

Elektropoliranje čelika za primjenu u farmaceutskoj industriji

Prodanović, Predrag

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:100646>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Predrag Prodanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Predrag Prodanović

ELEKTROPOLIRANJE ČELIKA ZA PRIMJENU U
FARMACEUTSKOJ INDUSTRIJI

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, FKIT

Zagreb, listopad 2017.

ZAHVALA

Od srca se zahvaljujem mentorici izv.prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković što mi je uvijek bila spremna pomoći i posvetiti veliku količinu vremena i truda te me podržala u trenucima kada je bilo upitno hoće li ovaj rad moći biti ostvaren.

Zahvaljujem Antoniju Šegulji što je nesebično podijelio sa mnom svoja stečena znanja te mi je bio velika podrška i ohrabrenje tijekom teških vremena prilikom izrade ovog rada uvjerivši me da je rad ostvariv kada sam ja mislio drugačije.

Zahvaljujem firmi NICRO d.o.o. na osiguranom čeličnom materijalu za potrebe izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu koji su pomogli stručnim savjetima i posuđenom opremom za mjerenje

Posebno se zahvaljujem asistentima Denisu Sačeru, Suzani Sopčić i Ekatarini Kristan Mioč koji su mi uvijek rado prijateljski pomogli i u stvarima koje nisu povezani s ovim radom.

Zahvaljujem se prijateljima Žmaku, Tarequ i braći Peretin koji su mi svojom podrškom omogućili izradu ovog rada na vrijeme

Zahvaljujem se Tei, Filipu, Tinu i Plazi zato što su sa mnom prolazili svih ovih pet godina koje su uz njih prošle brže.

Najveće hvala ide mojoj obitelji koja mi je bila nevjerojatna podrška za vrijeme čitavog mog školovanja.

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je odrediti optimalne uvijete za proces elektropoliranja austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) za primjenu u farmaceutskoj industriji. Ispitivani su utjecaji vremena elektropoliranja, temperature elektrolita, udaljenosti između elektroda i prethodne mehaničke obrade. Uspješnost procesa procjenjivala se mjerenjem korozijske otpornosti tretiranih uzoraka elektrokemijskim metodama Tafelova ekstrapolacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija i linearna polarizacija u otopini NaCl masene koncentracije 3% te mjerenjem površinske hrapavosti tretiranih uzoraka. Najbolji rezultati dobiveni su pri trajanju procesa od 15 minuta na sobnoj temperaturi za međusobne udaljenosti elektroda od 2 i 4 cm, dok prethodna mehanička obrada nema utjecaja na korozijsku otpornost tretiranog uzorka.

Ključne riječi: AISI 316L, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, elektropoliranje, farmaceutska industrija, linearna polarizacija, nehrđajući čelik, površinska hrapavost, Tafelova ekstrapolacija, X2CrNiMo17-12-2

ABSTRACT

The purpose of this paper was to determine the optimal conditions for the electropolishing process of austenitic stainless steel X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) for application in the pharmaceutical industry. The effects of electropolishing time, electrolyte temperature, distance between electrodes and previous mechanical processing were studied. The success of the process was evaluated by measuring the corrosion resistance of the treated samples by electrochemical methods of Tafel's extrapolation, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization in a 3% NaCl solution and by measuring the surface roughness of the treated samples. The best results were obtained during the 15-minute process at room temperature for the distance between the electrodes of 2 and 4 cm, whereas the previous mechanical processing did not influence the corrosion resistance of the treated sample.

Key words: AISI 316L, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electropolishing, Linear Polarization, Pharmaceutical Industry Stainless Steel, Surface Finish, Tafel Extrapolation, X2CrNiMo17-12-2

Sadržaj

1. UVOD.....	3
2. OPĆI DIO	4
2.1. Podjela nehrđajućih čelika	4
2.1.1. Feritni čelici	4
2.1.2. Martenzitni čelici	5
2.1.3. Austenitni čelici	6
2.1.4. Austenitno-feritni (dupleks) čelici	7
2.2. Najčešće korišteni austenitni čelici u farmaceutskoj industriji	8
2.3.1. Podjela korozije prema mehanizmu korozijskog napada	12
2.3.1.1. Jednolika korozija.....	12
2.3.1.2. Galvanska korozija.....	12
2.3.1.3. Korozija u procjepu	13
2.3.1.4. Jamičasta korozija	14
2.3.1.5. Interkristalna korozija.....	14
2.3.1.6. Selektivno otapanje	15
2.3.1.7. Erozijska korozija.....	15
2.3.1.8. Korozijsko raspucavanje uz naprezanje (SCC- Stress Corrosion Cracking) ...	16
2.3.2. Tehnike zaštite od korozije.....	17
2.3.2.1. Elektrokemijska zaštita.....	17
2.3.2.2. Obrada korozijske sredine	17
2.3.2.3. Zaštita prevlakama i premazima	18
2.4. Elektrokemijski reaktori.....	19
2.4.1. Vrste elektrokemijskih reaktora.....	19
2.4.1.1. Šaržni elektrokemijski reaktor	20
2.4.1.2. Protočni elektrokemijski reaktor s paralelnim elektrodama	20
2.4.2. Prijenos mase u elektrokemijskom reaktoru.....	21
2.4.3. Bilanca napona u elektrokemijskom reaktoru	23
2.5. Proces elektropoliranja.....	25
2.5.1. Odnos anodnog potencija i gustoće struje	27
2.6. Metode ispitivanja.....	28
2.6.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike).....	28
2.6.1.1. Tafelova ekstrapolacija.....	28

2.6.1.2. Linearna polarizacija	30
2.6.2. Tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike).....	32
2.6.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	32
2.7. Hrapavost tehničkih površina	36
2.7.1. Sustav srednje linije	37
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	39
3.1. Dizajn reaktora	39
3.2. Priprema uzorka.....	41
3.3. Priprema otopina.....	41
3.4. Odabir elektroda	42
3.5. Elektropoliranje uzorka.....	43
3.6. Feroksil test	43
3.7. Elektrokemijska ispitivanja	44
3.8. Analiza površine uzorka.....	45
3.8.1. Mjerenje površinske hrapavosti uzorka.....	45
3.8.2. Analiza površine optičkim mikroskopom	46
4. REZULTATI.....	48
4.1. Utjecaj vremena elektropoliranja.....	48
4.2. Utjecaj temperature elektrolita na proces elektropoliranja	52
4.3. Utjecaj međusobne udaljenosti elektroda.....	55
4.4. Utjecaj predhodne mehaničke obrade	58
4.5. Rezultati promatranja površine svjetlosnim mikroskopom.....	59
5. RASPRAVA	62
6. ZAKLJUČAK	71
7. LITERATURA.....	72
8. ŽIVOTOPIS	74

1. UVOD

U svim granama industrije zastupljena je uporaba korozijski postojanih materijala koji omogućavaju duži vijek skupe procesne opreme i konstrukcijskih elemenata. Jedna od najvažnijih skupina korozijski postojanih materijala jesu nehrđajući čelici. Njihova je primjena prisutna u procesnim industrijama kao što su kemijska, prehrambena i farmaceutska, ali i u mnogim drugim poput automobilske, pomorske i građevinske industrije.

Iako je danas uporaba nehrđajućeg čelika sveopće prihvaćena, njegov nastanak ne seže tako daleko u povijest. Prve vrste nastaju u vremenu između dva svjetska rata, a i trenutačno se još uvijek istražuju moguće nove čelične legure koje bi imale pogodna svojstva za razne primjene. Razvoj raznih grana industrije uvjetuje i razvoj procesnih oprema koje te industrije koriste, a samim time i konstrukcijskih materija u što spadaju razne vrste čelika, a naročito nehrđajućeg. Unatoč nazivu „nehrđajući“, u posebnim radnim uvjetima ta skupina čelika ipak korodira. Na razvoj korozije dodatno utječe pogrešan izbor materijala kao i nepoštivanje radne i tehnološke discipline te je vrlo poželjno dodatno zaštititi materijal od korozijskog djelovanja.

U zaštiti od korozije značajnu ulogu ima proces elektropoliranja koji neće samo povećati korozijsku otpornost tretiranog materijala, nego i uz to osigurati sjajnu metalnu površinu niske površinske hrapavosti koja je vrlo pogodna za čišćenje i održavanje sterilnih uvjeta na njoj. Dodatno, proces elektropoliranje pridonosi estetici tretiranog materijala. Zbog navedenih prednosti, proces elektropoliranja uveden je kao poželjna, a često kao i obavezna završna obrada metalne površine u kontaktu s aktivnim farmaceutskim supstancijama prema međunarodnoj regulativi pod nazivom Dobra proizvođačka praksa, odnosno cGMP (eng. Current Good Manufacturing Practice). Sve farmaceutske kompanije prisutne na Američkom i Europskom tržištu pridržavaju se preporuka i smjernica iznesenih u toj regulativi, a time se osigurava kvaliteta, sigurnost i neškodljivost lijekova.

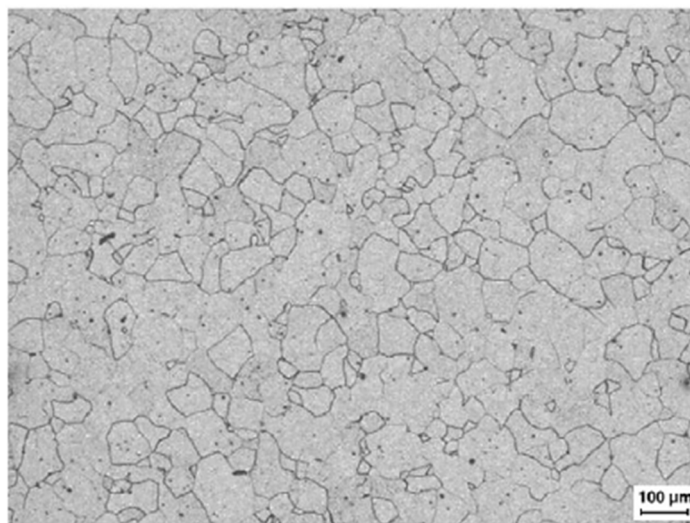
2. OPĆI DIO

2.1. Podjela nehrđajućih čelika ^[1]

Kako bi se čelik nazvao nehrđajućim mora biti legiran s minimalno 11,7% kroma (Cr) koji je ujedno i najvažniji legirajući element, a njegov udjel može biti i do 30%. Najvažnije značajke nehrđajućih čelika su izrazita otpornost prema kemijskim i toplinskim utjecajima, a uz to posjeduje dobra mehanička svojstva pri niskim temperaturama. Najzastupljenija podjela nehrđajućih čelika je prema mikrostrukturi samog materijala kako slijedi:

2.1.1. Feritni čelici

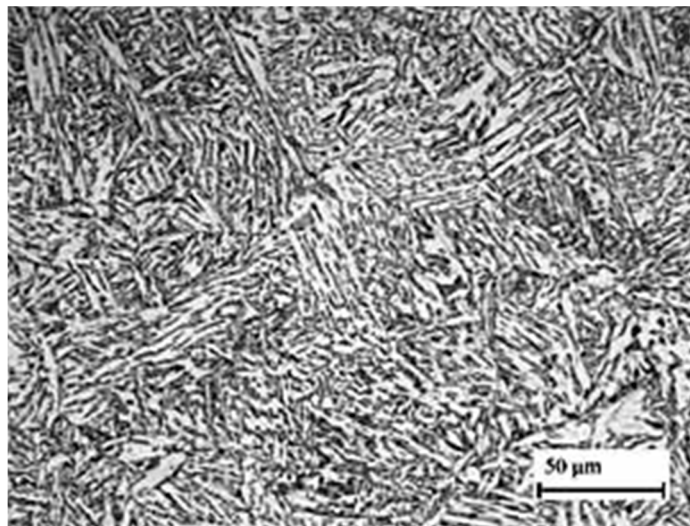
Feritni čelici imaju nizak postotak ugljika, a sadržaj kroma iznosi od 12 do 30%. Imaju bolja mehanička svojstva od austenitnih čelika, a to se ponajprije odnosi na veću čvrstoću i smanjenu istežljivost. Feritni čelici kristaliziraju u volumno centriranoj kubičnoj rešetci. Zavaljivost im je ograničena zbog sklonosti pogrubljenja zrna što može uzrokovati povećanje krhkosti pod utjecajem topline. Ova skupina čelika je magnetska i ne može se kaliti. Imaju izuzetnu korozivsku otpornost na napetosnu koroziju, a korozijski su postojani u oksidirajućim medijima kao i u dimnim plinovima koji sadržavaju sumpor. Za razliku od ostalih nehrđajućih čelika ne sadrže nikal što ih čini cjenovno pristupačnijim. Pojedine vrste toga čelika koriste se za: dijelove kućanskih aparata, pribor za jelo, auto-dijelove, u petrokemijskoj industriji, dijelove u proizvodnji dušične kiseline, otopine s povišenim udjelom slobodnog klora, kvake i slično.¹



Slika 2.1. Feritna mikrostruktura nehrđajućeg čelika

2.1.2. Martenzitni čelici

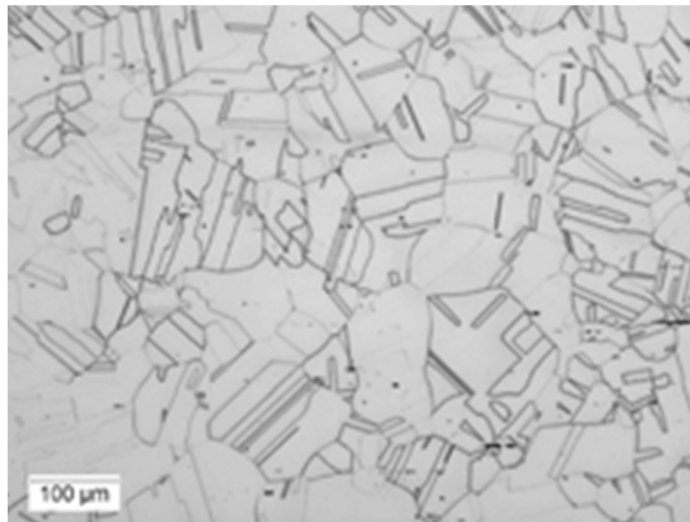
Martenzitni čelici sadržavaju krom u nešto manjem postotku (od 11,5 do 13,5%), no i dalje je krom glavni legirajući element. Prije zavarivanja potrebno je osigurati toplinsku obradu. Ova skupina čelika je samozakaljiva. Pri zavarivanju i naknadnom hlađenju prelaze iz austenitne u potpuno martenzitnu strukturu koja kristalizira u tetragonskoj kristalnoj rešetci. Ta struktura nosi veliku unutrašnju napetost koju je potrebno popustiti žarenjem na temperaturama između 700 i 750 °C. Martenzitni čelici su nešto slabije korozijske postojanosti i istežljivosti u odnosu na ostale skupine nehrđajućih čelika te se primjenjuju prije svega zbog mehaničkih svojstava. Martenzitni čelici su magnetični. Pojedini predstavnici te grupe čelika koriste se za: izradu kirurških instrumenata, djelova crpki, turbinskih lopatica, mjernih alata, opruga, zubarskih alata, škara, kotrljajućih ležajeva, itd. Daljnji razvoj tih čelika rezultirao je mekomartenzitnim čelicima kod kojih je uklonjen nedostatak slabe istežljivosti i korozijske nepostojanosti, ali je i dalje prisutna slaba otpornost na jamičastu koroziju. Ova vrsta čelika koristi se za izradu predmeta koji su inače pod velikim mehaničkim opterećenjem poput posebno opterećenih dijelova zrakoplova, valjaka u proizvodnji papira i lopatica Kaplanovih i Peltonovih turbina.¹



Slika 2.2. Martenzitna mikrostruktura nehrđajućeg čelika

2.1.3. Austenitni čelici

Austenit je kruta otopina ugljika i legirajućih elemenata u gama (γ) željezu. Za razliku od feritnih i martezičnih čelika ne pokazuju feromagnetično svojstvo. Kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj rešetki što daje veći broj kliznih ravnina od kristalnih rešetka koja su zastupljene u ostalim vrstama čelika. To omogućava dobru plastičnu obradivost, ali i onemogućava očvršćivanje toplinskom obradom jer austenitni čelici nemaju alotropsku modifikaciju i uvijek ostaju u plošno centriranoj kubičnoj rešetki. Očvršćivanje je moguće postići hladnim deformacijama poput izvlačenja. Austenitni čelici sniženog masenog udjela ($<0,15\%$) ugljika najotporniji su na koroziju. Neki od predstavnika ove grupe čelika preporučaju se za korištenje u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji te će u daljnjem tekstu biti posebno obrađeni. Najviše se primjenjuju u farmaceutskoj industriji za proizvodnju posuda, uređaja, spremnika, cjevovoda, instrumenata, reaktora, armature, crpki, itd. Maseni udio kroma treba biti viši od 18% i maseni udio nikla viši od 8% radi uvjeta antikorozivnosti. Sve se više koriste austenitni čelici legirani dušikom zbog povećane čvrstoće i granice razvlačenja, a i dušik može zamijeniti skuplji nikal. Austenitni čelici visoko legirani molibdenom (do 6%) nazivaju se još i superaustenitnim čelicima. Njihova cijena je znatno veća od klasičnih austenitnih čelika. Ti čelici imaju znatno poboljšanu čvrstoću te dobru strukturnu stabilnost i korozijsku postojanost. Najčešće se koriste u slanoj atmosferi u kemijskim i petrokemijskim postrojenjima, za uređaje u mljekarama, pivovarama, uređajima u industriji celuloze, boja, za tlačne posude i tamo gdje je povišena temperatura (do 400 °C) uz prisutnost klora.¹



Slika 2.3. Austenitna mikrostruktura nehrđajućeg čelika

2.1.4. Austenitno-feritni (dupleks) čelici

Austenitno-feritni (dupleks) čelici posjeduju miješanu strukturu gdje udio ferita, odnosno austenita iznosi od 40 do 60%. Glavni legirani elementi su krom (18-27%), nikal (5-8%) i molibden (1-4%). Odlikuje ih dobra korozijska otpornost prema napetosnoj i jamičastoj koroziji. Ova grupa čelika nije sklona interkristalnoj koroziji zbog niskog sadržaja ugljika. Povećani udio feritne strukture (oko 80%) uzrokuje stvaranje krtih struktura u području zavarenog spoja stoga se u dodatnim materijalima za zavarivanje nalazi veći postotak nikla nego u osnovnom materijalu kako bi se osigurala austenitna struktura zavarenog spoja. Zbog prisutnosti ferita ova grupa čelika pokazuje magnetična svojstva, a zbog prisutstvu austenita nije toplinski obradiva. Koriste se u petrokemijskoj industriji (ekstruzijski alati, uređaji za rad s vrućom mravljom, octenom i oksalnom kiselinom, separatori polipropilena, cijevi izmjenjivača topline, itd.), kemijskoj industriji (proizvodnja masnih kiselina), industriji papira (usmjerivačke ploče ciklona, ventili digestora, cijevi regeneracijskih peći), naftnoj industriji (desalinizatori morske vode, lopatice miješala, crpke za mulj, ventili, zasuni, cjevovodi, itd.), pomorstvu (kormila, propeleri, osovine, klizni ležajevi, itd.) i transportu (cisterne za mlijeko, jestiva ulja, voćne sokove, vodu za piće, itd.).



Slika 2. 4. Mikrostruktura dupleks čelika

2.2. Najčešće korišteni austenitni čelici u farmaceutskoj industriji^[1]

Gotovo 70% svjetske proizvodnje nehrđajućih čelika spada na čelike austenitne strukture. Njihova dobra svojstva uzrokovala su ih najpoželjnijim za primjenu u farmaceutskoj industriji, a ona su prije svega: visoka korozijska otpornost, plastična obradivost i otpornost na niske temperature do -200°C. Nedostatci su: niža čvrstoća i tvrdoća, velika istežljivost, mala toplinska vodljivost i to što se ne mogu kaliti. Slijede najčešće korištene vrste u farmaceutskoj industriji prema oznakama standarda EN (europska norma), a oznake u zagradi su prema DIN-u (njemačka norma) i AISI-ju (američka norma):

-čelik X5 CrNi 18-10 (W.Nr. 1.4301, AISI 304) kemijskog sastava: (< 0,07 % C, < 1,00 % Si, < 2,00 % Mn, < 0,045 % P, < 0,030 % S, 17,00 – 20,00 % Cr, 8,5 – 10,00 % N)

Austenitni čelik otporan na slabe organske i anorganske kiseline, vodu, vodenu paru i vlažan zrak. Uspješno zavarljiv svim električnim postupcima. Lako se plastično obrađuje, a maksimalna temperatura korištenja iznosi 300°C. U farmaceutskoj proizvodnji nema preporuku za korištenje kao kontaktni materijal s produktom, ali se često koristi kao pomoćni materijal za oplate strojeva i uređaja, noge spremnika ili za cjevovode komprimiranog zraka ili dušika koji nisu u direktnom kontaktu sa farmaceutskim proizvodom.

-čelik X2 CrNi 19-11 (W.Nr. 1.4306, AISI 304L) kemijskog sastava: (< 0,03 % C, < 1,00 % Si, < 2 % Mn, < 0,045 % P, < 0,03 % S, 16,50 -18,50 % Cr, 10,50 - 13,50 % Ni, 0,12 - 0,20 % N)

Zbog nižeg sadržaja ugljika ima veću otpornost na interkristalnu koroziju. U odnosu na W.Nr. 1.4301 ima malo bolju kemijsku postojanost i lakše se hladno oblikuje. Često se koristi i u nuklearnoj industriji, a u farmaceutskoj primjena mu je slična kao i prethodno spomenutom čeliku.

