz korozijske otpornosti zaštitnog oksidnog sloja na površini koja se može dodatno unaprijediti različitim metodama. Metode pasivacije nehrđajućeg čelika zaslužuju posebnu pažnju zbog svoje široke primjene u raznim industrijama. U ovom radu istražene su nove obećavajuće metode pasivacije nehrđajućeg čelika, kao što su SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) i PISG (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition). Ovim metodama postiže se visoka otpornost nehrđajućeg čelika na koroziju putem obrade površine. Također, u radu je razmotreno elektropoliranje, jer omogućuje stvaranje glatke i sjajne površine koja također pridonosi otpornosti na koroziju. Važno je napomenuti da se pasivacija nehrđajućeg čelika danas najčešće provodi upotrebom dušične kiseline. Međutim, ovaj proces smatra se štetnim za okoliš, pa je u radu napravljena usporedba alternativnog ekološki prihvatljivijeg procesa pasivacije limunskom kiselinom i procesa provedenog s pomoću dušične kiseline. Ovaj rad pruža uvid u nove tehnike pasivacije nehrđajućeg čelika, istražuje njihove prednosti i potencijal za smanjenje negativnog utjecaja na okoliš.

Ključne riječi: pasivacija, nehrđajući čelik, korozija, SMAT, PISG

ABSTRACT

Corrosion is a chemical process that leads to damage and degradation of metal. The rate and type of corrosion vary depending on the type of metal, the materials used and the protection measures applied. One of the materials that attracted a lot of attention at the beginning of the 20th century due to its exceptional resistance to corrosion is stainless steel. This resistance results from the corrosion resistance of the protective oxide layer on the surface, which can be further improved by various methods. Stainless steel passivation methods deserve special attention due to their wide application in various industries. In this paper, new promising methods of stainless steel passivation, such as SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) and PISG (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition) are investigated. These methods achieve a high resistance of stainless steel to corrosion through surface treatment. Also, electropolishing is considered in the work, because it enables the creation of a smooth and shiny surface, which also contributes to corrosion resistance. It is important to note that the passivation of stainless steel today is most often carried out using nitric acid. However, this process is considered important for the environment, and a comparison of an alternative, more ecologically acceptable passivation process with citric acid and a process carried out using nitric acid was hereby made. This work provides an insight into new stainless steel passivation techniques, explores their advantages and potential for reducing the negative impact on the environment.

Key words: passivation, stainless steel, corrosion, SMAT, PISG

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PASIVACIJA.....	2
3. USPOREDBA UPOTREBE DUŠIČNE I LIMUNSKE KISELINE U PROCESU PASIVACIJE	3
3.1 OPIS PROCESA PASIVACIJE DUŠIČNOM I LIMUNSKOM KISELINOM.....	4
3.2 TRETMAN OTPADNE KISELINE	6
3.3 UTJECAJ PROCESA NA OKOLIŠ I LJUDSKO ZDRAVLJE	7
4. ELEKTROPOLIRANJE.....	9
4.1 PROCES ELEKTROPOLIRANJA.....	10
5. TEHNIKA OBRADE POVRŠINE MEHANIČKIM TLAČNIM BRUŠENJEM (SMAT).....	12
5.1 PROMJENE U MIKROSTRUKTURI NEHRĐAJUĆEG ČELIKA 301 IZAZVANE SMAT POSTUPKOM.....	13
5.2 PROMJENE U ELEKTROKEMIJSKIM SVOJSTVIMA METALNE POVRŠINE	16
6. TRETMAN BRUŠENJA UNUTARNJE POVRŠINE CIJEVI (PISG).....	21
7. ZAKLJUČAK.....	24
8. LITERATURA	26

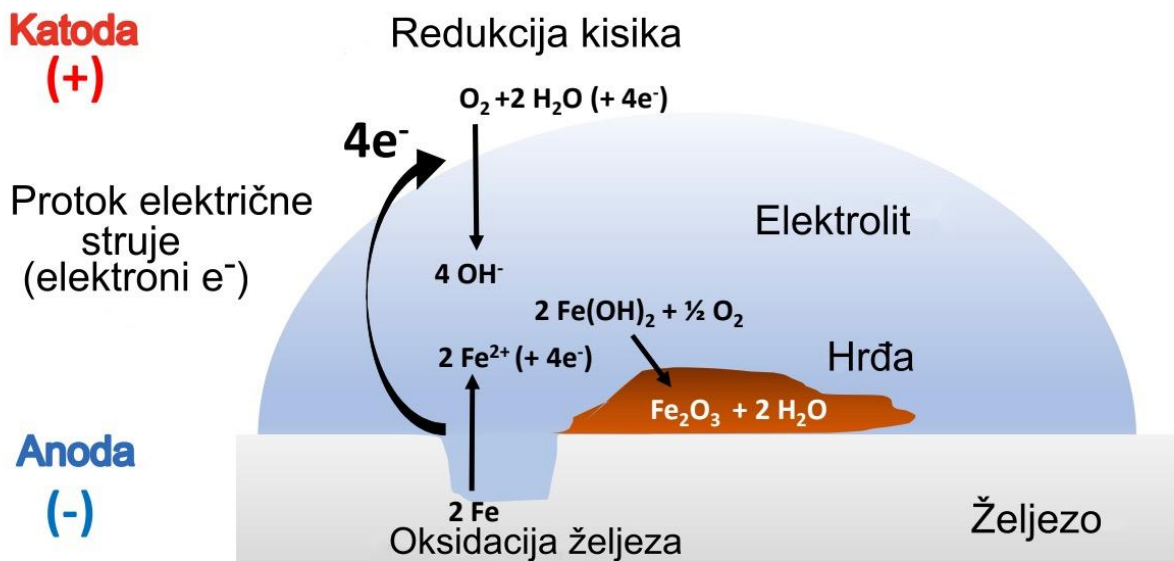
1. UVOD

Korozija predstavlja način degradacije različitih materijala koji značajno ograničava životni vijek čeličnih komponenata i konstrukcija prisutnih u različitim okruženjima poput mostova, tunela i cjevovoda. Treba istaknuti da korozija ima izrazito kompleksnu vezu s materijalima i okolinom u kojoj se materijali nalaze, pri čemu karakteristike korozije mogu značajno varirati za različite materijale u različitim okruženjima. Čak i manja varijacija u sastavu materijala unutar istog okruženja može biti ključna za brzinu i oblik korozije. Posljedice korozije obuhvaćaju smanjenje debljine čeličnih komponenata, degradaciju mehaničkih svojstava te nastajanje pukotina, a svi ti čimbenici utječu na sigurnost i trajnost konstrukcija [3]. U mnogim industrijama, nerđajući čelik je ključan materijal [2]. Njegova pasivnost proizlazi iz stvaranja tankog, ali trajnog sloja kromovog oksida koji se formira na površini metala i daje čeliku karakteristično svojstvo "nerđanja". Pasivni sloj nije isključivo sastavljen od kromovog oksida; on predstavlja mješavinu kromovih oksida, željeznih oksida i drugih oksida metala koji su prisutni u samom čeliku. Povećanje udjela kroma u pasivnom sloju nerđajućeg čelika značajno doprinosi otpornosti na koroziju, no istovremeno postoji mogućnost da takvo povećanje može smanjiti sposobnost čelika da se ponovno pasivizira nakon što je bio izložen koroziji. Zaštitni kromov sloj spontano se formira na zraku, ali njegovo daljnje izlaganje zraku neće dodatno poboljšati otpornost na koroziju [1]. Važno je napomenuti da potpuna pasivacija nije moguća ako površina materijala nije čista ili ako sadrži defekte. Proces potpune pasivacije uključuje niz koraka kako bi se osigurala učinkovitost zaštite. To uključuje mehaničku obradu materijala, odmašćivanje, proces pasivacije, ispiranje i testiranje. Klasičan proces pasivacije uključuje uranjanje ili prskanje s dušičnom kiselinom (HNO_3). Osim dušične kiseline, koriste se i druge oksidirajuće kiseline kako bi se zaštitile različite vrste nerđajućeg čelika (serije 200, 300 i 400). Korištenje oksidirajućih kiselina ima dva cilja: otapanje viška visokougličnog čelika i čišćenje površine na kojoj će se stvoriti zaštitni sloj. Potrebno je istaknuti da su proces pasivacije i sam proces korozije nerđajućeg čelika izrazito kompleksni i još uvijek nisu u potpunosti razumljivi [1]. Razumijevanje napredovanja korozije i degradacije svojstava materijala ključno je kako bi čelične konstrukcije mogli sigurno funkcionirati u vrlo agresivnim okruženjima ili sustavima [3]. Kako bi se poboljšala pasivnost nerđajućeg čelika, koriste se dodatne metode zaštite i

kontinuirano se radi na inovacijama u svrhu prilagodbe zahtjevima u raznolikim primjenama ovog materijala.

2. PASIVACIJA

Pasivacija nehrđajućeg čelika danas je iznimno važan korak u pripremi ovog materijala. Već u 1913. godini, Harry Brearley primijetio je da se na hrpi čeličnih slitina jedna vrsta čelika izdvaja svojim sjajem i otpornošću na hrđu. Otkrio je da se taj posebni čelik može dobiti dodavanjem određene količine kroma u slitinu čelika, čime se stvara zaštitni sloj koji sprječava njegovo oksidiranje na zraku.[4] Tako stvoren zaštitni sloj kromovog oksida štiti metalnu podlogu, za razliku od čistog željeza ili nelegiranog čelika koji na zraku korodiraju prema prikazu na Slici 1.



