

# Najnovija saznanja o industrijskoj primjeni limunske kiseline za pasivizaciju nehrđajućeg čelika

---

**Pavišić, Marijana**

**Undergraduate thesis / Završni 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:149:683991>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marijana Pavišić

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marijana Pavišić

NAJNOVIJA SAZNAANJA O INDUSTRIJSKOJ PRIMJENI LIMUNSKJE  
KISELINE ZA PASIVIZACIJU NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Dr. sc. Suzana Sopčić, znanstveni suradnik

Dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujanj 2017.

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanja Martinez na uloženom trudu, strpljivosti i pomoći koju mi je pružala u izradi ovog rada.*

*Posebno zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je omogućila školovanje i beskrajnom podrškom uvijek bila uz mene.*

*Zahvaljujem i svojem dečku, prijateljima i kolegama koji su bili uz mene te na bilo koji način pomogli tijekom dosadašnjeg studiranja.*

## SAŽETAK

Nehrđajući čelici iz dana u dan postaju sve značajniji u suvremenoj proizvodnji. Područje njihove uporabe sve se više proširuje. Međutim, u određenim uvjetima koji oslabljuju svojstvo samoobnavljanja njihovog pasivnog sloja, oni postaju vrlo skloni koroziji, posebno lokalnim korozijskim oštećenjima.

U uvodnom dijelu ovog rada definirani su nehrđajući čelici, njihova podjela i vrste korozijskih oštećenja. Drugi dio usmjeren je na pasivizaciju nehrđajućeg čelika, ponajviše otopinom limunske kiseline koja postaje sve važniji postupak u industriji. Proučena je najnovija literatura kojom se uspoređuju ekološki prihvatljiv i neškodljiv postupak čišćenja nehrđajućeg čelika limunskom kiselinom i najrasprostranjeniji postupak pasivizacije nitratnom kiselinom. Saznanja nedavnih istraživanja pokazuju da pasivizacija limunskom kiselinom ima značajne prednosti u odnosu na često primjenjivanu nitratnu kiselinu.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, korozija, pasivizacija, limunska kiselina

## **ABSTRACT**

Stainless steels, from day to day, become more and more important in modern manufacturing. The area of their use is increasingly expanding. However, in certain conditions that weaken the self-healing process of their passive layer, they become very prone to corrosion, especially localized corrosion damage.

In the introductory part of this study, stainless steels, their classification and types of corrosion damage are defined. The second part focuses on the passivation of stainless steel, mostly by the citric acid solution, the process that becomes increasingly important in the industry. The latest literature has been studied and the comparison was made between the environmentally friendly and safe method of cleaning stainless steel with citric acid and the most widespread nitric acid passivation process. Recent research has shown that passivation with citric acid has significant advantages over the often applied nitric acid passivation.

Key words: stainless steel, corrosion, passivation, citric acid

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. KLASIFIKACIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA</b>	<b>3</b>
<b>2.1. AUSTENITNI NEHRĐAJUĆI ČELIK</b>	<b>3</b>
2.1.1. AUSTENITNI CR-NI-(MO) ČELICI, SADRŽE OKO 18% CR I 8% NI	3
2.1.2. AUSTENITNI ČELICI SNIŽENOG SADRŽAJA UGLJIKA	3
2.1.3. STABILIZIRANI AUSTENITNI ČELICI S TI, NB, TA	3
2.1.4. VISOKOAUSTENITNI CR-NI-MO ČELICI	4
2.1.5. VISOKOAUSTENITNI CR-NI-MO ČELICI SA SADRŽAJEM MO VEĆIM OD 4%	4
2.1.6. AUSTENITNI ČELICI LEGIRANI S N	4
<b>2.2. MARTENZITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI</b>	<b>4</b>
<b>2.3. FERITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI</b>	<b>5</b>
2.3.1. SUPERFERITNI ČELICI	5
<b>2.4. AUSTENITNO – FERITNI (DUPEKS) NEHRĐAJUĆI ČELICI</b>	<b>5</b>
<b>3. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA</b>	<b>6</b>
<b>4. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA</b>	<b>8</b>
4.1. RUPičASTA ILI „PITTING“ KOROZIJA	9
4.2. KOROZIJA U PROCJEPU	10
4.3. NAPETOSNA KOROZIJA	11
4.4. INTERKRISTALNA KOROZIJA	12
4.5. MIKROBIOLOŠKI IZAZVANA KOROZIJA	13
<b>5. PASIVIZACIJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA</b>	<b>14</b>
<b>5.1. POSTUPCI PASIVIZACIJE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA</b>	<b>14</b>
5.1.1. ČIŠĆENJE OTOPINOM NITRATNE KISELINE	15
5.1.2. ČIŠĆENJE OTOPINOM LIMUNSKKE KISELINE	16
<b>6. PRIMJERI PASIVIZACIJE LIMUNSKOM KISELINOM</b>	<b>17</b>
<b>6.1. JEDNOSTAVAN PRIMJER ČIŠĆENJA PROVEDEN NA FAKULTETU KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE</b>	<b>17</b>

<b>6.2. OSLOBODANJE METALA SA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA POMOĆU LIMUNSKKE KISELINE</b>	<b>19</b>
<b>6.3. ČIŠĆENJE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA 316L ONEČIŠĆENOG ČESTICAMA ŽELJEZA</b>	<b>21</b>
6.3.1. PRVI DIO PROJEKTA	21
6.3.2. DRUGI DIO PROJEKTA	24
<b>6.4. ČIŠĆENJE OTOPINOM LIMUNSKKE KISELINE U PIVOVARAMA, VINARIJAMA I SPREMNICIMA ZA DESTILACIJU</b>	<b>27</b>
<b>6.5. PASIVIZACIJA DIJELOVA AVIONA IZGRAĐENIH OD NEHRĐAJUĆEG ČELIKA PRIMJENOM LIMUNSKKE KISELINE</b>	<b>28</b>
6.5.1. OPTIMIZACIJA PROCESA PASIVIZACIJE LIMUNSKOM KISELINOM	28
6.5.2. OPTIMIZACIJA PROCESA PASIVIZACIJE NITRATNOM KISELINOM	29
6.5.3. USPOREDNA OPTIMIZIRANIH PROCESA LIMUNSKKE I NITRATNE KISELINE	29
<b>7. ZAKLJUČAK</b>	<b>30</b>
<b>8. LITERATURA</b>	<b>31</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS</b>	<b>33</b>



## 1. UVOD

Nehrđajući čelici spadaju među tehnički značajne visokolegirane čelike s povišenom otpornosti prema koroziji, čiji je sadržaj ugljika  $\leq 0,2\%$ . Potrebna čvrstoća i otpornost prema koroziji se postiže dodatkom nikla, kroma, molibdena, titana itd. Sadržaj kroma u nehrđajućim čelicima mora biti iznad granice pasivnosti, odnosno  $> 12\%$ . Glavna prednost nehrđajućih čelika u odnosu na ugljične čelike je mogućnost trajnog pasiviziranja u mnogim sredinama obzirom na visok sadržaju kroma. Zahvaljujući legirajućim elementima, korozijski su otporni u brojnim oksidirajućim medijima, kao i u vlažnoj atmosferi, različitim otopinama soli, organskim i anorganskim kiselinama i lužinama. [1]

Ostale karakteristike nehrđajućih čelika su loša provodljivost električne struje i topline, nemagnetičnost (u nekim oblicima), te otpornost pojedinih vrsta na izloženost visokim temperaturama i vatri. [2]



Slika 1. Spremnici od nehrđajućeg čelika za vino (lijevo) i posuđe od nehrđajućeg čelika (desno) [3]

Proizvode napravljene od nehrđajućeg čelika (slika 1) susrećemo svakoga dana: u kućanstvu (žlice, vilice, noževi, lonci), u medicini (skalpeli, škare, kliješta), na dvorištima ili uz stepeništa kao ograde, kao razni uredski pribor, nadstrešnice, te u prehrambenoj industriji. Nehrđajući čelik vrlo je zahvalan materijal i lijepo izgleda, lako se održava i sterilizira, dostupan je, a cijene su mu jako pristupačne. [2]

U ovom radu istraživana su najnovija saznanja o procesu čišćenja nehrđajućeg čelika otopinom limunske kiseline, koji je još nedovoljno istražen, a postaje sve važniji postupak u industriji.

## **2. KLASIFIKACIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA**

Prema sastavu i strukturi, nehrđajući čelici se dijele na:

1. Austenitni nehrđajući čelici
2. Martenzitni nehrđajući čelici
3. Feritni nehrđajući čelici
4. Feritno-austenitni (duplex) nehrđajući čelici

### **2.1. AUSTENITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI**

Nehrđajući krom-nikal čelici koji obično sadrže manje od 0,10% ugljika te 18 % kroma i 8% nikla. [1]

#### **2.1.1. Austenitni Cr-Ni-(Mo) čelici, sadrže oko 18% Cr i 8% Ni**

Najčešće se primjenjuju te spadaju u najvažniju grupu korozijski otpornih materijala. Osnovna im je značajka relativno visoka korozijska postojanost. Legiranjem osnovne grupe 18/8 Cr-Ni čelika povećava se korozijska otpornost za primjenu u kemijskim uvjetima, a također se utječe i na povećanje čvrstoće. Vrlo dobro se zavaruju. Predstavnik ove grupe je W.Nr. 1.4301. Primjenjuju se za izradu fasadnih elementa, sudopera, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, energetici i procesnim postrojenjima. [4]

#### **2.1.2 Austenitni čelici sniženog sadržaja ugljika**

Korozijski su puno otporniji pa se uspješno primjenjuju u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Sposobnost poliranja im je puno bolja od onih koji su stabilizirani titanom (W.Nr. 1.4541, W.Nr. 1.4571). Predstavnik tih čelika je W.Nr. 1.4404. [4]