-čelik X5 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4401, AISI 316) kemijskog sastava: (<0,07 % C, < 1,00 % Si, < 2,00 % Mn, < 0,045 % P, 0,030 % S, 16,50 - 18,50 % Cr, 2,00 -2,50 % Mo, 10,50 - 13,50% Ni)

Dodatno legiranje s molibdenom uzrokuje visoku korozivsku otpornost. Pogodan je za poliranje na visoki sjaj, a temperature korištenja iznose do 300° C. Primjenjuje se za izradu različitih cjevovoda i armatura u kemijskoj industriji te za izradu medicinske instrumentacije dok se u prehrambenoj industriji koristi za proizvodnju alkohola, likera i voćnih sokova.

-čelik X2 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4404, AISI 316L) kemijskog sastava: (< 0,03 % C, < 1,00 % Si, < 2,00 % Mn, <0,045 % P, < 0,030 % S, 16,50-18,50 % Cr, 2,00 - 2,50 % Mo, 11,00 -14,00 % Ni)

Sličnih svojstava kao W. Nr. 1.4404 samo s dodatno smanjenim sadržajem ugljika što povećava otpornost prema interkristalnoj koroziji, jer se s maksimalnim udjelom od 0,03% ugljika ne mogu stvoriti kromovi karbidi. Koristi se do temperatura od 400°C. Ovaj materijal preporuča se prema cGMP-u (dobra proizvođačka praksa) u europskoj i američkoj farmakopeji. Od tog materijala najčešće se rade: spremnici, cjevovodi, kućišta filtra i membrana, crpke i izmjenjivači topline.

-čelik X2 CrNiMo 18-14-3 (W.Nr. 1.4435, AISI 316L) kemijskog sastava: (< 0,03 % C, < 1,00 % Si, < 2,00 % Mn, <0,045 % P, < 0,030 % S, 16,50-18,50 % Cr, 2,50 - 3,00 % Mo, 12,50 -15,00 % Ni)

Povećani sadržaj molibdena dodatno povećava otpornost na koroziju, a naročito otpornost prema jamičastoj (eng. *pitting*) koroziji. Koristi se do 300°C i dobro se zavaruje svim električnim postupcima. Lako se polira do visokog sjaja. Taj čelik također ima preporuke cGMP-a, a koristi se za izradu opreme koja je u direktnom kontaktu sa farmaceutskim proizvodima poput cjevovoda pročišćene vode, vode za injekcije, komprimiranog zraka i komprimiranog dušika. Koristi se još i za razne komade procesne opreme poput posuda, reaktora i miješalica.

-čelik X6 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4571, AISI 316Ti) kemijskog sastava: ($< 0,10\%$ C, $< 1,00\%$ Si, $< 2,00\%$ Mn, $< 0,045\%$ P, $< 0,030\%$ S, $16,50-18,50\%$ Cr, $2,00 - 2,50\%$ Mo, $10,50 - 13,50\%$ Ni, Ti $> 5 \times 10^{-2}\%$ C)

Austenitni čelik stabiliziran titanom koji omogućava veće granice razvlačenja. Koristi se na temperaturama do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poliranjem se ne može postići visoki sjaj zbog dodatka titana, ali se dobro zavaruju i veće debljine materijala bez dodatne obrade. Molibden povećava otpornost na kiseline. Koristi se za proizvodnju konstrukcijskih dijelova i uređaja kemijske i farmaceutske industrije koji su mehanički opterećeni, a dolaze u kontakt sa agresivnim medijima poput halogena.

-čelik X2 NiCrMoCu 25-20-5 (W.Nr. 1.4539, AISI 904L) kemijskog sastava: ($< 0,02\%$ C, $< 1,00\%$ Si, $< 2,00\%$ Mn, $< 0,045\%$ P, $< 0,035\%$ S, $19,00-23,00\%$ Cr, $23-28\%$ Ni, $4-5\%$ Mo, $1,0-2,0\%$ Cu)

Kemijski vrlo postojan i otporan čelik, a koristi se samo tamo gdje je za ostale vrste čelika preagresivno korozivno okruženje. Zbog visokog udjela nikla ima znatno višu cijenu od ostalih nehrđajućih čelika. Koristi se u rafinerijskim postrojenjima, kao i u farmaceutskoj industriji.

2.3. *Općenito o koroziji* ^[2,3]

Korozija je sveprisutna pojava koju možemo svakodnevno primijetiti na raznim metalnim predmetima i konstrukcijama. Razlog pojave korozije je taj što korozijski produkti imaju veću stabilnost, odnosno predstavljaju stanje niže energije u odnosu na čisti metal te je samim time korozija metala spontani proces. Sam mehanizam korozije može se svesti na fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša čija je posljedica razaranje metala i oštećenje njegove funkcije. Upravo je zbog toga od ključne važnosti obratiti pozornost na zaštitu od korozije, pogotovo u današnje vrijeme, zbog široke uporabe metala u svim granama ljudskih djelatnosti, što zbog ekonomskih aspekata, a što zbog sigurnosnih kako bi se izbjegle moguće tragedije prouzrokovane lošom zaštitom od korozije.

Korozija uzrokuje mnoge popratne troškove prilikom korištenja metala, neovisno o namjeni. Potrebno je koristiti korozijski otpornije materijale, nanositi boju ili razne druge premaze na površinu metala, češće kupovati zamjenske dijelove i redovito provoditi održavanje. Već 1975. godine SAD-ovi troškovi povezani s korozijom (materijal, rad, energija, tehničke mogućnosti) iznosili su pozamašnih 82 milijarde dolara, što je iznosilo 4,9% od čitavog BDP-a države. Procijenjeno je da je 40% tog iznosa moglo biti izbjegnuto primjenjivanjem bolje korozijske zaštite i upotrebom prikladnijih materijala čime bi se uštedilo 33 milijarde dolara. Od onda pa sve do danas potreba za metalima je rasla kako u SAD-u, tako i u ostatku svijeta. Ti podaci govore kako je zaštita od korozije jedna od ključnih ekonomskih pitanja u današnjem društvu i problematika kojoj se treba pristupiti najozbiljnije moguće, naročito u urbanim sredinama čija je okolina pojačanog korozivnog djelovanja uslijed većeg zagađenja vode, zraka i tla.

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska. Razlika je u tome što je za elektrokemijsku koroziju nužan elektrolit u kojem se odvija reakcija, dok za kemijsku koroziju on nije potreban. U svakodnevnom životu puno je više primjera elektrokemijske korozije poput hrđanja željeza gdje se željezo, uz prisutstvo vlage i kisika iz zraka, oksidira u Fe_2O_3 i takav mehanizam djelovanja od puno je veće problematike i ekonomskog značaja u usporedbi sa kemijskim.

Razni su oblici korozijskog napada definirani prema morfologiji i mehanizmu. Postoji osam osnovnih kategorija: jednolika korozija, galvanska korozija, korozija u procijepu, jamičasta korozija, interkristalna korozija, selektivno otapanje, erozijska korozija i napetosna korozija odnosno korozijsko raspucavanje uz naprezanje. Ostali tipovi korozije, poput mikrobiološke, mogu biti svrstani u neku od podkategorija već navedenih.

2.3.1. Podjela korozije prema mehanizmu korozijskog napada

2.3.1.1. Jednolika korozija

Jednolika korozija je vrlo učestali tip korozije, gdje metal korodira više ili manje jednolično po čitavoj površini. Ovakav tip korozije lako je proučavati, budući da se pojavljuje svaki put kada osjetljivi metal dođe u kontakt s korozivni agresivnijom okolinom, poput čavla u vodi. Pitanja na koja je teže odgovoriti tiču se uglavnom brzine korozije. Ključno je otkriti na koji je način okolina došla u kontakt s osjetljivim metalom. Konačno, važno je predvidjeti kako korozija utječe na čvrstoću ili druga svojstva korodiranih materijala.



Slika 2.5. Primjer jednolike korozije na površini čeličnih cijevi

2.3.1.2. Galvanska korozija

Galvanska se korozija pojavljuje kada manje plemeniti metal dođe u kontakt s plemenitijim metalom u prisustvu elektrolita zbog njihove razlike potencijala. Slična stvar se događa, koja ne mora biti strogo galvanska korozija, kada izvor razlike potencijala proizlazi iz razlike u sastavu elektrolita između dvije zone. Na primjer, razlika u koncentraciji kisika može ubrzati koroziju u području koje je obogaćeno s kisikom. Još jedan izvor potencijalnih razlika može biti električna struja generirana nekim vanjskim uzrokom, na primjer, lutajuće struje u zemlji iz velike električne opreme. Galvanska korozija najčešće djeluje vrlo brzim napadom. Razlika potencijala se također može primijeniti u svrhu zaštite metala prisiljavanjem da se korozija događa na žrtvovanoj anodi. To je princip katodne zaštite.



Slika 2.6. Primjer galvanske korozije na mjestu kontakta mjedi i čelika

2.3.1.3. Korozija u procjepu

Korozija u procjepima, odnosno pukotinama, je lokalizirani oblik korozije na području koje je zaštićeno od potpunog izlaganja okolini. Ovaj oblik napada povezan je sa malenim volumenima elektrolita koji se zavuku u rupe, brtvene površine, preklopne spojeve, površinske naslage, i uske procjepe ispod vijka odnosno zakovica. Pukotine nastaju zbog razni situacija. Na primjer, zrakoplovni paneli su međusobno povezani preklopnim spojem u kojima vlaga i korozivni atmosferski plinovi mogu ostati zarobljeni između dva panela što uzrokuje koroziju u procjepu. Ovaj mehanizam bio je odgovoran za avionsku nesreću kada je 1988. Boeing 737 izgubio veći dio svoga gornjeg trupa usred leta. U ovom konkretnom slučaju koroziju u procjepu su formirali voluminozni hidriratizirani aluminijski oksidi koji su razdvojili dva panela te su zakovice iskočile rezultirajući odvajanjem ostatka trupa.



Slika 2.7. Primjer korozije u procjepima

2.3.1.4 Jamičasta korozija

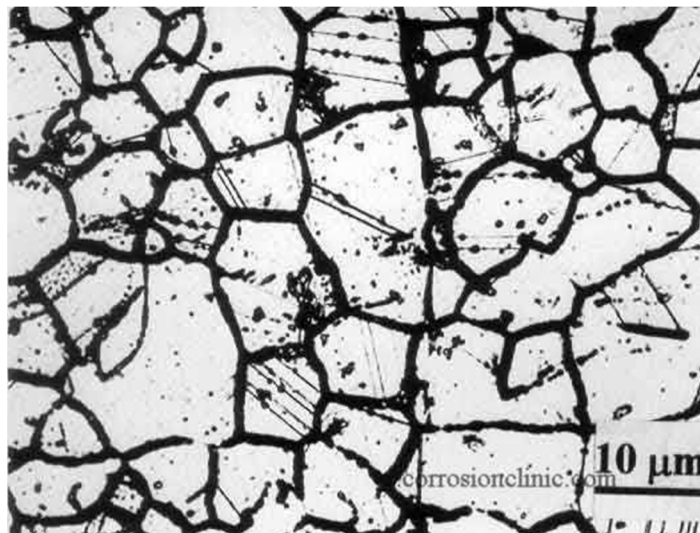
Nehrđajući čelik, aluminijske legure i titanove legure u pravilu ne podliježu jednolikoj koroziji zbog stvaranja zaštitnog pasivnog sloja. U njihovom slučaju dolazi do tzv. lokalizirane jamičaste korozije na područjima gdje je došlo do proboja pasivnog filma. Korozijski napad nastupa brzo na mjestu proboja. Ovaj oblik korozije naročito je neugodan jer je teško uočljiv na površini, a može djelovati u dubinu materijala.



Slika 2.8. Primjer jamičaste korozije na cjevovodnom materijalu

2.3.1.5. Interkristalna korozija

Lokalizirani oblik korozije koji je usko vezan uz kristalnu strukturu metala ili legure. Odvija se uz granicu zrna metala, a do korozije dolazi zbog prisutnih precipitata i segregata. Teško se primjećuje golim okom, a manifestira se preko promjene fizičkih svojstava metala poput čvrstoće i žilavosti što ukazuje sumnju na ovaj oblik korozije.



Slika 2.9. Primjer interkristalne korozije na granicama zrna metala

2.3.1.6. Selektivno otapanje

Uključuje dvije pojave koje se često događaju poznate kao grafitna korozija lijevanog željeza i decinkacija mjedi. U njima se jedna od komponenti legure izlučuje van, odnosno otapa, ostavljajući iza sebe spužvastu i slabu strukturu čime se narušavaju mehanička svojstva legure. U decinkaciji dolazi do selektivnog otapanja cinka iz legure, a ostaje porozna struktura bakra. U grafitnoj koroziji lijevanog željeza, željezo se otapa djelovanjem korozije, a grafit zaostaje. Selektivno otapanje nije uvijek lako vizualno primijetiti jer izvana legura može izgledati netaknuto. Metalografskim presjekom može se utvrditi da li je došlo do selektivnog otapanja i u kojoj mjeri.



Slika 2.10. Primjer interkristalne korozije na granicama zrna metala

2.3.1.7. Erozijska korozija

Neki metali korodiraju brže ukoliko su izloženi elektrolitu koji struji. Dobar primjer je bakar. Korozija bakra je značajno ubrzana ukoliko iznad njegove površine teče voda pri brzinama većim od 1 m/s. Također na jačinu korozijskog napada značajno utječe i temperatura fluida gdje je pri višim temperaturama korozija uglavnom pojačana. Ti se uvjeti često mogu naći u cjevovodima. Prolaskom višefaznih sustava kroz cijevi povećava se utjecaj erozijske korozije.



Slika 2.11. Primjer erozijske korozije na unutrašnjosti bakrene cijevi

2.3.1.8. Korozijsko raspucavanje uz naprezanje (SCC- Stress Corrosion Cracking)

Korozijsko raspucavanje uz naprezanje jedan je od najčešćih uzroka kvarova i nesreća uzrokovanih korozijom zato što je uglavnom neprimjetno. Za primjer se može uzeti urušavanje mosta Silver Bridge u West Virginiji koji je bio projektiran 1927. godine u vrijeme kada nije bilo poznato da se SCC pojavljuje u ruralnim atmosferskim uvjetima kod čelika koji je bio korišten za izgradnju ovog mosta. To je dovelo do katastrofalnog urušavanja mosta 40 godina poslije. Općenito, SCC zahtijeva specifičnu kombinaciju naprezanja, materijala i okoline. Budući da osnovni mehanizmi za SCC nisu uvijek dobro poznati, nove kombinacije koje ga uzrokuju se, nažalost, otkrivaju nesrećama.



Slika 2.12. Primjer korozijskog raspucavanja uz naprezanje

2.3.2. Tehnike zaštite od korozije

2.3.2.1. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita može biti katodna ili anodna. Pri katodnoj zaštiti katodno se polarizira cijela metalna konstrukcija tako da se anodna reakcija događa zanemarivo malom brzinom. Polarizacija se može postići na dva načina, djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje ili uslijed kontakta zaštićenog metala s neplemenitijim metalom, tzv. žrtvovanom anodom. Za zaštitu željeza i čelika koriste se anodni protektori od magnezija, aluminijska i cinka, a za zaštitu bakrenih konstrukcija uglavnom protektori od željeza. Anodna zaštita se temelji na pasivaciji korozijski osjetljivog materijala anodnom polarizacijom ili kontaktom sa plemenitijim metalom. Pasivnost metala je stanje u koje neki neplemeniti metali (npr. krom, nikal, željezo, aluminij) mogu prijeći privremeno, pri čemu postaju kemijski otporni poput plemenitih metala. Pasivnost je stanje visoke korozijske otpornosti metala pod uvjetima pod kojim su njihove reakcije termodinamički moguće, a usporene su povišenom anodnom kontrolom.

2.3.2.2. Obrada korozijske sredine

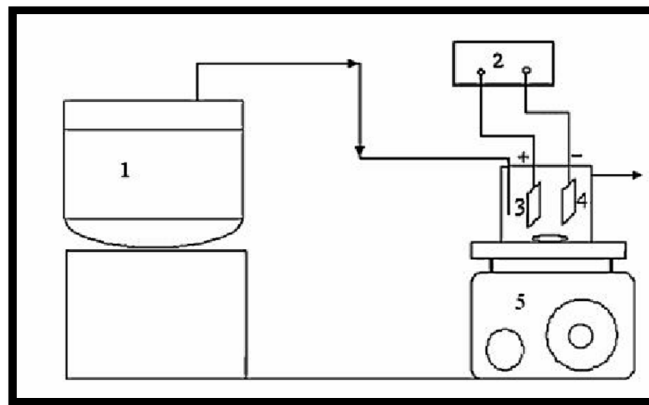
Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu može se smanjiti primjenom odgovarajućih kemikalija, tzv. inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija: anorganski i organski; alkalni i neutralni; hlapljivi i nehlapljivi; oksidirajući i neoksidirajući. Prema sigurnosti inhibitori mogu biti: "sigurni" i "opasni". Svaki inhibitor, da bi bio djelotvoran, mora biti prisutan iznad određene minimalne koncentracije. Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji "sigurni" će inhibitor omogućiti nastavak samo jednolikog tipa korozije s brzinom ne većom nego što je ona u neinhibiranom sistemu, dok "opasni" inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito lokaliziranu koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora. Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni koji koče anodnu reakciju, katodni koji koče katodnu reakciju i mješoviti koji koče i anodni i katodni proces. Unatoč njihovoj velikoj učinkovitosti, inhibitori korozije su često štetne tvari i poželjno je izbjegavati njihovu upotrebu na mjestima gdje je to moguće. Jedan od glavnih ciljeva ovoga rada upravo je ispitati kako uspješno zaštititi metalnu leguru bakra-nikla bez primjena toksičnih inhibitora korozije.

2.3.2.3. Zaštita prevlakama i premazima

Metalne i nemetalne zaštitne prevlake i organski premazi najčešći su oblik zaštite od korozije. Prevlakama i premazima razdvaja se konstrukcijski materijal od agresivnog djelovanja okoliša. Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje ili su otpornije na koroziju od osnovnog materijala pa djeluje kao barijera prema utjecajima okoliša. Nemetalne prevlake mogu biti oksidi npr. aluminijski, netopljive soli na željezu i čeliku te keramike i organski premazi. Komponente zaštitnog premaza su: vezivo, otapalo, pigmenti (daje boju i neprozirnost), punila i ostalo. Razvrstavanje premaza može se provesti prema: broju komponenata, trajnosti, načinu sušenja, generičkim tipovima itd. Premazi mogu biti jednokomponentni ili dvokomponentni. Obzirom na način sušenja premaza možemo ih podijeliti na konvertibilne premaze koji se suše oksidacijom ili polimerizacijom i nekonvertibilne premaze koji se suše isparavanjem otapala i koji nakon nanošenja ne prolaze kroz neke znatnije kemijske promjene.

2.4. Elektrokemijski reaktori

Elektrokemijski reaktor je mjesto gdje se događa elektrokemijska reakcija, a ona može biti željena i kontrolirana ili neželjena i spontana poput korodiranja željeza. Za izvedbu elektrokemijskog reaktora potreban je elektrokemijski članak. On može biti galvanski gdje se kemijska energija pretvara u električnu ili elektrolitički gdje se primjenom električne energije potiče elektrokemijska reakcija u svrhu dobivanja željenih tvari. Prilikom izvedbe elektrokemijskog reaktora potrebno je uzeti u obzir mnoge parametre koji utječu na elektrokemijsku reakciju poput vrste katodnog i anodnog materijala, samog oblika elektrode, otpora i korozijske aktivnosti elektrolita, ovisnosti procesa o temperaturi kao i mnoge druge, a sve sa ciljem ostvarenja tražene primjene uz što manju potrošnju energije. Tipičan elektrokemijski reaktor je prikazan na slici 2.13.



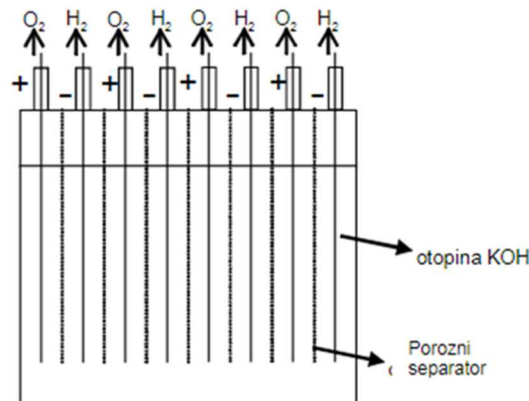
Slika 2.13. Shematski prikaz osnovnih dijelova elektrokemijskog reaktora (1- spremnik elektrolita, 2- izvor istosmjerne struje, 3- anoda, 4- katoda, 5- magnetna miješalica)

2.4.1. Vrste elektrokemijskih reaktora ^[4]

Zbog različitih zahtjeva za provedbu elektrokemijske reakcije u primjeni su različiti oblici, tipovi i veličine elektrokemijskih reaktora sa prigodnim izvedbama elektroda na kojima se stvara produkt elektrokemijske reakcije.