Slika 1. Prikazuje općeniti proces korodiranja željeznog sloja [13]

Pod pojmom pasivacija podrazumijeva se proces kojim se obrađuje metal kako bi se produžio njegov životni vijek, smanjila kemijska reaktivnost površine te osigurala otpornost na koroziju uz glatku i sjajnu površinu. Proces se najčešće provodi uranjanjem u kadu dušične kiseline u velikim industrijskim postrojenjima.[5] Međutim, upotreba dušične kiseline za pasivaciju nosi sa sobom ekološke i sigurnosne probleme, poput nastanka dušičnih oksida koji predstavljaju stakleničke plinove te štetu za radnike koji su izloženi tim kemikalijama.[4]

Kao potencijalna alternativa dušičnoj kiselini, uvedena je upotreba limunske kiseline. Iako ova tehnologija nije nova te se ranije koristila u industriji pića u Njemačkoj, danas je privlačna zbog svoje ekološke prirode[4] i niže cijene.[6] Pasivacija pomoću limunske kiseline primjenjuje se u različitim sektorima, uključujući medicinu, autoindustriju i svemirsku industriju.[4]

Posebno je važno smanjenje korozije u svemirskoj industriji, gdje šteta uzrokovana korozijom može značajno povećati troškove misija, odgoditi ih i stvoriti rizike za osoblje.[6] Problematika površine nehrđajućeg čelika nije samo sklonost koroziji, već i podložnost rastu bakterija. Unatoč tome, zbog svoje lakoće održavanja, nehrđajući čelik se i dalje koristi u prostorima gdje je higijena ključna, poput bolnica i restorana.[7]

Kako bi se smanjila prisutnost bakterija na površini nehrđajućeg čelika, znanstvenici su primijenili bioinženjering. Predloženi su adhezivni materijali inspirirani prirodom, koji bi omogućio površini da se sama dezinficira i očuva zaštitni sloj. Primjerice, Christophe Detrembleur i njegovi kolege razvili su postupak temeljen na vodi i neškodljivim tvarima, koji u svega 10 minuta stvara antibakterijsku površinu sposobnu uništiti bakteriju E. Coli u samo dva sata. Ovaj postupak koristi ljepljivi sloj na površini čelika, uz dodatak slojeva polimera s negativnim nabojem i mikela srebra, čime se stvara četveroslojna zaštita.[7]

3. USPOREDBA UPOTREBE DUŠIČNE I LIMUNSKJE KISELINE U PROCESU PASIVACIJE

Agencija za zaštitu okoliša (engl. Environmental Protection Agency - EPA) definira koncept zelene kemije kao "projektiranje kemijskih proizvoda i procesa s ciljem smanjenja ili eliminacije upotrebe i generacije štetnih tvari". Današnji naglasak na održivosti materijala duboko se poima, usmjeravajući se prema načelima ekodizajna. Procjena životnog ciklusa materijala procjenjuje i mogućnost njegove primjene u okviru zelene kemije. Ova procjena analizira kemijske procese koji se provode za dobivanje željenog materijala tijekom cijelog njegovog životnog vijeka. Ovakav pristup procjeni utjecaja bio-baziranih kemikalija na okoliš poznat je kao procjena životnog ciklusa (engl. life cycle assessment - LCA). [8]

Pasivacija nehrđajućeg čelika, kako je već navedeno, predstavlja značajan postupak u suvremenom kontekstu. Stoga bi bilo poželjno da se ovaj proces provodi primjenom ekološki prihvatljive metode. Industrija koja sve više raste uz korištenje nehrđajućeg čelika je svemirska

industrija, gdje se ovaj materijal koristi za izradu svemirskih letjelica, spremišta za tekućine i otpad, sustave propulzije te komponente izložene iznimno zahtjevnim uvjetima. [8]

S obzirom na štetne učinke dušične kiseline na ljudsko zdravlje i okoliš, zanimljivo je da se ona još uvijek koristi, premda je odobrena od strane EPA-e. NASA (National Aeronautics and Space Administration) i ESA (European Space Agency) aktivno tragaju za alternativnim kiselinama kako bi umanjile štetne posljedice korištenja dušične kiseline. [8]

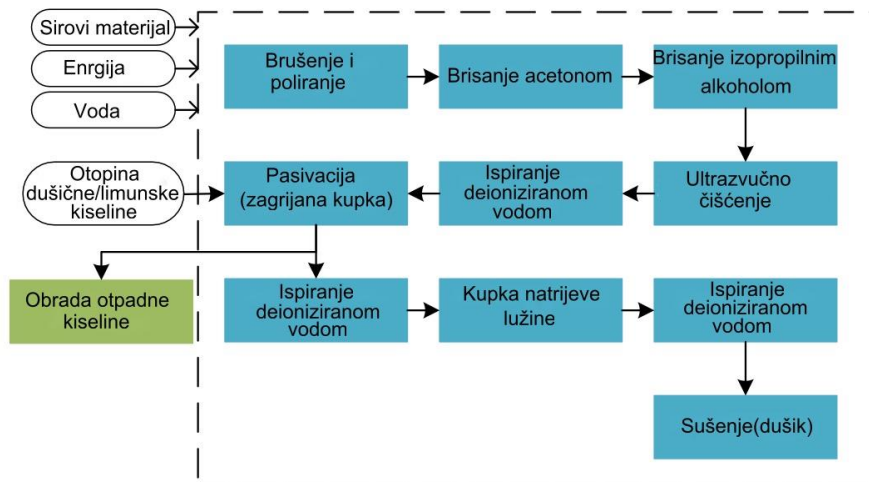
Limunska kiselina, prisutna u različitim voćkama, predstavlja potencijalnu zamjenu za dušičnu kiselinu. Osim što je biološki razgradiva, manje je toksična od spomenute dušične kiseline, te se na industrijskoj razini može dobiti fermentacijom *Aspergillus* ili *Candida*. [8]

Znanstvenik S. Parsons i njegovi kolege provodili su usporedbe između formiranja i performansi pasivnog sloja na nehrđajućem čeliku i njegovim zavarenim komponentama, pri čemu su koristili dušičnu kiselinu i njezinu ekološki prihvatljivu zamjenu. Valja napomenuti da se radi o istraživanju provedenom u laboratorijskim uvjetima te da njegova primjenjivost na industrijsku razinu može biti ograničena. [8]

3.1 Opis procesa pasivacije dušičnom i limunskom kiselinom

Za svrhu procjene utjecaja okoliša na materijal, S. Parsons i njegovi kolege koristili su površinu od 2000 cm² nehrđajućeg čelika. U tu svrhu su upotrijebili tri različita tipa nehrđajućeg čelika: AISI 410, PH17-7 i AISI 302, kako bi obuhvatili različite udjele kroma i nikla u čeliku.

Konkretno, AISI 410 sadrži približno 12.5% kroma i 0% nikla, AISI 302 sadrži 18% kroma i 9% nikla, dok PH17-7 sadrži približno 17% kroma i 7% nikla. Proces formiranja pasivnog filma ilustriran je na Slici 2. [8]



Slika 2. Shematski prikaz cjelokupnog procesa pasivacije dušičnom ili limunskom kiselinom[8]

Uspoređena su tri scenarija pasivacije. Prvi scenarij uključivao je pasivaciju s 55%-tnom dušičnom kiselinom, koja je zagrijana na 55°C i trajao je 30 minuta. Drugi scenarij uključivao je pasivaciju s 4%-tnom limunskom kiselinom, zagrijanom na 60°C, i trajao je 1 sat (primijenjeno na AISI 302/PH 17-7). Treći scenarij uključivao je pasivaciju s 10%-tnom limunskom kiselinom pri 80°C tijekom 3 sata (primijenjeno za AISI 410 zbog smanjene količine kroma). Na Slici 3. prikazana je potrošnja električne energije potrebna za grijanje kupke, što je bitno uzeti u obzir prilikom odabira ekološki prihvatljivijeg postupka pasivacije. [8]

