Pasivacija korozijski postojanih čelika

Horvatek, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:122:532041

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

University North Digital Repository

Sveučilište Sjever

Završni rad br. 289/PS/2019

Pasivacija korozijski postojanih čelika

Matija Horvatek, 1525/336

Varaždin, srpanj 2019. godine

Sveučilište Sjever
Sveučilišni centar Varaždin
104. brigade 3, HR–42000 Varaždin

Prijava završnog rada

Definiranje teme završnog rada i povjerenstva

ODJEL Odjel za strojarstvo

STUDIJ preddiplomski stručni studij Proizvodno strojarstvo

PRISTUPNIK Matija Horvatek | MATIČNI BROJ 1525/336

DATUM 08.07.2019. | KOLEGIJ Tehnologija III

NASLOV RADA Pasivacija korozijski postojanih čelika

NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU Passivation of stainless steel

MENTOR Marko Horvat, dipl. ing. | ZVANJE predavač

ČLANOVI POVJERENSTVA

1. dr. sc. Zlatko Botak, viši predavač
2. Marko Horvat, dipl.ing., predavač
3. Katarina Pisačić, dipl.ing., viši predavač
4. Veljko Kondić, mag. ing. mech., predavač
5.

Zadatak završnog rada

BROJ 289/PS/2019

OPIS

U Završnom radu je potrebno obraditi slijedeća područja:
- dati uvod u osnovne korozijske procese i opisati najčešće pojavne oblike korozije
- dati pregled osnovnih grupa korozijski postojanih čelika te svojstva i primjenu istih
- definirati pojam korozijske postojanosti čelika i prikazati osnovne korozijske oblike tzv. nehrđajućih čelika
- definirati značenje i pojmove vezane uz pasivaciju korozijski postojanih čelika
- prikazati osnovne operacije vezane uz proces pasivacije prema ASTM A380 i ASTM A967
- u zaključku dati osvrt na temu Završnog rada

ZADATAK URUČEN 09.07.2019 | POTPIS MENTORA

REPUBLIKA HRVATSKA 5 KOPRIVNICA SVEUČILIŠTE SJEVER

Sveučilište Sjever

Odjel za Proizvodno strojarstvo

Završni rad br. 289/PS/2019

Pasivacija korozijski postojanih čelika

Student

Matija Horvatek, 1525/336

Mentor

Marko Horvat, dipl. ing.

Varaždin, srpanj 2019. godine

Sažetak

U ovom završnom radu obrađuje se tema pasivacija korozijski postojanih čelika. U prvom poglavlju spomenut će se korozija i koje sve vrste korozije postoje. U dugom poglavlju opisati će se korozijski postojani čelici i njihove vrste. Nakon toga će se razraditi pasivacija korozijski postojanih čelika prema normi ASTM A380 i ASTM A967.

Ključne riječi: čelik, korozijski postojani čelik, korozija, ASTM A380 i ASTM 967.

Abstract

In this thesis, the topic passivation of corrosion-resistant steels is discussed. The first chapter will mention corrosion and all existing kinds of corrosion. In the next chapter, corrosion-resistant steels and their kind will be described. Afterwards, corrosion-resistant steel passivation will be developed according to standard ASTM A380 and ASTM A967.

Key words: steel, corrosion-resistant steel, corrosion, ASTM A380 and ASTM 967.

Popis korištenih kratica

FeO	Željezov oksid
O_2	Kisik
Fe	Željezo
mV	Mili volt
V	Volt
Cr	Krom
Si	Silicij
Mo	Molibden
Al	Aluminij
Nb	Niobij
W	Volfram
V	Vanadij
C	Ugljik
Ni	Nikal
Mn	Mangan
Cu	Bakar
N	Dušik
Co	Kobalt
AOD	Argon Oxygen Decarburization - Proces proizvodnje korozijski postojanih čelika
VOD	Vacuum Oxygen Decarburization - Proces proizvodnje korozijski postojanih čelika
ASTM	American Society for Testing and Materials

Sadržaj

Uvod 2
1. Korozija 3
1.1. Vrste korozije 4
1.1.1. Kemijska korozija 4
1.1.2. Elektrokemijska korozija 6
1.1.3. Opća korozija 8
1.1.4. Interkristalna korozija 9
1.1.5. Točkasta korozija 10
1.1.6. Korozija u rasporu 11
1.1.7. Selektivna korozija 11
1.1.8. Erozija i kavitacija 12
2. Korozijski postojani čelici 14
2.1. Razvoj korozijski postojanih čelika 14
2.2. Vrste korozijski postojanih čelika 15
2.2.1. Feritni korozijski postojani čelici 16
2.2.2. Austenitni korozijski postojani čelici 18
2.2.3. Martenzitni korozijski postojani čelici 20
2.2.4. Austenitno-feritni (dupleks) korozijski postojani čelici 22
2.3. Korozija korozijski postojanih čelika 24
2.3.1. Točkasta korozija 24
2.3.2. Napetosna korozija 26
2.3.3. Korozija u rasporu 29
2.3.4. Interkristalna korozija 30
3. Pasivacija korozijski postojanih čelika 31
3.1. Pasivacija prema normi ASTM A380 [43] 31
3.1.1. Operacije u procesu pasivacije 32
3.2. Pasivacija prema normi ASTM A967 [44] 40
3.2.1. Materijal i priprema za proces pasivacije 40
3.2.2. Postupci pasivacije 41
3.2.3. Testiranje učinkovitosti postupaka pasivacije 44
4. Zaključak 47
5. Literatura 48
6. Popis slika 50
7. Popis tablica 52

Uvod

Razvoj korozijski postojanih čelika počinje početkom 20. stoljeća. Kako bi čelik posjedovao svojstvo postojanosti na koroziju mora biti legiran sa minimalno 12% kroma. Vrlo dobra karakteristika ovih čelika je otpornost na koroziju i rad pri povišenim temperaturama, a odlikuje ih i dobar omjer čvrstoće i mase. Nikal je također vrlo važan legirni element ovih čelika, daje im otpornost na djelovanje kiselina. Tako nastaje čelik 1.4301, jedan od najpoznatijih korozijski postojanih čelika sa 18% kroma i 8% nikla.

Najvažnije vrste korozijski postojanih čelika su: martenzitni, austenitni, feritni i duplex čelici.

U ovom završnom radu provo će se opisati korozija čelika i najčešći oblici korozije čelika. Potom će se spomenuti korozijski postojani čelici, ukratko će se navesti njihova najvažnija svojstva, način dobivanja i vrste koje postoje. Nakon toga obrađivati će se pasivacija korozijski postojanih čelika prema normama ASTM A380 i ASTM A967.

1. Korozija

Korozijom se smatra spontano razaranje materijala koja može nastati pod djelovanjem raznih medija kao što su plinovi, kapljevine, krutine agresivnih čestica, te kemijskih i elektrokemijskih procesa. Da bi se zaštitio od korozije i produljio vijek trajanja tvorevine potrebno je odrediti vrstu korozije koja se pojavljuje u određenim eksploatacijskim uvjetima. Vrsta korozije često se vrlo lako može odrediti golim okom. Pojava i oblik nastale korozije ovise o različitim uvjetima. [5]

Najvažnija podjela korozije je podjela prema mehanizmu procesa [5]:

- kemijska korozija metala – odvija se u električki nevodljivim fluidima (neelektrolitima)
- elektrokemijska korozija metala – odvija se u električki vodljivim kapljevinama (elektrolitima)

Zbog mehaničkog, biološkog ili električnog utjecaja pojavljuju se posebni oblici korozije kao što su [5]:

- napetosna korozija
- kavitacijska korozija
- erozijska korozija
- korozija uzrokovana trenjem
- korozija potpomognuta naprezanjem
- galvanska korozija
- korozija usred lutajućih struja
- biološka korozija

Korištenjem materijala koji nisu korozijski postojani u konstruiranju, treba pripaziti na [1]:

- Narušavanje mehaničkih i fizikalnih svojstava konstrukcije – kod mostova, brodova i drugih mehanički opterećenih konstrukcija.
- Propuštanje spremnika ili cjevovoda – petrokemijska industrija
- Zagađivanje korozijom – oprema u farmaceutskoj ili prehrambenoj industriji

1.1. Vrste korozije

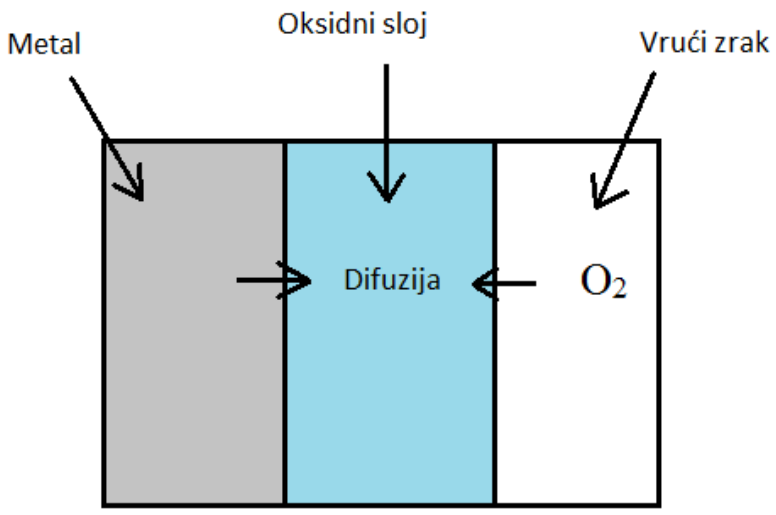
1.1.1. Kemijska korozija

Pod djelovanjem vrućeg i suhog zraka, plinova ili neelektrolita na površini čelika dolazi do kemijskih reakcija koje dovode do kemijske korozije. Primjer ove vrste korozije je stvaranje poroznih oksida kao što su FeO i Fe_2O_3 [1], gdje u atmosferi vrućeg zraka dolazi do spajanja metala s kisikom, taj proces pojavljuje se kod zavarivanja, žarenja, valjanja ili kovanja metala. [2]

Ovisno o mediju u kojem se odvija kemijska korozija može se podijeliti na [2]:

- plinsku koroziju
- koroziju u tekućim neelektrolitima

Plinska kemijska korozija može nastati samo uz uvjet ako su ti plinovi suhi, da zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati ni tekuća voda ni vodena otopina. Najčešće se odvija u vrućem zraku i u sagorijevanim plinovima, a pojavljuje se prilikom vruće obrade metala, valjanja, provlačenja, istiskivanja, kovanja, lijevanja, zavarivanja, kaljenja, a može se pojaviti i u motorima s unutarnjim izgaranjem. [7]



Slika 1.1 Plinska kemijska korozija [7]

Korozija u tekućim neelektrolitima može nastati jedino ako se u tim tekućinama ne nalazi voda, u suprotnom bi došlo do elektrokemijske korozije. Najčešće bezvodne tekućine su nafta i njezini derivati, otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje lakova i boja. Ova vrsta kemijske korozije najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelovima strojeva [7].

Brzina kemijske reakcije ovisi o [4]:

- Okolini koja okružuje metal
- Metalu – struktura, sastav
- Hrapavosti površine, temperaturi i naprezanjima u materijalu
- Kemijskom sastavu produkata korozije

Kako bi se kemijska korozija mogla odvijati mora biti zadovoljen jedan uvjet, to je kemijski afinitet između materijala i okoline. Kemijski afinitet ili kemijska pokretačka sila je sklonost dvaju ili više elemenata ili spojeva da međusobno kemijski reagiraju. Kako bi došlo do procesa korozije dovoljno je da postoji kemijski afinitete između samo jedne komponente materijala i jedne komponente okoline. Kemijski afiniteti mijenjaju se ovisno o temperaturi, vrsti tvari, koncentraciji tvari koje međusobno reagiraju i agresivnosti tvari iz okoline. Kako bi spriječili kemijsku koroziju potrebno je ukloniti nužne faktore za nastanak, a to su: temperatura okruženja i korozijski produkti. Intenzitet i brzina odvijanja procesa povećavaju se s povišenjem temperature. [6]



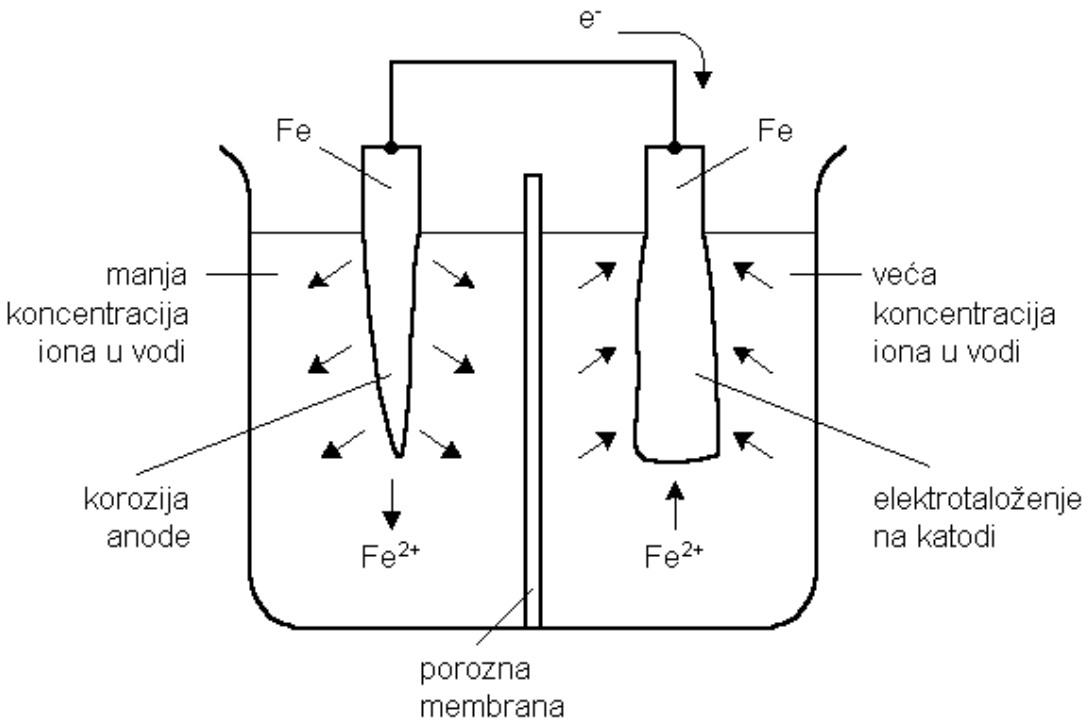
Slika 1.2 Kemijska korozija u cijevima [8]