#### **2.1.3. Stabilizirani austenitni čelici s Ti, Nb, Ta**

Prvenstveno se stabiliziraju radi otpornosti na interkristalnu koroziju. [4]

#### **2.1.4. Visokoaustenitni Cr-Ni-Mo čelici**

Dodatno im se povisuje udio Cr i Ni, a legiraju se s Mo (do 4%). Time se postiže još bolja otpornost prema nekim tipovima korozije. [4]

#### **2.1.5. Visokoaustenitni Cr-Ni-Mo čelici sa sadržajem Mo većim od 4%**

Postiže se dodatna otpornost na koroziju, a primjena se proširuje osim na posebne dijelove kemijske industrije i na postrojenja za proizvodnju papira i celuloze. S povećanjem postotka legiranih dodataka treba prilagoditi postupak i tehnologiju zavarivanja. [4]

#### **2.1.6. Austenitni čelici legirani s N**

Uobičajeno se legira s do 0.2% N te na taj način bitno povećava čvrstoća i opća korozijska postojanost. Primjenjuju se u kemijskoj industriji, u nautici i rashladnoj tehnici. [4]

### **2.2. MARTENZITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI**

Glavni legirni element je Cr (od 11.5% do 13.5%). Ukoliko je sadržaj ugljika <0.3% C, koriste se za izradu dijelova pumpi, lopatica turbina, ventila, odnosno dijelova u dodiru s vodom i parom. Sa sadržajem ugljika >0.3% C, čime se bitno poboljšavaju mehanička svojstva, koriste se za izradu kirurških instrumenata, noževa i škara za rezanje. Imaju visoku čvrstoću i tvrdoću te slabiju korozijsku postojanost. Neprikladni su za oblikovanje i zavarivanje. Magnetični su. [4]

#### **2.2.1. Mekomartenzitni Cr-Ni čelici**

Snižanjem udjela ugljika do 0.05% C i legiranjem s Cr, Mo i Ni povećava se korozijska otpornost i žilavost te kao takvi nalaze širu primjenu u brodogradnji, izradi kompresora, dijelova turbina, u rashladnoj tehnici, petrokemiji i kemijskoj industriji. [4]

### **2.3. FERITNI NEHRĐAJUĆI ČELICI**

Feritni čelici imaju više od 15% Cr, a manje od 0.1% C. Dodaju im se Ti i Ni radi stabiliziranja i bolje zavarljivosti te Mo radi povećanja korozijske postojanosti. Spadaju u magnetske čelike. Upotrebljavaju se u proizvodnji deterdženata, u rafinerijama, za dijelove kućanskih aparata i šankova te kod automobilskih ispušnih sustava. Niža im je cijena od austenitnih čelika. Otporni su u kloridnim medijima, a osjetljivi na interkristalnu koroziju. Primjenjuju se kod postrojenja s povišenom opasnosti od napetostne korozije. [4]

#### **2.3.1. Superferitni čelici**

Visok sadržaj kroma (od 17% do 30% Cr) te niži sadržaj C i N utječu na povećanje plastičnih svojstava i bolju zavarljivost. Legiranjem s Mo i stabiliziranjem s Ti i Nb postiže se veća postojanost na koroziju. S tim svojstvima ovaj tip čelika upotrebljava se za izradu spremnika za toplu vodu, solarnih kolektora, postrojenja za desalinizaciju morske vode, u petrokemijskoj industriji te u proizvodnji piva i vina. Po svojstvima se približavaju Cr-Ni-Mo čelicima. Potrebno je obratiti posebnu pažnju kod zavarivanja ovih vrsta čelika. [4]

### **2.4. AUSTENITNO – FERITNI (DUPEKS) NEHRĐAJUĆI ČELICI**

Dupleks čelici s 18-27% Cr, 5-8% Ni i 1-4% Mo. Objedinjuju svojstva austenitnih i feritnih čelika s namjerom uzimanja optimalno najboljih svojstava iz jedne i druge grupe, a pritom se traže povećana otpornost na različite vrste korozije, viša čvrstoća i dobra žilavost, kao i zavarljivost i mogućnost što lakšeg oblikovanja u hladnom i toplom stanju. Izrazito su otporni na napetostnu koroziju, ako se koriste za toplu vodu, uz prisutnost klorida. Sve više se primjenjuju, a cijena im je nešto viša za razliku od ostalih vrsta nehrđajućih čelika.

Upotrebljavaju se kod izmjenjivača topline pod tlakom, u brodogradnji, u spremnicima tankera za prijevoz kemikalija, kod platformi za morska postrojenja, u kemijskoj i papirnoj industriji. Razvoj ide u smjeru super-dupleks čelika. [4]

### 3. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Korozijska postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi negativnom djelovanju korozijskog medija pomoću usporavanja njegovog djelovanja.

Svoju visoku korozijsku postojanost, nehrđajući čelici duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini. Pasivni sloj nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama – medijima koji sadrže dovoljno kisika. Izuzetno je tanak (približno 1-5 nanometara, odnosno  $1 - 5 \times 10^{-9}$  m) i oku nevidljiv, čvrsto prianja na površini te je kemijski stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Uz to, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja (slika 2) te kada se u postupcima mehaničke strojne obrade ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, sam će se obnoviti. [5]



Slika 2. Prikaz samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini nehrđajućeg čelika [5]

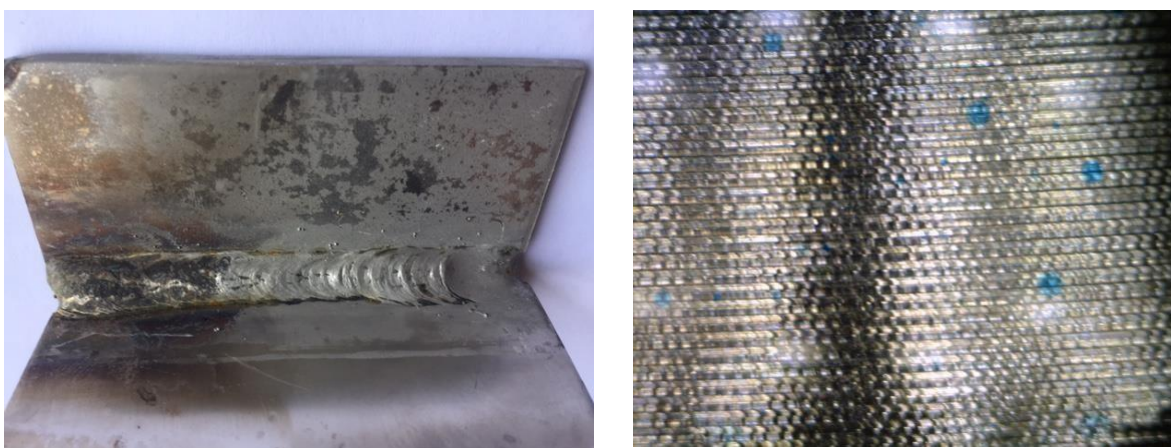
Bez obzira na svoju sposobnost samoobnavljanja, nehrđajući čelici se ne mogu smatrati potpuno neuništivima. Pasivno stanje koje garantira korozijsku otpornost, može se pod određenim uvjetima i razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena.

Mnogobrojni uzroci mogu dovesti do pokretanja navedenih mehanizama korozijskog razaranja, osim pravilnog i pažljivog odabira odgovarajuće vrste nehrđajućeg čelika za pojedinu specifičnu namjenu, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno korektno i tehnološki ispravno provođenje zavarivanja (postupak, parametri, dodatni materijali, tehnološka disciplina...).

Zavareni spojevi od nehrđajućih čelika mogu na konstrukciji predstavljati vrlo ozbiljnu opasnost zbog mogućih korozijskih oštećenja izazvanih najčešće rupičastom korozijom, ali i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima poput korozije u procjepu, napetosne korozije, mikrobiološki izazvane korozije, interkristalne korozije. Zavareni spojevi na konstrukcijama od nehrđajućih čelika, lokaliteti su izraženih strukturnih i površinskih nehomogenosti i kao takvi predstavljaju „idealno“ mjesto za pokretanje korozijskih procesa, slika 3.

Također, i različiti drugi površinski poremećaji, prilikom rukovanja, izrade, montaže ili korištenja konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika, mogu jednako tako nepovoljno djelovati na sposobnost postizanja i održavanja pasivnog stanja.

Nadalje, tu su i korozijska oštećenja nastala uslijed različitih nehomogenosti površine, poput neuklonjenih obojenja izazvanih unosom topline tijekom zavarivanja, kontaminacije česticama željeza, naštrcanih metalnih kapljica ili radi neprimjerene grube mehaničke obrade ili neuklonjenih organskih boja, markera ili samoljepljivih folija. [5]



Slika 3. Promjena izgleda nehrđajućeg čelika izazvana zavarivanjem (slika lijevo-lijevi dio uzorka) i primjer identifikacije čestica željeza na površini nehrđajućeg čelika feroksilnim testom (slika desno) [6, 7]

#### **4. KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA**

Korozija je namjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontan proces koji se ne može spriječiti, samo se može usporiti.