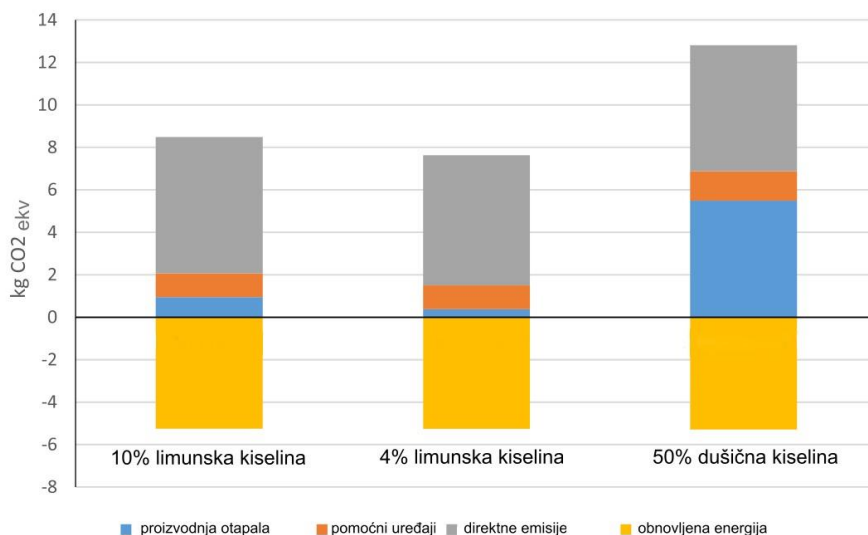
Stvar	Odabrani unos
Brusni papir	6 Komada
Aceton	30 ml
Izopropilni alkohol	30 ml
Otopina lenium®	0.15 kg
Ultrazvučna kupka za čišćenje	1.92 kWh
Deionizirana voda	5.2 kg
Pasivacija	
50% dušična kiselina	
Dušična kiselina	1.75 kg
Zagrijavanje kupke	0.21 kWh
Rad digestora	0.93 MJ
4% limunska kiselina	
Limunska kiselina	0.14 kg
Zagrijavanje kupke	0.52 kWh
Rad digestora	1.8 MJ
10% limunska kiselina	
Limunska kiselina	0.35 kg
Zagrijavanje kupke	3.3 kWh
Rad digestora	5.6 MJ
Otopina natrijeve lužine	2 l

Slika 3. Prikaz utrošene količine energije za zagrijavanje kupki u kojima se odvija pasivacija [8]

Na shemi procesa prikazanoj na Slici 2. jasno se vidi kako se postupa s otpadnom kiselinom nakon pasivacije. Dušična kiselina tretirana je putem spaljivanja, dok je iskorištena limunska kiselina usmjerena prema sustavu obrade otpadnih voda radi daljnje obrade. [8]

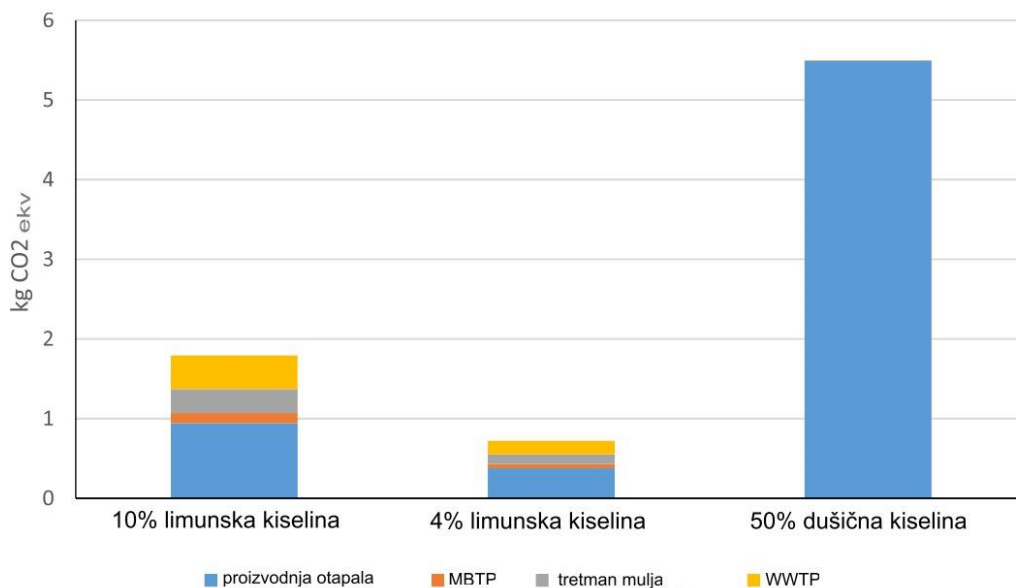
3.2 Tretman otpadne kiseline

Kao što je već navedeno, preostala limunska kiselina dalje se tretira u procesu obrade otpadnih voda, s manjim varijacijama za 10%-tnu i 4%-tnu otpadnu kiselinu. Što se tiče dušične kiseline, njen proces obrade je složeniji zbog njezine visoke oksidacijske i korozivne prirode, što zahtijeva specijaliziranu obradu. U okviru LCA modela, pretpostavljeno je da je otpadna dušična kiselina spaljena, a njezin utjecaj na okoliš povezan je s ispušnim plinovima. LCA također uključuje model koji uspoređuje ekološki utjecaj otpadnog materijala u postrojenjima za spaljivanje i postrojenjima za obradu otpadnih voda. Postrojenja za spaljivanje otpada generiraju paru i struju iz spaljenih tvari, što rezultira djelomičnom obnovom energije. Na Slici 4. prikazana je količina CO₂ ekv koja nastaje spaljivanjem otpadnih tvari te obnovljiva energija koja se može generirati. Primjećuje se kako u svim slučajevima količina obnovljive energije nije veća od emisije štetnih tvari generirane tim procesom. Usporedbom dušične i limunske kiseline vidljivo je da dušična kiselina otpušta znatno više štetnih tvari. [8]



Slika 4. Grafički prikaz omjera energije dobivene spaljivanjem otpadne kiseline kao načina tretiranja i zagađenja koje iz toga proizlazi [8]

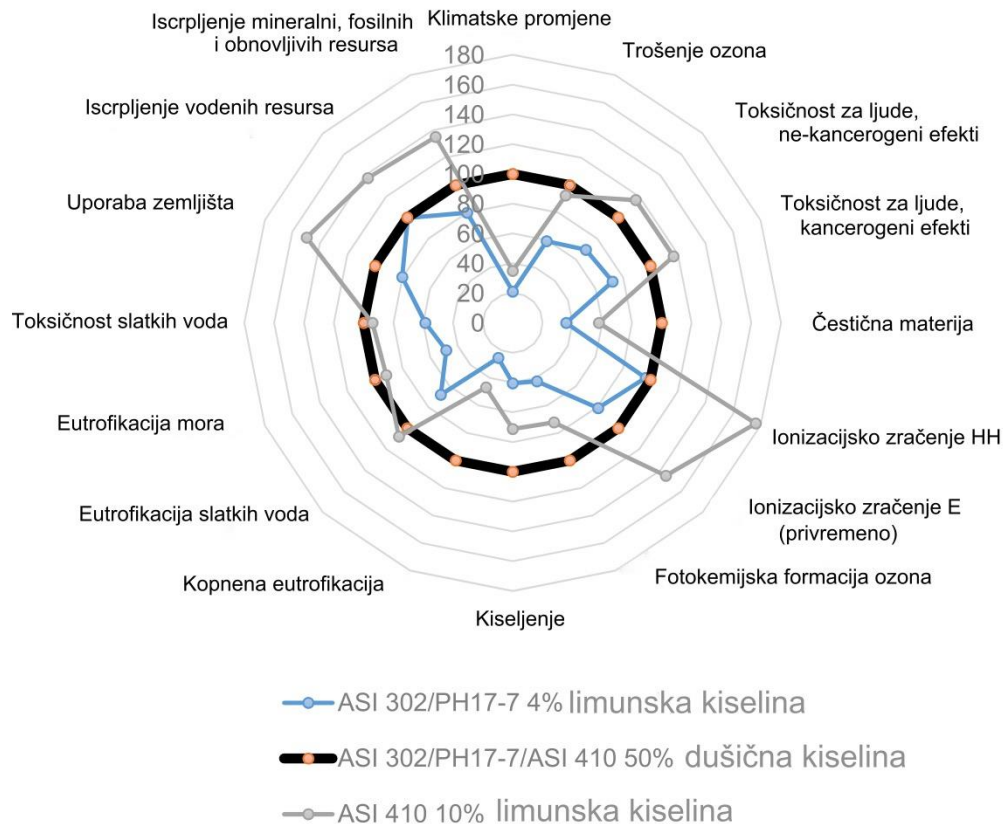
U slučaju da se kiseline obrađuju putem postupka obrade otpadnih voda, obnovljiva energija se ne generira, no značajno se smanjuje ekološko zagađenje, što je prikazano na Slici 5. [8]



Slika 5. Grafički prikaz zagađenja oslobođenim CO₂ tretiranjem otpadne kiseline postupkom obrade voda [8]

3.3 Utjecaj procesa na okoliš i ljudsko zdravlje

Nakon provedenog procesa pasivacije, S.Parsons i kolege usporedili su sva tri postupka kako bi utvrdili koji bi bio najpogodniji u smislu "zelene kemije". Na Slici 6. prikazan je graf koji obuhvaća različita područja utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje, s ciljem identifikacije ključnih aspekata zagađenja. [8]



Slika 6. Grafički prikaz zagađenja okoliša po sektorima s obzirom na način pasivacije nehrđajućih čelika [8]

Kao referentna točka za usporedbu koristilo se zagađenje uzrokovano dušičnom kiselinom, postavljeno na 100%. Iznimno je primjetno da postupak koji koristi 4%-tnu limunsku kiselinu predstavlja ekološki prihvatljiviju opciju u gotovo svim aspektima, unatoč duljem vremenu grijanja. S druge strane, postupak s 10%-tnom limunskom kiselinom premašuje zagađenja uzrokovana dušičnom kiselinom u čak 8 od 16 mjerila, što može biti povezano s velikom potrošnjom energije za grijanje kupke. Ova povećana ekološka opterećenja mogu se pripisati primarno visokoj potrošnji energije grijanjem, pri čemu je energija dobivena iz različitih izvora kao što su ugljen (22%), prirodni plin (30%), nuklearna energija (21%) te ostali obnovljivi izvori energije. [8]