2.4.1.1. Šaržni elektrokemijski reaktor

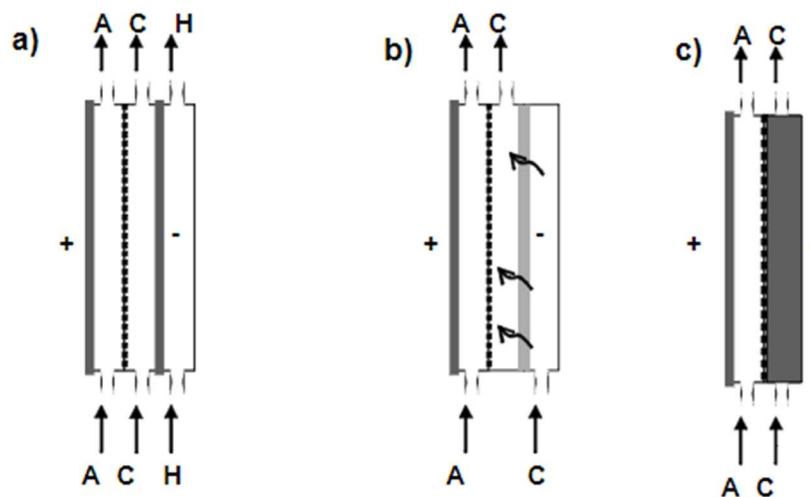
Ovaj vrsta elektrokemijskog reaktora je najviše zastupljena u svakodnevnoj primjeni jer je jednostavne izvedbe i vrlo praktična za upotrebu. Kao primjer šaržnog reaktora može se navesti baterija, kade koje se koriste u galvanizaciji, kade za elektropoliranje te reaktor za rafinaciju metala i elektrolizu vode. Elektrolit skupa sa elektroaktivnom vrstom se tijekom reakcije zadržava unutar reaktora zajedno sa elektrodama. Reakcija se prekida tijekom ponovnog punjenja reaktora odnosno tijekom zamjena elektroda.



Slika 2.14. Šaržni reaktor za elektrolizu vode

2.4.1.2. Protočni elektrokemijski reaktor s paralelnim elektrodama

Za protoče reaktore specifično je kontinuirano strujanje anolita i katolita između kojih je propusna membrana. Protočni reaktori tipa filter preše su tipični primjeri ove skupine reaktora. Brzine strujanja su vrlo velike. Često se u jednu jedinicu spaja više ćelija radi povećanja površine. Ova vrsta reaktora ima široku primjenu u procesu elektrolize vode te proizvodnje klora i lužine. Pogodnosti ovih reaktora su jednostavna konstrukcija, mogućnost upotrebe raznih elektrodnih materijala, poboljšanje prijenosa mase mijenjanjem brzine protoka kao i jednolika raspodjela naboja.



Slika 2.15. Prikaz različitih modifikacija reaktora tipa filtar preše - u a) primjeru dodatno je ugrađen izmjenjivač toplote dok je u b) i c) primjerima ugrađena 3D elektroda u različitim izvedbama (b) strujanje preko elektrode, c) strujanje kroz elektrodu)

2.4.2. Prijenos mase u elektrokemijskom reaktoru ^[5]

Prijenos mase u elektrokemijskom reaktoru odvija se preko tri mehanizma, a to su konvekcija, difuzija i migracija.

Konvekcija je gibanje tvari pripomognuto vanjskim djelovanjem poput mehaničkog miješanja ili uvođenjem plinovite faze u kapljevit. Takve oblike konvekcije teško je opisati matematičkim jednadžbama što je nužno za kvalitativni opis elektrodne reakcije. Kako bi se proces što više kontrolirao, konvekcija se inducira protokom otopine elektrolita konstantne brzine ili primjenom rotirajuće elektrode. Fluks tvari prouzrokovan konvekcijom dan je izrazom:

$$J_{0,konv} = c_0 v(x), \quad (2.1.)$$

gdje je c_0 koncentracija elektroaktivne tvari u otopina, a $v(x)$ brzina putovanja otopine u smjeru okomitom na elektrodu. Do prirodne konvekcije dolazi kada na površini elektroda nastaje tvar različite gustoće od elektrolita ili kada se mijenja temperatura elektrolita tijekom procesa te se ova vrsta konvekcije nipošto ne smije zanemariti prilikom promatranja procesa.

Difuzija je fizikalni proces prijenosa tvari koji se događa zbog postojanja koncentracijskog gradijenta ili drugim riječima zbog razlike u kemijskim potencijalima između dva mjesta u otopini. Tvar se prenosi iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije, a sam proces traje dok se koncentracije ne izjednače. Fluks tvari prouzrokovan difuzijom opisan je prvim Fickovim zakonom koji glasi:

$$J_{0,dif} = -D_0 \frac{\partial c_0}{\partial x}, \quad (2.2.)$$

gdje je D_0 difuzijski koeficijent izražen u jedinicama [m^2s^{-1}]. Ovaj zakon nalaže da je fluks tvari proporcionalan koncentracijskom gradijentu.

Migracija je prijenos nabijenih čestica uzrokovan gradijentom potencijala, tj. električnim poljem. Prijenos tvari migracijom veže se isključivo uz elektroaktivne tvari, odnosno uz čestice s električnim nabojem. O tom naboju kao i o razlici potencijala između dvije točke u otopini ovisi fluks električki nabijenih čestica koji glasi:

$$J_{0,mig} = -\gamma z F \frac{\partial \varphi}{\partial x} c_0 = -u \frac{\partial \varphi}{\partial x} c_0, \quad (2.3.)$$

gdje je u ionska pokretljivost [$cm^2V^{-1}s^{-1}$] čestice koja migrira, $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ jakost električnog polja [Vcm^{-1}], a γ konstanta proporcionalnosti koja ovisi o obliku, veličini i vrsti same čestice koja je pod utjecajem električnog polja kao i o mediju u kojem se ta čestica nalazi.

Fluks tvari predstavlja količinu prenesene tvari u jedinici vremena po jedinici površine, a u elektrokemijskom reaktoru sadrži sve tri prethodno spomenute komponente: konvekciju, difuziju i migraciju. Njegov je iznos jednak zbroju svih komponenta i može se opisati jednadžbom:

$$J_0 = J_{0,konv} + J_{0,dif} + J_{0,mig} = c_0 v(x) - D_0 \frac{\partial c_0}{\partial x} - u \frac{\partial \varphi}{\partial x} c_0, \quad (2.4.)$$

Jednadžba (2.4) je ujedno i pojednostavljena Nernst-Planckova jednadžba prijenosa tvari.

2.4.3. Bilanca napona u elektrokemijskom reaktoru ^[4]

S obzirom da je specifični utrošak električne energije direktno proporcionalan naponu na reaktoru, potrebno je elektrolizu voditi u takvim uvjetima u kojima će napon na reaktoru biti što manji. Ravnotežni napon u elektrokemijskom reaktoru dobije se iz razlike ravnotežnih potencijala katode ($E_{r,k}$) i anode ($E_{r,a}$), a povezan je sa slobodnom energijom prema relaciji:

$$\Delta G = -nFE_r = -nF(E_{r,k} - E_{r,a}). \quad (2.5.)$$

Kod spontanijih reakcija (baterija, gorivni članak, korozija) ΔG je negativan pa je razlika potencijala pozitivna, dok je kod ostalih elektrokemijskih tehnologija (elektroliza) ΔG pozitivan pa je razlika potencijala negativna.

Dakle, termodinamika nam ukazuje da li je reakcija spontana pri čemu ju je moguće iskoristiti u članku kao izvor energije ili nije spontana pa treba članak priključiti na vanjski izvor energije da bi se reakcija odvijala. Međutim, termodinamika nam ne govori o brzini reakcije odnosno o strujama koje prolaze kroz strujni krug. Brzina kemijske pretvorbe će ovisiti o kinetici elektrodnih reakcija. Neke reakcije su izrazito brze što znači da se odvijaju u blizini ravnotežnog potencijala. Nasuprot tome, neke reakcije su izrazito spore što znači da je potreban određeni prenapon ($\eta = E_i - E_r$) da bi se dobila željena gustoća struje. Prenapon se može javiti zbog prijenosa mase (difuzijski prenapon) ili prijelaza elektrona (aktivacijski prenapon) na međufazi metal/otopina. U mnogim procesima difuzijski prenapon je mali, a značajan je aktivacijski prenapon:

$$\eta = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} (\log I - \log I_0). \quad (2.6.)$$

Glavni faktor o kojem će ovisiti prenapon je I_0 (struja izmijene) koja je ovisna o elektrolitu, pH, temperaturi, a posebno o elektrodnom materijalu. Odabirom odgovarajućeg elektrodnog materijala prenapon na elektrodi se može znatno smanjiti.

Kod procesa elektrolize stvarni napon bit će jednak razlici ravnotežnih potencijala koja je uvećana za iznos prenapona i padova napona uslijed omskog otpora u reaktoru. Omski otpor u sustavu javlja se kroz elektrolit, separator, na kontaktima za dovod struje, kroz vodič i zbog otpora kroz elektrodni materijal.

Zbog prenapona i omskog otpora u sustavu kod elektrolize napon koji treba narinuti je veći od ravnotežne razlike potencijala i uložena snaga je također veća u odnosu na snagu koju bi trebalo uložiti kod reverzibilnih uvjeta. Bilanca napona kroz reaktor za elektrolizu može se napisati kao:

$$|E_{er}| = |(E_{er,k} - E_{er,a})| + \eta_a + |\eta_k| + IR_{analit} + IR_{katolit} + IR_{membrana} + IR_{elektrode} \quad (2.7.)$$

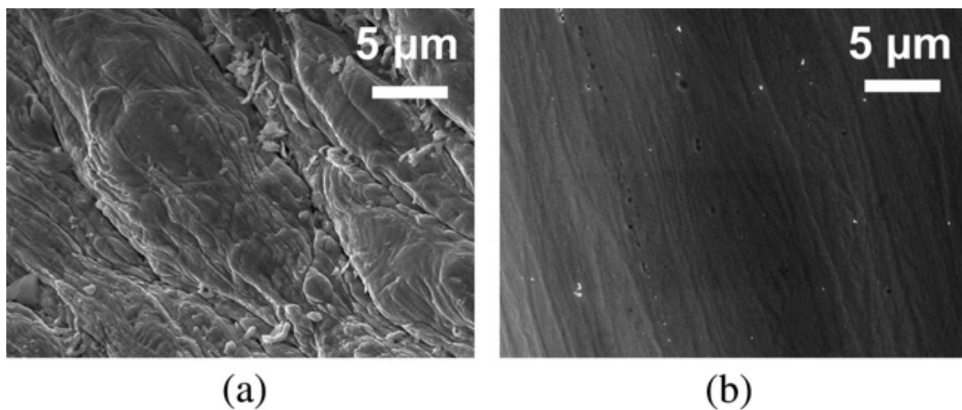
Situacija je u praksi kompleksnija nego što je prikazano u bilanci napona. Tako prilikom elektrokemijske reakcije može doći do razvijanja plina što će predstavljati dodatan pad napona u sustavu. Na elektrodi se može istaložiti slabo vodljivi film (polimer ili oksid) ili se separator može onečistiti (organski film ili hidroksid) što također dovodi do pada napona u sustavu. Svaki član iz jednadžbe za bilancu napona može biti prostorno i vremenski ovisan. Stoga je mjereni napon u elektrolizeru prostorno uprosječen i vremenski ovisan.

2.5. Proces elektropoliranja

Elektropoliranje je elektrokemijski proces za obradu površine metala i metalnih legura u svrhu zaglađivanja metalne površine na vrlo niske vrijednosti površinske hrapavost ($R_a < 0,2 \mu\text{m}$) bez zaostale površinske napetosti uz poboljšanje površinskog sjaja.^[6] Samim time ova metoda obrade metala poručuje kvalitetnije rezultate u usporedbi s mehaničkim procesima poput rezanja i brušenja koji uvijek blago deformiraju površinu. Dodatno proces elektropoliranja pasivira metalnu površinu više od bilo kojeg drugog tretmana za pasiviranje značajno povećavajući otpornost tretiranog metala na koroziju. Značajno poboljšanje korozijske otpornost elektropoliranih površina austenitnih nehrđajućih čelika uzrokovano je nekoliko međusobno povezanim događajima koji se javljaju tijekom proces elektropoliranja u što spada:

- Uklanjanje čvrstog površinskog sloja koji u sebi često sadrži inkluzije matertenzitske faze, strani materijal, okside stvorene oblikovanjem i zaostatke obrade metala poput abrazivnih čestica brusnog papira.
- Stvaranjem novog sloja otpornog na koroziju koji je obogaćen kromovim oksidom zbog djelomičnog otapanja austenitnog nehrđajućeg čelika.
- Izjednačavanje granica zrna metalnih materijala na razini mikrostrukture.^[7]

Nepravilnosti na površini materijala omogućuju lakši razvoj pukotina i korozije, a uz to su i potencijalna mjesta za razvoj bakterija.^[8] Proces elektropoliranja zaglađuje površinu metala na mikroskopskoj razini (slika 2.16.) i samim time uklanja i najmanje nepravilnosti površinske strukture.

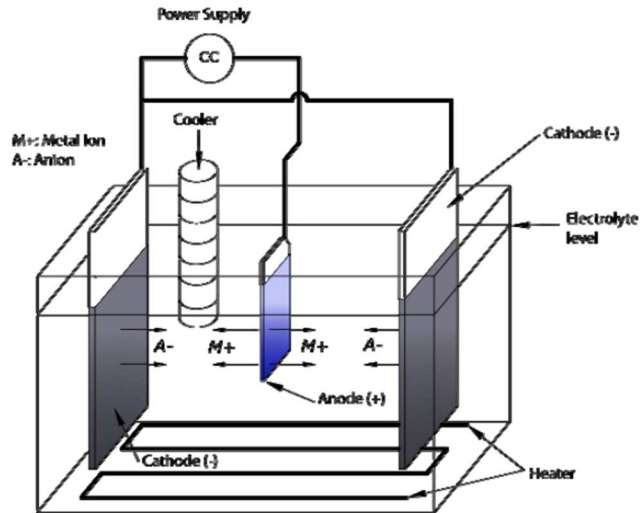


Slika 2.16. SEM prikaz unutarnje površine igle: a) prije elektropoliranja; b) nakon elektropoliranja^[9]

Takva metalna površina osigurava sterilne uvijete i lako se čisti, a uz to je i otporna na agresivne kemikalije. Zbog navedenih prednosti proces elektropoliranja se nalaže kao završna obrada metalne površine nehrđajućih čelika u kontaktu s aktivnim farmaceutskim supstancijama prema međunarodnoj regulativi za rad farmaceutskih postrojenja pod nazivom Dobra proizvođačka praksa, odnosno cGMP (*eng. Current Good Manufacturing Practice*). Od izuzetnog su interesa sustavi vode za injekcije te CIP (*eng. Clean-in-Place*) i SIP (*eng.*

Sterilization-in-Place) sustavi gdje je potrebno temeljito očistiti procesni prostor bez rastavljanja procesne opreme.^[10]

Materijal koji se namjeravati elektropolirati spaja se na izvor istosmjernog napona kao anoda koja se nalazi između dvije jednake katode (slika 2.17.). Pritom je potrebno osigurati jednak razmak između elektroda i odgovarajući kiseli elektrolit koji je u slučaju nehrđajućeg čelika najčešće smjesa sulfatne i fosforne kiseline u različitim mogućim omjerima.^[6]



Slika 2.17. Shematski prikaz elektrokemijskog reaktora za elektropoliranje

Prilikom primjene električne struje na anodi se stvara viskozna anodna prevlaka koja ograničava difuziju iona sa metalne površine. Mikroudubljena na metalnoj površini presvučena su debljim slojem viskozne prevlake u odnosu na mikroizbočenja. Električna vodljivost anodne prevlake znatno je slabija od ostatka elektrolita te su stoga površinska izbočenja izložena većoj gustoći struje pa će se otopiti brže od okolnih anodnih površina što dovodi do glatke i izravne površine.^[6] Dodavanjem glicerola u otopinu za elektropoliranje povećava se viskoznost otopine te se stvara kompaktnija anodna prevlaka prilikom elektropoliranja čime se neutralizira utjecaj metalne mikrostrukture na brzinu otapanja metala.^[11]

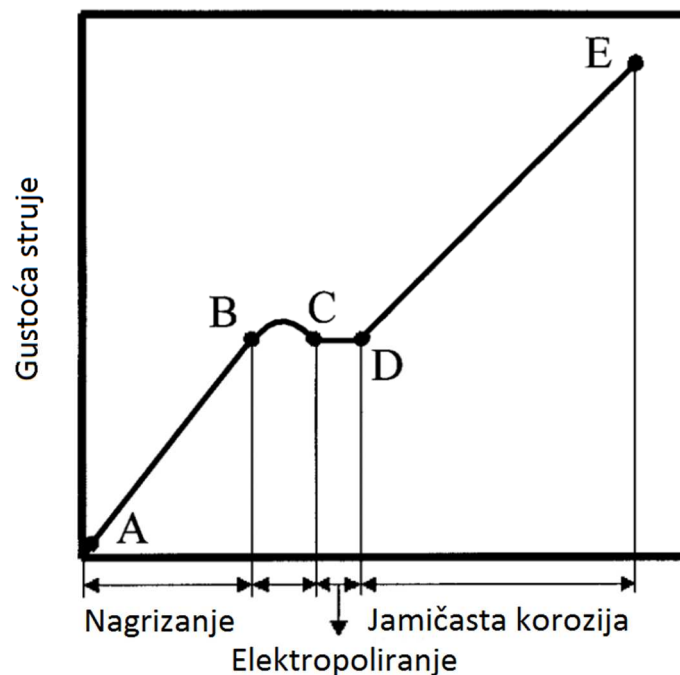
Proces otapanja metala tijekom elektropoliranja može biti kvantificiran primjenom Faradayevog zakona elektrolize koji je prikazan sljedećim izrazom:

$$m = \frac{ItM}{zF}, \quad (2.8.)$$

gdje je m masa otopljenog metala [g], I primijenjena struja [A], t vrijeme trajanja procesa [s], M molarna masa anode [g mol⁻¹], z broj izmijenjenih elektrona i F - Faradayeva konstanta koja iznosi $F=9.648 \times 10^4$ C mol⁻¹. Taj izraz govori da su procesna struja i vrijeme tretiranja dva parametra koja utječu na ukupni gubitak materijala tijekom elektropoliranja.^[7]

2.5.1. Odnos anodnog potencijala i gustoće struje

Snimanjem anodne polarizacijske krivulje može se odrediti da li kombinacija temperature i elektrolita rezultira strujnim platoom gdje je procesna gustoća struje neovisna o potencijalu što je pogodno za kontrolu procesa elektropoliranja. Područje platoa struje povezano je s formacijom viskozne prevlake na površini elektrode koja kontrolira brzinu anodnog otapanja limitirajući difuziju iona s metalne površine u otopinu. Promjene stanje površine prilikom procesa elektropoliranja može biti povezano s određenim dijelovima krivulje koji su prikazani na slici 2.18.:



Slika 2.18. Idealna anodna polarizacijska krivulja za određivanje procesne struje i odgovarajućeg napona

Područje A-B: -Počinje se formirati nestabilan anodni film gdje dolazi do nagrizanja površine okarakterizirano eksponencijalnim rastom struje do određenog napona V_B

Područje B-C: - Prezasićenje anodnog filma koji potom dolazi do zasićenja što je rezultiralo padom gustoće struje na graničnu vrijednost gustoće struje

Područje C-D: -Povećanje napona vodi do nadmetanja između podebljanja viskoznog filma i većeg prijenosa aniona do metalne površine. postepeno anionima postaje teže doći do površine metala zbog podebljanje viskozne prevlake što rezultira strujnim platoom zbog kontrole prijenosa mase.

Područje D-E: -Otapanje anodnog filma i razvijanje anodnog plina uz napredovanje jamičaste korozije.^[7]

2.6. Metode ispitivanja

2.6.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike)^[3]

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska, galvanostatska polarizacija te potenciodinamičke polarizacije). Cilj navedenih tehnika je dobiti ovisnost struje o potencijalu odnosno promjenu struje ili potencijala u vremenu. Na osnovi anodnih i katodnih krivulja zabilježenih metodom potenciodinamičke polarizacije dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

2.6.1.1. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\}, \quad (2.9.)$$

gdje je:

$$\begin{aligned} j & \text{ - gustoća struje,} \\ j_0 & \text{ - gustoća struje izmjene,} \\ \eta & \text{ - prenapon } (\eta = E - E^0), \\ z & \text{ - broj elektrona,} \\ F & \text{ - Faradayeva konstanta } (F = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}), \\ R & \text{ - plinska konstanta } (R = 8.314 \text{ J K mol}^{-1}), \\ T & \text{ - apsolutna temperatura (K),} \\ \alpha & \text{ - koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1).} \end{aligned}$$

Povećanjem prenapona, reakcija redukcije se smanjuje, a povećava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednadžba poprima slijedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\}, \quad (2.10.)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \left[-2,303 \frac{RT}{(1 - \alpha)zF} \right] \log j_0 + \left[2,303 \frac{RT}{(1 - \alpha)zF} \right] \log j, \quad (2.11.)$$

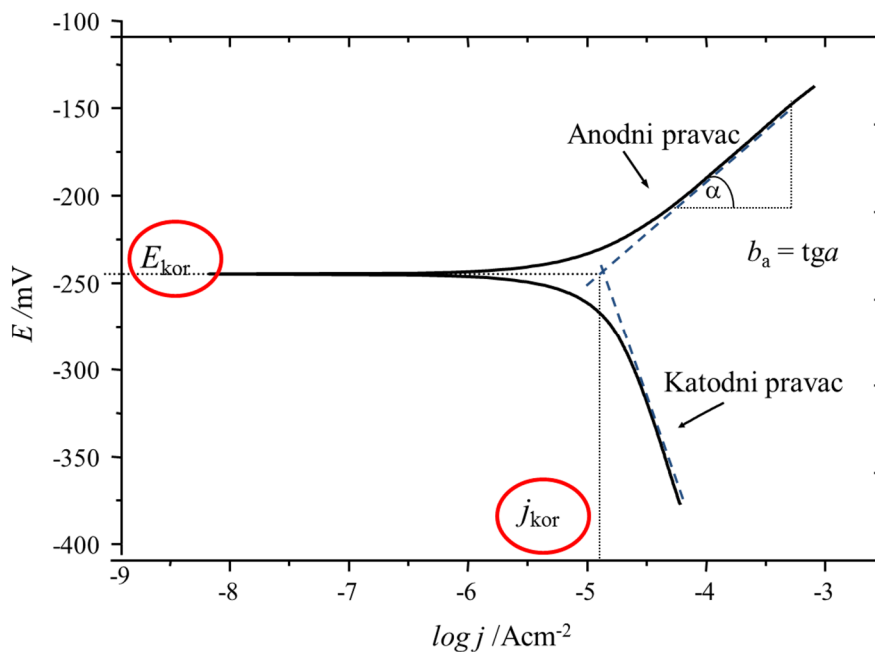
koji se može pisati u obliku:

$$\eta = a + b \log j, \quad (2.12.)$$

$$b_a = \frac{2,303 RT}{(1 - \alpha)zF}, \quad (2.13.)$$

$$b_k = -\frac{2,303 RT}{\alpha zF}, \quad (2.14.)$$

gdje je izraz (2.12.) Tafelova jednadžba, (2.13.) nagib anodnog Tafelovog pravca, a (2.14.) nagib katodnog Tafelovog pravca.