1.1.2. Elektrokemijska korozija

Do elektrokemijske korozije dolazi kada se metal nalazi u elektrolitu, gdje se metal ponaša kao anoda. Elektroliti mogu biti vlažni plinovi ili vodljive kapljevine. Kod dvaju kratko spojenih galvanskih elemenata, dvaju različitih metala, ako postoji razlika elektopotencijala tih elemenata, dolazi do kemijskog procesa. Ako se metal nalazi u atmosferi vlažnog zraka ili drugih vlažnih plinova čija je vlažnost veća od 60%, doći će do elektrokemijske korozije jer se na površini metala stvara kapljeviti vodeni film ili vodene kapljice. Elektrokemijskoj koroziji su izložene rudarske instalacije, energetska i metalurška postrojenja, građevine, oružje, kućanski aparati. [1]

Elektrokemijska korozija zasniva se na reakciji između metala i medija gdje mogu nastati kontakti [9]:

- dva različita metala sa različitim potencijalima
- dva različita metala sa različitim potencijalima u mediju
- reakcije metala sa okolinom – naziva se galvanska korozija
- reakcija metala u vodenom okolišu nejednake koncentracije kisika



Slika 1.3 Proces odvijanja elektrokemijske korozije [10]

Ako u elektrolit uronimo dva komada metala koji imaju različiti potencijal i izvana ih povežemo vodičem, stvorit će se galvanski članak koji čini izvor električne energije. Između metala koji je uronjen u elektrolit i otopine dolazi do izjednačavanja elektrokemijskog potencijala, te se isti počinje otapati u katione. Ovim procesom metal postaje električki negativno nabijen, zbog čega se otopljeni kationi talože se na metal. Nakon što se otopi i nataloži na metal jednak broj iona, postiže se dinamička ravnoteža. Porozna membrana omogućava prijenos Fe2+ iona između dvije polućelije [7]

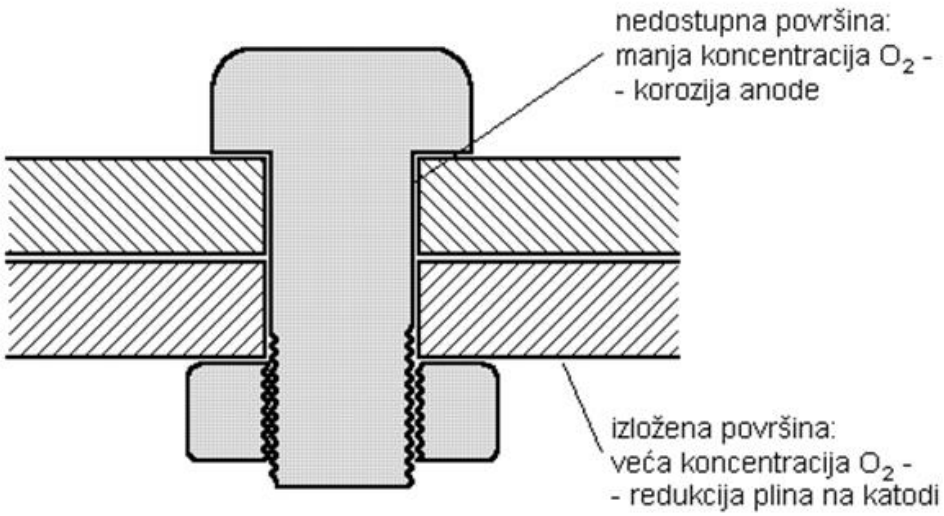
Procesi koji se pojavljuju kod elektrokemijske korozije [4]:

- Anodni proces – otapanje metala i stvaranje elektrona
- Katodni proces – trošenje elektrona



Slika 1.4 Uvjeti postojanja kemijske korozije [11]

Pokretačka sila elektrokemijske korozije je razlika ravnotežnih potencijala lokalne anode i katode. Ta razlika naziva se elektromotorna sila korozijskog članka i ona je pokretač korozijske struje bez koje nema korozije. Mjeri se u mV ili V. Ravnotežni potencijal nekog metala ovisi o: prirodi samog metala, vrsti elektrodne reakcije, temperaturi, koncentraciji reaktanata i korozijskih produkata te o stanju metalne površine. Metali koji imaju negativni elektrokemijski potencijal su neplemeniti, a oni s pozitivnim potencijalom su plemenitiji. Ovo vrijedi samo za čiste metale dok se u praksi radi sa legurama koje nemaju elektrokemijski homogenu površinu. [6]

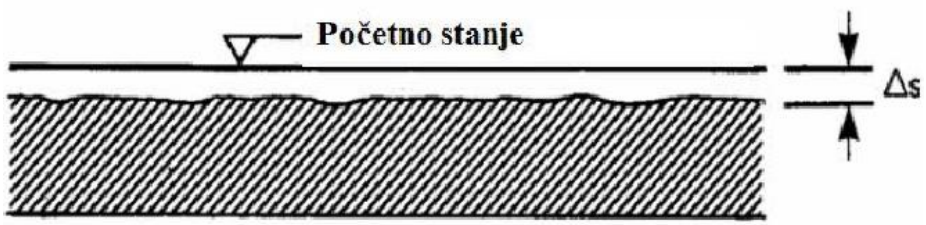


Slika 1.5 Spoj dva različita metala gdje se zbog nedostatka kisika može pojaviti korozija [10]

Slika 1.5 prikazuje jedan od najčešćih primjera elektrokemijske korozije koji nastaje kada se u spoju nalaze dva različita metala u dodiru s različitim količinama kisika. Uzrok nastajanja korozije je neravnomjerna koncentracija kisika. U području manje koncentracije kisika brzina korozije će biti veća. [7]

1.1.3. Opća korozija

Opća korozija je najčešći i najrašireniji oblik korozije koji je pojavljuje po cijeloj površini materijala, no najmanje je opasna vrsta korozije. Može biti neravnomjerna ili ravnomjerna. Intenzitet opće korozije mjeri se smanjenjem dimenzija u godini ili opadanjem mase metala. Čelici koji nisu postojani na koroziju tokom godine gube 0.30 milimetara, korozija im se povećava s povećanjem postotka ugljika u sastavu. Slika 1.6 prikazuje gubitak materijala pod utjecajem opće korozije.



Slika 1.6 Gubitak materijala djelovanjem opće korozije [5]

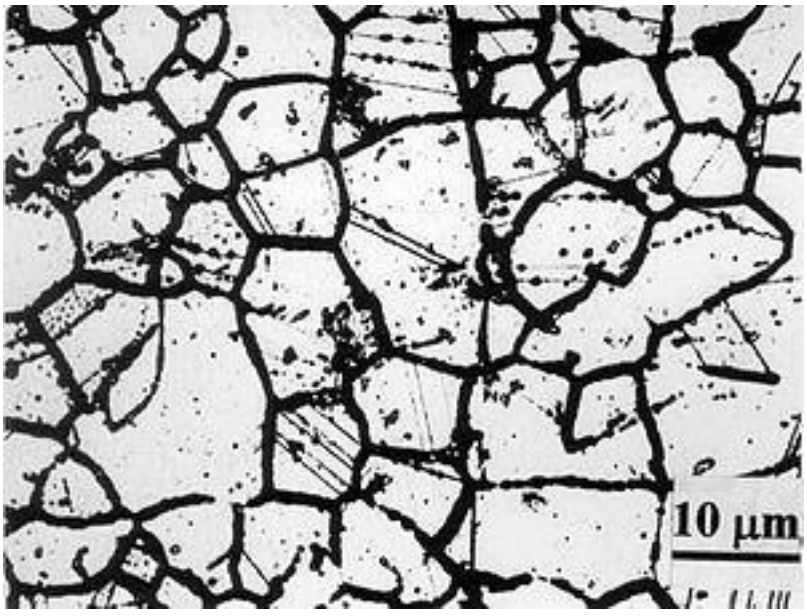
Čelik je moguće zaštititi od opće korozije:

- Premazivanjem
- Dodavanjem više od 0.2% Cu
- Prevlačenjem: niklanje, cinčanje, kositrenje. [1]

Iako opća korozija često može izazvati velike gubitke materijala ne smatra se opasnom. Kako gubitak materijala koji će se pojaviti tokom eksploatacije ne bi znatno utjecao na konstrukciju koja je napravljena od tog materijala, potrebno je predviđeni gubitak dodati debljini konstrukcije. Debljina koja se mora dodati ovisiti će o predviđenom trajanju eksploatacije i o uvjetima u kojima će se sami materijal nalaziti. Korištenjem najjednostavnijih metoda zaštite kao što je premazivanje moguće je intenzitet korozije smanjiti na prihvatljivu razinu. [5]

1.1.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je oblik korozije čije je djelovanje lokalizirano na granicama kristala, širi se u materijal što predstavlja opasnost jer smanjuje kohezijske sile među zrnima što smanjuje vlačnu čvrstoću materijala. Vrlo brzo dovodi do smanjenja čvrstoće pa se lom može pojaviti bez upozorenja. Uzrok pojave interkristalne korozije je prisutnost nečistoća i legirnih elemenata koji stvaraju galvanski spoj na granicama zrna. [5]



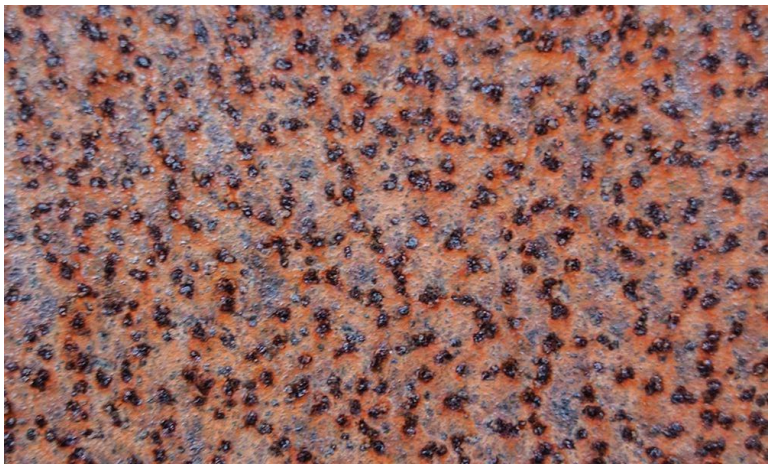
Slika 1.7 Interkristalna korozija [5]

Ovom obliku korozije skloni su austenitni i feritni čelici, martenzitni čelici su potpuno otporni. Čelici postaju skloniji ovom obliku korozije ako je postotak ugljika previsok, ako je brzina ohlađivanja preniska, ako se nalaze u kiseloj otopini kao što je solna kiselina, dušićna kiselina ili sumporna kiselina. [2]

1.1.5. Točkasta korozija

Ovaj oblik korozije najčešće se pojavljuje u obliku malih jamica na površini materijala koje s vremenom mogu prijeći u rupice ako se radi o limovima. Ako na površini materijala dođe do prodora zbog čega ovo mjesto postaje aktivno i manje pasivno od ostatka pasivirane površine, na tom mjestu doći će do točkaste korozije. Aktivna mjesta ponašaju se kao anoda, a pasivna površina koja je mnogo veća ponaša se kao katoda. Vrlo jake struje stvaraju se na aktivnim mjestima što vrlo brzo dovodi do otapanja anode. Ovo djelovanje može biti toliko jako da se lim debljine 6 mm prošuplji u razdoblju od 36 sati. [2]

Otpornost čelika na ovu vrstu korozije povisuje se udjelom nikla, kroma i dušika, a smanjuje se udjelom ugljika i sumpora. Opasnost točkaste korozije najbolje se smanjuje pasiviziranjem i katodnom zaštitom. [2]

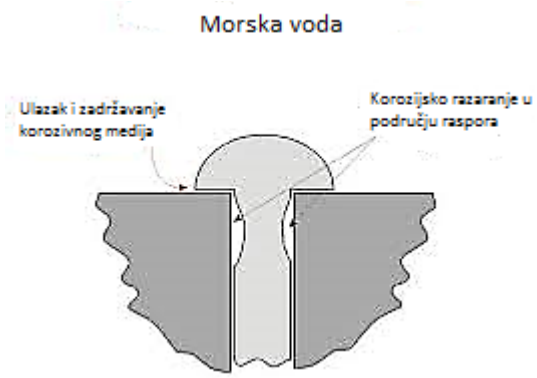


Slika 1.8 Točkasta korozija cijevi [12]

1.1.6. Korozija u rasporu

Korozija u rasporu nastaje ako se između dva strojna ili konstrukcijska elementa nalazi uska zračnost, na primjer između zakovice i lima, između matice i vijka, ispod brtvi. Ukoliko u uskoj zračnosti postoji nedovoljan dotok kisika pasivnom sloju će slabiti djelovanje i onemogućiti će se njegovo obnavljanje. U prisutnosti vodenih kloridnih otopina razara se pasivni sloj što vrlo brzo dovodi do korozije u rasporu, pa i do pojave točkaste korozije.

Ova vrsta korozije smanjuje se izoliranjem, čišćenjem površina prije montaže, upotrebom suhih brtvi i čvrstim pritezanjem dijelova. [2]



Slika 1.9 Korozija u rasporu [13]

1.1.7. Selektivna korozija

Selektivna korozija je oblik korozije koji napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenata višefaznog ili višekomponentnog materijala. Pojavljuje samo u višekomponentnim materijalima. Selektivna korozija može biti lokalna i opća, a češće se pojavljuje u elektrolitima nego u neelektrolitima. Opasnost ove korozije je u tome što pretvara čvrst i duktilan metal u slab i krhak koji je podložan lomu. Može proći neopaženo te tako izazvati velike probleme i katastrofe. [6]



Slika 1.10 Selektivna korozija ventila [14]

1.1.8. Erozija i kavitacija

Kod strujanja tekućina ili plinova oko metala može doći do erozijsko – korozijskog efekta, posebno ako se pojavljuju jake turbolencije i ako medij sadržava čvrste čestice kao što su pijesak ili prašina. Takav medij djeluje mehanički na površinu metala, površina postaje mehanički čista i samim time podložnija koroziji. Čvrste čestice koje se nalaze u mediju u tom slučaju plastično deformiraju materijal i čine ga još podložnijim koroziji, a rezultat su jamice ili kanali. [2]

Erozijsku koroziju možemo podijeliti na tri skupine [5]:

a) Korozija uslijed udara, javlja se u sustavima s više faza
b) Korozija uslijed djelovanja čestica koje se kreću duž površine, a istodobno su u dodiru sa površinom.
c) Korozija uslijed turbulencije, javlja se u područjima s osobito jakim turbulencijama, kao što su ulazi ili krajevi cijevi.