Korozijske pojave na nehrđajućim čelicima, osim što naravno smanjuju ili ponekad u potpunosti onemogućuju mogućnost daljnje uporabe same konstrukcije, dovode do neprihvatljivog onečišćenja medija, odnosno proizvoda, npr. u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, ili pak narušavanje estetskog izgleda. [1]

Najčešći oblici lokalne korozije nehrđajućih čelika su:

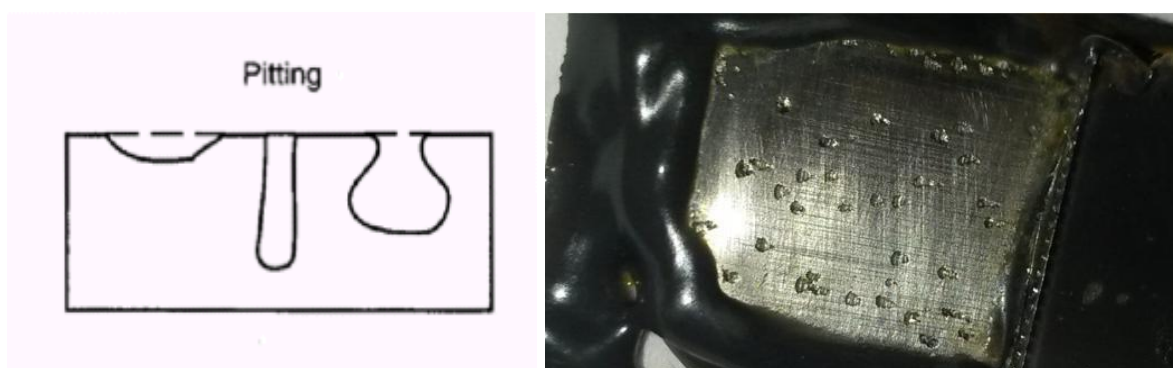
- rupičasta korozija
- korozija u procjepu
- napetosna korozija
- interkristalna korozija
- mikrobiološki izazvana korozija



#### 4.1. RUPičASTA ILI „PITTING“ KOROZIJA

Rupičasta, poznata kao i „pitting“ korozija (slika 4), je najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala. Smatra se opasnijom od jednolike korozije, jer ju je teže otkriti, predvidjeti i spriječiti. Specifičan agresivni čimbenik koji često uzrokuje rupučastu koroziju na nehrđajućim materijalima su kloridni ioni u vodenim otopinama, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) koji dovode do razaranja pasivnog filma.

Rupučasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom, jednom kada jamica nastane i pokrene se korozijski proces usko lokaliziran u području jamice, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar jamice, koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), te obogaćen metalnim kationima i kloridima. Uz to, unutar jamice znatno se snižava pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprječava repasivaciju i potiče daljnji rast jamice. Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je prisutnošću područja obojenosti, odnosno prisutnošću oksida različitog kemijskog sastava i debljine. S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti, negativano utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja, jer su osiromašena kromom. [5]

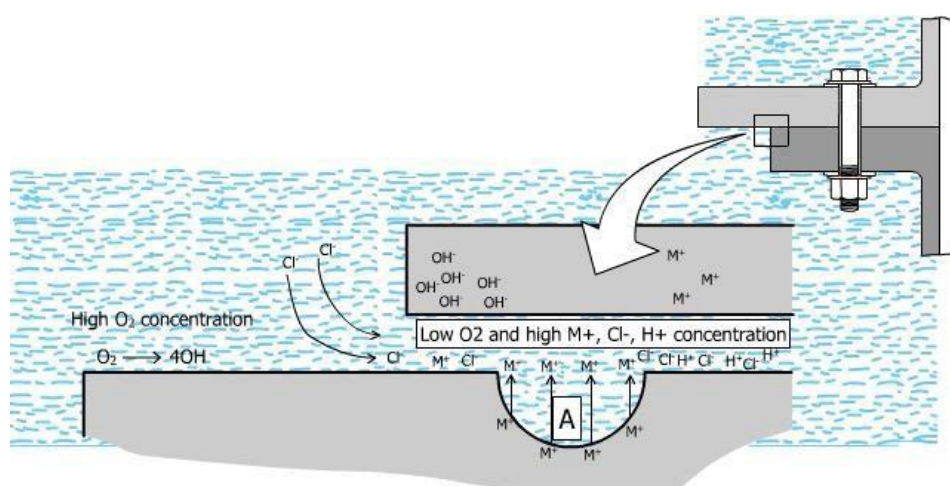


Slika 4. Oblici rupučaste korozije (lijevo) i rupučasta korozija na nehrđajućem čeliku (desno) [8]

## 4.2. KOROZIJA U PROCJEPU

Javlja se kada konstrukcije imaju procjepe između pojedinih dijelova. Može doći do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanja agresivnih čimbenika iz medija unutar procjepa. Kod nehrđajućih čelika brojni međusobno povezani čimbenici (metalurški, geometrijski) kao i značajke medija utječu na iniciranje i propagiranje korozije u procjepu. Prilikom korozije, otpušteni metalni ioni (prvenstveno krom) unutar procjepa dovode do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje dovode do migracije i nagomilavanja kloridnih iona u mediju unutar procjepa.

Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma, koji štiti nehrđajući čelik od korozije, nužno neometano prisustvo kisika, svaka nehomogenost (procjep nastao konstrukcijskim rješenjem, pregrubo obrađena površina, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl.) može dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika unutar tako stvorenih procjepa te, dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjepa) i katodnih ploština (ostatak konstrukcije, odnosno površina izvan procjepa) do vrlo velikih brzina razaranja (slika 5). Ovaj oblik korozije često se naziva i ekstremnom formom rupičaste korozije. Koroziju u procjepu vrlo je često moguće izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima, uz promjenu konstrukcijski otpornijih materijala. Kao i kad je u pitanju rupičasta korozija, čelici s većim udjelima kroma i molibdena, značajno su otporniji na pojavu korozije u procjepu. [5]



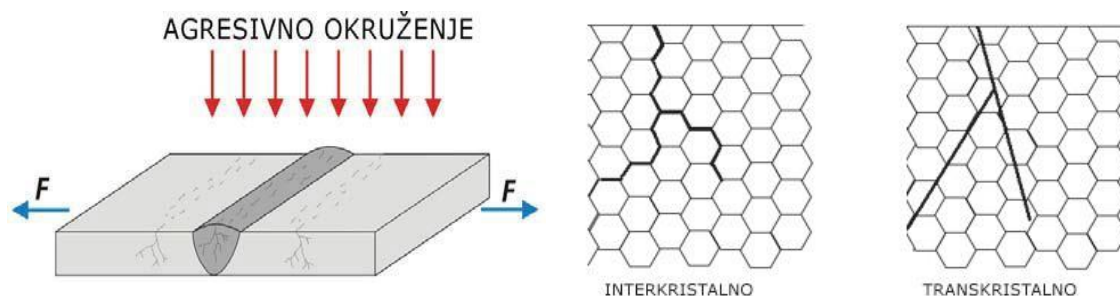
Slika 5. Mehanizam korozije u procjepu [9]

### 4.3. NAPETOSNA KOROZIJA

Napetosna korozija (eng. SCC – Stress Corrosion Cracking) je selektivni oblik korozije koji nastaje u tehničkim materijalima zbog istodobnog djelovanja okoline, eksploatacije, mehaničkih naprezanja i korozijskih reakcija. Oblik je korozije u kojem kombinacija suspektanog materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajki medija, dovode do pojave pukotina na materijalu (slika 6, lijevo). Rezultira velikim gubitkom mehaničke čvrstoće, kasnije i lomom, uz mali gubitak mase materijala.

Napetosnu koroziju izazivaju vlačna naprezanja koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta), a uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature, tlaka i opasnih otopina koje sadrže halogenide, kloride alkalnih i zemnoalkalnih metala i u okolini sa sumporovodikom. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a šire se interkristalno i transkristalno (slika 6, desno). Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije. U slučaju napetosne korozije kod austenitnih čelika pukotine su najčešće transkristalne (šire se izravno kroz kristal).

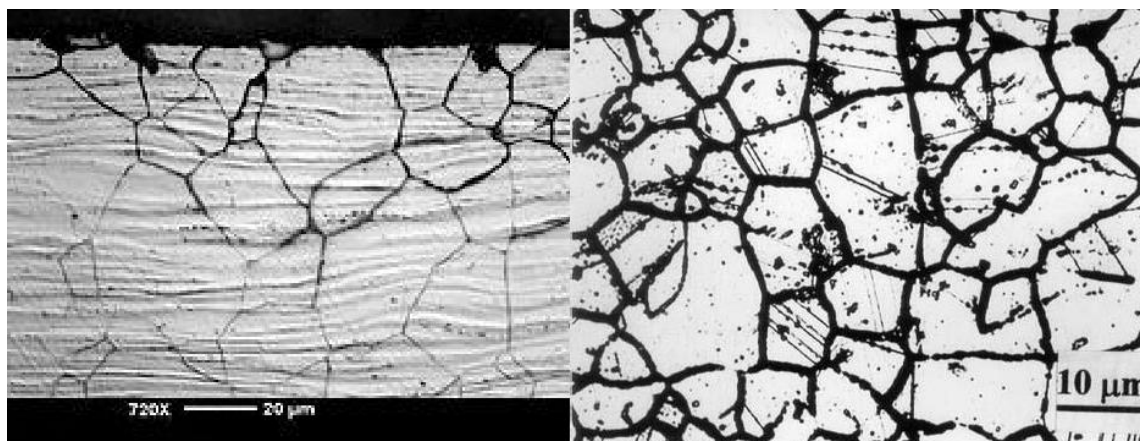
Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina na konstrukciji nema nikakvih naznaka po kojima bi se moglo naslutiti njeno iniciranje. [5, 10]



Slike 6. Čimbenici koji utječu na nastanak napetosne korozije (lijevo) i način širenja pukotina kod napetosne korozije (desno) [11]

#### 4.4. INTERKRISTALNA KOROZIJA

Interkristalna korozija nastaje ako su na granicama zrna nehrđajućih čelika izlučeni karbidi kroma i željeza (slika 7), što se događa najbrže između 450 - 850°C (najjače na oko 650°C) ako se žareni materijal naglo ne ohladi u vodi ili u ulju. Takva legura postane nehomogena i korozivno manje stabilna, a zona oko svakog zrna je podložna utjecaju medija, pogotovo kiselina. Osim toga, izlučeni karbidi sadrže oko 90% Cr, uslijed čega površina zrna sadrži manje kroma pa granica zrna postane anodna prema izlučenim karbidima i prema masi metala. Sve to može uzrokovati interkristalnu koroziju u čeliku, pogotovu ako sadržaj kroma padne ispod 12%, odnosno ispod granice pasivnosti. [12] Interkristalna korozija vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećen. Naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Nehrđajući čelik postaje krhak i uz dodatno opterećenje puca. [1]