Slika 2.19. Princip Tafelove ekstrapolacije

Na temelju dobivenih rezultata tafelove ekstrapolacije, odnosno struja korozije izračunava se efikasnost zaštite od korozije prema sljedećoj jednadžbi

$$\eta = \frac{j_{kor0} - j_{kor}}{j_{kor0}}, \quad (2.15.)$$

gdje je:

j_{kor0} – gustoća korozijske struje netretiranog uzorka

j_{kor} – gustoća korozijske struje tretiranog uzorka

2.6.1.2. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija je elektrokemijska metoda određivanja polarizacijskog otpora koji predstavlja otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal – struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15$ mV). Iako spada u DC-tehnike, ova metoda nije destruktivna zbog uskog područja potencijala na kojem se provodi mjerenje. Prema F. Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom je području linearan. Vrijednost polarizacijskog otpora (R_p) određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = S \frac{\Delta E}{\Delta I}, \quad (2.16.)$$

gdje je S površina radne elektrode. Na osnovi Wagner - Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala :

$$j = j_{kor} \left\{ \exp \left[2,303 \frac{(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[2,303 \frac{(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\}, \quad (2.17.)$$

gdje je:

j – gustoća struje

j_{kor} – gustoća korozijske struje

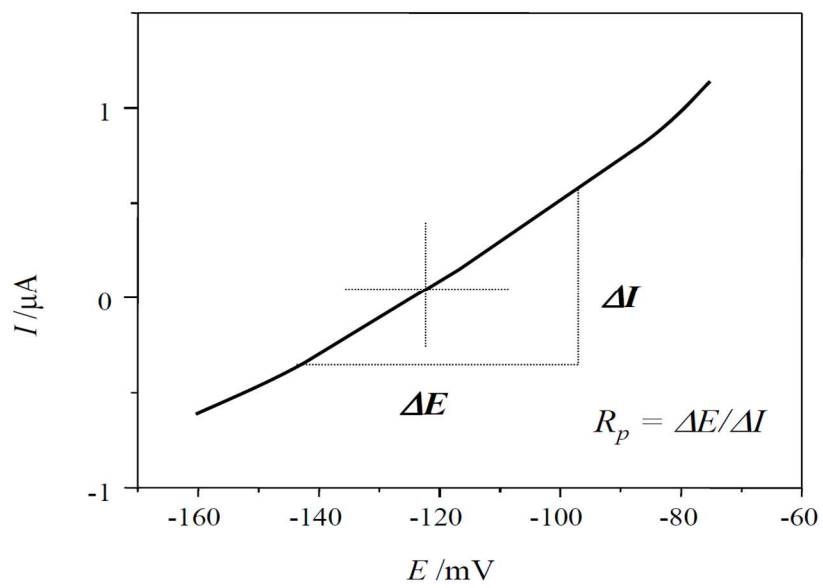
E - potencijal

E_{kor} - korozijski potencijal

b_a i b_k - nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

M. Stern i A. L. Geary postavili su jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{[2,303(b_a + b_k)R_p]}. \quad (2.18.)$$



Slika 2.20. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu

2.6.2. Tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike) ^[3]

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije AC-tehnikama ne dolazi do polarizacije uzoraka te samim time ove tehnike spadaju u nedestruktivne te su pogodne za višestruka mjerenja istih uzoraka i samim time za praćenje nekog svojstva u vremenu.

2.6.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je moćna i nedestruktivna AC-tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizacija materijala uključivši kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori, itd.) kao i kontrola njihova rada, samo su neka područja u kojima se primjenjuje EIS. Kod ove tehnike ne dolazi do narušavanja ravnoteže sustava, pa se EIS-u daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala.

EIS se temelji na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije “odgovora” i vremenske funkcije “pobude” nekog linearnog, vremenski nepromjenjivog, determinističkog sustava.

$$H(s) = \frac{L(u(t))}{L(x(t))} = \frac{U(s)}{X(s)}, \quad (2.19.)$$

U slučaju “pobude” sinusnim strujnim signalom male amplitude i kutne frekvencije $\omega = 2\pi f\omega$, “odgovor” sustava je sinusna strujna funkcija s manjom amplitudom i faznim pomakom. U ovom slučaju, prijenosna funkcija je impedancija, $Z(i)$, dok je u slučaju “pobude” sinusnim naponskim signalom prijenosna funkcija admitancija, $Y(i\omega)$.

$$Z(i\omega) = \frac{1}{Y(i\omega)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(i\omega), \quad (2.20.)$$

U slučaju AC strujnog kruga protok elektrona mogu sprječavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, odn. otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu. Analogna jednadžba Ohmovom zakonu koja vrijedi za AC strujni krug jest:

$$\Delta E = \Delta I * Z \quad (2.21.)$$

gdje je Z impedancija ili kompleksan otpor, Ω .

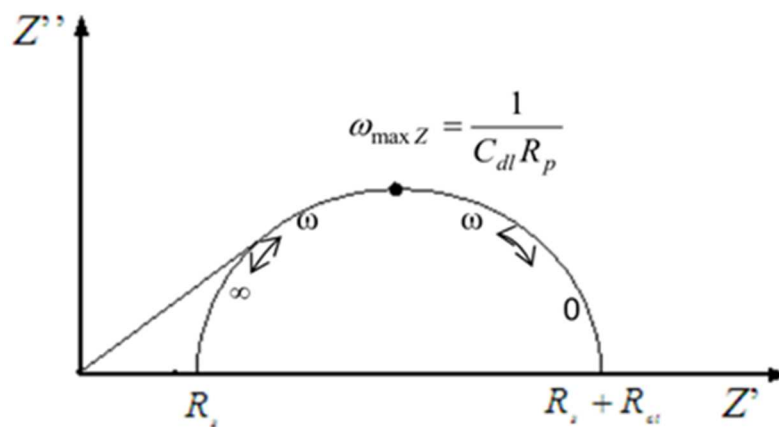
Impedancija je vektorska veličina koja se uspoređuje i analizira u terminima Kartezijevih (Z' , Z'') ili polarnih koordinata ($|Z|$, φ):

$$Z' = |Z| \cos(\varphi); Z'' = |Z| \sin(\varphi), \quad (2.22.)$$

$$|Z|^2 = |Z'|^2 + |Z''|^2; \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right). \quad (2.23.)$$

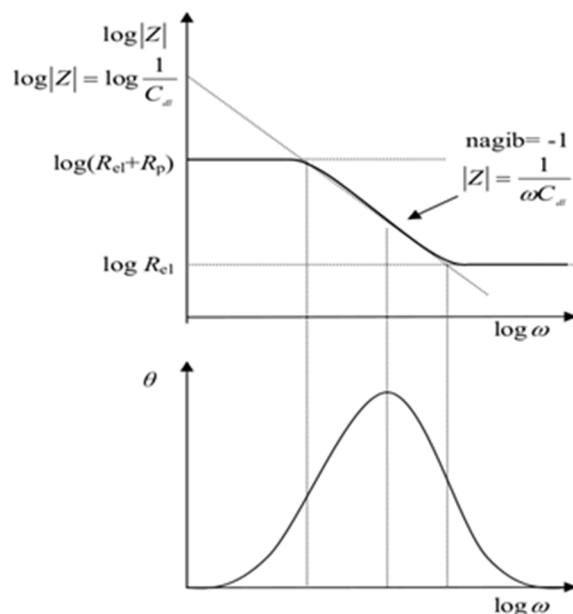
Skup vrijednosti impedancija izmjerenih kod različitih $\omega = \omega_1 \dots \omega_n$, čini impedancijski spektar. Jednadžbe (2.22) i (2.23) čine temelj grafičkog prikazivanja impedancijskog spektra u dvije uobičajene forme:

- Z'' vs. Z' (tzv. kompleksna ravnina impedancije, Nyquistov prikaz) i
- $\log |Z|$, i φ vs. $\log \omega$ (tzv. Bodeov prikaz).



Slika 2.21. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sistem

Iz prikaza se vidi da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom tj. otporom elektrolita, R_{el} . Na najvišim frekvencijama (gdje lijeva strana polukruga siječe os x) nalazi se otpor elektrolita, R_{el} , a kod najnižih frekvencija (gdje desna strana polukruga siječe os x) nalazi se polarizacijski otpor, R_p , odn. zbroj $R_{el} + R_p$.

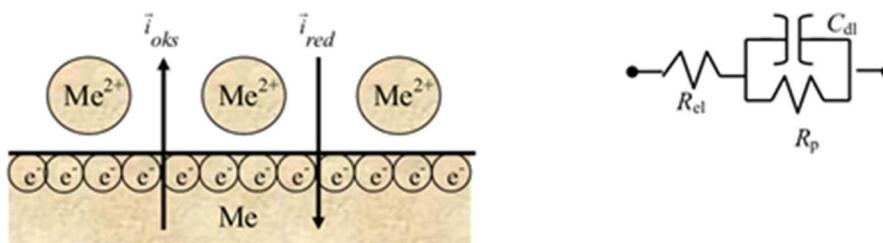


Slika 2.22. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav

Kod najviših frekvencija otpor elektrolita je dominantna komponenta i $\log R_{el}$ se može očitati iz visokog frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor i može se očitati iz niskog frekvencijskog platoa kao $\log(R_{el} + R_p)$. Pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom -1. Ekstrapolacijom ovog pravca na os $\log |Z|$ kod $\omega = 1$, odn. $\log \omega = 0$, $f = 0,16$ Hz, dolazi se do vrijednosti kapaciteta dvosloja, koji nastaje kada se elektroda uroni u otopinu elektrolita, jer u sjecištu vrijedi:

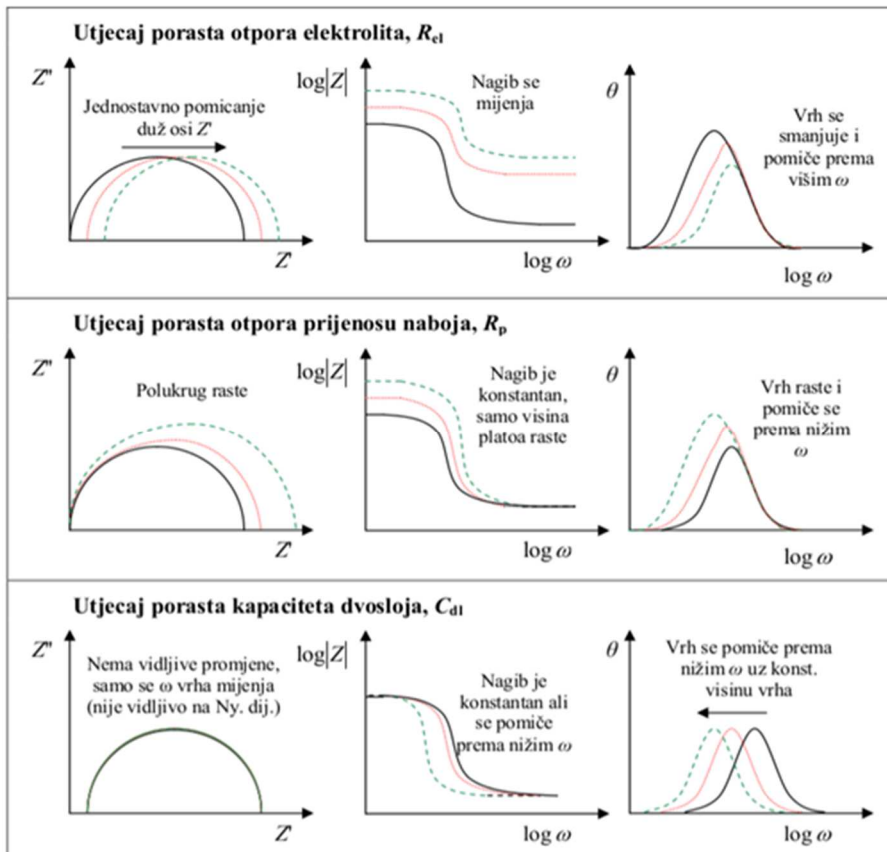
$$\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}} \quad (2.24.)$$

Paralelno s dvoslojem možemo imati i faradejsku reakciju, odn. heterogenu reakciju prijenosa naboja, koja se odvija brzinom koja ovisi o potencijalu koji je ekvivalentan otporu prijenosa naboja.



Slika 2.23. Shema elektrokemijskog dvosloja i ekvivalentni krug koji ga opisuje

Na posljetku imamo u seriju spojen uvijek prisutan otpor otopine, R_{el} . Električni krug koji opisuje ovaj sustav je prikazan na slici 2.23. Svaki element ovog kruga utječe na ukupnu impedanciju.

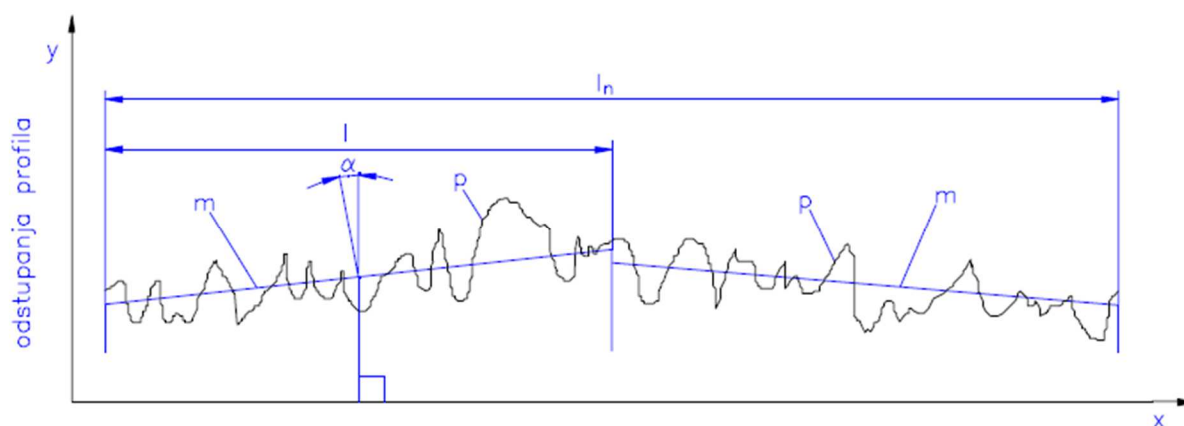


Slika 2.24. Utjecaj pojedinih elemenata kruga na ukupnu impedanciju

2.7. Hrapavost tehničkih površina ^[12]

Površinska hrapavost je sveukupnost mikrometrijskih nepravilnosti na površini predmeta koje su mnogo puta manje od površine cijelog predmeta, a prouzrokovane su postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima.

Profil hrapavosti p je presjek geometrijske površine s nekom ravninom. Razlikujemo : uzdužni, poprečni, periodični i neperiodični profil. Prosječna ravnina se u pravilu postavlja poprečno na profil kada je on periodičan (strojna obrada tokarenjem i blanjanjem) odnosno izražen, jer bi se postavljanjem na primjer uzdužno dobili potpuno krivi parametri hrapavosti.



Slika 2.25. Profil i referentne dužine hrapavosti

Dužina vrednovanja l_n je dužina na kojoj vrednujemo vrijednosti veličina hrapavosti. Ta dužina može sadržavati jednu ili više *referentnih dužina l* . Referentne dužine izabiremo prema vrsti i finoći obrade te mjernoj metodi:

Tablica 2.1. Prikladne referentne dužine u ovisnosti od strojne obrade

Postupak obrade	Prikladna referentna dužina l /mm		
blanjanje	2,5	8	25
glodanje, bušenje	0,8	2,5	8
tokarenje, razvtavanje	0,8	2,5	
brušenje	0,25	0,8	2,5
honanje, lepanje	0,25	0,8	

2.7.1. Sustav srednje linije

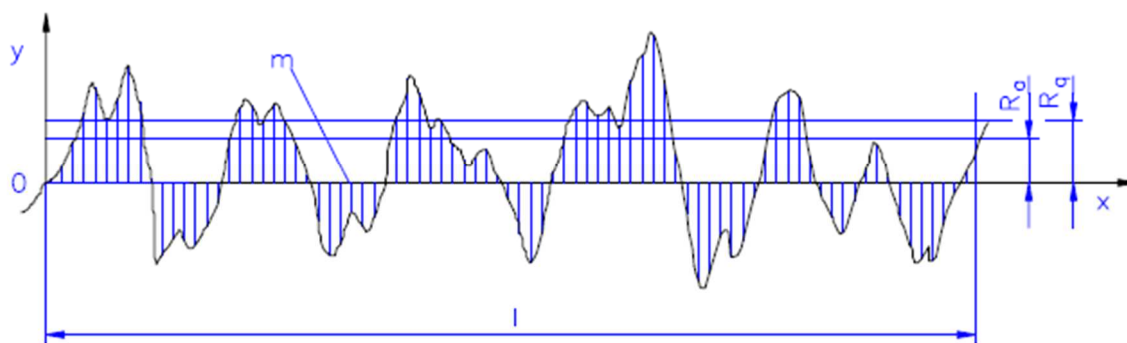
Sustav srednje linije je referentni sustav koji služi za vrednovanje profila, ako se srednja crta m promatra kao referentna. Ona dijeli profil tako da je unutar referentne dužine l suma kvadrata svih odstupanja profila y od te crte najmanja.

Srednje aritmetičko odstupanje profila R_a je srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila y u granicama referentne dužine l a dano je prema izrazu:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^1 |y(x)| dx . \quad (2.25.)$$

Srednje kvadratno odstupanje profila R_q je srednja kvadratna vrijednost profila u granicama referentne dužine l za koje vrijedi:

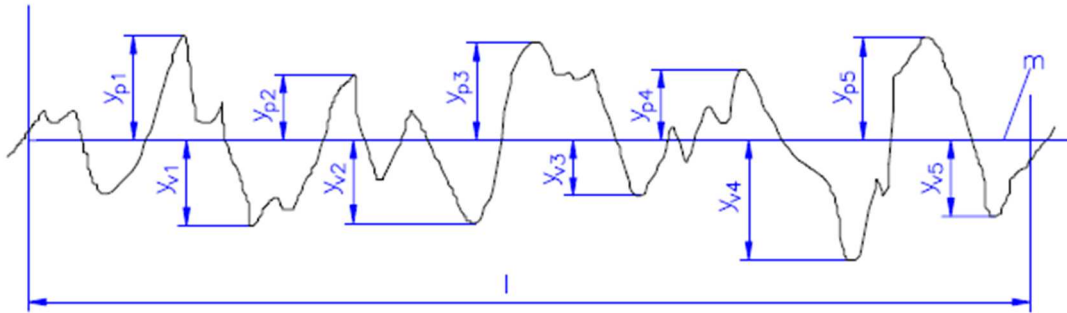
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^1 y^2(x) dx} . \quad (2.26.)$$



Slika 2.26. Definicija srednjeg aritmetičkog odstupanja te srednjeg kvadratnog odstupanja

Visina neravnina profila mjerena u deset točaka R_z je srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine pet najviših izbočina i dubine pet najdubljih udubina (slika x.y) u granicama referentne dužine:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|}{5} . \quad (2.27.)$$

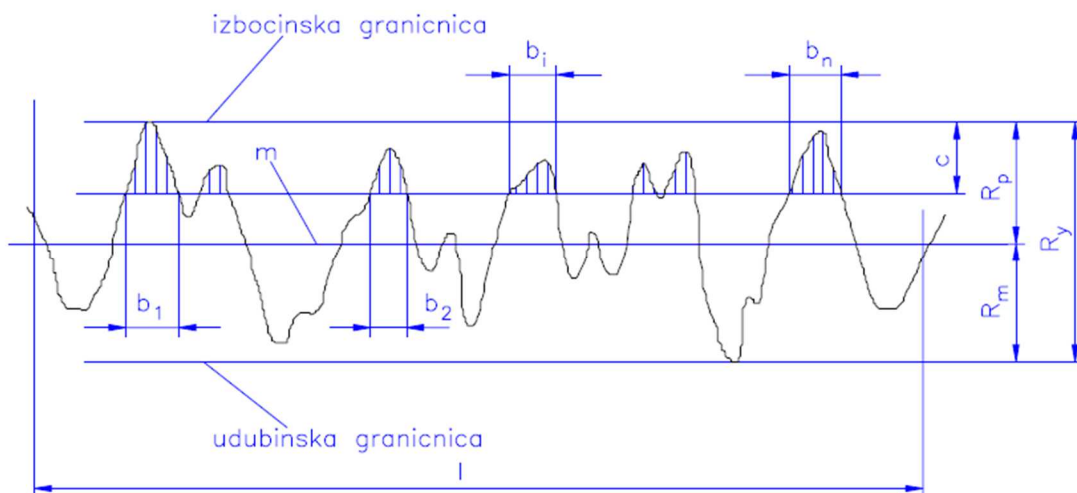


Slika 2.27. Visine neravnina profila (y_{pi} - visina i-te najviše izbočine, a y_{vi} - dubina i-te najdublje udubine)

Najveća visina profila R_y je udaljenost između dva pravca paralelna sa srednjom linijom profila - izbočinskom graničnicom (pravac koji dotiče najviše točke profila) i udubinskom graničnicom (pravac koji dotiče najniže točke profila) - u granicama referentne dužine:

$$R_y = R_p + R_m, \quad (2.28.)$$

gdje je R_p - najveća visina izbočine profila i R_m - najveća dubina izbočine profila.