Ako u tekućini dođe do nagle promjene tlaka stvaraju se mjehurići pare koji su vrlo opasni za materijal jer mogu dovesti do jakih oštećenja kavitacijom. Kavitacijska oštećenja materijala sprječavaju se sniženjem brzine strujanja, a strujanje bi trebalo biti laminarno [2].



Slika 1.11 Erozijsko korozijsko oštećenje cjevovoda za transport nafte [13]

2. Korozijski postojani čelici

Korozijski postojani čelici su čelici legirani sa visokim udjelom kroma. Za razliku od ostalih vrsta čelika, ovo je relativno nova vrsta. Kao pokretač industrijske ere korozijski postojanih čelika smatra se Harry Brearly, engleski metalurg koji je živio početkom 20. stoljeća. Stvarno otkriće nehrđajućega čelika pripisuje se razdoblju 1905.–1912. godine, a 1913. godine ova vrsta čelika počinje se komercijalno proizvoditi. Važnost korozijski postojanih čelika može se vidjeti kod područja koja se oslanjaju na njihovu uporabu. To su automobilska industrija, brodogradnja, arhitektura, građevinarstvo, kemijska i te medicinska industrija gdje se korozijski postojani čelici uvelike koriste u izradi medicinskih instrumenata i implantata. [15]

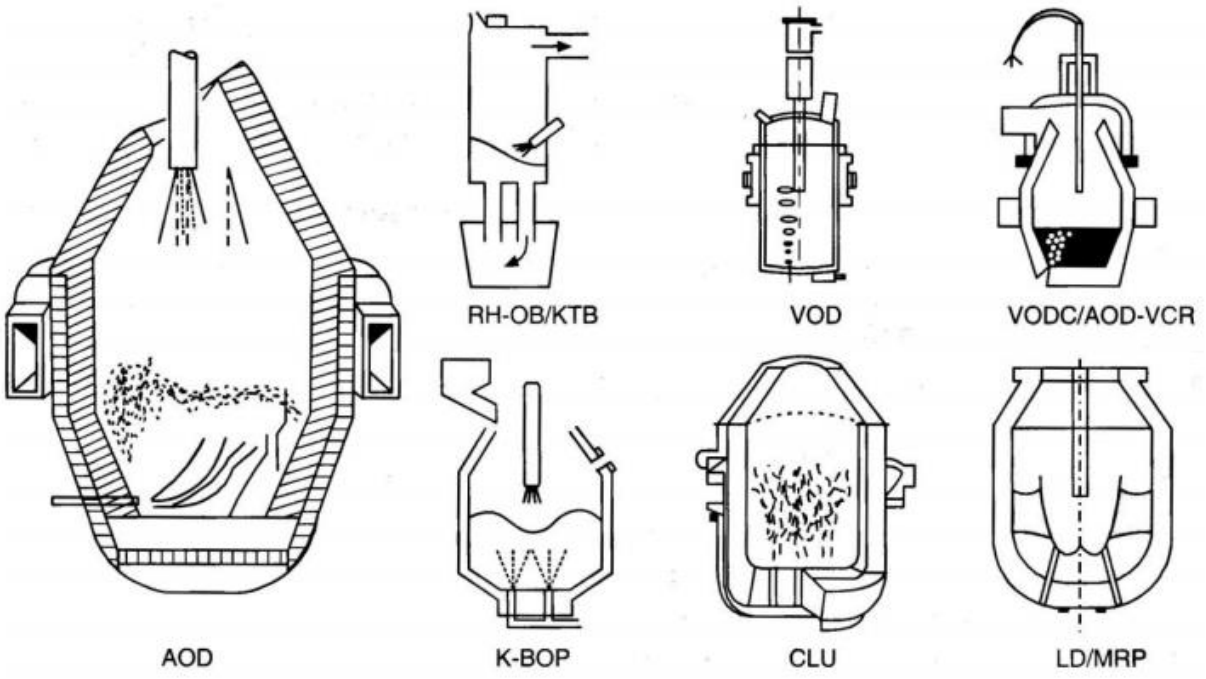
2.1. Razvoj korozijski postojanih čelika

Korozijski postojani čelici u početku su se dobivali u elektrolučnoj peći. Kao sirovina za dobivanje ove vrste čelika koristio se ugljični čelični otpad, željezna ruda i pečeno vapno. Nakon pretaljivanja čeličnog otpada razina ugljika korigirala se dodavanjem željezne rude. Najčešći sadržaj ugljika bio je 0.07-0.08%. Kako bi se postigao željeni sadržaj kroma u više navrata dodavao se niskougljični ferokrom. Talina se konstantno miješala, a izljevala se nakon postizanja željene temperature. [3]

Razvojem elektrolučnih peći za ubrzavanje oksidacije ugljika počeo se koristiti plinoviti kisik, nepovoljan učinak ovog postupka je oksidacija kroma. Kako bi se izbjegla oksidacija kroma razvijen je AOD postupak koji uz pomoć argona može talinu odugljičiti na prihvatljivu razinu bez oksidacije kroma. Provodi se istodobnim korištenjem kisika i argona, isti je donio veliki doprinos u proizvodnji korozijski postojanih čelika. [3]

Moderni način izrade korozijski postojanih čelika započeo je 1970. godine, to je dupleks proces koji se sastoji od elektrolučne peći i AOD konvertora. U elektrolučnoj peći pretaljuje se sirovina i dobiva rastaljena metalna talina koja se potom uljeva u AOD konvertor.

Danas se koriste i tripleks procesi koji se sastoje od peći, konvertora i vakumskog postrojenja. Završna faza kod tripleks procesa je vakuumska obrada čelika u livnom loncu. Najpoznatiji je VOD proces kod kojeg se odugljičenje taline vrši kisikom u vakumu. Većina proizvoda izrađenih od korozijski postojanih čelika koji su proizvedeni prije 30-ak godina sad se vraćaju u čeličane na pretaljivanje kao čelični otpad. [3]



Slika 2.1 Shematski prikaz postupaka za proizvodnju korozijski postojanih čelika [16]

2.2. Vrste korozijski postojanih čelika

Korozijski postojani čelici najčešće se dijele prema njihovoj kristalografskoj strukturi iz razloga što ista ima vrlo jak utjecaj na mehanička i fizikalna svojstva. Kako bi čelik bio korozijski postojan jedan od uvjeta je monofazna mikrostruktura, većina nehrđajućih čelika je monofazna, ali postoje vrste sa namjerno postignutom dvojnom mikrostrukturom. Kod tih vrsta je važno da razlika potencijala bude što je moguće manja kako u agresivnom mediju ne bi došlo do korozije. Kako bi čelik na sobnoj temperaturi posjedovao određenu vrstu mikrostrukture potrebno ga je legirati određenim legirnim elementima. Legirni elementi dijele se na alfagene legirne elemente koji pomiču ili stabiliziraju ferit i gamagene legirne elemente koji pomiču ili stabiliziraju austenit.

Tako se korozijski postojani čelici mogu podijeljeni na četiri osnovne vrste [17]:

- feritni korozijski postojani čelici
- austenitni korozijski postojani čelici
- martenzitni korozijski postojani čelici
- austenitno-feritni (dupleks) korozijski postojani čelici

Alfageni legirni elementi	Gamageni legirni elementi
Cr	C
Si	Ni
Mo	Mn
Al	Cu
Nb	N
W	Co
V	

Tablica 2.1 Podjela legirnih elemenata [18]

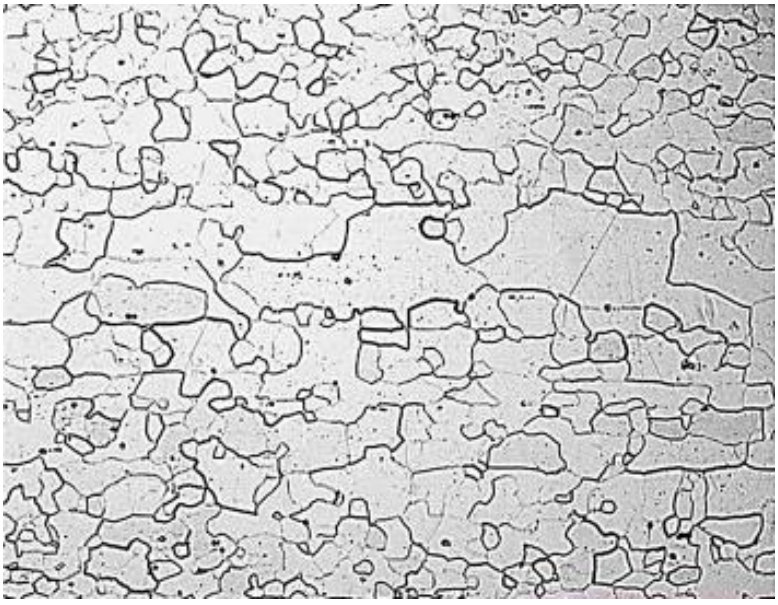
2.2.1. Feritni korozijski postojani čelici

Kako bi dobili čelik koji na sobnoj temperaturi posjeduje monofaznu feritnu strukturu, mora sadržavati vrlo niski udio ugljika, manji od 0,1 % i vrlo visoki udio kroma koji se kreće od 13 do 17%. Nedostatak ove vrste korozijski postojanih čelika je što nemaju sposobnost fazne transformacije, to uvelike otežava bilo kakve toplinske obrade jer se onemogućuje ponovno usitnjenje pogrubljenog zrna. Jedini način usitnjenja pogrubljenog zrna mogao bi se postići hladnim deformiranjem ili rekristalizacijskim žarenjem na temperaturi oko 615 °C i hlađenjem kroz 15 minuta na zraku ili u vodi. [2]

Ova vrsta ima centrirano kubičnu rešetku koja određuje njihova osnovna svojstva i karakteristike. Važna karakteristika je dobra otpornost na koroziju u rasporu, točkastu i napetosnu koroziju, osobito u medijima koji sadrže kloride. Feritni su čelici visoko korozijski postojani na [2]:

- Dušičnu kiselinu,
- Vodene otopine dušične kiseline
- Smjese dušićne, solne i fosforne kiseline
- Amonijev salitrij

Nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala, amonijeva bifluorida, octene kiseline, barijevog klorida i broma. Korozijska postojanost povisuje im se povišenjem udjela Cr i smanjenjem udjela C.



Slika 2.2 Mikrostruktura feritnih korozijski postojanih čelika [19]

Feritni korozijski postojani čelici primjenjuju se na temperaturama nižim od 400 °C iz razloga što se na višim temperaturama pojavljuje krhkost i nastajanje krhkih faza. Pri dužem zadržavanju materijala u temperaturnom rasponu od 520 °C do 850 °C dolazi do stvaranja krhke σ-faze. Na temperaturama iznad 900 °C dolazi do pogrubljenja zrna što nepovoljno utječe na toplinske obrade i zavarivanje. Što je udio kroma u čeliku viši to će se ove pojave pojavljivati brže. [2]

Koko bi poboljšali svojstava feritnih korozijski postojanih čelika potrebno je smanjiti udio nečistoća i primjesa. To se može postići korištenjem suvremenih metoda rafiniranja poput indukcijskih vakuumskih peći. Čelici dobiveni ovakvim postupcima nazivaju se superferitni, a razvijeni su za točno određenu namjenu. [2]

Osnovna svojstva feritnih korozijski postojanih čelika [1]:

- relativno su mekani
- slabo oblikovljivi deformiranjem
- magnetični
- slaba zavarljivost
- dobro obradljivi postupcima odvajanjem čestica
- slaba postojanost prema kloridnim otopinama

- nisu otporni na rastaljene materijale
- jeftiniji od ostalih korozijski postojanih čelika
- lomljivi pri niskim temperaturama

Feritni korozijski postojani čelici primjenjuju se u izradi dijelova kućanskih aparata, auto dijelova, dijelova uređaja u mljekarama i pivovarama, okvire prozora, prevlake hladnjaka, kvake, okvire retrovizora, u petrokemijskoj industriji. [2]



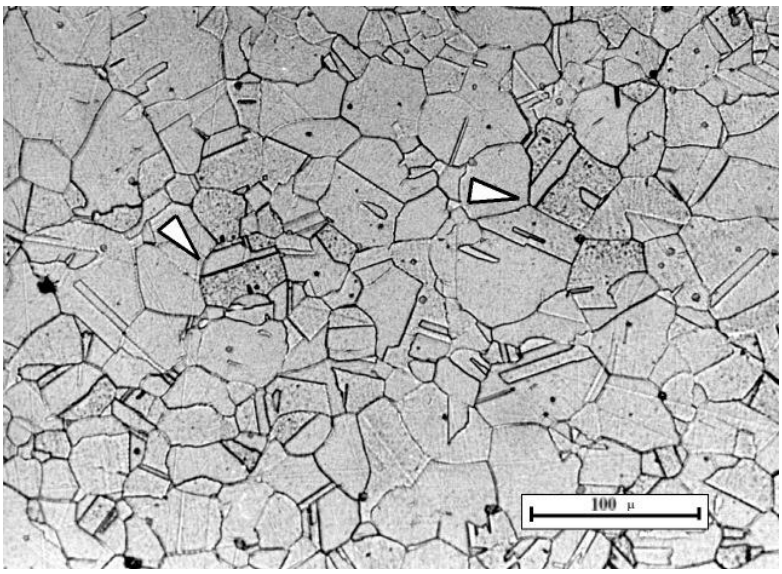
Slika 2.3 Kućanski aparati izrađeni od korozijski postojanih čelika [20]

2.2.2. Austenitni korozijski postojani čelici

Sastav ove vrste čelika sastoji se od 0.02 do 0.15% C, od 15 do 20% Cr, 7 do 20% Ni. Eventualno se dodaju još Mo, Ti, Nb, Ta i N, no viši udio ovih dodataka dovodi do pojave ferita u austenitu. Krom i nikal dodaju se s ciljem proširenja gama područja kako bi austenitna struktura postojala pri sobnim temperaturama. [2]