Slike 7. Mikroskopske slike interkristalne korozije nehrđajućeg čelika tipa A 304 [13]

#### **4.5. MIKROBIOLOŠKI IZAZVANA KOROZIJA**

Mikrobiološki izazvana korozija (engl. Microbiologically induced corrosion - MIC), poznata i kao 'mikrobna korozija' ili 'mikrobiološka korozija', je rezultat metaboličke aktivnosti, odnosno razmnožavanja i naseljavanja nakupina aerobnih i anaerobnih mikroorganizama na površini nehrđajućeg čelika (slika 8). Poznato je desetak bakterija koje mogu uzrokovati mikrobiološki izazvanu koroziju ugljičnih čelika, nehrđajućih čelika, aluminijskih legura i legura bakra. Kolonizacija bakterija najčešća je u području zavarenog spoja. Prvi korak je privlačenje i kolonizacija željeznih i željezno/manganskih bakterija u području zavarenog spoja. Zatim dolazi do mikrobiološkog koncentriranja željeznih i manganskih produkata – u prvom redu klorida, obzirom da je klorid dominantan anion u vodi. [10, 14]

Rezultat je razaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini koji je već ionako oslabljen osiromašenjem kisikom ispod naslage. Kako ispod nakupina nema dovoljno kisika za održavanje kompaktnog oksidnog sloja (filma), počinje lokalna korozija koja je prema mehanizmu identična jamičastoj koroziji. [10, 14]

Ovaj problem najviše zahvaća industrije za preradu kemikalija (sa spremnicima od nehrđajućeg čelika, cjevovodima i prirubničkim spojevima, naročito u zavarenim područjima nakon hidrotestiranja s prirodnim rijekama ili procesnim vodama), proizvodnju nuklearne energije (cijevi od ugljika i nehrđajućeg čelika i spremnici; bakrene, nehrđajuće, mjedene i aluminijske brončane cijevi i cijevi za hlađenje vode, posebno tijekom izgradnje, hidrotestiranja i razdoblja ispada), industriju za obradu vode (izmjenjivači topline i cjevovodi), morsku i pomorsku industriju (ubrzano oštećenje brodova i teglenica). Prilikom pozitivne identifikacije mikrobiološki izazvane korozije, potrebna je kemijska, biološka i metalurška analiza tla, vode i uzoraka metala. [10, 14]



Slika 8. Primjer mikrobiološki izazvane korozije na cijev od nehrđajućeg čelika [15]

## **5. PASIVIZACIJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA**

*Pasivizacija* je kemijska obrada koja se primjenjuje na dijelove od nehrđajućeg čelika kako bi se osigurala otpornost na oksidaciju, hrđanje i blagu kemijsku reakciju. Proces pasivizacije uklanja slobodno željezo s površine dijelova koji se može nataložiti tijekom postupaka dorade, kao što su zavarivanje, glodanje, bušenje i rezanje. To zagađenje stvara potencijalna mjesta korozije koja rezultiraju prijevremenim pogoršanjem stanja nehrđajućeg čelika. Određene kiseline koje se koriste za pasiviranje, otapaju većinu legiranog željeza na atomskoj razini izravno na površini, ostavljajući krom i površinu bogatu niklom. Zatim se formira tanki oksidni film koji štiti nehrđajući čelik od korozije. [16]

### **5.1. POSTUPCI PASIVIZACIJE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA**

Površinu nehrđajućeg čelika je prvo potrebno počistiti od eventualnih masti, ulja, rashladnih tekućina, pijeska i ostalih mogućih nečistoća. Ukoliko se preskoči čišćenje, eventualno prisutne masnoće mogu reagirati sa kiselinom kojom se provodi pasivizacija te se na površini nehrđajućeg čelika stvaraju mjehurići plina koji ometaju postupak pasivizacije. [17]

Najčešći kemijski postupci pasivizacije nehrđajućeg čelika su čišćenje u otopini nitratne kiseline i čišćenje u otopini limunske kiseline.

### **5.1.1. Čišćenje otopinom nitratne kiseline**

Nitratna kiselina prisutna u relativno visokim koncentracijama ima sposobnost otapanja egzogenog željeza i oksida s površine nehrđajućih čelika. Ovakvi postupci generiraju vrlo aktivnu površinu koja se može vrlo brzo oksidirati na zraku i može formirati pasivni film. Nitratna kiselina je oksidans te zato ovim postupkom dolazi do oksidacije površine čime je potpomognuto formiranje pasivnog filma. Brzina reakcije ovisi o nekoliko faktora poput temperature miješanja, koncentracije i trajanja postupka. Procesni uvjeti za provedbu postupka definirani su normom ASTM A967. Postupak se provodi uranjanjem predmeta od nehrđajućeg čelika u 20 – 55 % vodenu otopinu nitratne kiseline na 20 – 30 minuta uz održavanje odgovarajuće temperature. Ove kupelji nisu u skladu sa sve višim ekološkim standardima te mogu uzrokovati zdravstvene probleme radnicima koji provode pasivizaciju. [18]

Također, pasivizacija dušičnom kiselinom rezultira ispušnim plinovima poput dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) koji se smatraju stakleničkim plinovima i hlapivim organskim spojevima koji pridonose stvaranju smoga. Postoje odgovarajući propisi koji se moraju uzeti u obzir i zahtijevaju dozvolu za uporabu nitratne kiseline. Uz to, nitratna kiselina uklanja korisne legirajuće elemente, krom i nikal, što smanjuje dobra svojstva nehrđajućih čelika. [19]

Danas se sve više kao alternativa nitratnoj kiselini koristi limunska kiselina koja ima znatno bolja svojstva kod pasivizacije.

### 5.1.2. Čišćenje otopinom limunske kiseline

Čišćenje otopinom limunske kiseline (slika 9) prikazano je u normi ASTM A 380. Međutim, mnoge agencije imaju interne zahtjeve za pasivizaciju dijelova od nehrđajućeg čelika korištenjem limunske kiseline. Limunska kiselina je ekološki prihvatljivija. Nema otrovnih para nastalih tijekom pasivizacije što ju čini sigurnim za radnike. Limunska kiselina uklanja željezo s površine učinkovitije od nitratne kiseline. Proces se temelji na sposobnosti limunske kiseline da tvori stabilne topive komplekse sa željezom. Time se izbjegava formiranje precipitata na površini nehrđajućeg čelika te se kao rezultat dobiva nezagađena i sjajna površina. Zbog velike reaktivnosti sa slobodnim željezom i niske reaktivnosti s ostalim metalima, sigurno je ostaviti dijelove u kupki duže nego što je potrebno.

Prema normi ASTM A 380, dijelovi od nehrđajućeg čelika obrađuju se u 4 - 10 % - tnoj vodenoj otopini limunske kiseline uz održavanje odgovarajućeg raspona temperature u određenom vremenu. Kupke sa limunskom kiselinom se rjeđe mijenjaju i manjeg su volumena što također smanjuje potencijalnu toksičnost otpadnih voda i vode za ispiranje. [18, 19, 20]



Slika 9. Čišćenje nehrđajućeg čelika u kupeljima otopinom limunske kiseline u kupeljima [19]



## **6. PRIMJERI PASIVIZACIJE LIMUNSKOM KISELINOM**

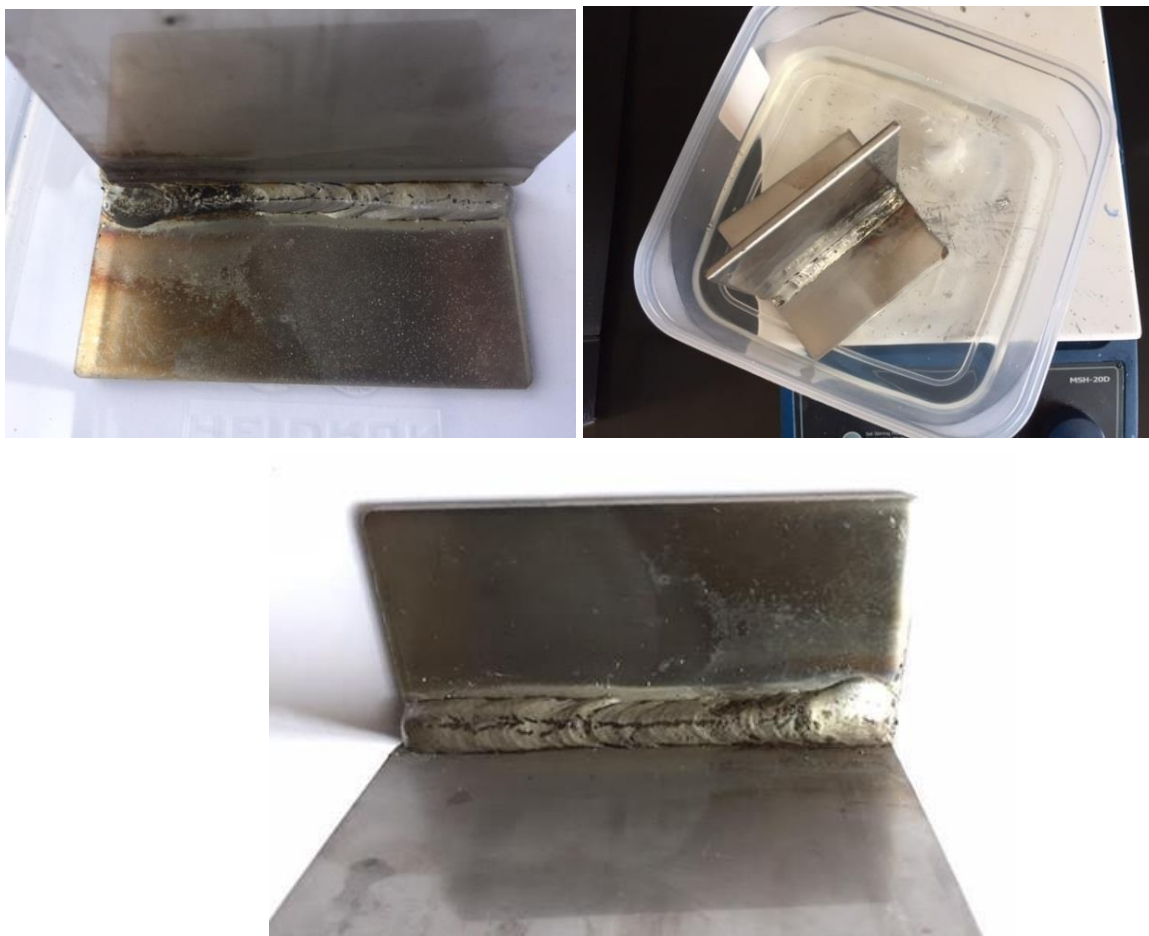
Pasivizacija limunskom kiselinom nije nova tehnologija, no nije još dovoljno poznata. Razvijena je prije mnogo godina za industriju pića u Njemačkoj, za obradu spremnika i sprječavanje otapanja željeza koje je uzrokovalo neželjeni okus napitaka [20]. Dok uporaba limunske kiseline postaje sve istaknuta u industriji u SAD-u, malo je dokaza da je limunska kiselina tehnički opravdano sredstvo za pasivizaciju, posebno za jedinstvenu primjenu agencija NASA (National Aeronautics and Space Administration) i ESA (European Space Agency) [19].