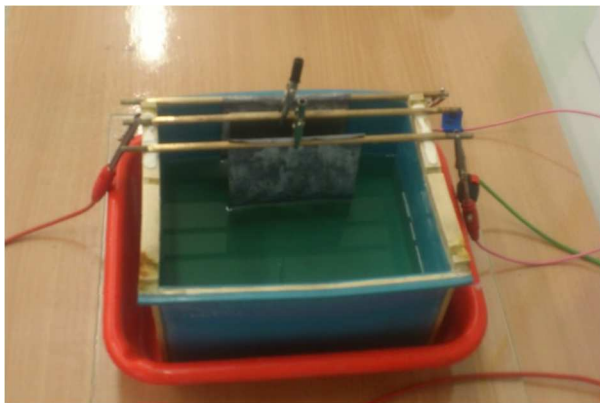
Slika 2.28. Izbočinske i udubinske karakteristike profila hrapavosti

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj različitih parametara procesa elektropoliranja na konačna svojstva tretiranog metala. Za ispitivanje je korišten austenitni nehrđajući čelik X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), često primjenjivan u farmaceutskoj industriji, čiji približni sastav iznosi 17% kroma, 12% nikla, te 2% molibdena. Sadržaj ugljika je smanjen i on iznosi oko 0,02%. Parametri koji su se mijenjali bili su temperatura elektrolita, udaljenost elektroda, finoća mehaničke obrade, vrijeme trajanja samog procesa i gustoća struje. Svojstva koja su bila ispitivana na tretiranim uzorcima su korozijska otpornost primjenom elektrokemijskih ispitivanja i površinska hrapavost uz pomoć odgovarajućeg uređaja. Pozornost je obraćena i na estetski izgled samih uzoraka te se optičkim mikroskopom promatrala površinska struktura tretiranih i netretiranih uzoraka.

3.1. Dizajn reaktora

Reaktor je jednostavne šaržne izvedbe. Za reaktorsku posudu uzeta je polipropilenska posuda dimenzija 20 x 12 x 10 cm. Na vrhu posude nalaze se pomični bakreni nosači elektroda u obliku štapa promjera 3 mm, učvršćeni patafixom, na koje se priključuju izvori istosmjerne električne struje kao i potrebni mjerni instrumenti ampermetar i voltmetar. Za provođenje ovog procesa elektropoliranja korištena je konstrukcija reaktora s dvije olovne katode i čeličnom anodom smještenom između katoda. Anoda je izrađena od materijala koji se elektropolira. Elektode su učvršćene krokodil hvataljkama i uronjene 4 cm u elektrolit.



Slike 3.1. i 3.2. Prikazi elektrokemijskog reaktora korištenog za proces elektropoliranja

Tablica 3.1. Popis uzoraka

Uzorak	Vrijeme elektropoliranja/ min	Struja/ A	Gustoća struje/ Acm ⁻²	Udaljenost/ cm	Temp/ °C	Grit (mehanička obrada)/ inch ⁻¹
18071	3	5,15	0,0688	2	26	320
18075	15	5,15	0,0731	2	26	320
19071	Netretirani	-	-	-	-	320
20071	15	5,2	0,0774	2	26	400
21073	I-V	I-V	I-V	2	26+	400
21078	I-V	I-V	I-V	2	26+	240
25073	I-V	I.V	I-V	2	72-55	400
25078	3	5,11	0,0742	2	62-	320
250713	3	8,30	0,1149	2	54	320
26076	15	5,14	0,0764	2	58-	320
260711	15	5,15	0,0766	2	26	320
27071	20	5,40	0,0784	4	26+	400
27076	20	5,55	0,0806	4	47	400
270711	15	5,70	0,0828	4	49	320
270716	15	5,20	0,0755	1	26+	400
270721	15	5,20	0,0705	1	26	240
28076	5	5,10	0,0741	1	26	400
280711	15	5,12	0,0710	1	26+	320
280716	5	5,10	0,069	1	26	240
IV1	I-V	I-V	I-V	2	26	320
IV2	I-V	I-V	I-V	2	65-56	320
IV3	I-V	I-V	I-V	2	55-47	320
IV4	I-V	I-V	I-V	4	25	400
IV5	I-V	I-V	I-V	1	25	400

I-V uzorci su korišteni za snimanje anodne polarizacijske krivulje

3.2. Priprema uzorka

Uzorci su pripremljeni od nehrđajućeg austenitnog čelika AISI 316L. Materijal je osigurala tvrtka NICRO d.o.o., gdje su se iz čeličnog lima debljine 1 mm hidrauličkim CNC škarama za rezanje lima izrezane pločice dimenzija 10 x8 cm i potom mehanički izbrusile na željenu finoću. Gradacije finoća korištenih brusnih papira iznose 240, 320 i 400.



Slika 3.3. Hidrauličke CNC škare za rezanje lima

3.3. Priprema otopina

Otopina za elektropoliranje načinjena miješanjem 750 ml koncentrirane fosfatne 85%-tne kiseline (KEMIKA) i 250 ml koncentrirane 96%-tne sulfatne kiseline (lach:ner). Prilikom miješanja kiselina otpušta se značajna količina topline pa je pogodno tikvicu u kojoj se priprema otopina držati u hladnoj vodenoj kupelji. Nakon što se otopina ohladila dodano je 30 ml glicerola (KEMIKA).



Slika 3.4. Otopina za elektropoliranje prije (lijevo) i nakon (desno) prvog korištenja

Otopina za ispiranje uzoraka nakon procesa elektropoliranja dobivena je razrijeđivanjem 100 ml 65%-tne koncentrirane nitratne kiseline (Sigma-Aldrich) u 400 ml redistirane vode.

Otopina za feroksil test načinjena je otapanjem 1,0 g kalijevog heksacijanoferata $[K_3Fe(CN)_6]$ (KEMIKA) u 70 ml redistirane vode i 30 ml 65%-tne koncentrirane nitratne kiseline (Sigma-Aldrich).

Otopina za elektrokemijska ispitivanja načinjena je otapanjem 15,46 g natrijevog klorida (KEMIKA) u 500 ml redistirane vode čime se dobiva 3%-tna otopina NaCl-a.

3.4. Odabir elektroda

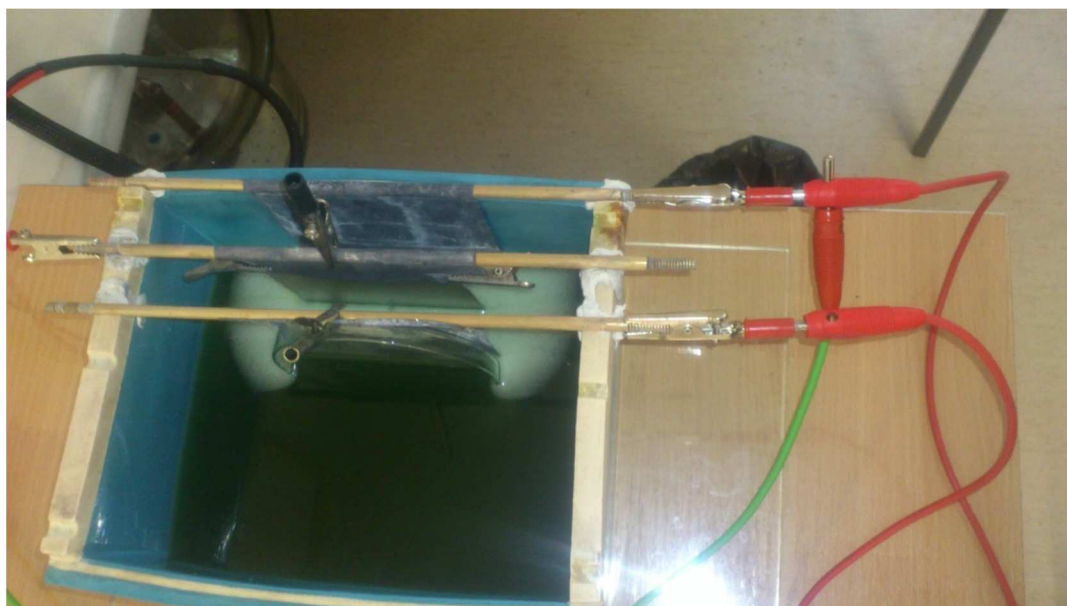
Prilikom procesa elektropoliranja pozornost je usmjerena na anodno otapanje, a za anodu se uzima metal kojega treba tretirati. U ovom radu tretiran metal je austenitni nehrđajući čelik AISI 316L. Ovaj materijal je od interesa zbog njegove velike upotrebe u pogonima farmaceutske industrije. Za katodni materijal u procesu elektropoliranja su prema normi HRN EN ISO 15730:2016 predviđeni nehrđajući čelik, bakar i olovo. U ovom radu odabrano je olovo zbog lakog oblikovanja bez primjene dodatnih uređaja za obradu metala.



Slika 3.5. Prikaz čelične anode (lijevo) i olovne katode (desno)

3.5. Elektropoliranje uzorka

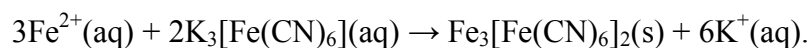
Uzorak je bilo potrebno odmastiti prije samog procesa elektropoliranja, a to je učinjeno uz pomoć 96%-tnog etanola. Potom su elektrode pričvršćene na pomične bakrene nosače i fiksirane na željenu udaljenost. Slijedilo je spajanje elektroda na izvor istosmjerne struje. Tijekom procesa održavana je konstantna struja od približno 5 A koja se pratila na ampermetru, a samim time napon se mijenjao po potrebi. Kao što je vidljivo iz slike 3.6. prilikom procesa elektropoliranja oslobađaju se vodik na katodama i kisik na anodi kao plinoviti produkti te je iz tog razloga proces proveden u digestoru. Zbog rada s koncentriranim kiselinama obavezna je upotreba zaštitnih rukavica i naočala prilikom rukovanja s reaktorom. Prilikom dužeg elektropoliranja primjetan je porast temperature elektrolita. Nakon završetka procesa uzorak je uronjen u razrijeđenu nitratnu kiselinu u svrhu skidanja eventualnih zaostalih sulfata i fosfata. Nakon toga uzorak je ispran vrućom vodom te naposljetku redestiliranom vodom i posušen papirom.



Slika 3.6. Prikaz reaktora za vrijeme procesa elektropoliranja

3.6. Feroksil test

Feroksil test je zbog svoje jednostavnosti i osjetljivosti odabran kao jedan od predloženih testova u normi HRN EN ISO 15730:2016 za ispitivanje uspješnosti pasivacije tretiranog čelika. Potrebno je samo kapaljkom nanijeti nekoliko kapi friško pripremljene otopine za feroksil test na tretiranu površinu i pričekati 2 minute. Ta otopina reagira sa slobodnim željezom $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ prema sljedećoj jednadžbi:



Produkt te reakcije je intenzivni plavi pigment prusko plava boja. Ukoliko dođe do plavog obojenja to je znak da je na površini prisutno slobodno željezo i da je taj metal sklon korodiranju, a samim time i da proces pasivacije nije uspješno obavljen.

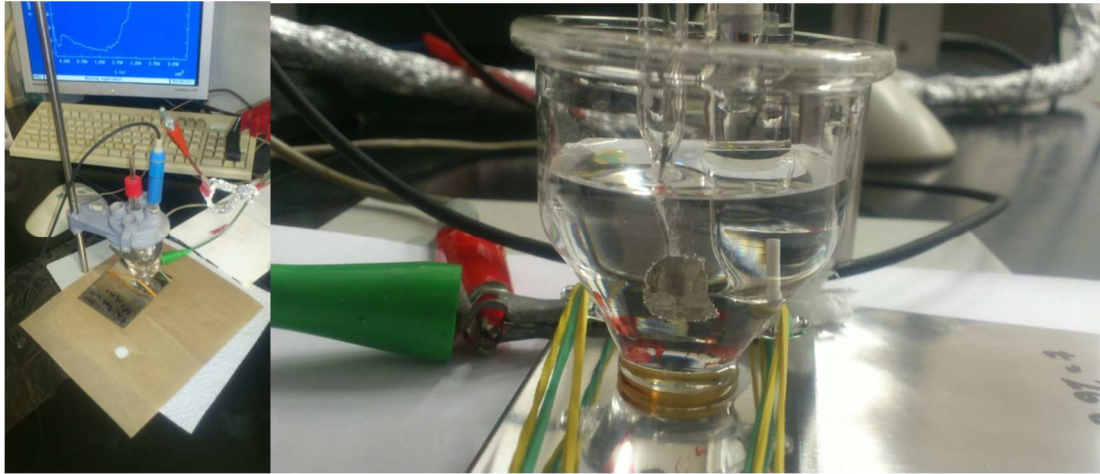
3.7. Elektrokemijska ispitivanja

Prije elektropoliranja svakog seta uzoraka snimljena je anodna polarizacijska krivulja na potenciostatu Autolab uz pomoć Boostera10A kako bi se odredili optimalni uvjeti za elektropoliranje. Ispitivanje je provedeno u području napona od 0 do V uz brzinu promjene potencijala od 2 mV s^{-1} .



Slika 3.7. Snimanje anodne polarizacijske krivulje na Autolab potenciostatu uz pomoć Boostera10A

Elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu EG&G Princeton Applied Research, model 263A za troelektrodnou ćeliju u 3% -tnoj otopini NaCl-a. Kao referentna elektroda je korištena zasićena kalomel elektroda (ZKE), platina je protuelektroda, a radna elektroda je ispitivani uzorak. Prije svakog elektrokemijskog mjerenja uzorci su izloženi 3%-tnoj NaCl otopini 60 min zbog stabilizacije potencijala otvorenog kruga.



Slike 3.8. i 3.9. Elektrokemijsko mjerenje u troelektrosnom sustavu

Korozivna svojstva su se ispitivala tehnikama istosmjerne struje (DC tehnike) i tehnikama izmjenične struje (AC tehnike):

DC Tehnike:

-Metodom Tafelove ekstrapolacije određene su brzine korozije pojedinih uzoraka u 3%-tnom NaCl-u, a mjerenja su se provodila u širokom području potencijala (± 250 mV od potencijala otvorenog kruga) uz brzinu promjene potencijala od $0,166 \text{ mVs}^{-1}$.

-Metodom linearne polarizacije određen je polarizacijski otpor formiranih filmova kromova oksida iz uskog područja potencijala oko korozivnog potencijala (od -20 mV do $+20$ mV od potencijala otvorenog kruga) uz brzinu promjene potencijala $0,166 \text{ mVs}^{-1}$ i potencijal proboja pasivnog filma u 3%-tnom NaCl uz brzinu promjene potencijala 2 mVs^{-1} .

AC Tehnike:

-Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na potencijalu otvorenog kruga s amplitudom pobude od 5 mV , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz .

3.8. Analiza površine uzorka

3.8.1. Mjerenje površinske hrapavosti uzorka

Mjerenjem površinske hrapavosti određivana je uspješnost procesa elektropoliranja uspoređivanjem R_a (μm) vrijednosti dijela uzorka koji je bio uronjen u elektrolit s onim dijelom uzorka koji nije. Za mjerenje je korišten prijenosni uređaj za mjerenje hrapavosti Roughnes Tester ART100. Referentna dužina korištena pri mjerenju iznosi $l=0,8 \text{ mm}$.



Slika 3.10. Mjerenje površinske hrapavosti

3.8.2. Analiza površine optičkim mikroskopom

Primjenom optičkog mikroskopa i dodatka za digitalno snimanje DinoEye Eyepiece Camera snimljena je površina netretiranih, te dobrih i loših tretiranih uzoraka radi još boljeg uvida u ponajprije estetski učinak procesa elektropoliranja na površinu metala.



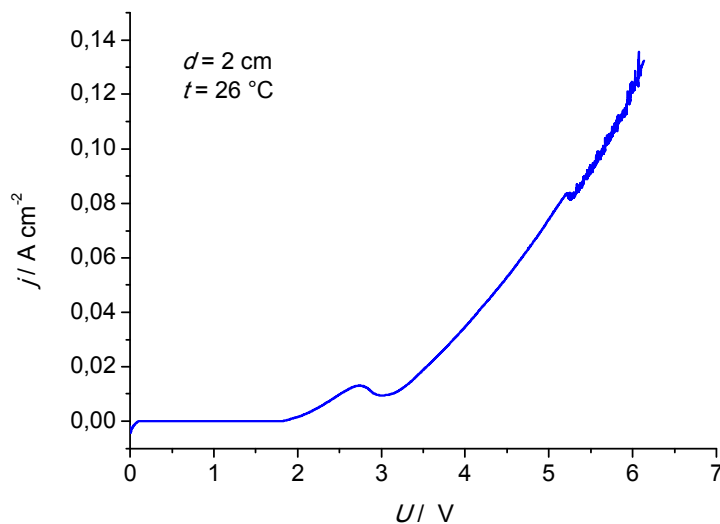
Slika 3.11. Digitalna kamera DinoEye Eyepiece za optički mikroskop



Slika 3.12. Optički mikroskop s ugrađenom digitalnom kamerom

4. REZULTATI

Kako bi se odredile struje pri kojima će se provoditi proces elektropoliranja provedena je anodna polarizacija uzorka u otopini za elektropoliranje. Dobivena je ovisnost struje o naponu (I-U krivulja) iz koje se je određeno radno područje (slika 4.1).



Slika 4.1. Anodna polarizacijska krivulja čelika AISI 316L u otopini za elektropoliranje ($v=2 \text{ mV s}^{-1}$)

Primarna svrha snimanja anodne polarizacijske krivulje bila je odrediti sekundarni strujni plato kojeg karakterizira konstantna gustoća struje u širem rasponu potencijala, u mnogim literaturnim navodima navedeno kao najbolje područje za elektropoliranje. Prema izgledu krivulje sekundarnom platu odgovara uski raspon potencijala od 2,9 do 3,1 V za kojeg je karakteristična gustoća struje od $0,01 \text{ A cm}^{-2}$. Prema normi HRN EN ISO 15730:2016 minimalna gustoća struje koju treba primijeniti prilikom elektropoliranja iznosi $0,05 \text{ A cm}^{-2}$, Stoga je odlučeno raditi prema normi odnosno pri konstantnoj struji od približno $0,07 \text{ A cm}^{-2}$.

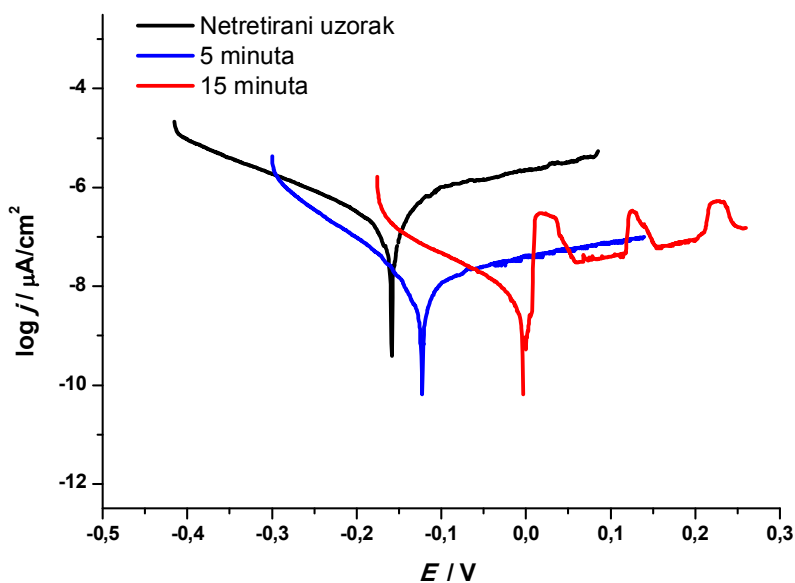
Svi grafički prikazi izrađeni su u programu *OriginPro8*, a izračuni u programu *EC-Lab demo*.

4.1. Utjecaj vremena elektropoliranja

Promatrani uzorci tretirani su pri sobnoj temperaturi od 26 °C pri međusobnoj udaljenosti elektroda od 1 cm. Uzorci su prethodno mehanički ispolirani brusnim papirom finoće 240 grita, a gustoća primijenjene struje iznosi približno 1 A cm^{-2} .