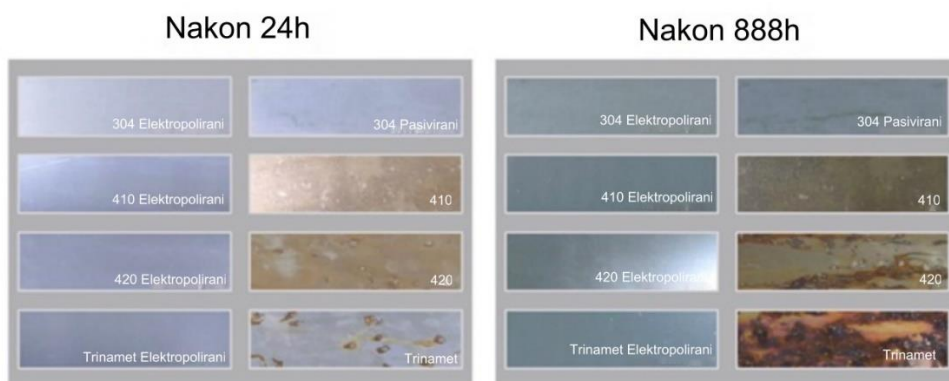
U cilju optimizacije ovog procesa, razmatraju se opcije povećanja udjela obnovljive energije ili poboljšanja energetske učinkovitosti procesa grijanja. Obrada prikupljenih podataka jasno potvrđuje da metoda procjene životnog ciklusa (LCA) pruža izuzetno korisnu perspektivu o utjecaju štetnih tvari na okoliš. [8]

4. ELEKTROPOLIRANJE

Da bi komponente od nehrđajućeg čelika mogle biti sigurno korištene, posebno u zahtjevnim uvjetima kao što su svemirske primjene, nužno je da izdrže visoka naprezanja, jake korozivne okoline, imaju produljeni vijek trajanja te udovoljavaju industrijskim standardima. Prije nego što se bilo koja komponenta odobri za masovnu proizvodnju i uporabu, podvrgava se temeljitim ispitivanjima.[9]

Elektropoliranje unaprjeđuje karakteristike ovih komponenata putem kemijskog procesa gdje se, uz pomoć električne struje i oksidacijsko-redukcijskih reakcija, uklanjaju neravnine i defekti s površine kako bi se postigla glatka i sjajna površina.[10] Ovaj postupak rezultira izuzetno glatkom površinom koja je otporna na koroziju, te se stoga primjenjuje i u drugim sektorima gdje su takve karakteristike poželjne, kao što su automobilska, svemirska, medicinska industrija i prehrambena industrija.[9]

Kao što je prethodno navedeno, pasivacija pomoću kiseline uklanja zaostale čestice željeza i druge nečistoće koje bi mogle uzrokovati koroziju. Elektropoliranje nudi širok niz prednosti, uključujući čak 30 puta bolju zaštitu od korozije u usporedbi s pasivacijom (Slika 7.), uklanjanje mikropukotina i površinskih defekata koji mogu biti izvor patogena i otežavati čišćenje, mogućnost primjene na različitim materijalima (uključujući slučajeve s niskim udjelom kroma i nikla, poput aluminija, titana i bakrenih slitina[9]), te rezultira ukupno svijetlom i čistom površinom.[10]



Slika 7. Prikaz utjecaja korozije tokom vremena na pasiviranu i elektropolirani pločicu nehrđajućeg čelika [10]

4.1 Proces elektropoliranja

Proces elektropoliranja ne nanosi štetu komponentama, stoga je posebno poželjan za obradu komponentata koje su složene i osjetljive. Korištenjem električne struje u procesu postižu se niske temperature i minimalni tlakovi na materijalu, što je izuzetno važno za komponente koje su podložne lomu. Za izuzetno složene komponente, elektropoliranje kao metoda obrade površine materijala pruža izvrsno rješenje zbog svoje sposobnosti pružanja ravnomjerne završne obrade materijala.[9]

Kao što je prethodno navedeno, elektropoliranje može smanjiti mikroskopske defekte koji se nalaze na površini materijala, što značajno utječe na trenje između komponentata. Smanjenjem trenja generira se manje topline, što rezultira produljenjem životnog vijeka komponentata, poboljšanim performansama i boljom učinkovitošću potrošnje goriva. Osim mikroskopskih defekata, elektropoliranje može obraditi ogrebotine, udubljenja i druge deformacije na površini.[9]

Razlika u materijalu prije i poslije procesa elektropoliranja može se vidjeti na Slici 8.



Slika 8. Prikaz nehrđajućeg čelika prije i poslije elektropoliranja [9]

Proces elektropoliranja odvija se kroz trofazni postupak. Inicijalna faza je posvećena pripremi površine za elektropoliranje, druga faza uključuje elektrokemijsku reakciju, dok se treća faza sastoji od ispiranja materijala. Priprema površine mora biti temeljita i učinkovita. Kroz postupak čišćenja površine eliminiraju se neželjeni elementi kao što su prljavština, ulja, hrđa i druge tvari

s dobavljačima koji poštuju određene standarde igra ključnu ulogu u postizanju optimalnih rezultata. [10]

5. TEHNIKA OBRADJE POVRŠINE MEHANIČKIM TLAČNIM BRUŠENJEM (SMAT)

Nehrđajući čelik AISI 301 (SS) prepoznat je po svojoj visokoj čvrstoći, tvrdoći i ekonomičnosti održavanja, ali istovremeno pokazuje tendenciju manje otpornosti na koroziju u mnogim primjenama. Čelici 316 i 304 su dva najpopularnija tipa nerđajućeg čelika (SS) s globalnim tržišnim udjelom od 54%. Međutim, cijena ovih dvaju čelika 66,6% i 53,3% je viša u odnosu na cijenu čelika 301. Uslijed kontinuirane uporabe tijekom vremena, problemi kao što su korozija i zamor materijala manifestiraju se na površini i direktno utječu na površinska svojstva materijala. Stoga je od ključne važnosti unaprijediti svojstva površine putem različitih metoda obrade površine, kako bi se osigurala zaštita površine materijala te poboljšanje njihovih mikrostrukturnih i mehaničkih karakteristika. U nastojanju da se smanji uporaba plemenitijih metala kao što su krom, nikal i molibden u nehrđajućim čelicima, istražuju se različite nove metode unaprjeđene pasivacije. Jedna od tih metoda koja poboljšava otpornost na koroziju nanostrukturnog 301 nehrđajućeg čelika jest tehnika obrade površine mehaničkim tlačnim brušenjem (engl. Surface Mechanical Attrition Treatment - SMAT). [11]

SMAT predstavlja iznimno obećavajuću metodu za izradu nanostrukturnih metalnih materijala. Pomoću nje se mogu unaprijediti uporabna i ostala svojstva, a pritom se ne mijenja kemijski sastav. Primjenom SMAT tehnike na 301 nehrđajućem čeliku formira se nanostrukturni sloj, što dodatno poboljšava njegova mehanička svojstva. Poboljšana otpornost na koroziju rezultat je sposobnosti SMAT-a da olakša migraciju Cr-a na površinu, čime se postiže snažniji pasivacijski sloj novim mehanizmom koji potencijalno umanjuje potrebu za visokim udjelima plemenitijih metala. [11]

Olugbade, Liu i Lu u svojem su radu prikazali tipični utjecaj SMAT tretmana na površinu nehrđajućeg čelika, pa će u ovom poglavlju biti prikazani i kometirani najznačajniji rezultati iz njihovog rada. [11] Olugbade, Liu i Lu koristili su uzorak nehrđajućeg čelika 301, te za usporedbu kvalitetnije i korozivnije čelike 304 i 316.

Uzorke su podvrgnuli SMAT tehnici koristeći kuglice od nehrđajućeg čelika 304 velike brzine promjera 2 mm na sobnoj temperaturi tijekom vremenskog intervala od 5 do 20 minuta. Kako bi se umanjio negativan utjecaj oksidacije i površinske hrapavosti na korozivnu otpornost, površina tretiranog čelika 301 je blago polirana.