### **6.1. JEDNOSTAVAN PRIMJER ČIŠĆENJA PROVEDEN NA FAKULTETU KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

Nehrđajući čelik sa obojenjem oko zavara (slika 10) stavljen je u kupku 15% otopine limunske kiseline, sobne temperature. Nakon tri sata uočeno je da je površina lagano posvijetlila (slika 11 lijevo). Nehrđajući čelik je također stavljen u kupku zagrijavanu magnetskom miješalicom na 40°C (slika 11, desno i ispod). Uočeno je da je površina znatno počišćena. Pokusom je pokazano da se limunskom kiselinom mogu čistiti i obojenja zavara, te da povišene temperature doprinose postupku pasivizacije. [6]



Slika 10. Nehrđajući čelik prije čišćenja otopinom limunske kiseline [6]



Slika 11. Nehrđajući čelik nakon tri sata čišćenja u otopini limunske kiseline na sobnoj temperaturi (lijevo) i nakon čišćenja sa zagrijavanjem magnetskom miješalicom na temperaturi od 40°C (desno i ispod). [6]

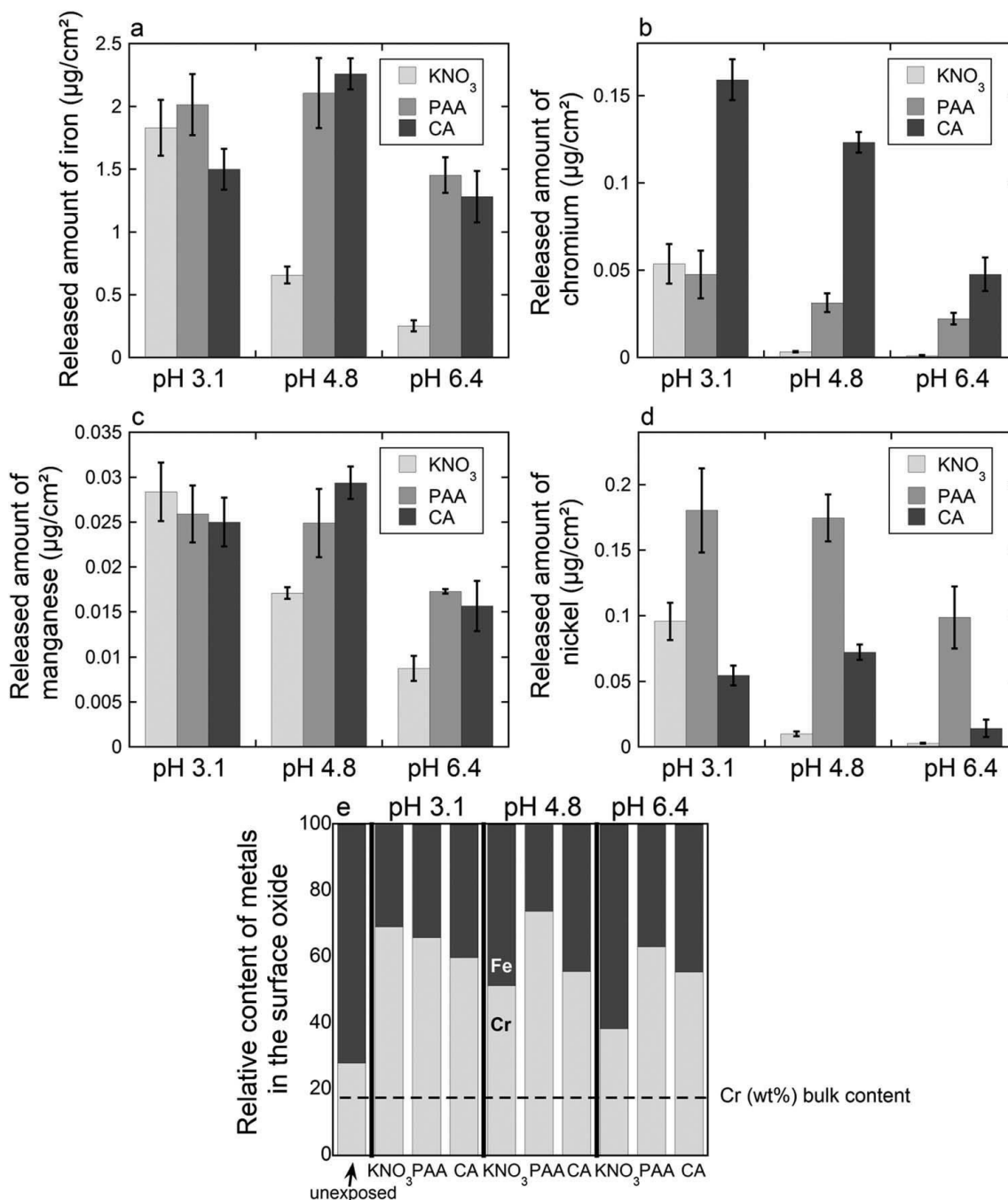
## **6.2. OSLOBADANJE METALA SA POVRŠINE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA POMOĆU LIMUNSKJE KISELINE**

Mazinanian i Hedberg [21] proveli su istraživanje o oslobađanju metala sa površine nehrđajućeg čelika u otopini limunske kiseline (CA) pri gotovo neutralnom pH, u postupku čišćenja i pasiviziranja za primjenu u prehrambenoj industriji. Ova studija ispitivala je otpuštanje metala iz brušenog nehrđajućeg čelika tipa AISI 304 u 5 g / L limunskoj kiselini pri pH 3,1, 4,8 i 6,4 na 40 ° C u usporedbi s kontrolnom otopinom (10 mM KNO<sub>3</sub>). Kao modelna otopina korištena je poliakrilna kiselina (PAA) sa i bez odvajanja od površine nehrđajućeg čelika membranom. Nije pronađena značajna razlika za oslobođene količine Fe i Mn između otopina CA, PAA i KNO<sub>3</sub> pri pH 3,1, što ukazuje na druge mehanizme od kompleksiranja. Kod pH 4,8 i 6,4, pronađeno je značajno veće oslobađanje za CA i PAA otopine u usporedbi s otopinom KNO<sub>3</sub>, ali ne i za PAA otopinu, kada PAA molekule nisu uspjele doći do površine nehrđajućeg čelika zbog odvajanja membranom, što implicira dominantno otpuštanje metala inducirano kompleksiranjem mehanizam koji zahtijeva adsorpciju i / ili blisku blizinu sredstva za kompleksiranje na površinu. Oslobađanje kroma najviše ovisi o kompleksiranju CA na pH 4.8 i 6.4. [21]

Ova studija ne procjenjuje pitanje sigurnosti hrane, već pomaže u razumijevanju mehanizama oslobađanja metala u slabo kiseloj sredini limunske kiseline, važne za različite biološke okoliše. Kako bi se dobili valjani rezultati, obzirom da se otpuštaju male količine metala, sve su posude čišćene kiselinom u 10% HNO<sub>3</sub> tijekom najmanje 24 sata, isprane četiri puta u ultračistoj vodi i sušene u laboratoriju na zraku. Membrana se prvo čisti uranjanjem u izopropanol 10 minuta, a zatim u ultračistoj vodi 20 minuta i na kraju temeljito ispiru ultračistom vodom. [21]

Rezultati ispitivanja pokazuju da se udio otpuštenog kroma sa površine nehrđajućeg čelika uronjenog u limunsku kiselinu smanjuje s povećanjem pH vrijednosti limunske kiseline, a udio otpuštenog željeza, nikla i mangana je srednji za pH 3,1, najveći za pH 4,8, a najmanji za pH 6,4 (Slika 12., a-d). Stvaranje oksida na površini nehrđajućeg čelika uočeno je samo kod kroma i željeza. (Slika 12., e). [21]

Usporedba sa i bez odvajanja membranom, u slučaju CA otopine pokazuje da limunska kiselina može proći membranu, dosegnuti površinu od nehrđajućeg čelika i izazvati usporedivo otpuštanje metala kao u kontrolnim mjerenjima bez odvajanja membranom. [21]