Tablica 4.1. Rezultati dobiveni iz polarizacijske krivulje metodom Tafelove ekstrapolacije za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane tijekom različitih vremena

Uzorak	t / min	E_{kor} / mV	b_a / mV	$-b_k$ / mV	j_{kor} / $\mu\text{A cm}^{-2}$	η / %	Brzina korozije / mpy
netretirani	-	-159,4	109,9	147,2	0,208	-	$1,41 \cdot 10^{-3}$
280716	5	-123,1	269,4	89,6	0,013	93,75	$90,46 \cdot 10^{-6}$
270721	15	-1,9	109,1	118,8	0,007	96,63	$48,71 \cdot 10^{-6}$



Slika 4.2. Polarizacijske krivulje zabilježene za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane tijekom različitih vremena

Brzine korozije, B_{kor} , izračunate su pomoću programa EC-lab prema izrazu:

$$B_{kor} = \frac{j_{kor} K EM}{\rho},$$

gdje je:

j_{kor} – gustoća korozijske struje u Acm^{-2}

K – konstanta koja definira jedinicu za brzinu korozije (za mmpy $K=3272$)

EM – ekvivalentna masa u gram/ekvivalentima (za čelik AISI 316L $EM=26,20$ gram/ekvivalenta)

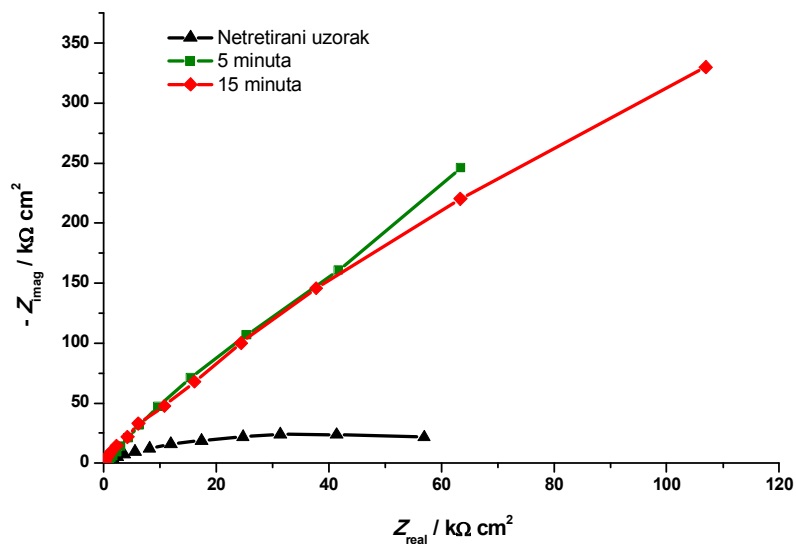
ρ – Gustoća uzorka u g cm^{-3} (za čelik 316L $\rho= 8,00 \text{ g cm}^{-3}$)

Iz tablice 4.1. te sa slike 4.2. uočava se da s povećanjem vremena elektropoliranja korozijski potencijal poprima pozitivniju vrijednost, a korozijske struje se smanjuju što znači da se povećala korozijska otpornost.

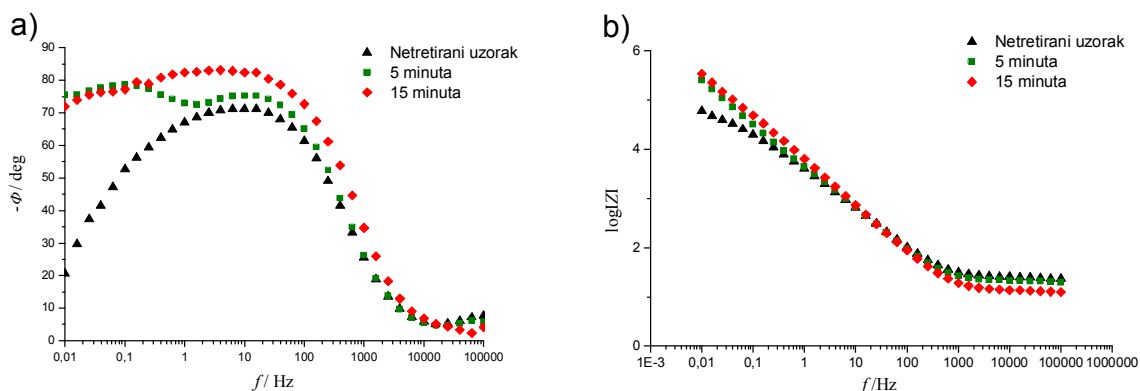
Tablica 4.2. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), potencijala otvorenog kruga (E_{oc}) i potencijala proboja (E_b) zabilježene u 3%-tnoj otopini NaCl za uzorke čelika tretirane tijekom različitih vremena

Uzorak	t / min	E_{ocp} / V	R_p / $k\Omega\text{ cm}^2$	E_b / V
netretirani	-	-0,166	66	0,175
280716	5	0,074	1060	0,438
270721	15	-0,051	2370	0,450

Iz tablice 4.2. uočava se da su E_{ocp} i E_b vrijednosti pozitivnije nakon procesa elektropoliranja te da s povećanjem vremena elektropoliranja raste polarizacijski otpor.



Slika 4.3. Nyquistov prikaz EIS zabilježen za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane tijekom različitih vremena



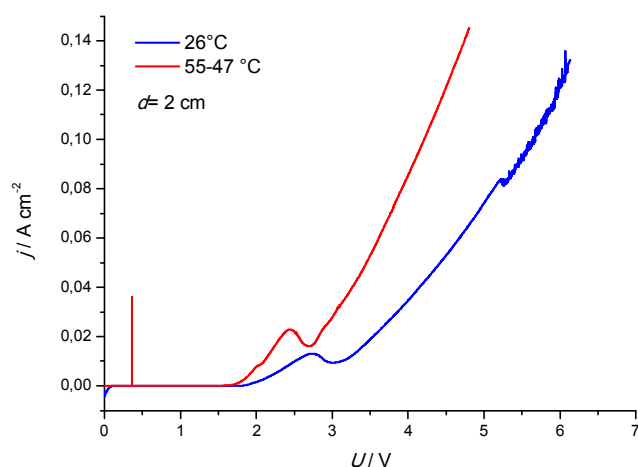
Slika 4.4. Bodeov prikaz EIS zabilježen za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane tijekom različitih vremena

Tablica 4.3. Utjecaj vremena elektropoliranja na površinsku hrapavost uzorka

Uzorak	t / min	početna $R_a / \mu\text{m}$	završna $R_a / \mu\text{m}$	$\Delta R_a / \mu\text{m}$
280716	5	0,19	0,14	-0,05
270721	15	0,24	0,12	-0,12

Uočeno je da dulje vrijeme elektropoliranja pri sobnoj temperaturi utječe na povećanje otpora procesa (slika 4.3. i slika 4.4. b)) koji se odvijaju na međufazi elektroda/elektrolit i dodatno snizuje površinsku hrapavost (tablica 4.3.). Iz Bodeovog dijagrama na slici 4.4. a) zapaža se da sa smanjenjem frekvencije raste fazni kut od nule prema vrijednostima od 65-85 °. U slučaju netretiranog čelika uočava se jedna vremenska konstanta u ispitivanom području frekvencija koja odgovara odzivu sustava gdje su u paraleli spojeni otpornik i kondenzator. Nakon što je uzorak tretiran tijekom 5 minuta uočljive su dvije vremenske konstante koje ponovno postaju slabo izražene nakon tretiranja uzorka tijekom 15 minuta.

4.2. Utjecaj temperature elektrolita na proces elektropoliranja



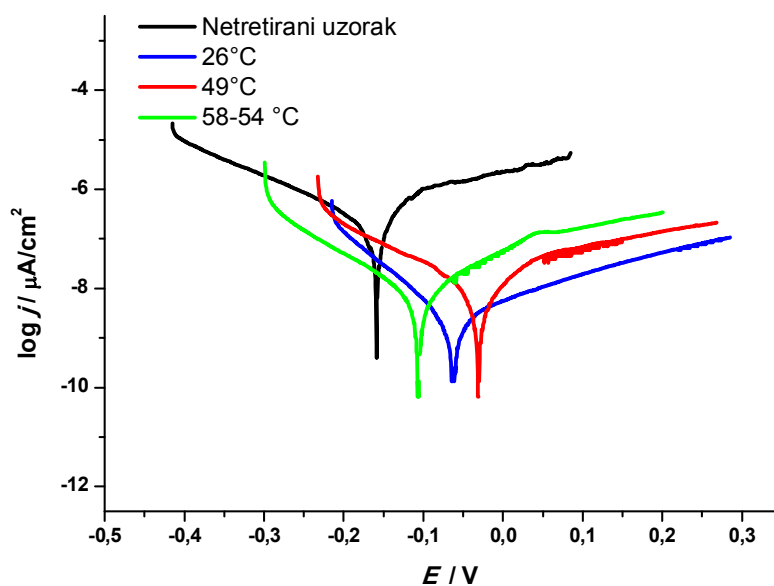
Slika 4.5. Anodna polarizacijska krivulja za čelika AISI 316L u otopini za elektropoliranje zabilježena kod dvije različite temperature ($v=2 \text{ mV s}^{-1}$)

Primijećeno je kako pri višoj temperaturi potreban manji napon kako bi se postigla ista gustoća struje što ujedno znači da se pri većim temperaturama postiže ušteda električne energije. Prilikom snimanja krivulje nije bilo moguće precizno kontrolirati temperaturu te je stoga temperatura pala za $7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Promatrani uzorci elektropolirani su 15 minuta pri međusobnoj udaljenosti elektroda od 2 cm. Uzorci su prethodno mehanički ispolirani brusnim papirom finoće 320 grita, a gustoća primijenjene struje iznosi približno $0,076 \text{ Acm}^{-2}$.

Tablica 4.4. Rezultati dobiveni iz polarizacijske krivulje metodom Tafelove ekstrapolacije za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim temperaturama elektrolita

Uzorak	$t / ^\circ\text{C}$	E_{kor} / mV	b_a / mV	$-b_k / \text{mV}$	$j_{kor} / \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\eta / \%$	Brzina korozije / mmpy
netretirani	-	-159,4	109,9	147,2	0,208	-	$1,41 \cdot 10^{-3}$
260711	26	-62,8	165,9	78,1	0,002	99,03	$13,92 \cdot 10^{-6}$
270711	49	-30,9	151,3	126,9	0,009	95,67	$62,62 \cdot 10^{-6}$
26076	58-55	-106,3	122,5	114,1	0,008	96,15	$55,67 \cdot 10^{-6}$



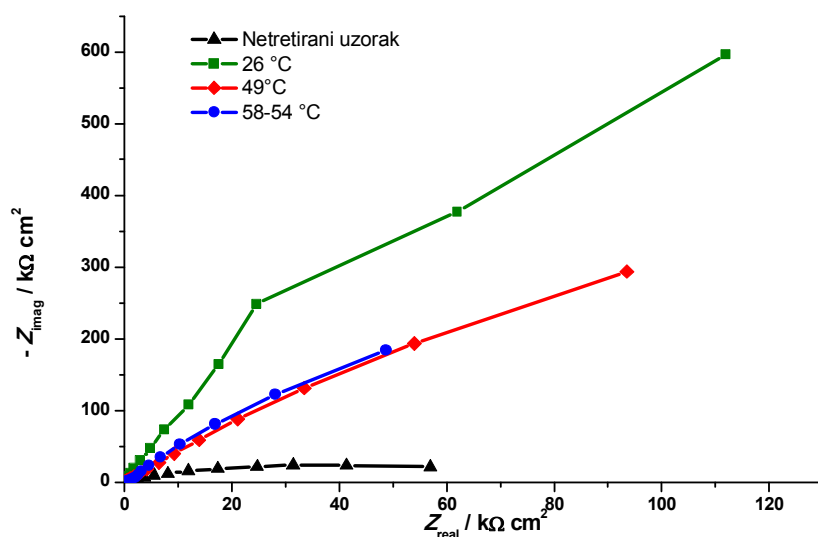
Slika 4.6. Polarizacijske krivulje zabilježene za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim temperaturama elektrolita

Iz tablice 4.4. te sa slike 4.6. uočava se da s povećanjem temperature značajno povećavaju korozijske struje što znači da se smanjila korozijska otpornost.

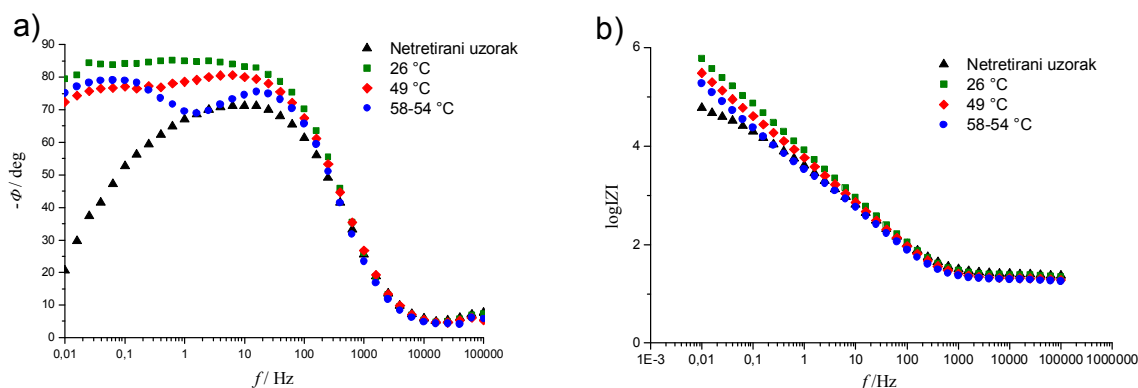
Tablica 4.5. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), potencijala otvorenog kruga (E_{oc}) i potencijala proboja (E_b) zabilježene u 3%-tnoj otopini NaCl za uzorke čelika tretirane pri različitim temperaturama elektrolita

Uzorak	$t / ^\circ\text{C}$	E_{ocp} / V	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	E_b / V
netretirani	-	-0,166	66	0,175
260711	26	0,023	7760	0,555
270711	49	0,004	1690	0,455
26076	58-54	-0,034	951	0,580

Iz tablice 4.5. uočava se da su E_{ocp} i E_b vrijednosti pozitivnije pri nižim temperaturama elektropoliranja te da s povećanjem temperature elektropoliranja smanjuje polarizacijski otpor.



Slika 4.7. Nyquistov prikaz EIS zabilježen za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim temperaturama elektrolita



Slika 4.8. Bodeov prikaz EIS zabilježen za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim temperaturama elektrolita

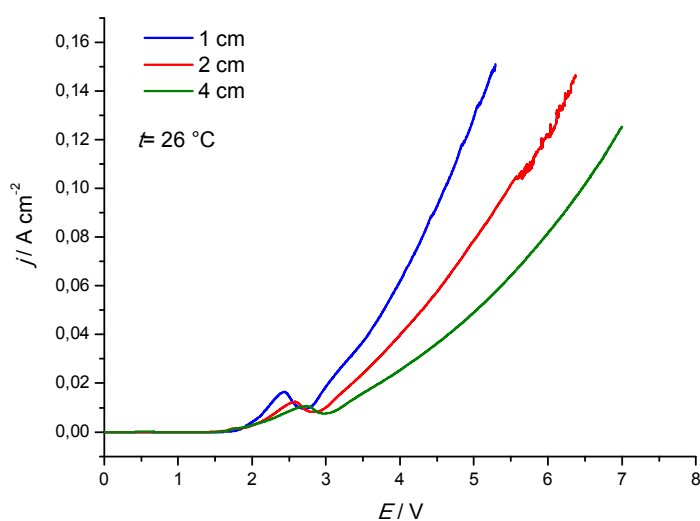
Tablica 4.6. Utjecaj temperature elektrolita na površinsku hrapavost uzorka

Uzorak	$t / ^\circ\text{C}$	početna $R_a / \mu\text{m}$	završna $R_a / \mu\text{m}$	$\Delta R_a / \mu\text{m}$
260711	26	0,19	0,09	-0,10
270711	49	0,18	0,19	0,01
26076	58-54	0,12	0,19	0,07

Prilikom elektropoliranja u trajanju od 15 minuta na povišenim temperaturama dobiva se negativan efekt na površinu uzorka, odnosno njena hrapavost se povećava. Njihova korozijska otpornost značajno je manja u odnosu na uzorak dobiven pri sobnoj temperaturi kao što je uočljivo iz slika 4.7. i 4.8.b). Unatoč tome ovi uzorci pokazuju puno veću korozijsku

otpornost u odnosu na netretirani uzorak. Iz Bodeovog dijagrama na slici 4.8. a) zapaža se da sa smanjenjem frekvencije raste fazni kut od nule prema vrijednostima od 65-85 °. Pri tretiranju na najvišoj temperaturi uočljive su dvije vremenske konstante koje su manje izražene na srednjoj temperaturi, a pri najnižoj temperaturi nisu primjetne. Površinska hrapavost se pogoršala za sve uzorke tretirane pri višoj temperaturi što je vidljivo iz tablice 4.6..

4.3. Utjecaj međusobne udaljenosti elektroda



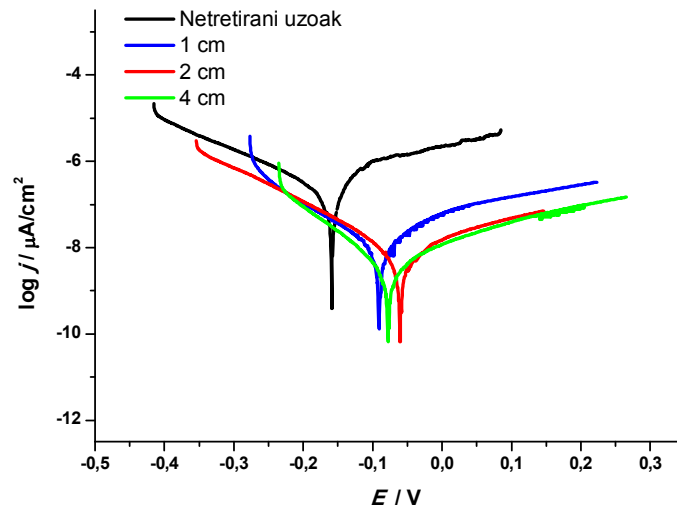
Slika 4.9. Anodne polarizacijske krivulja čelika AISI 316L u otopini za elektropoliranje zabilježena kod tri različita razmaka između elektroda ($v=2 \text{ mV s}^{-1}$)

Primijećeno je kako je pri manjim razmacima među elektrodama potreban manji napon kako bi se postigla ista gustoća struje

Promatrani uzorci elektropolirani su 15 minuta pri sobnoj temperaturi od 26 °C. Uzorci su prethodno mehanički ispolirani brusnim papirom finoće 400 grita, a gustoća primijenjene struje iznosi približno $0,077 \text{ Acm}^{-2}$.

Tablica 4.7. Rezultati dobiveni iz polarizacijske krivulje metodom Tafelove ekstrapolacije za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim razmacima elektroda

Uzorak	d / cm	E_{kor} / mV	b_a / mV	$-b_k / \text{mV}$	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$\eta / \%$	Brzina korozije / mmpy
netretirani	-	-159,4	109,9	147,2	0,208	-	$1,41 \cdot 10^{-3}$
270716	1	-90,4	120,2	108,1	0,010	95,19	$69,58 \cdot 10^{-6}$
20071	2	-60,7	209,6	121,1	0,008	96,15	$55,67 \cdot 10^{-6}$
27071	4	-78,1	130,6	80,8	0,003	98,56	$20,85 \cdot 10^{-6}$



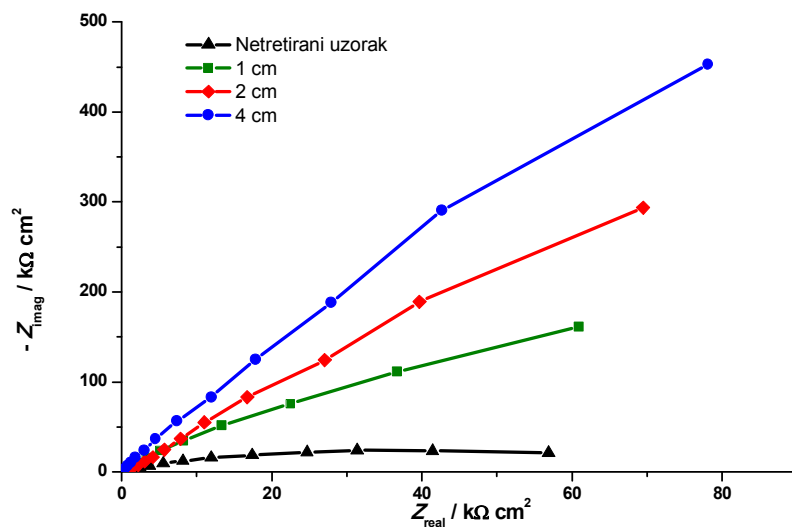
Slika 4.10. Polarizacijske krivulje zabilježene za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim razmacima između elektroda

Iz tablice 4.7. te sa slike 4.10. uočava se da s povećanjem razmaka između elektroda korozijske struje smanjuju što znači da se povećala korozijska otpornost.