SMAT tretman kod tretiranog čelika uzrokovao je promjenu mikrostrukture i fizikalnih svojstava:

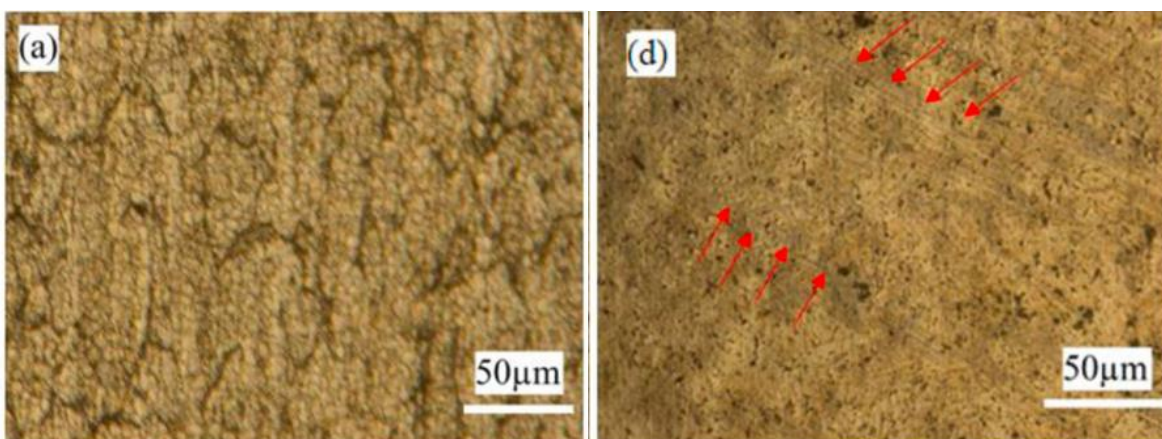
- u mikrostrukтури površine
- hrapavosti površine i
- tvrdoći površine.

SMAT tretman također je utjecao i na elektrokemijska svojstva metalne površine, korozivnu struju, potencijal, modul impedancije i fazni kut pri niskim frekvencijama koji ukazuju na bolja zaštitna svojstva oksidnog sloja na nehrđajućem čeliku tretiranom SMAT metodom.

5.1 Promjene u mikrostrukтури nehrđajućeg čelika 301 izazvane SMAT postupkom

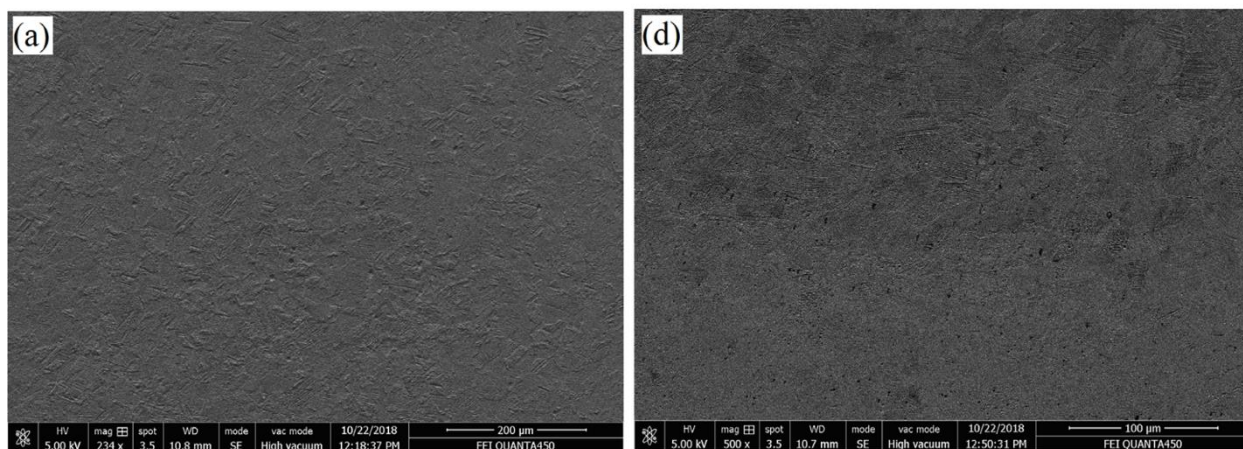
Promjene u mikrostrukтури autori su pokazali slikama dobivenim profilometrijom i elektronskim mikroskopom.

Profilometarske slike površine prije i nakon SMAT obrade prikazane su na Slici 10. [11]



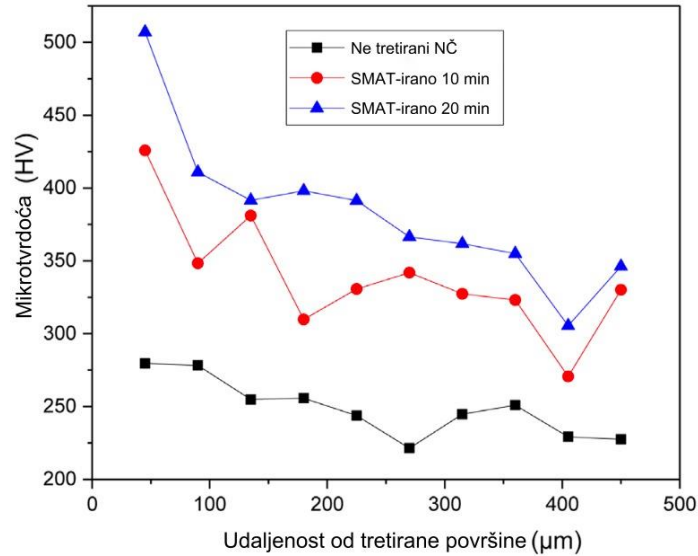
Slika 10. Prikaz početnog i krajnjeg izgleda površina metala obrade SMAT tehnikom snimljene optičkim površinskim profilometrom [11]

Analizom slike primjećuje se značajno smanjenje veličine zrna nakon tretiranja SMAT tehnikom. Dok je kod netretiranog materijala dimenzija zrna usporediva sa mikrometarskom skalom od 50 μm , kod tretiranog metala na istoj skali dimezije zrna ne mogu se pouzdano odrediti, ali je vidljivo da su značajno smanjena. Mikrostrukturu uzoraka autori su promatrali prije i nakon tretmana promatrana s pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Mikrografije uzoraka nehrđajućeg čelika 301 prije i nakon SMAT tretmana prikazane na Slici 11.



Slika 11. Snimke površine nehrđajućeg čelika prije i nakon primjene SMAT tretmana napravljene elektronskim mikroskopom [11]

Autori su utvrdili da se iz profilometrije i mikrografija jasno uočava stvaranje nanostrukturnog sloja smanjene veličine zrna, prisutnost kompresijskog napreznja i formacija mehaničkih blizanaca. Indirektni dokaz profinjenja zrna su bila i poboljšana mehanička svojstva čelika, kao što su čvrstoća i tvrdoća. Autori su prikazali povećanje tvrdoće za netretirani čelik i čelik tretiran 10 i 20 minuta (Slika 12.).

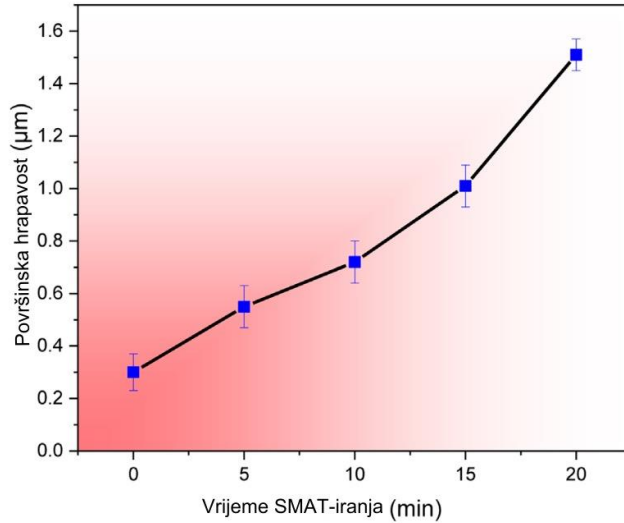


Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti mikrotvrdoće s obzirom na udaljenost od površine [11]

Test mikrotvrdoće jasno pokazuje kako tvrdoća ovisi o dubini tretiranja površine tretiranih i netretiranih uzoraka. Na slici se može zamijetiti povećanje tvrdoće netretiranih uzoraka s približavanjem površini između 225 i 275 HV što je uobičajena pojava zbog površinske obrade prilikom proizvodnje nehrđajućeg čelika. U slučaju tretiranih materijala zamjećuje se značajniji porast tvrdoće od 150 do 200 HV kako se mjerenje približava površini. Također se za cijelu ispitanu dubinu materijala od 500 µm, uočava značajan porast tvrdoće od oko 100 HV. Promjena tvrdoće, za razliku od promjene mikrostrukture vjerojatno nema značajnog utjecaja na krozijska svojstva materijala.

Također je uočeno povećanje tvrdoće s produženjem vremenskog intervala tretiranja, gdje je netretirani uzorak imao tvrdoću od 254 HV pri dubini od 180 µm, dok su tretirani uzorci nakon 10 i 20 minuta imali tvrdoće od 308 HV i 399 HV[11].