Slika 12. Otpuštanje pojedinih metala sa nehrđajućeg čelika prilikom tretiranja limunskom kiselinom (CA), poliakilnom kiselinom (PAA) i otopinom KNO<sub>3</sub> [21]

Obzirom da u vanjskoj otopini nije otkriven nikakav otpušteni metal, pretpostavlja se da su za čišćenje zaslužne površinske, relativno spore interakcije, važne za proces otpuštanja metala. [22]

Ovo istraživanje jasno je pokazalo da je stvaranje kompleksa metala, bilo izravno na površini ili blizu nje, potrebno za oslobađanje metala iz nehrđajućeg čelika u otopini limunske kiseline kod pH 4.8 i 6.4 pri uvjetima ispitivanja (40°C, 5 g / l limunske kiseline). [21]

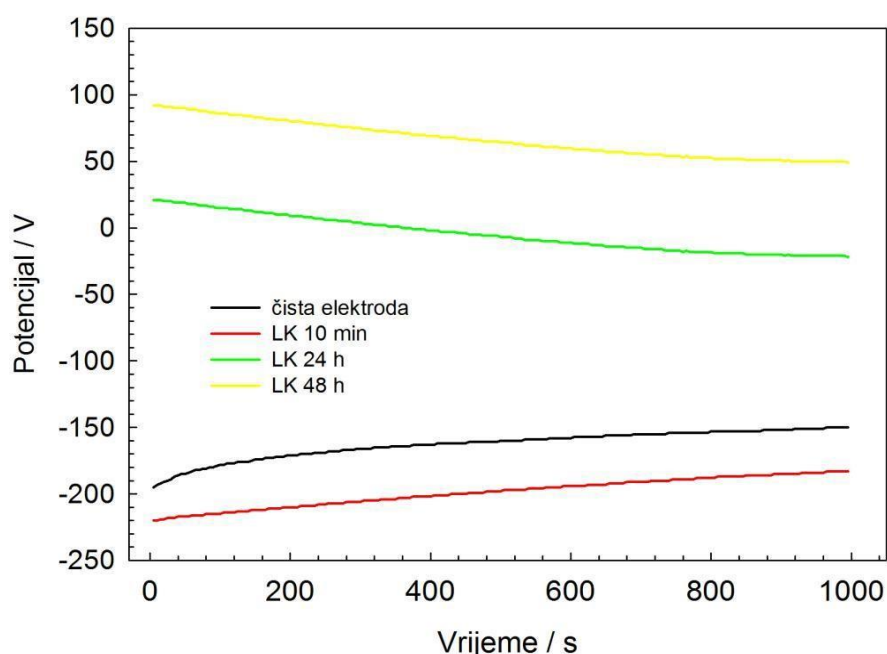
### **6.3. ČIŠĆENJE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA 316L ONEČIŠĆENOG ČESTICAMA ŽELJEZA**

U sklopu projekta koji se provodio na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, kojim su se utvrđivali uzroci korozije dijelova od nehrđajućeg čelika i bakra te mogućnosti primjene privremene zaštite, provedeno je čišćenje otopinom limunske kiseline.

#### **6.3.1. Prvi dio projekta**

U prvom dijelu projekta cilj je bio provjeriti da li postupak čišćenja limunskom kiselinom zaista nema negativan efekt na pasivnost nehrđajućeg čelika i utvrditi koncentraciju, temperaturu i vrijeme izlaganja limunskoj kiselini potrebno da se očisti površina.

Nezagađeni uzorak nehrđajućeg čelika tipa 316L podvrgnut je čišćenju 15% otopinom limunske kiseline pri sobnoj temperaturi, uranjanjem tijekom 2 sata. Obzirom da limunska kiselina nije oksidirajuće sredstvo, uzorci su nakon čišćenja ostavljeni da stoje 10 min, 24 i 48 sati kako bi se formirao oksidni sloj te je nakon toga napravljeno mjerenje korozijskog potencijala tijekom 1000 s (slika 13) i polarizacijsko mjerenje. [7]



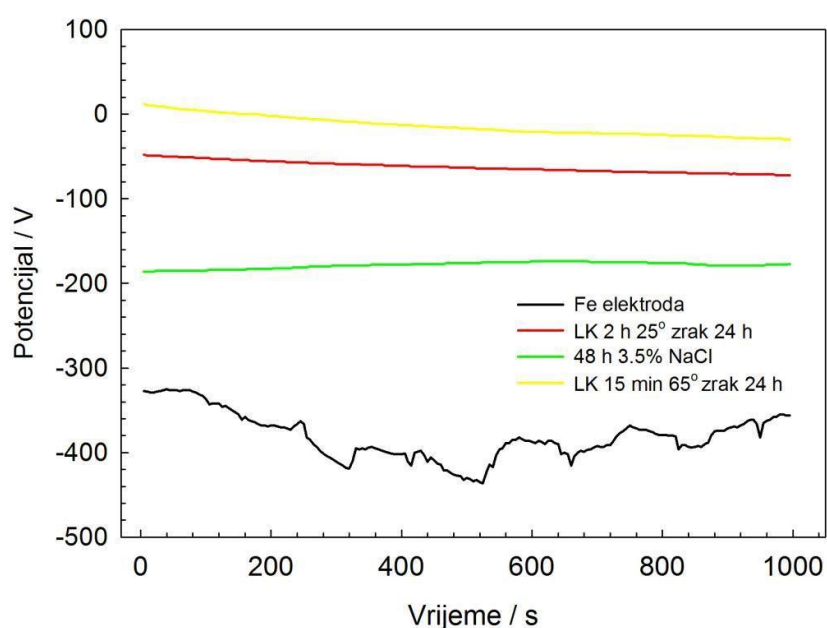
Slika 13. Korozijski potencijal pločica od nehrđajućeg čelika 316L u 3.5% NaCl-u ovisno o stupnju pasivnosti površine i postupku čišćenja/pasivizacije [7]

Na temelju rezultata mjerenja (polarizacijske krivulje nisu prikazane) može se zaključiti, da pozitivniji korozijski potencijal daje manju struju u pasivnom stanju i pozitivniji potencijal jamičaste korozije, te je postignuto bolje pasivno stanje površine. Najbolja pasivnost vidi se nakon 48 sati.

Naknadno su pločice nehrđajućeg čelika 316L zagađene su željeznim strugotinama kako bi se simulirala situacija uočena u praksi. Mjerenjem korozijskog potencijala uzoraka provjerena je uspješnost zagađenja površine. Nezagađeni uzorak i nezagađeni uzorak očišćen limunskom kiselinom čije su polarizacijske krivulje snimljene 10 minuta nakon čišćenja imaju vrlo slične korozijske parametre što ukazuje na neškodljivost postupka čišćenja, te nepasiviranu površinu neposredno po čišćenju. Pasivan nehrđajući čelik ima relativno visok korozijski potencijal, dok onaj kojemu je iz nekog razloga narušeno pasivno stanje ima relativno nizak korozijski potencijal.

Provedeno je čišćenje 15% otopinom limunske kiseline pri sobnoj temperaturi uranjanjem tijekom 2 sata na željezom zagađenom uzorku koji je nakon polarizacije bio zahrđao. Zatim je uzorak ostavljen da stoji 24 sata na zraku te mu je snimljen korozijski potencijal. Kombinacija čišćenja i stajanja na zraku izazvala je puno pozitivniji korozijski potencijal

(za oko 0.3 V) od onog originalnog uzorka, što ukazuje na bolje stanje pasivnosti (slika 14). Nakon mjerenja korozijskog potencijala uzorak je ostavljen da stoji 24 sata u 3.5% otopini NaCl-a što je izazvalo pomak korozijskog potencijala za oko 0.13 V u negativnom smjeru zbog djelovanja korozivne otopine. Potom je uzorak opet očišćen u 15%-tnoj otopini limunske kiseline pri temperaturi od 65°C tijekom 20 minuta i ostavljen da stoji 24 sata na zraku. Nakon toga izmjeren mu je korozijski potencijal koji je pokazao daljnje poboljšanje pasivnog stanja površine porastom potencijala. [7]



Slika 14. Korozijski potencijal pločica od nehrđajućeg čelika 316L u 3.5% NaCl-u ovisno o stupnju pasivnosti površine i postupku čišćenja/pasivizacije [7]

U posljednjem postupku čišćenja postignut je i znatno bolji vizualni izgled površine. Pokazano je da se kombinacijom čišćenja limunskom kiselinom i stajanja na zraku tijekom 24 sata poboljšava stanje pasivnosti i izgled površine željezom zagađenog uzorka, slika 15. [7]



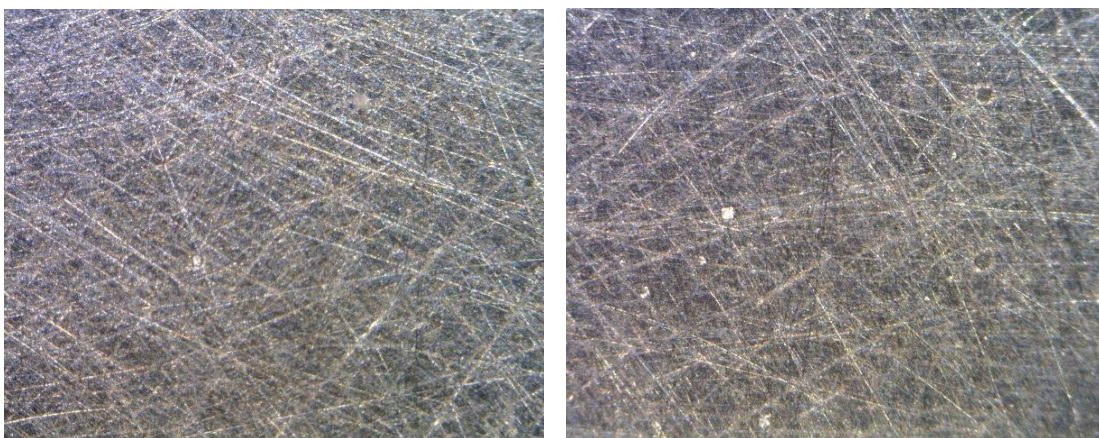
Slika 15. Površina nehrđajućeg čelika nakon (desno) čišćenja u otopini limunske kiseline [7]