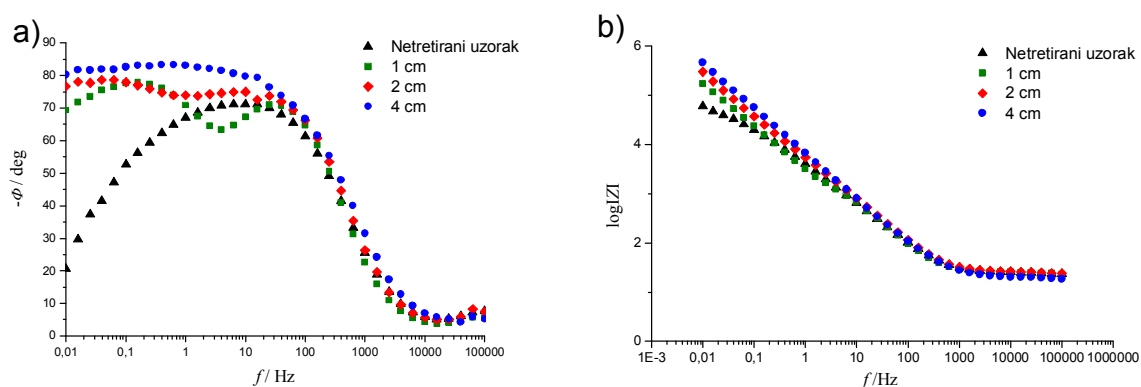
Tablica 4.8. Vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p), potencijala otvorenog kruga (E_{oc}) i potencijala proboja (E_b) zabilježene u 3%-tnoj otopini NaCl za uzorke čelika tretirane pri različitim razmacima između elektroda

Uzorak	d / cm	E_{ocp} / V	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	E_b / V
netretirani	-	-0,166	66	0,175
270716	1	-0,036	860	0,454
20071	2	-0,022	1550	0,456
27071	4	0,007	5800	0,455

Iz tablice 4.8. uočava se da su E_{ocp} vrijednosti pozitivnije nakon procesa elektropoliranja pri većim razmacima između elektroda što znači veću korozijsku otpornost.



Slika 4.11. Nyquistov prikaz EIS zabilježen za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim razmacima između elektroda



Slika 4.12. Bode-ov prikaz EIS zabilježen za netretiranu čeličnu elektrodu i čelične elektrode tretirane pri različitim razmacima između elektroda

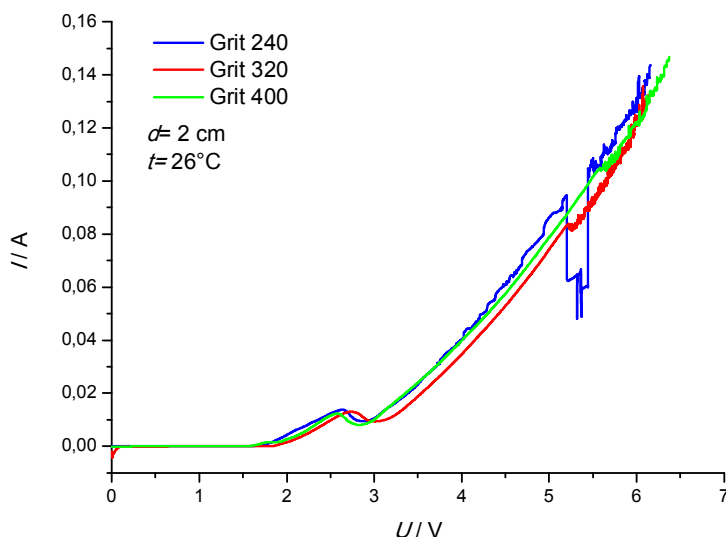
Tablica 4.9. Utjecaj međusobne udaljenosti elektroda na površinsku hrapavost uzorka

Uzorak	d / cm	početna $R_a / \mu\text{m}$	završna $R_a / \mu\text{m}$	$\Delta R_a / \mu\text{m}$
270716	1	0,12	0,06	-0,06
20071	2	0,13	0,06	-0,07
27071	4	0,13	0,06	-0,07

Iz odabranog seta uzoraka može se zaključiti kako se većom međusobnom udaljenošću elektroda poboljšava korozivna zaštita (slike 4.11 i 4.12 b)). Iz Bodeovog dijagrama na slici 4.12. a) zapaža se da sa smanjenjem frekvencije raste fazni kut od nule prema vrijednostima od 65-85 °. Pri tretiranju na udaljenosti od 4 cm nisu uočljive dvije vremenske konstante dok pri manjim udaljenostima jesu. Što se tiče površinske hrapavosti nije primijećeno da razmak

između elektroda posebno utječe na taj parametar što je vidljivo iz tablice 4.9. gdje su površinske hrapavosti jednako poboljšane za sve uzorke.

4.4. Utjecaj prethodne mehaničke obrade



Slika 4.13. Anodne polarizacijske krivulja čelika AISI 316L u otopini za elektropoliranje zabilježena za tri različite vrijednosti finoće brusnoga papira kojima su uzorci bili prethodno tretirani ($v=2 \text{ mV s}^{-1}$)

Iz priloženih krivulja anodne polarizacije, koje se vrlo dobro podudaraju, može se zaključiti da prethodna mehanička obrada ne utječe na sam kemizam procesa. To implicira kako bi u savršenim uvjetima pri apsolutno jednakim parametrima procesa dva uzorka različitih početnih hrapavosti izgubili jednaku masu anodnim otapanjem. Na mikroskopskoj razini veća hrapavost znači i veću masu metala u izbočinama na površini. Iz toga se da naslutiti kako se finoća mehaničke predobrade metala prenosi i na površinsku hrapavost na kraju procesa elektropoliranja, odnosno drugim riječima uzorak niže površinske hrapavosti prenosi tu „prednost“ u odnosu na hrapaviji uzorak i na sam kraj procesa. Za primjer su odabrana dva uzorka različite početne površinske hrapavosti, a približno jednake korozijske otpornosti:

Tablica 4.10. Utjecaj prethodne mehaničke obrade elektroda na površinsku hrapavost uzorka

Uzorak	Grit / inch^{-1}	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	početna $R_a / \mu\text{m}$	završna $R_a / \mu\text{m}$	$\Delta R_a / \mu\text{m}$
270721	240	2370	0,24	0,12	-0,12
280711	320	2020	0,17	0,08	-0,09

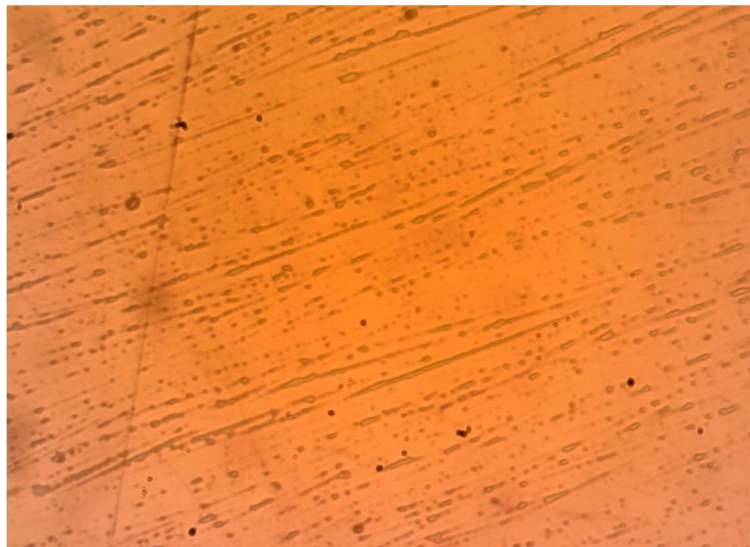
S obzirom da je mehanička predobrada izvedena ručno te s obzirom da su korišteni bliski razredi finoće brusnog papira ovaj utjecaj nije obrađen detaljno.

4.5. Rezultati promatranja površne svjetlosnim mikroskopom

Struktura površine materija promatrana je svjetlosnim mikroskopom na povećanjima, 200x, 800x i 1600x. Prikazani su utjecaji procesa elektropoliranja na izgled površine.

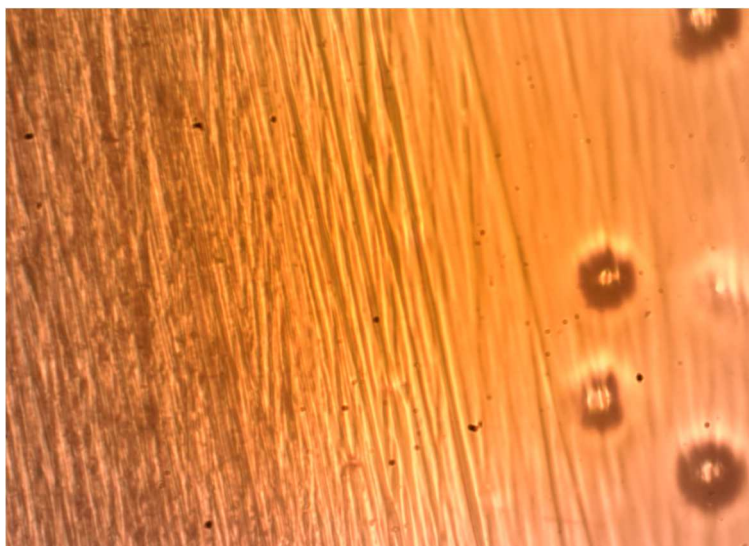


Slika 4.14. Prikaz površine metala prije procesa elektropoliranja (povećanje 200x)



Slika 4.15. Prikaz površine metala tretiranog prilikom snimanja anodne polarizacijske krivulje (povećanje 200x)

Usporedbom slika 4.14. i 4.15 uočava se kako elektropoliranja površina djeluje puno zaglađenije od netretirane površine.

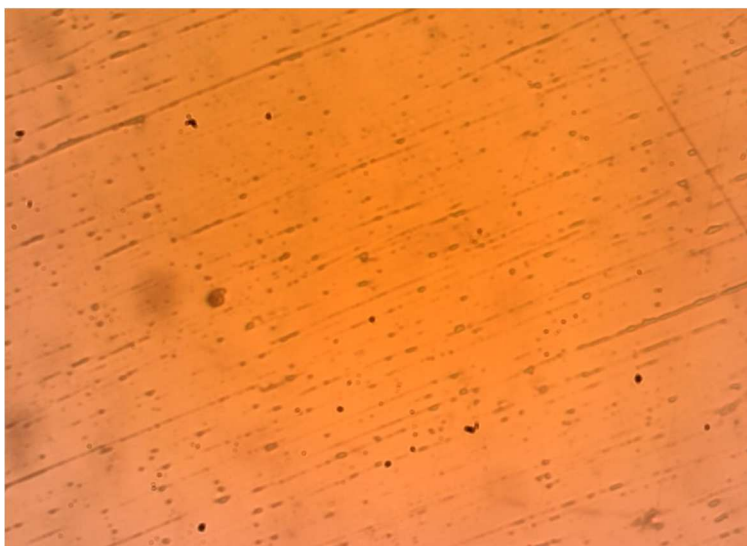


Slika 4.16. Prikaz površine metala na prijelazu između tretiranog i netretiranog dijela uzorka (povećanje 1600x)

Na slici 4.16. prikazan je prijelaz između netretiranog i tretiranog dijela uzorka te se na samoj granici djelovanja jasno vidi razlika u površinskoj strukturi koja djeluje puno zaglađenije na elektropoliranom dijelu. Jamičasta korozija na granici djelovanja primijećena je kod svih uzoraka.

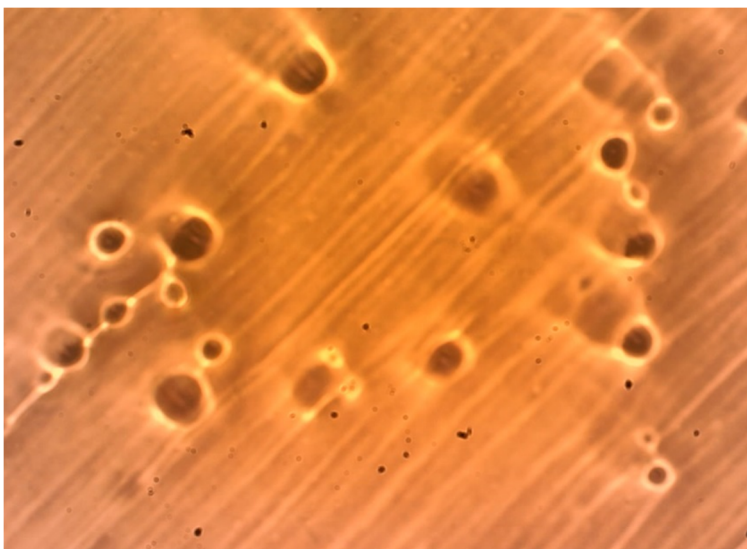


Slika 4.17. Prikaz površine metala uzorka tretiranog 15 minuta pri sobnoj temperaturi (povećanje 800x)



Slika 4.18. Prikaz površine metala tretiranog prilikom snimanja anodne polarizacijske krivulje (povećanje 800x)

Usporedbom slika 4.17. i 4.18. uočljivo je kako se na uzorku koji je poslužio za snimanja anodne polarizacijske krivulje manje vide ostatci mehaničke obrade. To se može objasniti time što proces snimanja anodne polarizacijske krivulje traje oko 1 h, i u tom vremenu se stiglo otopiti više metala u odnosu na uzorak koji je bio tretiran 15 minuta.



Slika 4.20. Prikaz površine metala tretiranog 15 minuta pri povišenoj temperaturi (povećanje 1600x)

Pri povišenoj temperaturi dolazilo je do pogoršanja površinske hrapavosti. To se može objasniti razvojem jamičaste korozije koja se uočava na slici 4.20..

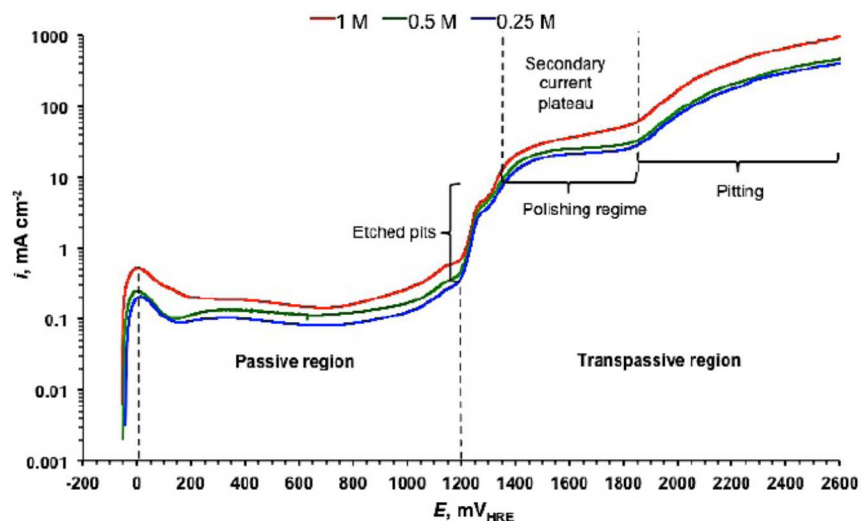
5. RASPRAVA

Farmaceutska industrija jedna je od vodećih industrijskih grana današnjice. Prilikom proizvodnje farmaceutskih pripravaka potrebno je zadovoljiti vrlo stroge standarde kvalitete kao bi se osigurao nekontaminiran proizvod. Ti standardi propisani su regulativama Dobre proizvođačke prakse, odnosno cGMP (*eng. Current Good Manufacturing Practice*), kojih se pridržavaju sve farmaceutske kompanije prisutne na američkom i europskom tržištu. Prema tim regulativama propisane su legure nehrđajućih čelika pogodne za proizvodnju procesne opreme koja je u kontaktu s farmaceutskim produktom. Najzastupljenija od njih je legura austenitnog čelika X2 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4404, AISI 316L) koju krase izuzetna otpornost prema kroziji, laka obradivost i dobra zavarljivost. Iako im je naziv „nehrđajući“, ta skupina čelika vrlo lako može korodirati ukoliko se postignu za to odgovarajući uvjeti poput vrlo visoke temperature ili kontakta s vrlo agresivnim medijem. Stoga je potrebno takav čelik dodatno zaštititi nekom metodom antikorozijske zaštite kako bi se sačuvala skupocjena oprema i osigurala vrhunska kvaliteta proizvoda.

Kao jedna od mogućih metoda antikorozijske zaštite austenitnih čelika od strane cGMP prepoznat je proces elektropoliranja. Elektropoliranje je elektrokemijski proces za obradu površine metala i metalnih legura koji pasivira metalnu površinu više od bilo kojeg drugog tretmana za pasiviranje te značajno povećava otpornost tretiranog metala na koroziju. Dodatno, zaglađuje metalnu površinu na vrlo niske vrijednosti površinske hrapavosti bez zaostale površinske napetosti uz poboljšanje površinskog sjaja. Takva metalna površina osigurava sterilne uvijete i lako se čisti, a uz to je i otporna na agresivne kemikalije. Proces elektropoliranja zasniva se na principu anodnog otapanja primjenom visokih gustoća istosmjernje struje na površinu tretiranog metala u kiselom elektrolitu. Na slici 2.17. nalazi se shematski prikaz elektrokemijskog reaktora za elektropoliranje. Tijekom procesa površina se

zaglađuje, a u slučaju austenitnog čelika dodatno se obogaćuje površinski sloj udjelom kroma što za posljedicu ima poboljšanje antikorozijska svojstva tretiranog metala.

Cilj ovog rada je bio provesti elektropoliranje čelika AISI 316L stoga je bilo neophodno odrediti optimalne uvijete provođenja procesa odnosno odabrati odgovarajući elektrolit, struju, temperaturu te udaljenost među elektrodama. Iz literature je poznato da se proces elektropoliranja provodi kod potencijala u području sekundarnog strujnog platoa kao što je to prikazano na slici 5.1. koja predstavlja polu-logaritamski oblik anodne polarizacijske krivulje. Prvi strujni plato se odnosi na područje pasivacije čelika dok je drugi strujni plato smješten u na početku transpasivnog područja. Ovo područje je pogodno s obzirom da je brzina otapanja čelika visoka te ne dolazi do razvijanja kisika. Postojanje strujnog platoa osigurava stabilnu struju u širokom području potencijala što je ponekad poželjno za dobru kontrolu elektrokemijskih procesa. Isto tako postojanje strujnog platoa u određenom području potencijala ukazuje na difuzijsku kontrolu procesa.



Slika 5.1. Polu-logaritamski oblik anodne polarizacijske krivulje s karakterističnim područjima ^[7]

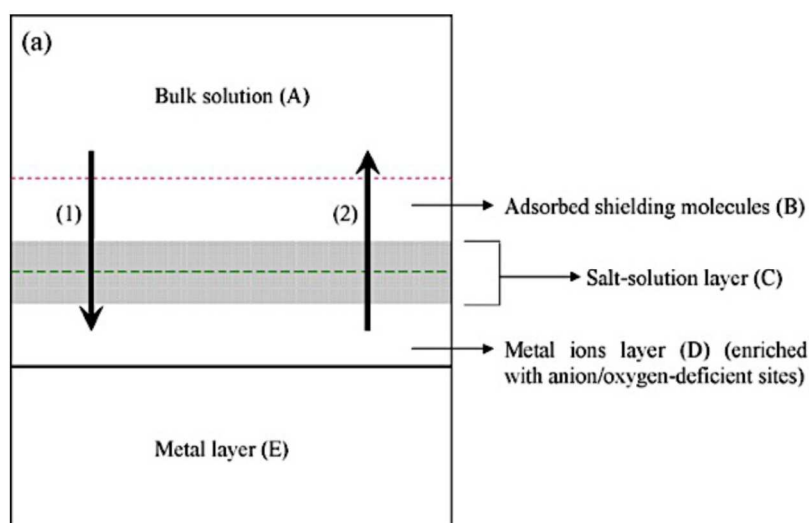
Stoga kako bi se odredio strujni plato zabilježena je polarizacijska krivulja u dvoelektrodnom sustavu. Pri tome je kao elektrolit korištena otopina u kojoj je volumni omjer fosforne i sumporne kiseline iznosio 3:1^[13] u koju je dodan glicerol.

Dodavanjem glicerola u otopinu za elektropoliranje povećava se viskoznost otopine te se stvara kompaktni sloj molekula na površini elektrode koji utječe na brzinu otapanja metala s tim da pri višim temperaturama zaštitno djelovanje glicerola slabi.^[11] Kao radna elektroda odnosno anoda korišten je čelika AISI 316L dok je kao protuelektroda korištena olovna elektroda što je i propisano normom HRN EN ISO 15730:2016. Zabilježena je polarizacijska krivulja za vrijednosti napona od 0-7 V (slika 4.1.). Pri naponu od 3 V uočen je strujni plato koji bi mogao odgovarati području pogodnom za elektropoliranje. Međutim zabilježene gustoće struje od 0,01 A cm⁻² ne odgovaraju gustoćama struje iz norme stoga je odabrana struja koja odgovara vrijednosti propisanoj normom tj. iznosi 0,07 A cm⁻². Ovakvo ponašanje moglo bi se objasniti pretpostavkom da dobiveni strujni plato odgovara slabo izraženom strujnom vrhu na slici 5.1. koji prethodi formiranju sekundarnog platoa te da sekundarni plato nije izražen u našem slučaju. To bi ujedno značilo da male promijene vrijednosti napona tijekom elektropoliranja mogu dovesti do značajnih razlika u iznosu struje što može utjecati na sam tijek elektropoliranja. S obzirom da se proces provodi kod konstantne struje koja je pažljivo kontrolirana moguće je bilo provoditi proces i pri ovim uvjetima.