Svojstva austenitnih korozijski postojanih čelika [1]:

- Magnetični zbog austenitne strukture
- Dobro oblikovljivi u hladnom stanju
- Otporni na organske i anorganske kiseline, lužine i soli
- U određenim uvjetima podložni su interkristalnoj koroziji
- Moguća primjena do -273°C zbog zadovoljavajuće žilavosti



Slika 2.4 Struktura austenitnog korozijski postojanog čelika [21]

Mikrostruktura austenitnih korozijski postojanih čelika može biti monofazna austenitna ili austenitnoferitna s 5 do 10% δ-ferita. Delta ferit može negativno utjecati na ponašanje čelika pri toploj obradi, prilikom zavarivanja prisutnost delta ferita smanjuje mogućnost pojave toplih pukotina, smanjuje otpornost na točkastu i koroziju u rasporu, smanjuje istezljivost i žilavost, povećava opasnost od nastanka σ-faze na povišenim temperaturama. [2]

Zadržavanjem austenitnih korozijski postojanih čelika na temperaturama između 550 i 850°C dolazi do stvaranja vrlo krhke σ-faze i formiranja karbida tipa $M_{23}C_6$ na granicama zrna. Ova pojava dovodi do smanjenja udjela kroma u područjima oko granica zrna i naziva se senzibilizacija čelika. Ako udio kroma padne ispod 12% nastaju predispozicije za interkristalnu koroziju i smanjenje otpornosti na točkastu i koroziju u rasporu. [2]



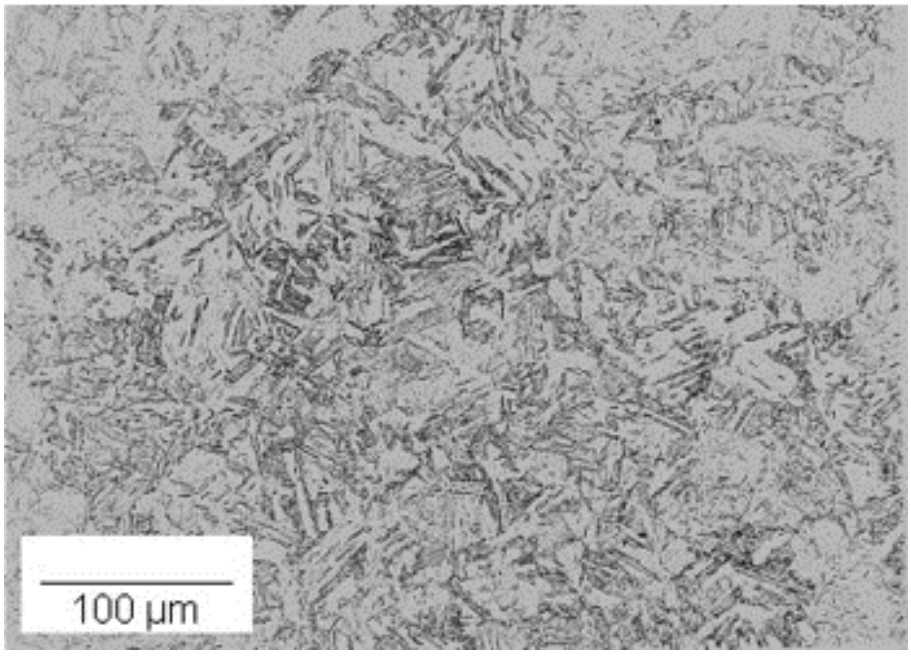
Slika 2.5 Cijevi izrađene od austenitnog korozijski postojanog čelika [22]

Austenitni korozijski postojani čelici primjenjuju se u industriji boja, umjetnih vlakana, industriji tekstila, plastike i nafte. [1]

2.2.3. Martenzitni korozijski postojani čelici

Sastav martenzitnih korozijski postojanih čelika sastoji se od 0.2 do 1% C i od 13 do 18% Cr. Uz ove elemente mogu se nalaziti još i do 1.3% Mo i do 2.5% Ni. Martenzitna struktura, mehanička svojstva i korozijska postojanost postižu se kaljenjem na zraku ili u ulju te naknadnim popuštanjem. U većini slučajeva dobiva se monofazna martenzitna ili martenzitno-karbidna struktura. Kako bi se postigla što bolja korozijska postojanost ove vrste potrebno je otopiti što veći udio karbida, no ovaj postupak dovodi do smanjenja otpornosti na abrazijsko trošenje. Kako se ova vrsta korozijski postojanih čelika većinom koristi za izradu noževa koji zahtijevaju obje karakteristike biti će nužno pronaći kompromis. [2]

Ove vrste čelika mogu se podijeliti u dvije skupine, to su konstrukcijski i alatni. Konstrukcijski sadrže manje ugljika (do 0,25 %), poboljšavaju se a nakon toplinske obrade, imaju monofaznu martenzitnu mikrostrukturu koja daje dobru korozijsku postojanost. Alatni sadrže više od 3% ugljika, popuštaju se a nakon kaljenja, imaju dvofaznu mikrostrukturu martenzita i karbida. Takva struktura smanjuje im korozijsku postojanost, ali povećava tvrdoću i otpornost na abrazijsko trošenje. [2]



Slika 2.6 Mikrostruktura martenzitnog korozijski postojanog čelika [23]

Postupke toplinske obrade martenzitnih korozijski postojanih čelika čine žarenje, kaljenje, nisko i visoko temperaturno popuštanje. [2]

Žarenje

Martenzitni korozijski postojani čelici podvrgavaju se sferoidizacijskom žarenju s ciljem poboljšanja obradljivosti, dolazi do smanjenja tvrdoće što poboljšava obradljivost odvajanjem čestica i hladnu oblikovljivost. Nakon grube obrade preporuča se provesti žarenje na redukciju zaostalih napetosti i završne obrade. [2]

Kaljenje

Cilj ovog postupka je postizanje martenzitne mikrostrukture. Prije samog zagrijavanja materijala na temperaturu austenitizacije, zbog niske toplinske provodljivosti poželjno je provesti predgrijavanje. Temperatura austenitizacije ne smije biti previsoka jer dovodi do povećanja zrna i povećanja udjela zaostalog austenita nakon gašenja što dovodi do snižavanja tvrdoće i žilavosti. Gašenje je moguće provesti na zraku, no u većini slučajeva se provodi u ulju s ciljem osiguranja potpunog prijelaza austenita u martenzit. Prebrzo hlađenje može dovesti od nastanka pukotina i deformacija. Nakon kaljenja čelik je krhak i tvrd. [2]

Popuštanje

Popuštanje martenzitnih korozijski postojanih čelika provodi se s ciljem povišenja žilavosti martenzita i sniženja zaostalih naprezanja. [2]



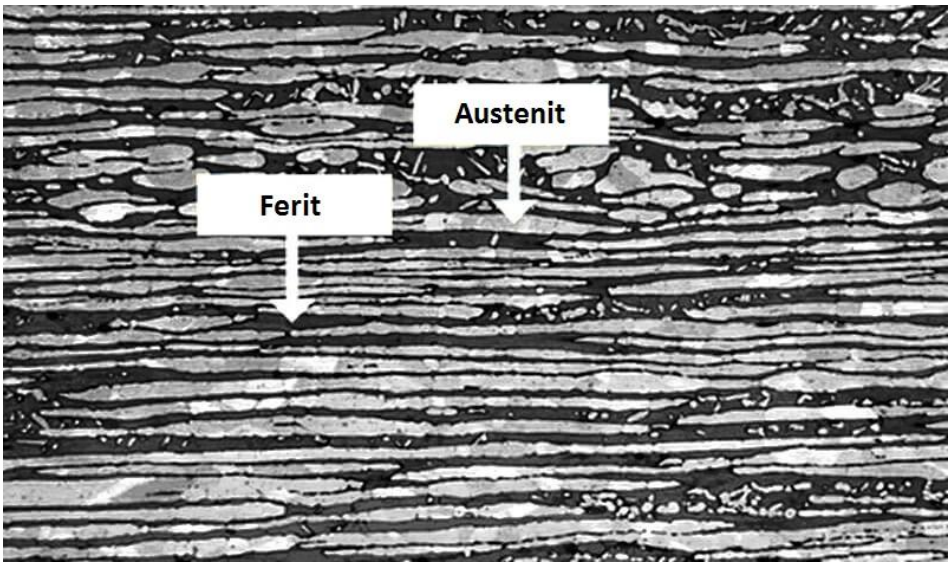
Slika 2.7 Primjena martenzitnih korozijski postojanih čelika u izradi noževa [24]

Kod martenzitnih korozijski postojanih čelika kojima se martenzit finish linija nalazi ispod sobne temperature, potrebno je provesti duboko hlađenje. Provodi se s ciljem da sav zaostali austenit prijeđe u martenzit, kao bi ohladili materijal koristi se suhi led ili tekući dušik. Brzina hlađenja mora biti manja od 2 °C/min, a vrijeme hlađenja iznosi 24 do 36 sati. [21]

Martenzitni korozijski postojani čelici primjenjuju se u izradi kirurških instrumenata, pribora za jelo, za izradu strojnih dijelova kao što su osovine, turbinske lopatice, ventili, vijci, opruge. Primjenjuju se za izradu kalupa za preradu polimera i u industriji papira. [2]

2.2.4. Austenitno-feritni (dupleks) korozijski postojani čelici

Dupleks čelici posjeduju dvofaznu mikrostrukturu koja se sastoji od ferita i austenita. Omjer faza je većinom oko 50:50, a ovisi o kemijskom sastavu i toplinskoj obradi. Sadrže krom i nikal, uz dodatke Ti, Si, Mo, Nb. Pri stvaranju ove vrste čelika nije zadovoljen jedan od uvjeta postojanosti na opću koroziju, a to je monofaznost strukture. Posebni oblici korozije često predstavljaju veću opasnost od opće korozije no taj uvjet ne predstavlja preveliki problem. Prednost dvofazne strukture su bolja mehanička svojstva nego kod monofazne strukture.



Slika 2.8 Mikrostruktura dupleks korozijski postojanih čelika [25]

Pri temperaturama višim od 1000°C dupleks čelici sadrže povišeni udio ferita, hlađenjem se formira austenitna faza, u početku na granicama zrna, a s vremenom i po određenim kristalografskim ravninama unutar feritnog zrna. Kako bi se postigla fazna ravnoteža čelik mora sadržavati podjednake volumne udjele ferita i austenita. Količina austenita koja će se pojaviti ovisiti će o brzini ohlađivanja ferita, vrsti i udjelu legirnih elemenata te o brzini difuzije

pojedinog legirnog elementa. Brzina ohlađivanja se iz tog razloga podešava tako da pri temperaturama između 1050 i 1150℃ u mikrostrukturi ima 50% ferita i 50% austenita. Dalje se gašenje odvija u vodi što zadržava ovaj fazni omjer i na sobnoj temperaturi. [2]

Svojstva dupleks korozijski postojanih čelika [2]:

- Slaba otpornost na opću koroziju
- Dobra otpornost na jače razrijeđene kiseline kao što su limunska kiselina, octena kiselina, mliječna kiselina.
- Nisu otporni na rastaljeni Al, Sb, Sn, željezni klorid.
- Manja osjetljivost na vodikovu krhkost
- Bolja mehanička svojstva i niža cijena nego kod austenitnih korozijski postojanih čelika
- Obradljivost je slična kao kod feritnih i austenitnih čelika
- Dobra zavarljivost

Petrokemijska industrija	Alati za ekstruziju PVC-filma, separatori polipropilena, cijevi izmjenjivača topline, cijevi dekompozera, vlažni separatori
Industrija nafte i plina	Lopatice miješalica, crpke, zasuni, cjevovodi, ventili, pumpe za mulj, destilatori
Mornarica	Osovine propelera, kormila, klizni ležaji, dijelovi crpki
Kemijsko-procesna industrija	U proizvodnji masnih kiselina, za rad s otopinama
Transport	Cisterne za prijevoz ulja, voćnih sokova, mlijeka, vode
Industrija papira	Cijevi regeneracijskih peći, osovine mješača za izbjeljivanje, usmjerivači

Tablica 2.2 Primjeri primjene dupleks korozijski postojanih čelika [2]

2.3. Korozija korozijski postojanih čelika

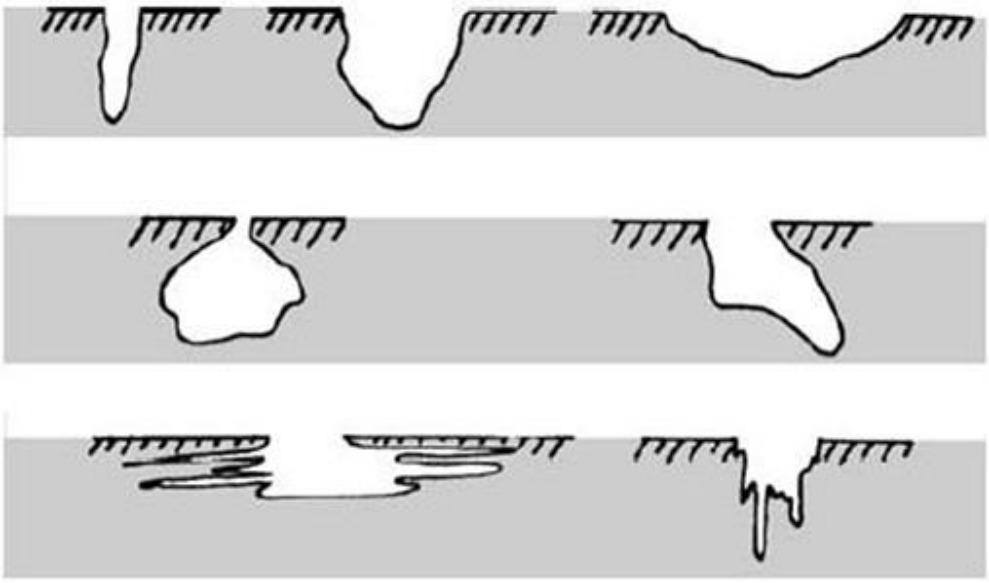
Korozijska postojanost korozijski postojanih čelika očituje se u stvaranju nevidljivog sloja kromovog oksida koji površinu metala čini zaštićenom od korozije. Ovaj nevidljivi sloj nastaje kao posljedica visokog legiranja kromom. U vlažnoj atmosferi ili vodenim otopinama koje sadrže oksidanse dolazi do izražaja pasivnosti ove vrste čelika. Prilikom izvođenja obrada kao što su rezanje, bušenje, poliranje, može doći do depasivacije, zaštitni sloj može postati nestabilan. Do depasivacije korozijski postojanih čelika dolazi u kloridnoj kiselini, reduktivnim elektrolitima, sulfatnoj kiselini, osobito pri povišenim temperaturama, a izaziva bržu ili sporiju opću koroziju. Najopasnija je lokalna depasivacija, jer se tada čelik nalazi u aktivno-pasivnom stanju, a korozija koja se pojavljuje na aktivnom dijelu površine je i nekoliko puta brža od korozije ugljičnih čelika. Lokalna korozija pojavljuje se na površini metala i prodire prema unutrašnjosti presjeka. Do potpune depasivacije dolazi ako se površina tretira otopinom solne kiseline ili fluorida. [7]