Interesantno je da SMAT tretman površine urokuje povećanje površinske hrapavosti te se ona povećava tijekom tretmana od netretiranog uzorka sa hrapavošću od 0.30 µm do uzorka tretiranog 20 minuta sa hrapavošću od 1.50 µm. Porast hrapavosti kroz vrijeme tretmana prikazan je na Slici 13. [11]



Slika 13. Grafički prikaz površinske hrapavosti ovisno o vremenu tretiranja površine SMAT metodom [11]

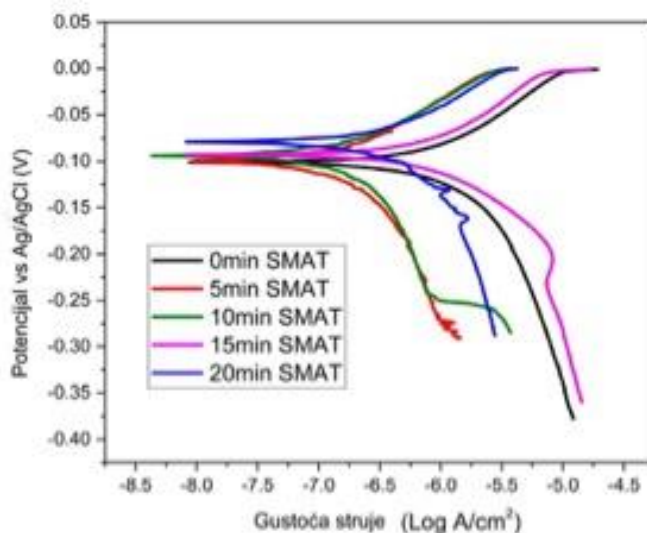
5.2 Promjene u elektrokemijskim svojstvima metalne površine

Korozivsku otpornost netretiranih i SMAT tretiranih nehrđajućih čelika Olugbade i njegovi suradnici ispitivali su primjenom niza elektrokemijskih testova, kao što su mjerenje potencijala otvorenog kruga i polarizacijskih krivulja, te elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). [11]

Elektrokemijska ćelija koja je korištena u eksperimentima bila je standardna troelektrodna ćelija sa sljedećim komponentama: referentna Ag/AgCl elektroda, platinska protuelektroda (Pt), i radna elektroda koja je bila uzorak nehrđajućeg čelika uronjen u 0.6 M otopinu natrijeva klorida (NaCl).

Analiza polarizacijskih krivulja omogućila je određivanje korozivskog potencijala putem Tafelove ekstrapolacije za uzorke koji su bili podvrgnuti SMAT obradi i za uzorak koji nije bio tretiran. Na Slici 14. može se vidjeti kako je korozivski potencijal rastao s vremenom obrade nehrđajućeg čelika SMAT metodom. Veći korozivski potencijal i manja gustoća struje ukazuju na bolju otpornost prema koroziji. Najveći korozivski potencijal zabilježen je na plavoj krivulji, što odgovara nehrđajućem čeliku koji je bio najduže tretiran SMAT metodom (20 minuta) i

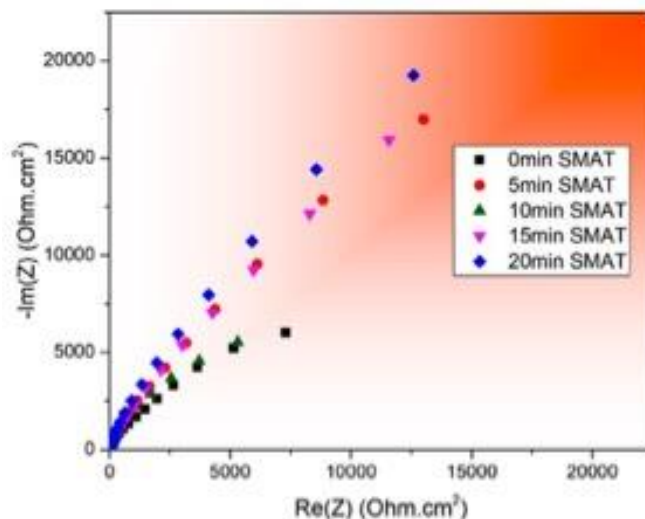
iznosio je -0.071 V, u usporedbi s ne tretiranim nehrđajućim čelikom koji je imao korozijski potencijal od -0.095 V. Gustoća struje smanjila se s $2.778 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ na $1.308 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. [11]



Slika 14. Polarizacijske krivulje nehrđajućeg čelika ovisno o vremenu tretiranja površine SMAT metodom [11]

Iako autori kao argumet poboljšanju korozivskih svojstava spominju povećanje korozivskog potencijala, iako to povećanje nije takvo da bi se moglo smatrati korozivski značajnim, dok smanjenje korozivne struje iznosi nešto više od 50%.

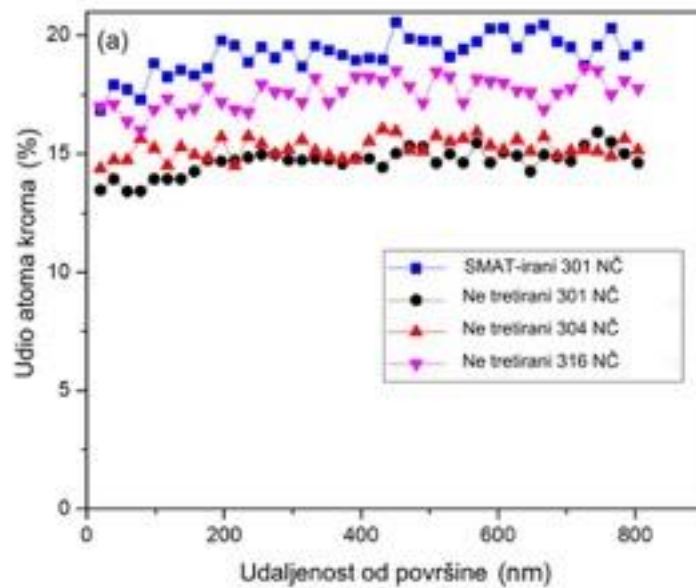
Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiveni su na netretiranom i tretiranim površinama Nyquistovi dijagrami prikazani na Slici 15. Radijus polukrugova igra ključnu ulogu u Nyquistovom dijagramu jer veći radijus ukazuje na veći otpor prijenosa naboja. Također, autori tvrde da je radijus polukruga proporcionalan gustoći pasivnog sloja. Kombinacija većeg otpora prijenosa naboja i veće gustoće pasivnog sloja doprinosi boljoj pasivaciji nehrđajućeg čelika i stvaranju gušćeg pasivnog sloja. [11]



Slika 15. Nyquistov dijagram snimljenih krivulja za nehrđajuće čelike koji su bili tretirani SMAT metodom određenim vremenom [11]

Na poboljšanje korozijskih svojstava ukazuje i fazni kut pri niskim frekvencijama. Primijećeno je povećanje kuta s 65.7° , što odgovara neobrađenom nehrđajućem čeliku, na vrijednosti kuta koje variraju između 74.9° i 82.1° za SMAT tretirani čelik. Oba pokazatelja, impedancija i fazni kut pri niskim frekvencijama ukazuju na bolju korozijsku otpornost uzoraka obrađenih SMAT metodom u usporedbi s referentnim neobrađenim nehrđajućim čelikom. [11]

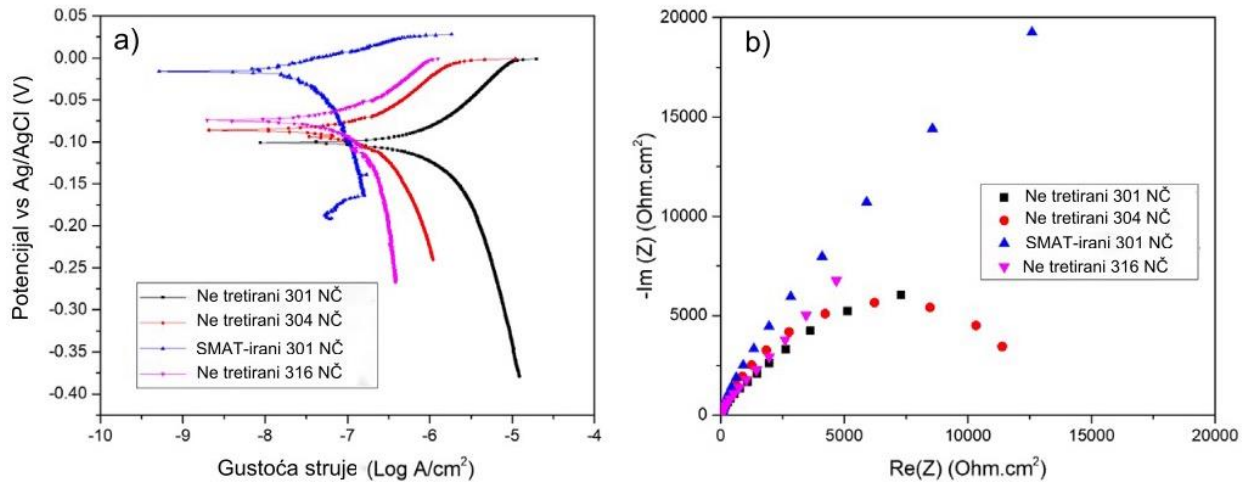
Iz elektrokemijskih testova jasno je da je SMAT metoda rezultirala stvaranjem poboljšanog pasivnog sloja na nehrđajućem čeliku. Kao što je već napomenuto, pasivni sloj je rezultat formiranja zaštitnog sloja kromovog oksida na površini materijala. Autori su izmjerili i udio atoma kroma, ovisno o udaljenosti od površine, prikazan je na Slici 16. [11] SMAT metoda je povećala koncentraciju kroma na površini metala olakšavajući migraciju atoma kroma iz unutrašnjosti materijala prema površini.