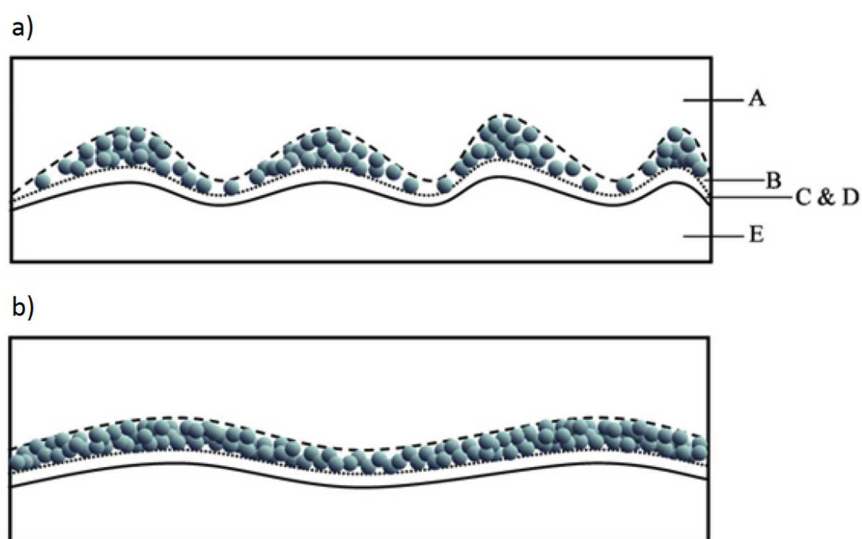
U literaturi postoje različiti mehanizmi koji objašnjavaju proces elektropoliranja.^[7] Navedeni mehanizmi uključuju:

1. Taloženje soli na površini metala pri čemu je koncentracija metalnih iona jednaka koncentraciji zasićenja, a ukopna brzina reakcije je kontrolirana difuzijom metalnih iona od površine anode prema otopini. Da bi se održala elektroneutralnost anioni difundiraju prema anodi.
2. Brzina procesa je kontrolirana difuzijom aniona prema elektrodi gdje nastaju kompleksi
3. Brzina reakcije je kontrolirana difuzijom vode kroz sloj organskih molekula adsorbiranih na površini. Voda koja prolazi površinsku barijeru sudjeluje u hidrataciji metalnih iona. U slučaju slabe interakcije među molekulama nastaju aglomerati organskih molekula te dolazi do nejednolikog otapanja metala (slika 5.3. a)) dok će u slučaju jake interakcije među molekulama površina biti jednoliko prekrivena što će rezultirati jednolikim otapanjem metala (slika 5.3. b)).

Postoji također mehanizam koji uključuje sve navedene procese i prikazan je na slici 5.2.



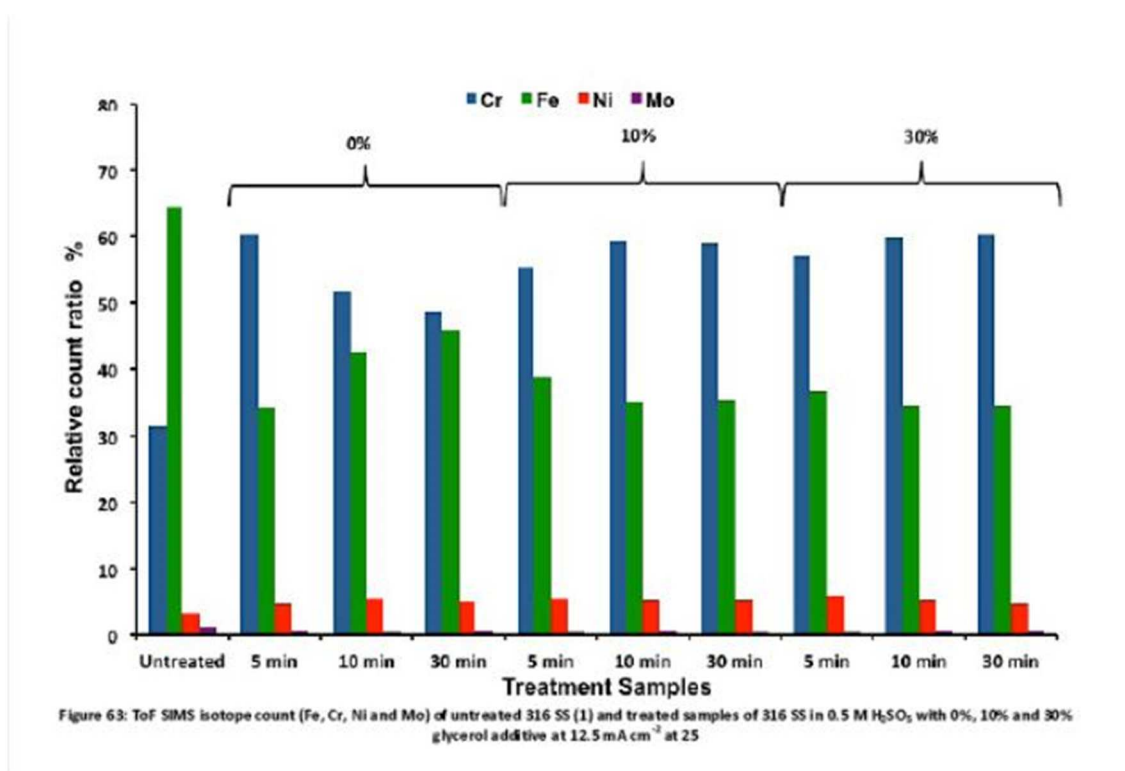
Slika 5.2. Shematski prikaz modela anodnog otapanja metala



Slika 5.3. Shematski prikaz organskih molekula adsorbiranih na površini elektrode u slučaju:
a) slabe interakcije među molekulama i b) jake interakcije među molekulama

Kod ispitivanja utjecaja vremena elektropoliranja uzorci su bili tretirani pri sobnoj temperaturi od 26 °C. Primjenom Tafelove ekstrapolacije uočava se da s povećanjem vremena elektropoliranja korozijski potencijal poprima pozitivniju vrijednost, a korozijske struje se smanjuju što znači da se povećala korozijska otpornost (tablica 4.1. i slika 4.2.). U skladu s tim uočeno je također da su potencijal otvorenog kruga, E_{ocp} , i potencijal proboja, E_b , u 3%-tnoj otopini NaCl pozitivniji nakon procesa elektropoliranja te da s povećanjem vremena elektropoliranja raste polarizacijski otpor (tablica 4.2.). Iz Bodeovog prikaza EIS-a (slika

4.4.a)) primjećuje se da dulje vrijeme elektropoliranja pri sobnoj temperaturi utječe na povećanje otpora procesa koji se odvijaju na međufazi elektroda/elektrolit i dodatno snizuje površinsku hrapavost (tablica 4.3.). Ovi rezultati su u skladu s literaturnim navodima raznih autora koji su se bavili sličnom tematikom.^[6,7] Objašnjenje povećane korozijske otpornosti može se objasniti povećanjem udjela kroma u površinskom sloju čelika nakon elektropoliranja, što se dodatno povećava dužim trajanjem procesa (slika 5.2.) Do povećanja udjela kroma u površinskom filmu dolazi zbog preferencijalnog otapanja željeza u danom elektrolitu prilikom elektropoliranja te zbog slabije pokretljivosti kroma u površinskom filmu.^[15]



Slika 5.4. Analiza površinskog sastava metala pri različitim vremenima elektropoliranja i različitim koncentracijama glicerola u otopini ^[7]

Kod ispitivanja utjecaja temperature snimljene su anodne polarizacijske krivulje (slika 4.5.) pri temperaturi od 26 °C i temperaturnom intervalu 55-47 °C. Uočeno je kako je pri višoj temperaturi potreban manji napon kako bi se postigla ista gustoća struje što ujedno znači da se pri većim temperaturama postiže ušteda električne energije koja se troši u samom procesu elektrolize. Promatrani uzorci bili su tretirani 15 minuta. Primjenom Tafelove ekstrapolacije uočava se da s povećanjem temperature značajno povećavaju i korozijske struje što znači da se time smanjila korozijska otpornost (tablica 4.4. i slika 4.6.). U skladu s tim polarizacijski otpor (tablica 4.5.) značajno opada povećanjem temperature. Potencijal

otvorenog kruga, E_{ocp} , i potencijal proboja, E_b , u 3%-tnoj otopini NaCl nisu bili dosljedni ovim rezultatima. Iz Nyquistovog i Bodeovog prikaza EIS mjerenja (slika 4.7. i slika 4.8.b)) primjećuje se da veća temperatura utječe na smanjenje otpora procesa koji se odvijaju na međufazi elektroda/elektrolit te pogoršava površinsku hrapavost u odnosu na netretirani dio uzorka (tablica 4.6.). Razlog tome bi mogao ležati u činjenici da se proces provodio u transpasivnom području za koje je karakteristično napredovanje jamičaste korozije i anodno izlučivanje kisika, a također je prije spomenuto kako je zaštitno djelovanje glicerola oslabljeno pri višim temperaturama jer ona smanjuje viskoznost otopine. Utjecaj povišene temperature vidljiv je na mikroskopskoj snimci gdje je primijećeno stvaranje malih jamica na metalnoj površini (slika 4.20). Kod ovog uzorka je povećana i površinsku hrapavost što je također posljedica formiranja jamica. Ovi rezultati su u skladu s literaturnim navodom za laboratorijske uvijete gdje je kao optimalna temperatura odabrana 35°C ,^[6] ali za industrijsku primjenu preporučena je viša temperatura i kraća vremena elektropoliranja kao što je navedeno i u normi HRN EN ISO 15730:2016 gdje je kao optimalna temperatura navedena 75°C uz vrijeme poliranja 2 do 4 minute.^[15] U skladu s tim tijekom ovog istraživanja pripremljen je jedan uzorak (tablica 3.1., uzorak 250713) elektropoliran 3 minute pri većoj temperaturi i pri višim gustoćama struje od $0,11\text{ A cm}^{-2}$ koji je imao zadovoljavajuća svojstva. Za navedeni uzorak zabilježena je konačna hrapavost $0,08\text{ }\mu\text{m}$ i polarizacijski otpor $4590\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$.

Kod ispitivanja utjecaja međusobne udaljenosti elektroda anodne polarizacijske krivulje (slika 4.9.) snimljene su pri temperaturi od 26°C za razmake od 1, 2 i 4 cm. Uočeno je kako je pri većim razmacima potreban viši napon kako bi se postigla ista gustoća struje što je posljedica pada napona u elektrolitu. Naime s porastom udaljenosti raste otpor elektrolita pa je za postizanje određene vrijednosti struje kod veće udaljenosti elektroda potrebno uložiti veći napon. Promatrani uzorci bili su tretirani 15 minuta. Primjenom Tafelove ekstrapolacije uočava se da s povećanjem razmaka smanjuju i korozijske struje što znači da se time povećala korozijska otpornost (tablica 4.7. i slika 4.10.). U skladu s tim polarizacijski otpor (tablica 4.8.) raste povećanjem razmaka. Iz odabranog seta mjerenja može se zaključiti kako se s većom međusobnom udaljenošću elektroda poboljšava korozijska zaštita (slike 4.11 i 4.12 b)). Prema radu kojeg su radili Lee i Lai to je i za očekivati jer je veći razmak pogodniji za uklanjanje mjehurića plina iz otopine što će utjecati na konvekciju u sustavu te na vodljivost elektrolita.^[16] Što se tiče površinske hrapavosti nije primijećeno da razmak između elektroda

posebno utječe na taj parametar što je vidljivo it tablice 4.9. gdje su površinske hrapavosti jednako poboljšane za sve uzorke.

Iz anodnih polarizacijskih krivulja snimljenih za različite finoće prethodne mehaničke obrade (slika 4.13.) uočeno je kako različita početna površinska hrapavost ne utječe na odziv jer se sve tri krivulje vrlo dobro podudaraju. Primijećeno je kako nema neke pravilnosti u odnosu početne površinske hrapavosti i uspješnosti antikorozijske zaštite, ali je isto tako važno napomenuti da uzorak koji je finije mehanički obrađen prije elektropoliranja ostaje niže površinske hrapavosti i nakon elektropoliranja, a svi ostali procesni parametri isti (tablica 4.10.). Iz toga se može zaključiti kako elektropoliranje nije proces koji može zamijeniti početnu mehaničku obradu metala koja mora biti u skladu sa željenim završnim rezultatom.

U ovom radu elektropoliranje se pokazalo kao uspješan proces završne obrade površine austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L, koji metalnoj površini, osim što joj značajno poboljšava korozijsku otpornost, dodatno poboljšava estetska svojstva tako što ona postaje sjajnija, a kod vrlo uspješnog procesa površina postaje zrcalnog sjaja. Sam proces je vrlo osjetljiv na odabir optimalnih parametara pa se u industrijskim krugovima govori kako je elektropoliranje znanost koliko i umjetnost. Na slici 5.5. pokazan je uspješno elektropoliran uzorak, a na slici 5.6. loš uzorak kojem je povećana površinska hrapavost nakon elektropoliranja. Usporedbom slika je uočljivo kako uzorak na slici 5.5. ima bolji odsjaj od uzorka na slici 5.6., što je i za očekivati zbog niže površinske hrapavosti uspješnijeg uzorka. Na slikama se također primjećuje veća hidrofobnost zaglađenije površine.

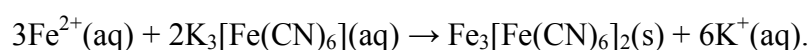


Slika 5.5. Uzorak 27071 površinske hrapavosti $R_a=0,06 \mu\text{m}$ ($\Delta R_a= -0,07\mu\text{m}$) i polarizacijskog otpora $R_p= 5800 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$



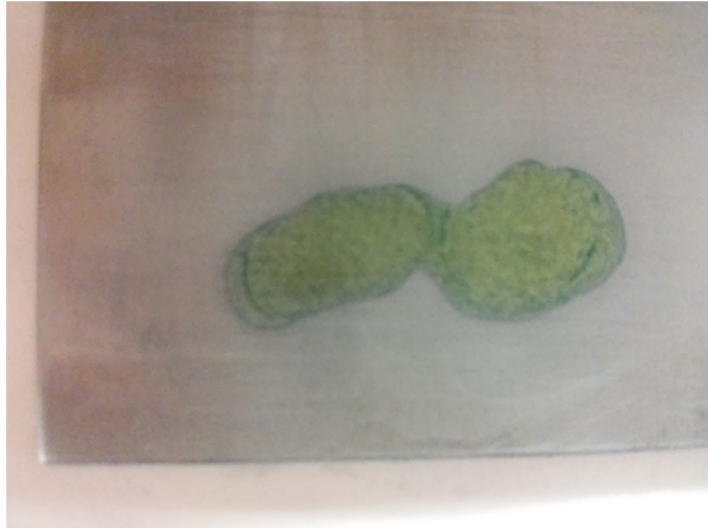
Slika 5.6. Uzorak 27071 površinske hrapavosti $R_a = 0,19 \mu\text{m}$ ($\Delta R_a = 0,01 \mu\text{m}$) i polarizacijskog otpora $R_p = 1690 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$

Feroksil test je zbog svoje jednostavnosti i osjetljivosti odabran kao jedan od predloženih testova u normi HRN EN ISO 15730:2016 za ispitivanje uspješnosti pasivacije tretiranog čelika. Potrebno je samo kapaljkom nanijeti nekoliko kapi svježe pripremljene otopine za feroksil test na tretiranu površinu i pričekati 2 minute. Ta otopina reagira sa slobodnim željezom $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ prema sljedećoj jednadžbi:



Produkt te reakcije je intenzivni plavi pigment prusko plava boja. Ukoliko dođe do plavog obojenja, kao što je prikazano pri provođenju testa na netretiranom uzorku (slika 5.7.), to je znak da je na površini prisutno slobodno željezo i da je taj metal sklon korodiranju, a samim time i da proces pasivacije nije uspješno obavljen.

Budući da nije došlo do plavog obojenja na nijednom od uzoraka, oba uzorka pokazuju kako su dobro pasivirani što ukazuje na to da unatoč loše provedenom elektropoliranju koje može i pogrubiti tretiranu površinu i dalje se pri tom procesu značajno povećava korozivna otpornost tretiranog metala.



Slika 5.7. Plavo obojenje na netretiranom uzorku koji pokazuje prisutstvo slobodnog željeza, a samim time i pad feroksil testa

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu uspješno je proveden proces elektropoliranja čelika. Elektrokemijska ispitivanja tretiranih uzoraka upućuju na to kako je proces elektropoliranja izuzetno pogodan za pasivaciju austenitnog čelika AISI 316L koji se primjenjuje u farmaceutskoj industriji kao materija za procesnu opremu u kontaktu s farmaceutskim produktom. Prema vrijednostima polrizijskog otpora i najlošiji uzorci su pokazali najmanje deset puta bolju korozivsku otpornost od netretiranog uzorka dok se kod najboljeg uzorka taj broj povisuje na više od sto.

Dodatna vrijednost procesa elektropoliranja je zaglađivanje površine metala do vrlo niskih vrijednosti površinske hrapavosti pri tome osiguravajući zrcalni odsjaj površine koja je estetski vrlo prihvatljiva. Niska površinska hrapavost materijal olakšava čišćenje te otežava razvoj mikroorganizama što uz veliku korozivsku otpornost čini proces elektropoliranja od interesa u farmaceutskoj industriji.

Proces elektropoliranja je vrlo osjetljiv na temperaturu elektrolita jer se pri povišenim temperaturama smanjuje viskoznost otopine što ima za utjecaj manju potrošnju električne energije, ali i narušavanje prevlake sačinjene od organskog sloja. Rad pri povišenoj temperaturi imao je za posljedicu narušavanje površinske hrapavosti uz primjetan nastanak površinskih jamica uzrokovanih nejednakim otapanjem metala.

Najbolji rezultati dobiveni su pri dužem elektropoliranju i pri sobnoj temperaturi. Različiti razmak između elektroda nije utjecao na razliku u površinskim hrapavostima među tretiranim uzorcima, ali je primijećeno da je pri manjim udaljenostima smanjena korozivska otpornost. Prethodna mehanička obrada je proces koji ne utječe na kemizam procesa elektropoliranja, ali je nužan predhodnik kako bi se elektropoliranjem osigurala željena završna finoća obrade.

7. LITERATURA

- [1] Brkić S., Nehrđajući čelici u farmaceutskoj industriji, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 2007., str. 8-18
- [2]] R. Winston Revie, Uhlig's corrosion handbook, A Wiley-Interscience Publ., New York, 2000, str. 5-13,16-17.
- [3] Ema Stupnišek - Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
- [4] M. Kraljić Roković, Elektrokemijsko inženjerstvo, interni materijali, FKIT, Zagreb
- [5] Z. Mandić, M. Kraljić Roković, Elektroodni procesi, interni materijali, FKIT, Zagreb
- [6] P.J Nunez, E. Garcia-Plaza, M Hernando, R. Trujillo, Characterization of surface finish of electropolished stineless steel 316L with Varying Electolyte Concetrations, Procedia Engineering, 63(2013), 771-778
- [7] E. M. Gabreab Electrochemical treatment of stineless steel for application in polymer fuel cell bipolar plates, UCL, London, str. 86-97, 158, 165
- [8] <https://hollandaptblog.com/2014/03/20/what-is-electropolishing-and-why-is-it-so-important-in-the-pharmaceutical-industry/> (dostupno na dan 23.10.2017.)
- [9] T. Li, A. Barnett, K. L. Rogers, Y. B. Gianchandani, Ablood sampling microsystem for pharmacokinetic application: Design, fabrication , and initial results , Lab on a Chip, 9(2009), 3495-3503
- [10] B. Benett, G. Cole, Pharmaceutical Production: An Engieering Guide, Institution of Chemical Engineers, 2003., str. 27-31
- [11] C. Lin, C. Hu, T. Lee, Electropolishing of 304 stineless steel: Inactive effects of glycerol contentt, bath temperature, and current density on surface ruoghness and morphology, Surface & Coatings Technology, 204 (2009), 448-454
- [12] https://www.fsb.unizg.hr/elemtroj/pdf/design/normizacija_hrapavost.pdf (dostupno na dan 23.10.2017)
- [13]https://www.researchgate.net/post/What_solution_is_best_used_for_electropolishing_of_316L_steel_and_of_T91_steel (dostupno na dan 10.07.2017.)
- [14] A.A. Hermas, M. Nakaxama, K. Ogura, Enrichment of chromium-content in passive layers on stinless steel coated with polyaniline, Electrochemica Acta, 50 (2005), 2001-2007
- [15] Hrvatska norma HRN EN ISO 15730, Metalne i druge anorganske prevlake - Elektropoliranje u svrhu zaglađivanja i pasiviranja nehrđajućeg čelika (ISO 15730:2000; EN ISO 15730:2016)

[16] S. Lee, J. Lai, The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel, *Journal of Materials Processing Technology*, 140 (2003), 206-210

8. ŽIVOTOPIS

Predrag Prodanović [REDACTED] Prve četiri godine osnovne škole pohađa u Požegi, a osnovnoškolsko obrazovanje završava u Umagu. Srednjoškolsko obrazovanje stječe u Pazinskom kolegiju klasičnoj gimnaziji, Pazin gdje maturira 2012. godine kao učenik generacije. Iste godine upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na sveučilištu u Zagrebu kojeg završava 2015. godine. Završni rad na temu „Modeliranje ravnoteže kapljevina–kapljevina u trokomponentnom sustavu voda – mravlja kiselina – organski ester“ radio je pod vodstvom prof. dr. sc. Marka Rogošića. Stručnu praksu odradio je u firmi SIPRO d.o.o. u Umagu kao laborant za analizu kvalitete ljepljivih traka. Godine 2015. upisuje diplomski studij na istom fakultetu smjer Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo, kojeg završava 2017. godine.