### 6.3.2. Drugi dio projekta

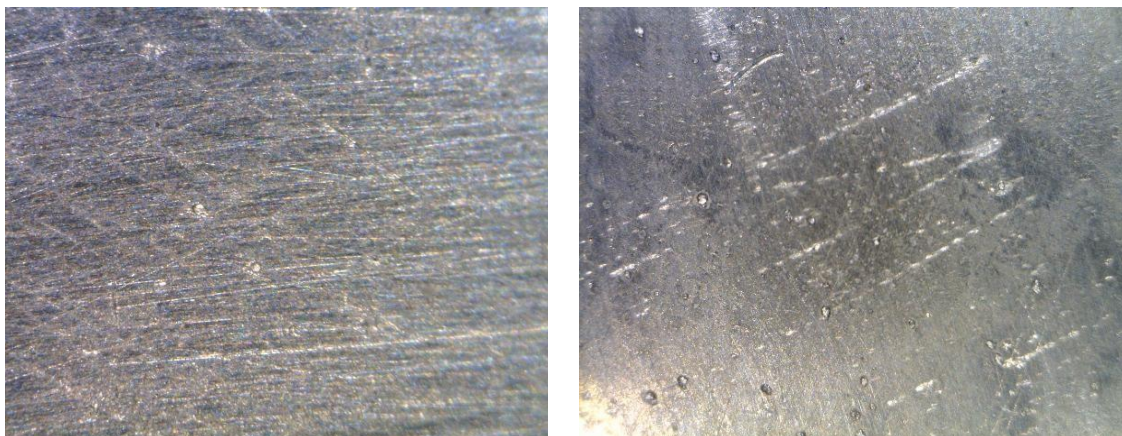
U drugom dijelu projekta su, na istom obliku onečišćenog nehrđajućeg čelika tipa 316L, određeni parametri kao što su optimalna koncentracija otopine limunske kiseline, temperatura otopine, vrijeme čišćenja te vrijeme i temperatura naknadne pasivizacije u 5% NaOH. Čišćeni su i zahrđali i nezahrđali uzorak.

Dobiveni rezultati mjerenja pokazuju da onečišćenu nezahrđalu i zahrđalu površinu moguće jednako uspješno očistiti i 7.5% i 15% otopinom limunske kiseline. Nezahrđali uzorak čisti se (optimalno) 1 h u 7.5 % limunskoj kiselini (slika 16) pri sobnoj temperaturi ili 10 min pri povišenoj temperaturi od 60 °C (slika 17.). [7]



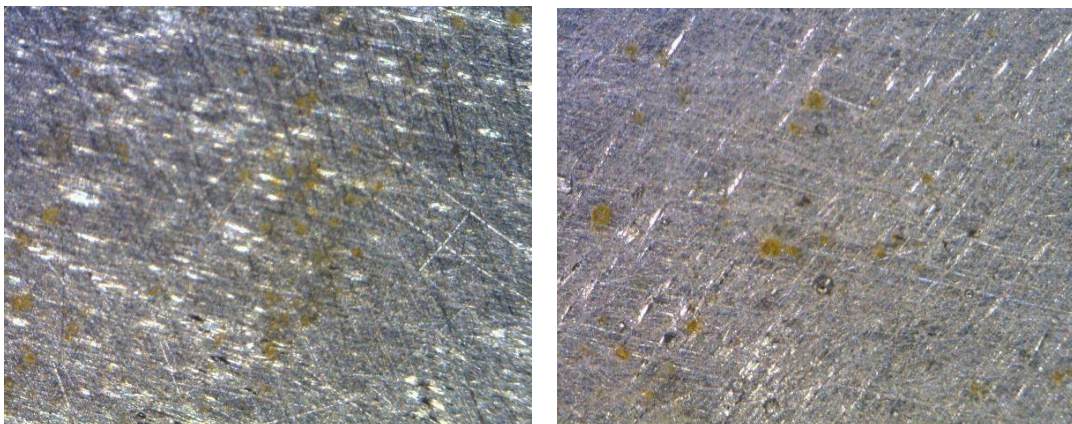


Slika 16. Čišćenje 7.5% limunskom kiselinom pri 23°C, 1 h prije polarizacije (lijevo) i nakon polarizacije (desno) i na 60°C, 10 min (desno) [7]



Slika 17. Čišćenje 7.5% limunskom kiselinom pri 60°C, 10 min prije polarizacije (lijevo) i nakon polarizacije (desno) [7]

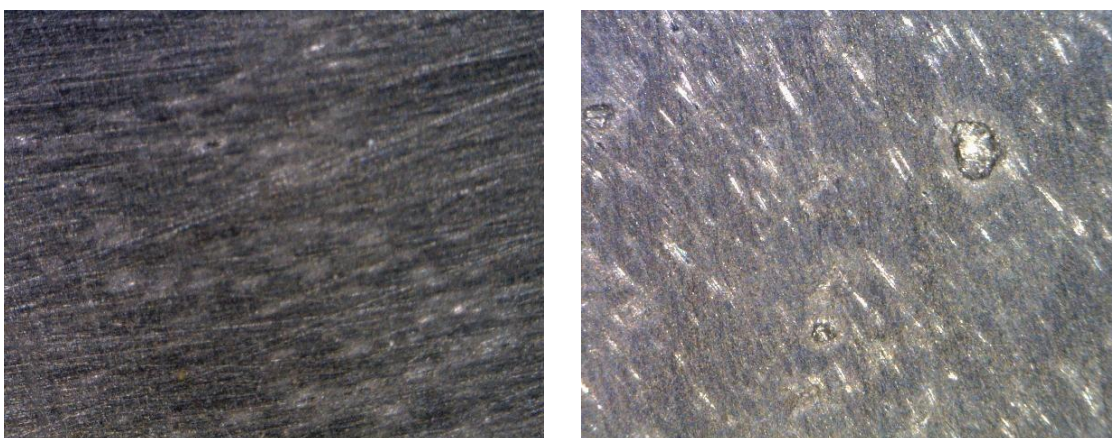
Zahrđali uzorak se može očistiti samo pri 60 °C izlaganjem u trajanju od 1 h (slika 18.). Uspješnost čišćenja potvrđena je činjenicom da se izgled površine znatno poboljšao, a elektrokemijski parametri su se približili onima dobivenim za nezahrđalu pločicu. [7]



Slika 18. Čišćenje zahrđalog uzorka 7.5% otopinom limunske kiseline na 60°C u vremenu od 1h prije polarizacije (lijevo) i nakon polarizacije (desno) [7]

Elektrokemijski parametri pokazuju da je predugo izlaganje limunskoj kiselini također nepoželjno jer dolazi do prejakog narušavanja pasivnog sloja, što je potvrđeno izlaganjem čiste elektrode limunskoj kiselini te je uočeno da se sloj oštećuje prevelikim vremenom izlaganja.

Naknadnom pasivizacijom u NaOH poboljšava se stanje pasivnosti površine. Optimalno vrijeme pasivizacije u 5% NaOH pri 23°C je 2h. (slika 19.) [7]



Slika 19. Pasivizacija u 5% NaOH na 23°C u vremenu od 2h prije polarizacije (lijevo) i nakon polarizacije (desno) [7]

#### **6.4. ČIŠĆENJE OTOPINOM LIMUNSKKE KISELINE U PIVOVARAMA, VINARIJAMA I SPREMNICIMA ZA DESTILACIJU**

Prilikom proizvodnje spremnika od nehrđajućeg čelika (slika 20), obično se pri kraju završnog proizvodnog procesa dodatno umoče u kupku nitratne kiseline kako bi se uklonile moguće kontaminacije nastale prilikom proizvodnog procesa (ulja, zavarivanje i sl.) koje bi mogle utjecati na okus piva ili vina. Djelovanjem kiseline dolazi do procesa pasivizacije, gdje dolazi do formiranja kromovog oksida kao zaštitnog sloja. Pasivizacija se događa vrlo brzo - obično unutar 20 minuta. [22]

Proces pasivizacije se obično provodi u dva dijela [22]:

- a) Temeljito čišćenje i odmašćivanje spremnika od mogućih ulja i ostalih kontaminacija nastalih u procesu proizvodnje spremnika.
- b) Pasivizacija 4 - 10% limunskom kiselinom u toploj vodi, u vremenu od oko 30-tak minuta.

Za pasivizaciju se može koristiti ranije poznata nitratna kiselina, međutim, njena primjena u ovom slučaju može loše utjecati na spremnike nehrđajućeg čelika. Limunska kiselina nije toliko oštra kao nitratna, tako da uklanja željezo iz površine nehrđajućeg čelika ostavljajući za sobom krom i druge 'dobre stvari'. To rezultira stvaranjem optimalnog pasivnog sloja koji štiti nehrđajući čelika od korozije. Uz to, sprječava i kontaminiranje piva ili vina željezom, te im tako može uništiti okus. [22, 23]



Slika 20. Spremnici za vino i pivo napravljeni od nehrđajućeg čelika [22]

## **6.5. PASIVIZACIJA DIJELOVA AVIONA IZGRAĐENIH OD NEHRĐAJUĆEG ČELIKA PRIMJENOM LIMUNSKKE KISELINE**

Norma AMS-QQ-P-35 (koja je zamijenila saveznu specifikaciju QQ-P-35) koristi se u zrakoplovnoj industriji za pasivizaciju dijelova od nehrđajućeg čelika. Tom normom se preporučuje upotreba različitih koncentracija nitratne kiseline (sa i bez kromata), na sobnoj temperaturi ili sa zagrijavanjem. Zrakoplovna industrija također ima svoj specifičan popis rješenja za pasivizaciju nitratnom kiselinom koje su varijacija AMS-QQ-P-35 rješenja. U osnovi, održavanje nekoliko tankova za pasiviranje (čak četiri ili više) kako bi se zadovoljili svi zahtjevi kupaca u zrakoplovnoj industriji.