Vrste lokalne korozije koje se mogu pojaviti na korozijski postojanim čelicima:

- točkasta korozija
- korozija u rasporu
- napetosna korozija
- interkristalna korozija

2.3.1. Točkasta korozija

Nastanak pasivnog filma na površini i njegova sposobnost zaštite od korozije omogućuje široku primjenu korozijski postojanih čelika. Na pasivnom filmu često se mogu pojaviti različiti nedostaci koji čine potencijalna mjesta za razvoj lokalne korozije, iako ostatak neoštećenog filma ostaje pasivan. Za razliku od jednolike korozije koju je lako uočiti jer se odvija preko cijele površine, lokalnu koroziju je vrlo teško uočiti jer se odvija na vrlo malim i teško dostupnim površinama materijala. Mehanizam nastajanja točkaste korozije još uvijek nije potpuno razjašnjen, pretpostavlja se da se pojavljuje na mjestima na pasivnoj površini gdje je došlo do neke vrste mehaničkog oštećenja, zbog čega ta mjesta postaju aktivna i manje plemenita nego ostali dio pasivne površine materijala. Točkasta korozija predstavlja jedan od najopasnijih oblika korozije, zato što ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti. [7]



Slika 2.9 Oblici točkaste korozije [27]

Parametri koji utječu na pojavu točkaste korozije:

- atmosfera u kojoj se materijal nalazi (koncentracija agresivnih iona)
- sastav materijala
- potencijal
- temperatura
- stanje površine

Djelovanjem agresivnih aniona i uglavnom kloridnih iona, koji su anioni jake kiseline, dolazi do topljenja metalnih kationa što dovodi do pojave točkaste korozije. Ukoliko se u atmosferi gdje se nalaze anioni klorida povisi koncentracija oksidansa, doći će do bržeg napredovanja lokalne korozije. Krom ili vanadij djeluju kao pasivatori, no većina oksidansa povećava vjerojatnost nastajanja točkaste korozije, a najčešći je otopljeni kisik.

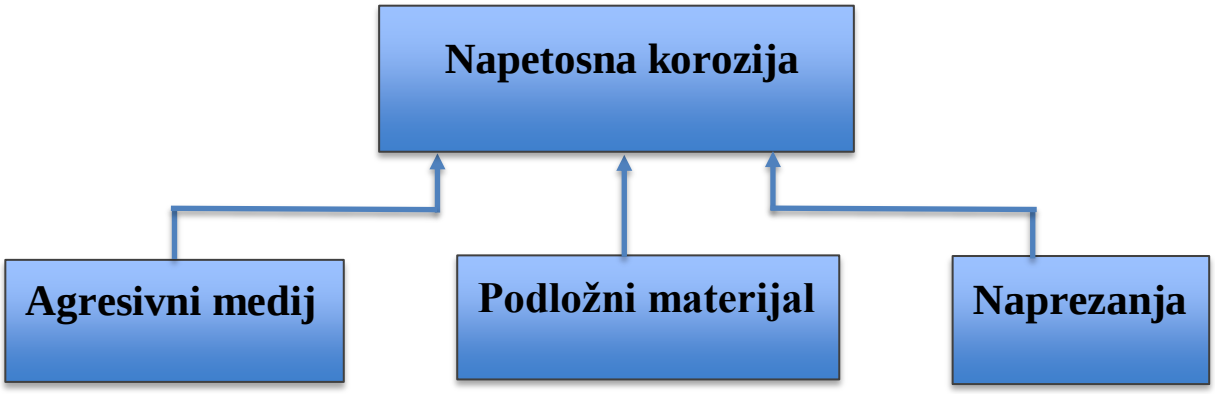
Vjerojatnost nastajanja točkaste korozije moguće je smanjiti povišenjem pH-vrijednosti otopina soli dodatkom oksidansa kao što je nitrat, poliranjem i održavanjem čistoće površine metala, primjenom zavarivanja umjesto zakivanja ili spajanja vijcima i maticama, sniženjem temperature i katodnom ili anodnom zaštitom. [7]



Slika 2.10 Točkasta korozija ručnog sata [28]

2.3.2. Napetosna korozija

Napetosna korozija korozijski postojanih čelika nastaje pod djelovanjem naprezanja koja su mala i ispod granice razvlačenja. Mogu se pojaviti u obliku zaostalih unutarnjih naprezanja kao posljedica plastičnih deformacija, zavarivanja ili lijevanja ili kao naprezanja narinuta izvana. Napetosna korozija dovodi do pojave pukotina, a u konačnosti do krhkog loma. Od korozijski postojanih čelika osjetljivi su austenitni i martenzitni čelici, dok su Feritni i duplex čelici otporni na napetosnu koroziju. [1]



Slika 2.11 Uvijeti potrebni za nastanak napetosne korozije

Vjerojatnost nastanka napetosne korozije kod korozijski postojanih čelika raste s povećanjem koncentracije kloridne otopine u okruženju čelika, povećanjem temperature i sniženjem pH vrijednosti okruženja. Naprezanja zajedno sa djelovanjem agresivnog medija izazivaju pukotine okomite ne smjer naprezanja.



Slika 2.12 Napetosna korozija [29]

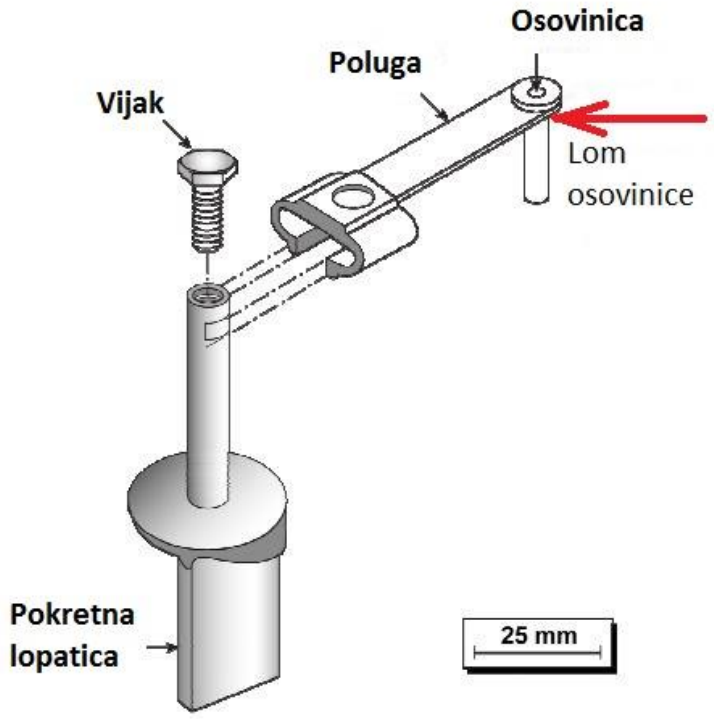
Kako bi smanjili vjerojatnost nastajanja napetosne korozije ne pomaže dodatno legiranje čelika, već provođenje odgovarajuće toplinske obrade kako bi smanjili zaostala naprezanja. Provodi se žarenje na temperaturi od 850 – 900ºC. Provođenjem toplinske obrade mogu nastati precipitati određenih faza u strukturi koji mogu imati štetnije učinke od samih zaostalih naprezanja. [1]

Napetosna korozija u praksi pojavljuje se na hladno deformiranim koljenima cjevovoda, podnicama posuda, oko zavarenih spojeva gdje su povećana zaostala naprezanja. [1]

1992. godine došlo je do pada zrakoplova F-16 proizvođača General Dynamics zbog kvara motora. Kvar se dogodio djelovanjem napetosne korozije koja je dovela do puknuća osovinice pričvršćene za polugu pokretne lopatice u kompresoru. Između osovinice i poluge tijekom mirovanja motora nakupljali su se kloridi iz atmosfere. Glava osovinice obrađivanja je na hladno prilikom montaže u motoru što je dovelo do velikih zaostalih naprezanja. Kombinacija ovih uvjeta činila je idealno okruženje za nastanak napetosne korozije koja je na kraju dovela do puknuća osovinice i pada zrakoplova. [30]



Slika 2.13 Zrakoplov F-16 [31]



Slika 2.14 Lom osovinice zbog djelovanja napetosne korozije [30]

2.3.3. Korozija u rasporu

Korozija u rasporu nastaje ako su dva materijala dovoljno razmaknuta da između njih uđe elektrolit, ukoliko se taj elektrolit ne izmjenjuje dolazi do osiromašenja tog područja kisikom i nagomilavanja agresivnih kloridnih iona što pasivnom sloju oslabljuje djelovanje i onemogućuje njegovo obnavljanje. Ovaj tip korozije najintenzivnije se razvija u medijima koji sadrže kloride kao što je morska voda. Dugotrajno zadržavanje agresivnog medija u rasporu pogoduje nastanku ovog tipa korozije, a na njegovo nastajanje utječu smanjena koncentracija vodikovih iona u zazoru i nedostatak kisika. Korozija u rasporu često se može izbjeći konstrukcijskim rješenjima, bez da se pritom mijenja materijal konstrukcije. Korozija u rasporu pojavljuje se ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij kao što su vijčani spojevi, spojevi zakovicama i preklopnih spojeva.

Ukoliko se prilikom zavarivanja izvedu prekinuti, nedovoljno provareni zavari sa greškama kao što su troska, korijenske greške, pore i metalne kapljice mogu se stvoriti idealni uvjeti za nastajanje korozije u rasporu. Ako se nakon zavarivanja ne odstrani troska, dolazi do korozivnog procesa zbog osiromašenja površine kromom. Zbog toga je potrebno potpuno odstraniti poslije zavarivanja trosku, metalne kapljice i ostale nečistoće na površini materijala. Pravilnim odabirom procesa zavarivanja, pripreme i pravilno izvedenim zavarivanjem moguće je izbjeći ovu vrstu korozije. [1], [2]



Slika 2.15 Korozija u rasporu između podloške i materijala [32]

2.3.4. Interkristalna korozija

Kod korozijski postojanih čelika sporijim hlađenjem ili zagrijavanjem i zadržavanjem na temperaturama od 480° do 820 °C dolazi do izlučivanja kristala metalnih karbida. Pošto krom ima vrlo visoki afinitet prema ugljiku, na granicama zrna stvarati će karbide. Prilikom stvaranja ovih karbida troši se i do 94,3% kroma što znatno smanjuje udio kroma u zrnima čelika. Ako pritom dođe do pada udjela kroma ispod 12 %, čelik lokalno gubi svojstvo korozijske postojanosti i postaje sklon interkristalnoj koroziji. Zrna osiromašena kromom postaju anode a ostatak pasivnih zrna i karbidi čine katodu, što dovodi do stvaranja korozijskih članaka. Tako nastala korozija prodire u dubinu čelika bez vidljivih tragova korozije na površini materijala. Interkristalna korozija vrlo brzo se razvija u većini kiselih otopina i u neutralnim otopinama kao što je morska voda. Visoka temperatura dodatno ubrzava interkristalnu koroziju.

Prilikom zavarivanja korozijski postojanih čelika preporuča se izbjegavanje velikih unosa topline i nepotrebnih toplinskih obrada zbog mogućnosti pojave interkristalne korozije.

Ova vrsta korozije čini jednu od opasnijih vrsta zato što nema vidljivih tragova korozije na površini metala. [1], [7]

Bifazne austenitno-feritne strukture sa višim udjelom ferita otpornije se od monofazne strukture austenita ili ferita. Čelici postaju skloniji ovom obliku korozije ako je postotak ugljika previsok, ako je brzina ohlađivanja preniska, ako se nalaze u kiseloj otopini kao što je solna kiselina, dušićna kiselina ili sumporna kiselina. [2]

3. Pasivacija korozijski postojanih čelika

Pasivacija je neelektolitički postupak završne obrade koji čini korozijski postojane čelike otpornijim na koroziju. Korozijski postojani čelici svojstvo postojanosti na koroziju dobivaju iz sadržaja kroma u sastavu, krom u prisutnosti kisika tvori tanki sloj kromovog oksida koji pokriva površinu materijala. Iz tog razloga postupak se sastoji od uklanjanja nečistoća i ostalih kontaminacija sa površine materijala što dovodi do stvaranja tankog oksidnog filma koji čini vrlo dobru zaštitu od korozije. Nepravilno izvedena korozija može izazvati koroziju. [33]

Najčešće norme koje se koriste za pravilno izvođenje procesa pasivacije su norma ASTM A380 i norma ASTM A967. Norma ASTM A380 opisuje pravilne postupke čišćenja i uklanjanja raznih nečistoća sa površine čelika prije samog procesa pasivacije. Norma ASTM A967 opisuje pravilno izvođenje pasivacije korozijski postojanih čelika. [33]

3.1. Pasivacija prema normi ASTM A380 [34]

Ova norma obuhvaća preporuke i mjere opreza za čišćenje, uklanjanje kamenca i pasiviranje dijelova, sklopova, opreme i instaliranih sustava izrađenih od korozijski postojanih čelika. Ove preporuke su predstavljene kao procedure za usmjeravanje kada se želi ukloniti potencijalni zagađivač površine koji bi mogao narušiti otpornost čelika na koroziju ili rezultirati kasnijom kontaminacijom korozijski postojanog čelika ili onečišćenja proizvoda. Iako se primarno odnosi na materijale austenitnih, feritnih i martenzitnih korozijski postojanih čelika, opisana norma može biti korisna i za čišćenje drugih metala koji su podložni koroziji.