Slika 16. Grafički prikaz udjela kroma o udaljenosti od površine za materijal tretiran SMAT metodom i nehrđajuće čelike koji nisu tretirani [11]

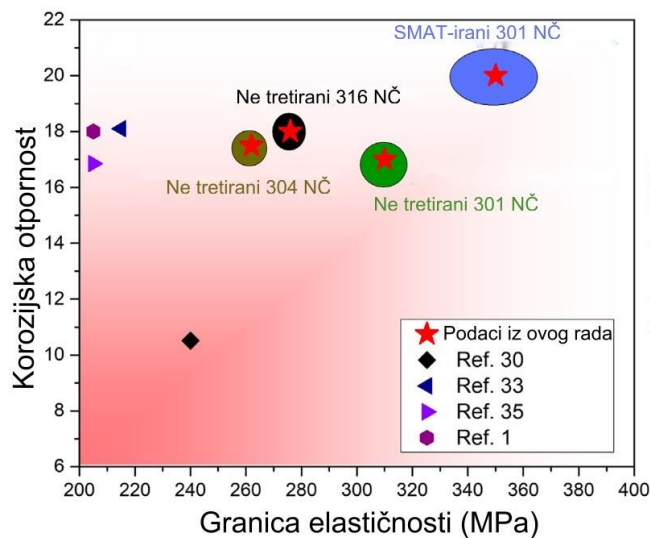
Nehrđajući čelik 301 ima ograničenu primjenu u usporedbi s drugim nehrđajućim čelicima poput 304 i 316 zbog svoje relativno manje otpornosti na koroziju. Čelici 304 i 316 sadrže veću koncentraciju plemenitijih metala koji ih čine otpornijima na hrđu. Međutim, budući da veća upotreba metala poput kroma, nikla i kobalta može negativno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje, ključno je razvijati metode koje bi omogućile uporabu ekološki prihvatljivijih i ekonomičnijih čelika poput nehrđajućeg čelika 301. [11]

U radu Olugbade, Liu i Lu nehrđajući čelik 301 podvrgnut SMAT obradi uspoređuju sa skupljim i manje ekološki prihvatljivim čelicima 304 i 316. Slika 17. prikazuje izvanredne rezultate primjene SMAT metode. Analiza polarizacijskih krivulja i Nyquistovog dijagrama jasno pokazuje znatno bolje performanse SMAT tretiranog nehrđajućeg čelika 301 u usporedbi s njegovim netretiranim oblikom i čelicima 304 i 316. Ovo ga čini izvrsnim izborom za industrije u kojima je potrebna visoka pasivnost materijala. [11]



Slika 17. Grafički prikaz a) polarizacijskih krivulja i b) Nyquistovog dijagrama za SMAT-irani nehrđajući čelik 301 i ne tretirane nehrđajuće čelike 301,304 i 316

Dodatna prednost SMAT-iranog nehrđajućeg čelika 301 prikazana je na Slici 18. Primjećuje se znatno veća otpornost na koroziju i mehanička svojstva, kao što je elastičnost, u usporedbi s nehrđajućim čelicima 304, 316 i netretiranim nehrđajućim čelikom 301. [11]



Slika 18. Prikaz korozivne otpornosti i granice elastičnosti za određene nehrđajuće čelike

6. TRETMAN BRUŠENJA UNUTARNJE POVRŠINE CIJEVI (PISG)

Tretman brušenja unutarnje površine cijevi predstavlja jedan od suvremenih pristupa unaprjeđenju svojstava materijala, pri čemu se ne mijenja kemijski sastav materijala. Smanjenje zrna i njegov utjecaj na površinu materijala predmet je dugotrajnih i temeljitih istraživanja, budući da otpornost na koroziju predstavlja ključno svojstvo površine. Uvid u proces korozije je kompleksan i obuhvaća parametre poput temperature, pH-vrijednosti, kvalitete površine, te drugih. Stoga otpornost nanostrukturiranih površina na koroziju varira ovisno o različitim izvorima, često čak i kontradiktorno.[12]

S obzirom na nehrđajući čelik AISI 304, primjećujemo da dubinsko zrnato pročišćavanje poboljšava otpornost na jamičastu koroziju, dok istodobno negativno utječe na otpornost na opću uniformnu koroziju i međuzrnatu koroziju. Ključno je istražiti utjecaj nanostrukture na koroziju materijala, te je u tu svrhu razvijena metoda brušenja unutarnje površine cijevi (eng. pipe-inner surface grinding - PISG). Ova metoda omogućava stvaranje debelog nanostrukturnog sloja na metalu, čime se pruža bolji uvid u jamičastu koroziju, a istodobno se umanjuje utjecaj površinske hrapavosti i prisutnih dodatnih faza.[12]

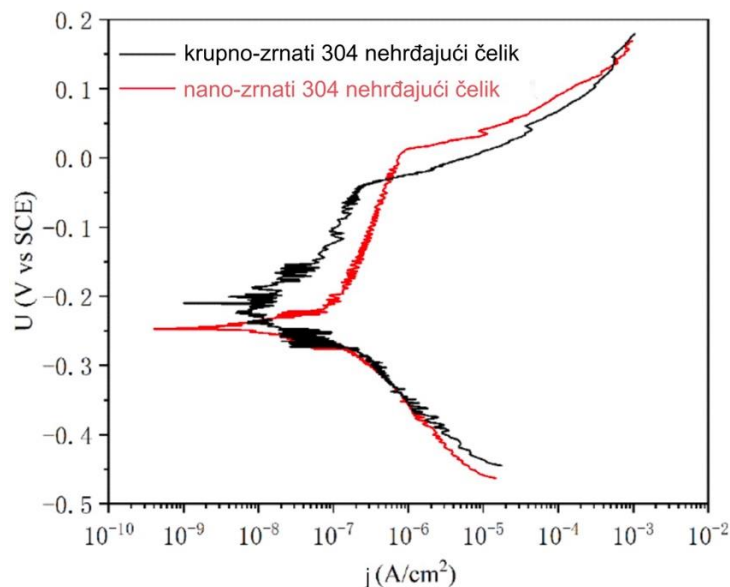
Xiaolei, Ping i suradnici koristili su materijal u obliku cijevi od nehrđajućeg čelika AISI 304 s unutarnjim promjerom od 80 mm i vanjskim promjerom od 110 mm. Kemijski sastav materijala izražen u postotcima bio je sljedeći: 0.049% C, 18.46% Cr, 8.28% Ni, 0.012% Mo, 1.64% Mn, 0.42% Si, 0.021% P, 0.03% S, te preostali udio željeza. Materijal koji su podvrgnut obradi PISG metodom i naknadno eksperimentalno kontrolirali podvrgnut je postupku toplinske obrade pri 1080 °C tijekom 1 sata, a zatim je brzo ohlađen u vodi kako bi se postigla jednofazna austenitna struktura bez preostalih naprezanja. PISG metoda koristi visokobrzinsko stružno deformiranje kako bi proizvela nanokristalite. Proces uključuje kružno rotiranje vrhova loptica te njihovo istovremeno uzdužno kretanje cijevi kako bi prodrle u površinu materijala do određene dubine. Ovaj proces se izvodi tijekom jednog prolaza loptica od jednog do drugog kraja cijevi, a postupak se ponavlja četiri puta. Toplina generirana tijekom procesa kontrolira se putem sustava vodenog hlađenja.[12]

Za elektrokemijske testove Xiaolei i kolege koristili su uzoke neobrađenog nehrđajućeg čelika 304 i one koji su bili podvrgnuti PISG obradi. Kako bi se postigla ista površinska hrapavost, uzorci dimenzija 15 × 15 × 2.5 mm bili su podvrgnuti mehaničkom i elektrokemijskom

poliranju. Tokom korozivskih ispitivanja, koristila se troelektrodna ćelija s otopinom od 0.6 M NaCl pri sobnoj temperaturi. Referentna elektroda bila je zasićena kalomel elektroda (SCE), protuelektroda je bila platina (Pt), a radna elektroda sastojala se od uzorka.[12]

Zabilježili su krivulje polarizacije za navedene uzorke, kao i za neobrađeni nehrđajući čelik, pri promjeni potencijala od 1.67 mV/s u rasponu od -250 mV (SCE) do +800 mV (SCE).

Krupnozrnat i nanozrnat čelik pokazali su tipično pasivacijsko ponašanje, gdje se gustoća struje mijenja kroz velik opseg pasivnog stanja, kako je prikazano na Slici 19. iako se u slučaju oba tipa čelika gustoća struje povećava sa porastom potencijala, kod nanozrnatog čelika taj porast je sporiji.