ASTM (American Society for Testing and Materials) objavila je specifikaciju za pasivizaciju nehrđajućeg čelika koja omogućuje uporabu otopine limunske kiseline kao alternativu otopini nitratne kiseline (ASTM A967-99). Boeing je proveo testiranje pasivizacije otopinom limunske kiseline kao alternativnu pasivizaciji zrakoplovnih dijelova od nehrđajućeg čelika u nitratnoj kiselini. [24]

### **6.5.1. Optimizacija procesa pasivizacije limunskom kiselinom**

ASTM A 967 preporučuje 4 - 10% otopinu limunske kiseline pri temperaturnim rasponima od 70 do 160 ° F, odnosno 20 - 70°C. Međutim, optimiziranjem procesa se dobiju znatno bolji rezultati. Provedena su ispitivanja [18] sa 3 i 15 % limunskom kiselinom, na temperaturi od 24 - 65°C (75 i 150 ° F), a vrijeme uranjanja je bilo 5 i 30 minuta. Rezultati su pokazali da koncentracija ne utječe značajno na proces pasivizacije, ali da je temperatura je jako važan faktor. Povišena temperatura kupki pogoduje boljoj pasivizaciji bez obzira na vremensko razdoblje izlaganja. Kako bi se sačuvala energija, utvrđeno je da je optimalna otopina za pasivizaciju limunske kiseline bila 15%, na temperaturi okoline i za vrijeme uranjanja od 2 sata. Viša koncentracije limunske kiseline odabrana je jer je spremnik za pasiviranje korišten za ovo testiranje bio mali u odnosu na količinu pasiviranih testnih uzoraka, a smatra se da bi viša koncentracija limunske kiseline omogućila konzistentniju pasivizaciju za sve obrađene uzorke. [24]

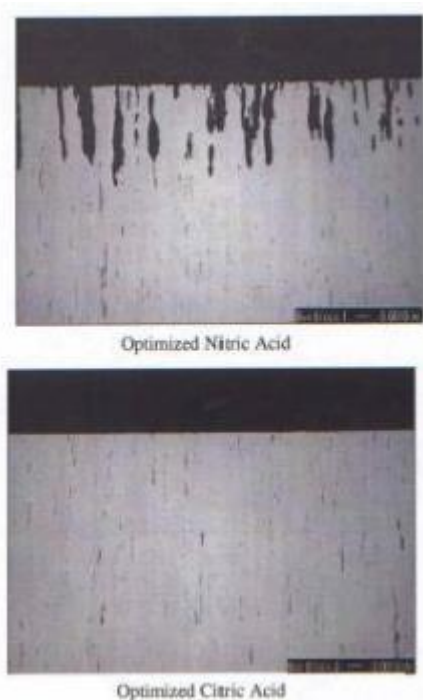
### 6.5.2. Optimizacija procesa pasivizacije nitratnom kiselinom

Uz optimizaciju procesa limunske kiseline, provedena je i optimizacija procesa čišćenja nitratnom kiselinom i procesi su međusobno uspoređeni [24].

ASTM A 967 preporučuje korištenje 20-55% nitratne kiseline pri temperaturama otopine u rasponu od 20 - 60°C (70 do 140°F). Optimizacija je provedena sa 20 - 55% otopinom nitratne kiseline na povišenim temperatura otopine, 23 i 65°C (75 i 150°F), a vrijeme uranjanja je bilo 20 i 120 minuta. Rezultati su pokazali da koncentracija značajno utječe na proces pasivizacije. Viša koncentracija otopine pogoduje boljoj pasivizaciji. Temperatura je također važan faktor, viša temperatura također ukazuje na bolju provedbu procesa. No i niža temperatura pokazuje zadovoljavajuće rezultate. Vrijeme ne utječe značajno. Kako bi se očuvala energija i umanjili troškovi, utvrđeno je da je optimalna primjena 20% otopine nitratne kiseline, na sobnoj temperaturi i uz vrijeme uranjanja od 30 minuta. [24]

### 6.5.3. Usporedna optimiziranih procesa limunske i nitratne kiseline

Slika 21 pokazuje znatno bolju pasivizaciju u optimiziranom procesu s limunskom kiselinom.



Slika 21. Usporedba optimiziranih procesa na nehrđajućem čeliku tip 303 [24]

## **7. ZAKLJUČAK**

Primjena limunske kiseline za pasivizaciju nehrđajućih čelika još nije dovoljno proširena, međutim može se uvidjeti značajan porast primjene u odnosu na nekoliko godina ranije. Različita istraživanja pokazuju učinkovitost procesa čišćenja limunskom kiselinom.

Obzirom da se industrija sve više usmjerava na ekološki prihvatljivije procese proizvodnje, obrade i zaštite od korozijskih oštećenja nehrđajućih čelika, limunska kiselina ima znatnu prednost u odnosu na dugo primjenjivanu nitratnu kiselinu jer njezinom primjenom ne nastaju nikakvi štetni, koji imaju loš utjecaj na okolinu, te je praktično bezopasna za radnike. Također je i sam proces jeftiniji, dovoljne su manje koncentracije otopine, a i relativno prihvatljivo vrijeme za provedbu procesa.

## 8. LITERATURA

- [1] Stupnišek-Lisac, E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007. (20.-21.str.)
- [2] <http://e-metallicus.com/hr/metal/nehrdajuci-celik/sto-je-nehrdajuci-celik.html> (pristup 21.08.2017.)
- [3] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Nehr%C4%91aju%C4%87i\\_%C4%8DelikSlika](https://hr.wikipedia.org/wiki/Nehr%C4%91aju%C4%87i_%C4%8DelikSlika) (pristup 11.09.2017.)
- [4] <http://www.strojopromet.com/inox/> (pristup 21.08.2017.)
- [5] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I., *Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje*, 4. Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007.
- [6] Iz pokusa provedenog na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [7] Martinez, S., Valek Žulj, L., Ivanković, A., *Utvrdjivanje uzroka korozije dijelova od nehrđajućeg čelika i bakrovih legura na MIV-ovim proizvodima namijenjenim uporabi u Arapskom zaljevu i istraživanje mogućnosti primjene privremene zaštite*. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
- [8] Karlsson, J., *Pitting corrosion on stainless steel with and without passivation*, Master thesis in materials chemistry 2017., Centre for Analysis and Synthesis, Lund University, Sweden, 2017.
- [9] Alar, V., *Kemijska postojanost metala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [10] Pavlinec, M., *Utjecaj stanja površine na korozijsku otpornost nehrđajućih čelika*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Završni rad, Zagreb, 2012. Godine
- [11] Horvat M., Samardžić I., Kondić V., *Napetosna korozija*, Veleučilište u Varaždinu, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2009., 103. - 109. str.
- [12] Blažević, I., *Korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućeg čelika*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Diplomski rad, Zagreb, 2013.godine
- [13] [https://en.wikipedia.org/wiki/Intergranular\\_corrosion](https://en.wikipedia.org/wiki/Intergranular_corrosion) (pristup 11.09.2017.)
- [14] [http://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/microbiologically\\_influenced\\_biological\\_microbial\\_corrosion.htm](http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/microbiologically_influenced_biological_microbial_corrosion.htm) (pristup 22.08.2017.)
- [15] <http://www.etc-consulting.com/etd-blog/2016/10/13/mic-microbiologically-influenced-corrosion-analysis-of-stainless-steel-pipe-samples> (pristup 11.09.2017.)

[16] <http://www.besttechnologyinc.com/passivation-systems/what-is-passivation/> (pristup 23.08.2017)

[17] <http://www.mmsonline.com/articles/how-to-passivate-stainless-steel-parts> (pristup 24.08.2017.)

[18] Mateja Mlinarić, *Pregled ekološki prihvatljivih postupaka pasivacije nehrđajućih čelika*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, Zagreb, 2012.

[19] Pattie L. L., *Alternative to Nitric Acid Passivation of Stainless Steel Alloys*, ITB, Inc./NASA Technology Evaluation for Environmental Risk Mitigation Principal Center (TEERM), Mailcode: ITBINC Kennedy Space Center, FL 32899, USA, 2013.

[20] <http://www.pfonline.com/articles/citric-acid-passivation-of-stainless-steel> (pristup 24.08.2017.)

[21] Mazinianian N, Hedberg Y.S., *Metal Release Mechanisms for Passive Stainless Steel in Citric Acid at Weakly Acidic pH*, Journal of The Electrochemical Society, **163** (10) C686-C693 (2016)

[22] <http://beersmith.com/blog/2017/01/09/passivating-stainless-steel-beer-brewing-equipment-to-prevent-corrosion/> (pristup 08.09.2017.)

[23] <http://citrisurf.com/brewery-winery-distillery-passivation/> (pristup 11.09.2017.)

[24] Gaydos S.P., *Passivation of Aerospace Stainless Steel Parts with Citric Acid Solutions*, The Boeing Company, St. Louis, Missouri, USA, 2012., 01-12. str.



## 9. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Živim u Marinovcu, mjestu pored Križevaca. Osnovnu školu Ljudevita Modeca pohađala sam u Križevcima, u razdoblju 2000.-2008. godine. Opću gimnaziju Ivana Zakmardija Dijankovečkoga završila sam 2012. godine, a iste godine upisala sam studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studentsku stručnu praksu odradila sam u tvrtki Pliva HRVATSKA d.o.o, na odjelu Fizikalne karakterizacije (dijelu radne jedinice „TAPI Hrvatska - Istraživanje i razvoj“), u razdoblju od 13.07. do 09.08.2017.