Izraz pasivacija obično se primjenjuje za nekoliko izrazito različitih operacija ili procesa koji se odnose na korozijski postojane čelike. Kupac je dužan precizno definirati značenje pasivacije, kako bi se izbjegla dvosmislenost pri postavljanju zahtjeva. Neki od značenja pojma pasivacije koji se upotrebljavaju su:

- Pasivacija je proces kojim će korozijski postojani čelik spontano formirati kemijski neaktivnu površinu kada je izložen zraku ili drugim okolinama koje sadrže kisik. Pasivni film će se spontano oblikovati u atmosferi kisika pod uvjetom da je površina temeljito očišćena.
- Pasivacija je proces uklanjanja željeznih spojevi s površine korozijski postojanog čelika pomoću kemijskog otapanja, najčešće se izvodi kiselim otopinama koje će ukloniti površinsku kontaminaciju, ali neće značajno utjecati na sam čelik. Ako nije drugačije određen pojam pasivacije, ovo značenje uzima se kao definicija.

- Pasivacija je kemijska obrada korozijski postojanog čelika s blagim oksidantom, kao što je otopina dušične kiseline, u svrhu stvaranja zaštitnog pasivnog filma.

Ovi se procesi mogu primijeniti kada postoji mogućnost da hrđa, masnoća, ulje, ugljik, čestice zemlje, prljavština ili neke druge naslage mogu štetno utjecati na stabilnost površine, komponentu ili sustav. Potreban stupanj čistoće na površini ovisiti će o primjeni. U nekim slučajevima je potrebno samo odmašćivanje ili uklanjanje grube kontaminacije. U drugim slučajevima, gdje metali dolaze u kontakt sa hranom, farmaceutskoj, zrakoplovnoj i nuklearnoj industriji, mogu se zahtijevati izuzetno visoke razine čistoće, uključujući uklanjanje svih ostataka kemijskih filmova i nečistoća koje su nevidljive uobičajenim metodama ispitivanja.

Postizanje metalnih površina bez željeza, metalnih depozita i ostalih kontaminacija ovisi o kombinaciji pravilne metode izrade, čišćenja, uklanjanje kamenca i zaštiti kako bi se spriječila ponovna kontaminacija očišćenih površina. Postupaka ispitivanja za utvrđivanje stupnja čistoće površina je malo, a često ih je teško izvoditi i objektivno ocijeniti. Vizualni pregled je prikladan za otkrivanje velikih nečistoća, hrđe i čestica, ali nije u mogućnosti otkriti prisutnost tankih filmova ulja ili ostataka kemijskih filmova. Vizualni pregled unutarnjih površina često je nemoguć zbog geometrije dijelova koji se pregledavaju.

Ova norma daje definicije i opisuje procese čišćenja, uklanjanja kamenca i pasivacije dijelova od korozijski postojanih čelika, ali ne daje kriterije koji bi ukazali da su korišteni postupci pasivacije uspješno izvedeni. Za takva ispitivanja prikladno je upotrijebiti jedan od navedenih postupaka u normi A967.

3.1.1. Operacije u procesu pasivacije

Design (dizajniranje)

Pri konstruiranju dijelova koji će kasnije biti podvrgnuti procesu pasivacije potrebno je uzeti u obzir dizajn dijelova, opremu i sustave koji zahtijevaju čišćenje kako bi se smanjila prisutnost pukotina, džepova, slijepih rupa, šupljina i drugih područja u kojima bi se prljavština mogla zadržavati. Kod opreme i sustava koje je nemoguće uroniti u otopinu za čišćenje, preporučljivo je konstruirati nagibe za odvodnju, osigurati otvore na visokim točkama i odvode na najnižim točkama predmeta ili sustava. Dijelove koji se mogu oštetiti otopinama za čišćenje potrebno je izolirati.

Precleaning (prečišćavanje)

Prečišćavanje je uklanjanje masnoće, ulja, boje, zemlje, pijesaka, i drugih kontaminacija. Ova operacija nije toliko kritična i općenito nije tako temeljita kao naknadne operacije čišćenja. Materijala je potrebno prethodno očistiti prije vrućeg oblikovanja, žarenja, ili drugih visokotemperaturnih postupaka koji će se izvoditi prije operacije uklanjanja kamenca i prije operacije završnog čišćenja gdje će dijelovi biti uronjeni.

Pročišćavanje se može postići:

- odmašćivanjem pomoću pare
- uranjanjem
- prskanjem
- brisanjem sa alkalnom ili emulzijom
- visokotlačnim vodenim mlazom

Descaling (uklanjanje kamenca)

Uklanjanje kamenca je uklanjanje teških, čvrsto prionutih oksidnih filmova koji nastaju kao posljedica vrućeg oblikovanja, zavarivanja i drugih visokotemperaturnih postupaka. Uklanjanje kamenca općenito nije potrebno tijekom izrade opreme ili montaže sustava, ako je potrebno izvodi se kemijskim metodama ili mehaničkim metodama.

Kemijsko uklanjanje kamenca (dekapiranje) izvodi se sredstvima koje uključuju vodene otopine sumporne, nitratne i klorovodične kiseline, pomoću lužina ili solne kupke. Prekomjerno dekapiranje treba izbjegavati, a ravnomjerno uklanjanje kamenca sa kiselinama ovisi o kiselini koja se koristi, koncentraciji kiseline, temperatura otopine i vremenu kontakta. Dijelove treba isušiti i isprati 30 minuta nakon čišćenja. Kada veličina i oblik obradka dozvole, poželjno je izvesti potpuno uranjanje u otopinu. Gdje je uranjanje nepraktično, uklanjanje kamenca može se postići:

- vlaženjem površina brisanjem ili raspršivanjem
- djelomičnim punjenje otopinom za čišćenje i rotiranjem ili ljuljanjem kako bi otopina stigla do svih površina. Površina mora biti u kontaktu s otopinom oko 15 do 30 minuta.

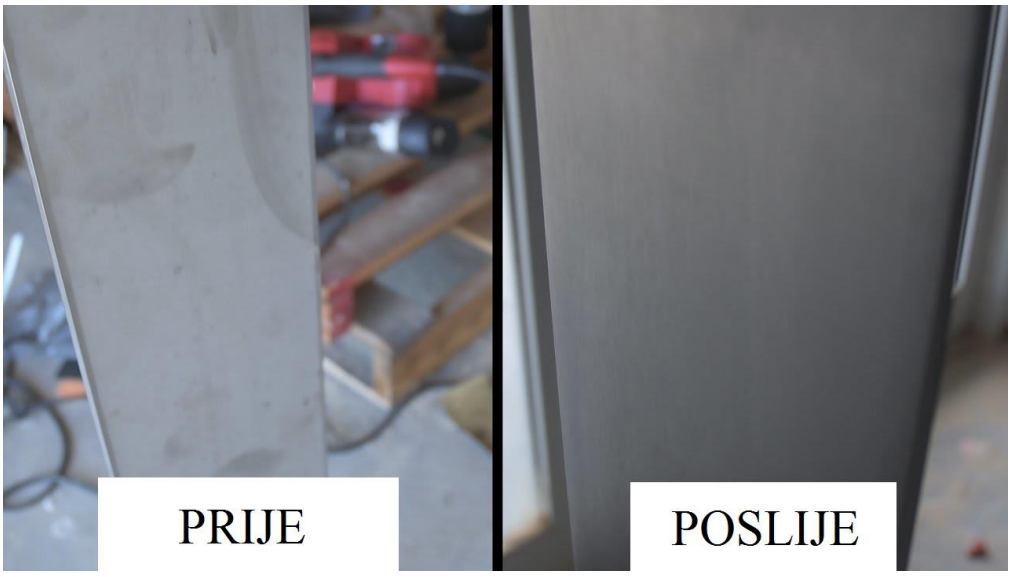
Nakon kemijskog uklanjanja kamenca, površine moraju biti temeljito isprane radi uklanjanja zaostalih kemikalija. Kada je potrebno kemijski ukloniti kamenac, to treba učiniti dok je dio najjednostavnije moguće geometrije, prije naknadne obrade ili ugradnje jer se stvaraju unutarnje pukotine i neizolirani prostori koji mogu zarobiti sredstva za uklanjanje kamenca, mulj, čestice ili kontaminiranu vodu za ispiranje koja može dovesti do eventualne korozije.

Mehaničko uklanjanje kamenca uključuje abrazijsko pjeskarenje, četkanje i brušenje. Prednost mehaničke metode uklanjanja kamenca je u tome što ne stvara fizičke ili kemijske uvjete kao što su udubljenje, vodikovu krhkost i pukotine. Za neke materijale, osobito austenitne korozijski postojane čelike i martenzitne korozijski postojane čelike u očvrsnutom stanju, mehaničko uklanjanje kamenca može biti jedina prikladna metoda. Nedostaci mehaničkog uklanjanja kamenca u usporedbi s kemijskim uklanjanjem kamenca su u tome da površinski defekti mogu biti zaklonjeni, što ih čini teškim za otkrivanje.

Posebnu pažnju treba posvetiti izbjegavanju oštećivanja mehaničkim metodama za uklanjanje kamenca tankih dijelova, poliranih površina i dijelova uskih tolerancija. Nakon mehaničkog uklanjanja kamenca, površine treba očistiti ribanjem vrućom vodom i četkama, nakon čega slijedi ispiranje čistom, toplom vodom.



Slika 3.1 Abrazijsko pjeskarenje cijevi [35]



Slika 3.2 Korozijski postojani čelik prije i poslije brušenja [36]

Brusne ploče i materijali za brušenje ne bi smjeli sadržavati željezo, željezni oksid, cink ili druge nepoželjne materijale koji mogu uzrokovati kontaminaciju metalne površine. Žičane četke bi trebale biti od nehrđajućeg čelika koji ima jednaku korozijsku otpornost kao i materijal koji se obrađuje.

Cleaning (čišćenje)

Čišćenje uključuje sve potrebne operacije za uklanjanje površinskih zagađivača iz metala kako bi se osigurala maksimalna otpornost na koroziju, prevencija kontaminacije proizvoda i postizanje željenog izgleda. Potrebno je pažljivo planiranje kako bi se postigle i održale čiste površine, osobito tamo gdje je potreban visok stupanj čistoće. Na izbor postupaka čišćenja uglavnom utječu vrsta zagađivača koji treba ukloniti, potreban stupanj čistoće i cijena. Ako postoji pitanje o učinkovitosti sredstva ili postupka čišćenja, mogućih štetnih učinaka nekih sredstava za čišćenje ili postupaka na materijalima poželjno je provesti probna ispitivanja na ispitnim uzorcima. Sredstva za čišćenje mogu sadržavati štetne sastojke, kao što su kloridi ili spojevi sumpora, koji mogu nepovoljno utjecati na rad dijela, opreme ili sustava u radnim uvjetima. Prilikom čišćenja zatvorenih sustava i predmeta s pukotinama ili unutarnjim šupljinama posebno treba paziti na sprečavanje zadržavanja otopina za čišćenje i ostataka na tim mjestima.

Metode čišćenja:

- odmašćivanje i opće čišćenje: uranjanjem, brisanjem ili prskanjem alkalnim, emulzijskim ili deterdžentnim sredstvima za čišćenje ili njihova kombinacija
- odmašćivanje parom
- ultrazvukom
- visokotlačnim mlazom vode

Alkaline Cleaning (alkalno čišćenje) se koristi za uklanjanje uljnih, polu krutih i čvrsti nečistoća iz metala. Uspješnost čišćenja ovom metodom ovisi o kvalitetama deterdženta, njegovom djelovanju i učinkovitosti.

Emulsion Cleaning (čišćenje emulzijom) je postupak uklanjanja uljnih taloga i drugih čestih nečistoća sa površine metala upotrebom organskih otapala u vodenoj otopini uz pomoć sapuna ili drugog emulgatora. Metoda je vrlo učinkovita za uklanjanje sastojaka i sredstava za podmazivanje bez pigmenta, tekućina za rezanje i ostataka koji su ostali kao rezultat pregleda penetrantima. Čišćenje emulzijom se vrši kada je potrebno brzo površinsko čišćenje.



Slika 3.3 Čišćenje korozijski postojanog čelika brisanjem [37]

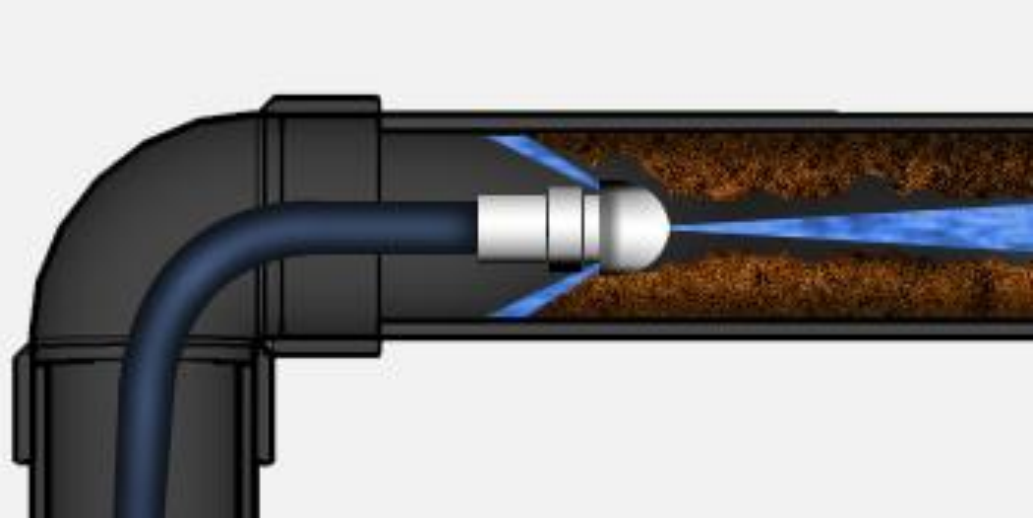
Vapor Degreasing (čišćenje pomoću para za odmašćivanje) je proces koji koristi vruće pare hlapljivog kloridnog otapala za uklanjanje nečistoća, a posebno je učinkovit za uklanjanje ulja, voskova i masti. Čistoća i kemijska stabilnost otapala za odmašćivanje kritični su čimbenici u učinkovitosti pare. Voda u spremniku za odmašćivanje ili na predmetu koji se čisti je nepoželjna jer može reagirati s otapalom gdje bi nastala klorovodična kiselina, koja može biti štetna za metal. Odstranjivanje pomoću pare s kloridnim otapalima ne preporučuje se za zatvorene sustave, predmete s unutarnjim šupljinama ili pukotinama.