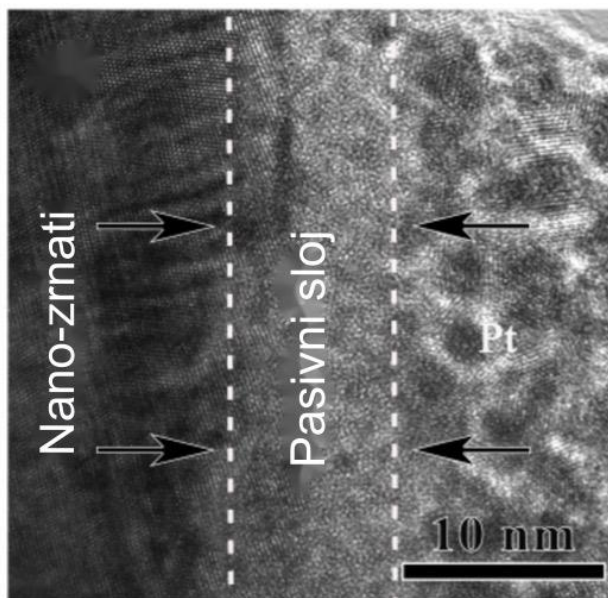


Slika 19. Grafički prikaz polarizacijske krivulje za krupnozrnat i nanozrnat nehrđajući čelik [12]

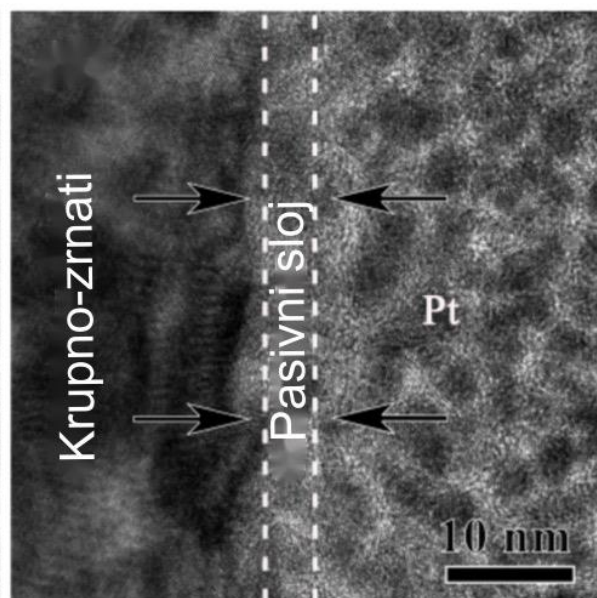
Potenciodinamički polarizacijski testovi ukazuju na unaprijeđenu korozivsku otpornost ispitivanog nehrđajućeg čelika AISI 304. Ovo poboljšanje je evidentno pri potencijalu kod kojeg se javlja jamičasta korozija te se primjećuje odgađanje njene prisutnosti u usporedbi s čelikom koji nije bio podvrgnut PISG metodi.[12]

Korištenjem PISG metode, atomi kroma se lakše premještaju u nanostrukturirani površinski sloj. Efektivni difuzijski koeficijent (D_{eff}) atoma kroma u nanostrukturiranom uzorku je otprilike 2.9×10^3 puta veći nego u uzorku s krupnim zrnima.[12]

Visoka vrijednost efektivnog difuzijskog koeficijenta omogućava materijalu da razvije deblji i čvršći pasivni sloj, što je uočljivo na Slici 20. u usporedbi s pasivnim slojem prisutnim na krupnozrnatom materijalu na Slici 21. čija debljina je približno duplo manja.[12]



Slika 20. Prikaz debljine pasivnog sloja kod nanostrukturnog nehrđajućeg čelika [12]



Slika 21. Prikaz debljine pasivnog sloja kod krupnozrnatom nehrđajućeg čelika [12]

Formiranje nanostrukturnog sloja omogućuje materijalu stvaranje većeg broja mjesta za nukleaciju pasivnog oksida, što ubrzava općeniti razvoj zaštitnog sloja na površini materijala. Osim toga, nanostrukturni sloj može izmijeniti poluvodičke karakteristike filma, što potencijalno dovodi do smanjenja ili povećanja otpornosti na koroziju. Nastali nanostrukturni sloj ima negativniji potencijal te pokazuje veću tendenciju ka koroziji. Stoga brzina korozije raste u usporedbi s krupnozrnatom uzorkom zbog prisutnosti više lokalnih korozija. No, budući da korozijski produkt koji nastaje nije topiv u vodi te omogućuje dobru difuziju, stvaranjem pasivnog stanja doprinosi daljnjoj inhibiciji korozije. S obzirom na to da materijal može biti izložen različitim korozivnim otopinama, a ne samo vodi, mogućnost novonastalog pasivnog sloja da štiti materijal od korozije može biti umanjena u prisutnosti agresivnih aniona, kao što su kloridi (Cl⁻). No, povećanjem debljine pasivnog sloja usljed nanostrukture, otežava se jamičasta korozija uzrokovana djelovanjem agresivnih aniona.[12]

PISG metodom postignuto je poboljšanje otpornosti na jamičastu koroziju bez značajnog žrtvovanja površinske hrapavosti koja igra ključnu ulogu u otpornosti na koroziju. Povećanjem hrapavosti dolazi do pogoršanja elektronske radne funkcije (engl. electron work function - EWF), minimalne energije potrebne za izlazak elektrona iz materijala. Teoretski gledano, površinska hrapavost može izazvati promjene u EWF, što potencijalno dovodi do formiranja mikroelektroda i ubrzanja korozije. Visoka hrapavost može uzrokovati neželjeno korodiranje vrhova površine umjesto udubina, jer istraživanja pokazuju da se elektroni blizu površine lakše oslobađaju nego u udubinama. Nadalje, razlika u EWF između vrhova i udubina može potaknuti lokaliziranu koroziju, narušavajući opću otpornost na koroziju i ubrzavajući proces. [12]

Budući da učinkovitost zaštite od korozije ovisi o nizu pozitivnih i negativnih čimbenika, njihova međusobna usporedba omogućuje zaključak o poboljšanju zaštite od korozije ukoliko pozitivni faktori prevladavaju. [12]

7. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelik danas predstavlja jedan od najključnijih materijala u različitim industrijama. Stvaranje pasivnog sloja kromovog oksida na površini materijala omogućuje postizanje visokih performansi koje su iznimno tražene. Istraživanje novih metoda pasivacije i unapređenja oksidnog zaštitnog sloja ima veliku važnost, ne samo za poboljšanje svojstava materijala, već i zbog očuvanja okoliša. Važno je napomenuti da su tradicionalne metode pasivacije s dušičnom kiselinom danas prepoznate kao procesi koji značajno zagađuju okoliš. U tom kontekstu, elektropoliranje i pasivacija limunskom kiselinom predstavljaju izvrsne alternative zaštite nehrđajućeg čelika. Ipak, istraživanja su pokazala da se metode kao što su SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) i PISG (Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition) ističu svojom sposobnošću poboljšanja pasivacije nehrđajućeg čelika kroz primjenu mehaničkih postupaka. Posebno valja istaknuti PISG metodu koja omogućuje stvaranje nano-slojeva na površini materijala. Ovaj postupak posebno je zanimljiv jer se u svijetu nanoindustrije bilježe značajni pomaci i obećavajući rezultati. SMAT metoda, s druge strane, pokazala se kao uspješna u obradi jeftinijeg nehrđajućeg čelika 301, čime se postiže konkurencija sa skupljim i kvalitetnijim vrstama nehrđajućeg čelika 304 i 316. Praktičan primjer primjene SMAT metode

odlično ilustrira kako razvojem novih tehnoloških procesa možemo ne samo poboljšati svojstva materijala, već i smanjiti procesne troškove.

8. LITERATURA

1. Kaiping, Y., Shihui, F., Chao, D., Meng, G., Peng, Y., Mingxin, H., A sequential dual-passivation strategy for designing stainless steel used above water oxidation, *Mater. Today*, In Press, 2023
2. Maller, R.R., Passivation of stainless steel, *Trends. Food. Sci. Technol.*, **9** (1998) 28–32.
3. Fangkuan, L., Chuanjie, C., Rujin, M., Hao, T., An experimental study on the corrosion behaviors and mechanical properties of Q345qD steel in neutral salt spray environment considering stress state, *DIBE*, **15** (2023) 100214
4. https://www.esa.int/Space_Safety/Clean_Space/Lemon_juice_new_ingredient_for_space_designers (Pristup 10. rujna 2023.)
5. <https://www.earth.com/news/citric-acid-treating-metal/> (Pristup 10. rujna 2023.)
6. Kessel, K. R., NASA and ESA Collaboration on Alternative to Nitric Acid Passivation, *NTRS* (2016)
7. <https://exclusive.multibriefs.com/content/bioengineering-creates-new-coatings-for-stainless-steel/engineering> (Pristup 10. rujna 2023.)
8. Parsons, S., Poyntz-Wright, O., Kent, A., McManus, M.C., Green chemistry for stainless steel corrosion resistance: life cycle assessment of citric acid versus nitric acid passivation, *Mater. Today*, 3-4, (2019) 100005
9. <https://www.valencesurfacetech.com/the-news/electropolishing-for-aerospace/> (Pristup 10. rujna 2023.)
10. <https://insights.globalspec.com/article/20342/electropolishing-versus-passivation-which-is-better-for-critical-metal-parts> (Pristup 10. rujna 2023.)
11. Olugbade, T., Liu, C., Lu, J., Enhanced Passivation Layer by Cr Diffusion of 301 Stainless Steel Facilitated by SMAT, **21(8)**, (2019) 1900125
12. Han, X., Wei, P., Zhao, Y., Wang, Z., Li, C., Wu, X., Zhang, H., Enhanced Pitting Corrosion Resistance of Nanostructured AISI 304 Stainless Steel via Pipe Inner Surface Grinding Treatment, **13(2)**, (2023) 318
13. Buhmann, M., Guseva, O., Schmutz, P., Ren, Q., New insights into chemical passivation of stainless surgical steel: Corrosion prevention and beyond, *WFHSS*, (2022)