Slika 3.4 Čišćenje pomoću para za odmašćivanje [38]

Ultrasonic Cleaning (ultrazvučno čišćenje) se često koristi zajedno s određenim sredstvima za čišćenje kao što su otapala i deterdženti. Koristi se za uklanjanje nečistoća iz dubokih udubljenja i drugih teško dostupnih područja, osobito u malim radnim komadima. Visokofrekventivni valovi uzrokuju ulazak otapala u uska udubljenja izratka, što je postupak posebno poželjan za čišćenje dijelova ili sklopova složenog oblika.

Water-Jetting (vodeni mlaz) pri tlaku vode do 70 MPa je učinkovit za uklanjanje masti, ulja, naslaga kemikalija (osim apsorbiranih kemikalija) i drugih nečistoća koje nisu zapravo vezane za metal. Metoda je vrlo pogodna za čišćenje cjevovoda koji mogu izdržati visoke pritiske gdje se u tu svrhu koriste samohodne mlaznice, prikazano na slici 3.5



Slika 3.5 Čišćenje cjevovoda sa vodenim mlazom uz pomoć samohodne mlaznice [39]

Završno čišćenje ili pasivacija - ako su prethodno poduzete pravilne mjere čišćenja, daljnje završno čišćenje može se sastojati od pranja vrućom vodom ili toplom vodom i deterdžentima, pomoću četkica sa vlaknima. Postupak se provodi kako bi se uklonili eventualni ostaci preostalih kemikalija na površini metala. Dijelovi izrađeni od nehrđajućeg čelika koji tokom eksploatacije moraju biti otporni na koroziju, nakon čišćenja podvrgavaju se temeljitoj pasivaciji, ispiranju nekoliko puta vrućom vodom i temeljitom sušenju nakon završnog ispiranja vodom, kad god je to moguće.

Određeni dijelovi koji se koriste u nuklearnim postrojenjima i drugim kritičnim područjima mogu zahtijevati čišćenje samo alkoholima visoke čistoće, acetonom ili drugim sredstvima.

Za čišćenje instaliranih sustava postoje dva pristupa. U prvom, što je odgovarajući pristup za većinu slučajeva, čišćenje su izvodi kroz dovršeni sustav, gdje je prvo potrebno pažljivo ukloniti

ili zaštitite predmete koji bi se mogli oštetiti tijekom čišćenja. U drugom pristupu, koji se provodi kod cjevovoda i sličnih komponenata na način da se izbjegne ili minimizira onečišćenje površina tijekom montaže, čišćenje je potrebno izvesti nakon montaže.

Inspection After Cleaning (pregled nakon čišćenja)

Tehnike inspekcije predstavljaju pažljiv pregled zahtjeva za dijelove, opremu i sustave prije krajnje uporabe. Uporaba najpouzdanijih testova i standarda testiranja čistoće pomažu u postizanju željenih karakteristika dijelova, opreme i sustava. Testiranje se mora provesti opsežno kako bi se osigurala čistoća svih površina izloženih procesnim tekućinama tijekom rada. Kupac ima mogućnost da u dokumentima o kupnji navede bilo koje od testova koje je potrebno provesti kako bi se osigurala kvaliteta, čistoća ili stanje pasivnosti predmeta od korozijski postojanih čelika.

Vrste inspekcija koje se provode:

- Bruto kontrola
- Precizna kontrola

Gross Inspection (Bruto kontrola) provodi se na sljedeće načine:

- Vizualno – Na materijalu ne smiju biti boje, ulja, masti, troske, prljavštine, smeće, metalne i abrazivne čestice, strugotine i drugo zagađenje. Vizualni pregled mora se izvoditi korištenjem osvjetljenja, uključujući opću i dodatnu rasvjetu. Za ispitivanje nepristupačnih ili teško vidljivih površina potrebno je koristiti ogledala, povećala i druga pomagala.
- Ispitivanje brisanjem – čista, bijela pamučna tkanina koja ne ostavlja dlačice, komercijalni papir ili filter papir navlažen sa otapalom visoke čistoće, može se koristiti za procjenu čistoće površina. Čistoća u ispitivanjima brisanjem procjenjuje se prisutnošću mrlje na tkanini, što je dokaz kontaminacije. Ispitivanje brisanja ponekad se dopunjuje ponavljanjem testa crnom krpom kako bi se otkrila onečišćenja koja su bila nevidljiva na bijeloj tkanini.
- Test probijanja vode - Ovo je test prisutnosti hidrofobnih zagađivača na očišćenoj površini. Primjenjiv je samo za predmete koji se mogu umočiti u vodu i mora biti izveden sa vodom visoke čistoće.

Precision Inspection (precizna kontrola) provodi se na sljedeće načine:

- Solvent-Ring Test je test koji otkriva prisutnost čvrsto prijanjajućeg prozirnog filma koji možda neće otkriti testovi vizualnog pregleda ili brisanja. Izrađuju se dva uzorka, prvi

koji služi kao usporedni standard, pripremljen stavljanjem na čistu mikroskopsku pločicu jedne kapi otapala visoke čistoće i ostavljanjem da ispari. Drugi uzorak priprema se stavljanjem kapi na površinu koja se procjenjuje, kratko promiješati i prenijeti, pomoću staklene šipke, na čistu mikroskopsku pločicu i pustiti da kap ispari. Ako je strani materijal bio otopljen u otapalu, formira se poseban prsten na vanjskom rubu kapljice dok isparava.

- Kontrola crnog svjetla je test prikladan za otkrivanje određenih filmova ulja i drugih prozirnih filmova koji nisu vidljivi pod bijelim svjetlom. Test neće otkriti ugljikovodike kao što su mineralna ulja.
- Test raspršivačem je test prisutnosti hidrofobnih filmova. Primjenjuje se na male i velike površine koje su dostupne za izravni vizualni pregled. Za ispitivanje treba koristiti vodu visoke čistoće.
- Test feroksilom je vrlo osjetljiv test i može se koristiti na nehrđajućim čelicima za otkrivanje onečišćenja od soli iz otopina za kiseljenje, željezne prašine, naslage željeza u zavarenim spojevima i željeznih oksid. Otopinu nakon ispitivanja treba ukloniti s površine pomoću vode, octa ili otopina sa 5 do 20% octene kiseline i ribanjem sa četkom. Površina se ispire vodom nekoliko puta nakon uporabe octa ili octene kiseline.

Precautions (mjere opreza)

Kako bi se minimizirala onečišćenja dijelova, komponenata i sustavima od nehrđajućeg čelika potrebno se pridržavati određenih mjera opreza.

Hodanje po površinama od legura otpornih na koroziju trebalo bi izbjegavati, ako je to neizbježno, osoblje treba nositi pokrivače cipela svaki put kada uđu. Postaviti upijajući papir, karton, ljepljivu traka s vinilom i drugi zaštitni materijal gdje se od osoblja zahtijeva hodanje.

Stolovi i druge radne površine od ugljičnog čelika trebaju biti prekriveni čistim kraft papirom, kartonom ili upijajućim papirom kako bi se smanjila količina kontakta s ugljičnim čelikom.

Ručni alati, četke, alati za oblikovanje i drugi alati potrebni za obradu trebaju biti odvojeni od sličnih predmeta koji se koriste u proizvodnji opreme od ugljičnog čelika, te moraju biti ograničeni na obradu samo jedne vrste materijala. Alati i potrošni materijal koji se koristi s drugim materijalima ne bi se trebao unositi u područje proizvodnje. Poželjno je da su alati i naprave kromirani ili izrađeni od kaljenog alatnog čelika. Žičane četke bi trebale biti od nehrđajućeg čelika ili od sastava sličnog čeliku koji se obrađuje.

Materijale i opremu koja se koristi potrebno je pohraniti na drvene palete i zaštititi kako bi se spriječio izravan kontakt sa prljavim površinama. Otvore šupljih predmeta (cijevi, ventili, spremnici, pumpe, posude pod tlakom) potrebno je zaštititi upotrebom polietilena, najlona,

plastike, poklopaca, čepova ili brtvi od nehrđajućeg čelika, osim kada moraju biti otvoreni za rad na predmetu. Ljepljivi papir ili plastika kao polivinil klorid kada su izloženi suncu mogu se s vremenom razgraditi u oblik nagrizajuće tvari. Ponovna uporaba brtvi, čepova ili pakiranja materijala treba se izbjegavati ako nisu očišćeni prije ponovne uporabe.

Sredstva za čišćenje su oslabljena i onečišćena materijalima i nečistoćama koje se uklanjaju sa površina koje se čiste. Kada se otopine ponovno koriste, mora se voditi računa da se spriječi nakupljanje mulja i drugih nečistoća na dnu spremnika sredstava za čišćenje. Periodično čišćenje bačvi i spremnika za odmašćivanje neophodno je za održavanje učinkovitosti.

3.2. Pasivacija prema normi ASTM A967 [40]

Ova norma obuhvaća nekoliko različitih vrsta kemijskih postupaka pasivacije za dijelove od nehrđajućeg čelika. Uključuje preporuke i mjere opreza za uklanjanje kamenca i čišćenje dijelova od korozijski postojanih čelika. Uključuje nekoliko alternativnih testova sa kriterijima za određivanje učinkovitosti provedenih postupaka pasivacije.

Razmatrana ispitivanja u ovoj normi koja potvrđuju djelotvornost procesa pasivacije:

- Test uranjanja u vodu
- Test visoke vlažnosti
- Test slanim sprejem
- Test bakrenim sulfatom
- Test dušičnom kiselinom
- Test slobodnog željeza

Kupac je odgovoran za određivanje testa koji će se provoditi, ako to nije određeno od strane kupca, kemijsku obradu koja će se provoditi na korozijski postojanim čelicima određuje izvođač.

3.2.1. Materijal i priprema za proces pasivacije

Proces pasivacije mora se provesti sa jednim ili više postojećih postupaka pasivacije, a to su:

- Tretman u otopini dušične kiseline
- Tretman u limunskoj kiselini
- Elektrokemijski tretmani
- Neutralizacija
- Tretmani nakon čišćenja

Izvođač u toku procesa pasivacije mora voditi evidenciju o koncentraciji i temperaturi pasivacijske otopine kako bi nakon završetka procesa kupcu mogao dokazati da je proces proveden u istim uvjetima za svaki obradak od korozijski postojanog čelika. Takav zapis mora biti dostupan kupcu ukoliko ga traži.

Prethodno korištene metode i postupci obrade čišćenja, uklanjanja kamenca, kemijske ili mehaničke obrade moraju biti provedene u skladu sa normom ASTM A380

3.2.2. Postupci pasivacije

Treatments in Nitric Acid Solutions (tretman u otopini dušične kiseline)

Dijelovi od korozijski postojanih čelika moraju se obraditi u jednoj od navedenih otopina i održavati u određenom temperaturnom polju za određeno vrijeme.

Tretmani pasivacije:

- Dušik 1 – otopina mora sadržavati 20% do 25% dušične kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 20 minuta pri temperaturama od 49 do 54 °C.
- Dušik 2 – otopina mora sadržavati 20% do 45% dušične kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 30 minuta pri temperaturama od 21 do 32 °C.
- Dušik 3 – otopina mora sadržavati 20% do 25% dušične kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 20 minuta pri temperaturama od 49 do 60 °C.
- Dušik 4 – otopina mora sadržavati 45% do 55% dušične kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 30 minuta pri temperaturama od 49 do 54 °C.
- Dušik 5 – Proizvoljne kombinacije vremena, temperature i koncentracije otopine, sa uvjetom da obradci nakon procesa zadovoljavaju propisane zahtjeve.

Odmah nakon vađenja obradaka iz pasivacijske otopine, isti se moraju temeljito isprati.



Slika 3.6 Oprema za izvođenje tretmana u otopini dušične kiseline [41]

Treatments in Citric Acid (tretman limunskom kiselinom)

Dijelovi od korozijski postojanih čelika moraju se obraditi u jednoj od navedenih otopina i održavati u određenom temperaturnom polju za određeno vrijeme.

Tretmani pasivacije:

- Limunska 1 – otopina mora sadržavati 4% do 10% limunske kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 4 minute pri temperaturama od 60 do 71 °C.
- Limunska 2 – otopina mora sadržavati 4% do 10% limunske kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 10 minuta pri temperaturama od 49 do 60 °C.
- Limunska 3 – otopina mora sadržavati 4% do 10% limunske kiseline, predmet mora biti uronjen minimalno 20 minuta pri temperaturama od 21 do 49 °C.
- Limunska 4 – Proizvoljne kombinacije vremena, temperature i koncentracije limunske kiseline, sa uvjetom da obradci nakon procesa zadovoljavaju propisane zahtjeve.

Odmah nakon vađenja obradaka iz pasivacijske otopine, isti se moraju temeljito isprati.

Electrochemical Treatments (elektrokemijski tretman)

Dijelovi od korozijski postojanih čelika moraju se obraditi u određenoj vodenoj otopini sa ili bez unešenog električnog potencijala, u određenom temperaturnom rasponu za određeno vrijeme koje je potrebno kako bi dijelovi zadovoljavali propisane zahtjeve. Nakon završetka procesa dijelovi se moraju temeljito isprati.

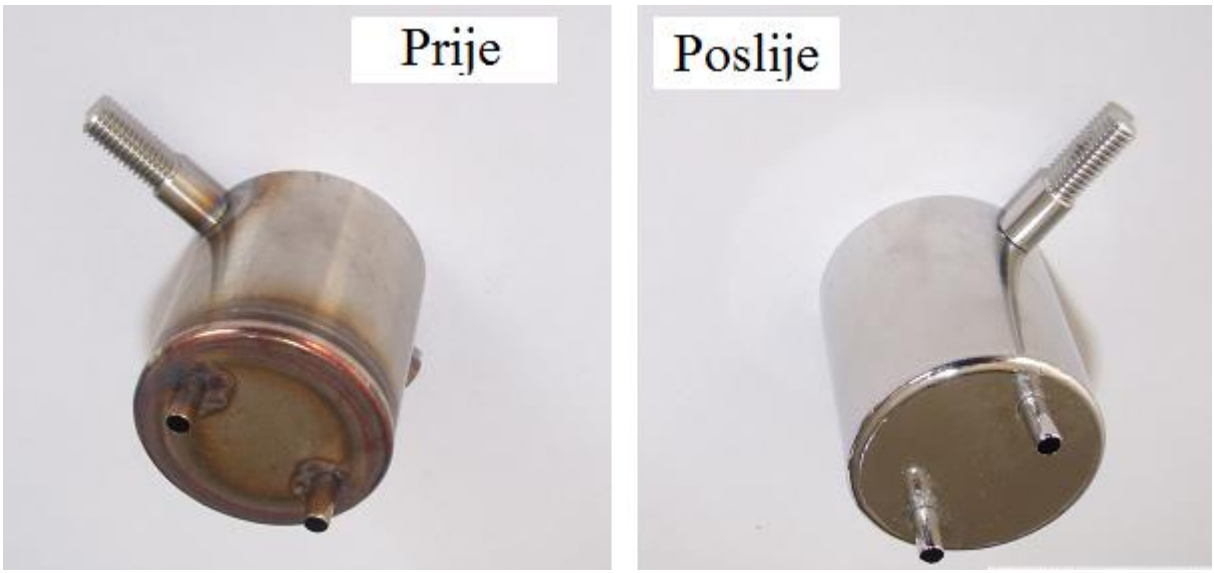
Neutralization (neutralizacija)

Kemijske reakcije pasivacijskog medija na površinama dijelova od korozijski postojanog čelika moraju se zaustaviti ispiranjem, sa ili bez specijalnog neutralizacijskog tretmana. Izbor medija i postupka neutralizacije ovisi o zahtjevima i ekonomskim uvjetima.

Primjer tretmana neutralizacije bi bio uranjanje dijelova u otopinu 5% NaOH, minimalno 30 minuta pri temperaturi od 71 do 82 °C, nakon čega slijedi ispiranje vodom.

Post-Cleaning Treatments (tretmani nakon čišćenja)

U okruženju koje sadrži kisik doći će do stvaranja pasivnog filma na površini korozijski postojanog čelika, kako bi se taj proces ubrzao moguće je koristiti kemijski tretman koji se sastoji od uranjanja dijelova od korozijski postojanog čelika u vodenu otopinu natrijevog dikromata. Otopina mora sadržavati 4% do 6% natrijevog dikromata pri temperaturnom rasponu od 60 do 71 °C, uranja se minimalno 30 minuta nakon čega slijedi ispiranje.



Slika 3.7 Proizvod prije i poslije procesa pasivacije [42]

3.2.3. Testiranje učinkovitosti postupaka pasivacije

Testovi pomoću kojih se određuje učinkovitost procesa pasivacije:

- Test uranjanja u vodu
- Test visoke vlažnosti
- Test slanim sprejem
- Test bakrenim sulfatom
- Test dušičnom kiselinom
- Test slobodnog željeza

Isti test se može provesti na skupini dijelova:

1. Pasiviranim dijelovima koji su izrađeni od sličnog materijala i istim postupkom obrade u istom danu ili određenom vremenskom razdoblju koje je rezultiralo istim rezultatima pasivacije.
2. Dijelovi istog proizvoda koji se zajedno isporučuju.
3. Pasivirani dijelovi iz cijelog proizvodnog ciklusa.

Jedan test je dovoljan po ispitnom obradku, osim ako kupac ne zahtjeva drugačije.

Water Immersion Test (test uranjanja u vodu)

Ovaj test služi za otkrivanje eventualnih ostataka slobodnog željeza ili bilo kojih drugih nečistoća na površini korozijski postojanog čelika. Reprezentativni uzorak koji predstavlja seriju pasiviranih dijelova uranja se jedan sat u nehrđajući spremnik sa destiliranom vodom, nakon čega se ostavlja sušiti na zraku jedan sat. Ovaj proces se ponavlja najmanje dvanaest puta. Nakon završetka procesa obradak ne smije sadržavati hrđu.

High Humidity Test (test visoke vlažnosti)

Ovaj test se provodi pomoću ormarića za vlažnost koji je sposoban održavati određene uvijete ispitivanja. Uzorak koji reprezentira seriju pasiviranih dijelova prvo se mora očistiti uranjanjem u acetonu ili metanolu ili brisanjem krpom natopljenom acetonom ili metanolom. Nakon toga uzorak se suši u inertnoj atmosferi. Nakon čišćenja i sušenja uzorak mora biti podvrgnut ispitnim uvjetima, 97% vlage zraka na 38 °C minimalno 24 sata. Nakon testa uzorak na površini ne smije sadržavati hrđu.



Slika 3.8 Test visoke vlažnosti [43]

Salt Spray Test (test slanim sprejem)

Na uzorak koji predstavlja pasiviranu seriju dijelova nanosi se slani sprej minimalno 2 sata koristeći sprej sa 5 % soli. Nakon izvođenja testa na uzorku se ne smije pojaviti hrđa.

Copper Sulfate Test (test bakrenim sulfatom)

Ovaj test se upotrebljava za ispitivanje austenitnih čelika i feritnih korozijski postojanih čelika sa minimalno 16 % kroma. Test se ne preporučuje za martenzitne ili feritne čelike sa manje od 16 % kroma jer će ti čelici dati pozitivan učinak bez obzira na prisutnost ili odsutnost nečistoća na površini čelika. Ovaj test se ne primjenjuje na dijelove koji se koriste u prehrambenoj industriji.

Ispitna otopina se priprema otapanjem bakrova sulfat pentahidrata u 250 mililitara destilirane vode uz dodavanje jednog mililitra sumporne kiseline. Na reprezentativni uzorak nanosi se ispitna otopina i zadržava minimalno 6 minuta. Nakon toga uzorak se pažljivo ispire i suši. Po završetku testa na površini uzorka ne smiju se nalaziti naslage bakra.

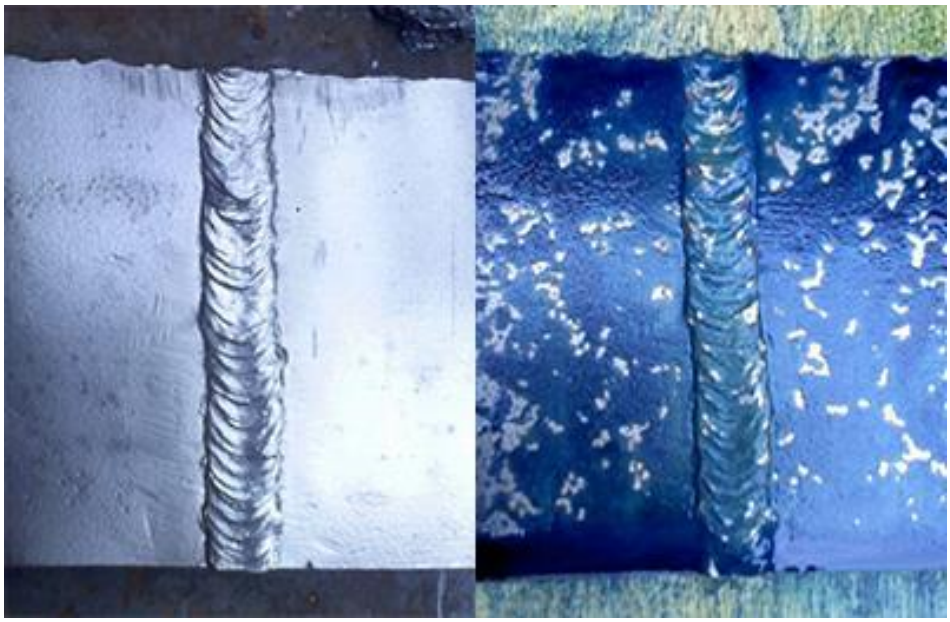
Potassium Ferricyanide–Nitric Acid Test (test dušičnom kiselinom)

Ovaj test se preporučuje za austenitne korozijski postojane čelike. Isti se ne preporučuje za feritne i martenzitne korozijski postojane čelike jer će ti čelici dati pozitivni test bez obzira na prisutnost ili odsutnost površinskih zagađivača. Test se ne primjenjuje na dijelovima koji se primjenjuju u preradi hrane.

Ispitna otopina priprema se dodavanjem 10 grama kemijski čistog kalijevog fericijanida u 500 mililitara destilirane vode dodajući 30 mililitara 70 % dušične kiseline. Nakon toga otopina se dobro izmiješa i razrijedi sa dodatnih 1000 mililitara destilirane vode. Na dan testa mora se izraditi svježa ispitna otopina. Otopina se nanosi na površinu uzorka i ostavlja 30 sekundi. Ako se nakon 30 sekundi pojavi tamno plava boja na površini uzorka, test je pozitivan.

Free Iron Test (test slobodnog željeza)

Ovaj test koristi se za detekciju slobodnog željeza na površini korozijski postojanog čelika. Vrlo je koristan za ispitivanje vrlo velikih dijelova koji nisu ravnomjerno očišćeni. Ispitivanje se provodi postavljanjem čiste tkanine natopljene destiliranom vodom na površinu predmeta pri temperaturi od 10 °C na minimalno 60 minuta. Ista tkanina može se koristiti samo za jedan ispitni uzorak. Nakon uklanjanja tkanine predmet se mora osušiti na zraku kako bi se mogao izvesti pregled. Ako se na ispitnom uzorku pojavi hrđa ili mrlje može se pretpostaviti da se na površini nalaze ostaci slobodnog željeza.



Slika 3.9 Obradak prije (lijevo) i poslije (desno) testa slobodnog željeza [44]

4. Zaključak

Korozijom se smatra spontano razaranje materijala u agresivnoj atmosferi. Prema mehanizmu nastajanja može se podijeliti na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Prema geometriji korozijskog razaranje može se podijeliti na opću, galvansku, koroziju u rasporu, točkastu, interkristalnu, selektivnu, erozijsku i napetosnu koroziju.

Korozijski postojani čelici su čelici legirani sa visokim udjelom kroma, minimalno 12 %. Jedan od najvažnijih uvjeta za postizanje korozijske postojanosti je monofazna struktura, pa se iz tog razloga ova vrsta čelika najčešće dijeli prema vrsti mikrostrukture, a mogu biti feritni, martenzitni, austenitni i austenitno-feritni korozijski postojani čelici. Zbog legiranja ovih čelika sa visokim udjelom kroma, na površini nastaje vrlo tanki pasivni sloj kromovog oksida koji materijal štiti od korozije. Ukoliko se taj zaštitni sloj na neki način uništi doći će do korozije korozijski postojanog čelika. Mogu se pojaviti ovi oblici korozije: korozija u rasporu, točkasta korozija, napetosna i interkristalna korozija.

Pasivacija je postupak završne obrade koji korozijski postojane čelike čini otpornijim na koroziju, sastoji se od uklanjanja različitih nečistoća sa površine materijala. Norme koje opisuju i daju preporuke za izvođenje procesa pasivacije su ASTM A380 i ASTM A967.

U normi ASTM A380 navode se operacije koje je potrebno provesti u procesu pasivacije. Proizvod je prvo potrebno pravilno dizajnirati, bez mjesta na kojima bi se mogle zadržavati nečistoće ili razni mediji. Nakon toga provodi se predčišćenje za uklanjanje masti, ulja, zemlje i drugih nečistoća. Nakon ove operacije izvodi se uklanjanje kamenca koje može biti mehaničko i kemijsko. Potom se izvodi čišćenje koje osigurava uklanjanje svih površinskih zagađivača kako bi se osigurala maksimalna otpornost na koroziju. Na kraju procesa provodi se pregled koji provjerava da li su se ispunili željeni zahtjevi.

Norma ASTM A967 opisuje nekoliko različitih vrsta postupaka pasivacije proizvoda izrađenih od korozijski postojanih čelika. Postupci koji se koriste su: tretman u otopini dušične kiseline, tretman u limunskoj kiselini, elektrokemijski tretmani, neutralizacija i tretmani nakon čišćenja. Nakon izvođenja procesa pasivacije izvode se testovi za provjeru učinkovitosti procesa. Testovi koji postoje su test uranjanja u vodu, test visoke vlažnosti, test slanim sprejem, test bakrenim sulfatom, test dušičnom kiselinom i test slobodnog željeza.

U Varaždinu, 18. srpnja 2019. godine

Matija Horvatek

_____

5. Literatura

[1] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Zagreb, 2002.
[2] M. Novosel, D. Krumes: Posebni čelici, Slavonski Brod, 1998.
[3] M. Gojić: Metalurgija čelika, Sisak, 2006.
[4] https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf , dostupno 08.05.2019.
[5] https://documents.tips/documents/vrste-korozije.html , dostupno 09.05.2019.
[6] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[7] Esih, Ivan; Dugi, Zvonimir: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[8] https://blackpowdersolutions.com/chemical-corrosion-in-pipelines/, dostupno 30.05.2019.
[9] Stjepan Aračić: Korozijska zaštita i konzerviranje cijevnih instalacija, Strojarski fakultet Slavonski Brod, seminar o naprednim tehnologijama, 2007.
[10] https://www.pfst.unist.hr/~ivujovic/stare_stranice/ppt/pred14.ppt, dostupno 30.05.2019.
[11] https://www.slideserve.com/tillie/elektrokemijska-korozija, dostupno 11.05.2019.
[12] https://www.efficientplantmag.com/2017/06/understand-danger-pitting-corrosion/, dostupno 11.05.2019.
[13] Vesna Alar: Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
[14] http://www.oceanmarinesurveys.co.uk/through-hull-fittings/, dostupno 11.05.2019.
[15] Ivana Bačić: Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućega čelika nanostrukturnim sol-gel zro2 filmovima; Prirodoslovno-matematički fakultet, doktorski rad, Zagreb, 2016.
[16] Z. Glavaš, A Štrkalj: Sekundarna metalurgija i kontinuirano lijevanje, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak 2015.
[17] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Pula, 2007.
[18] http://www2.sts.si/arhiv/tehno/Projekt7/alfageni_legirni_elementi.htm, dostupno 16.05.2019.
[19] https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/ferritic-stainless-steel, dostupno 16.05.2019.
[20] https://hr.wikipedia.org/wiki/Nehr%C4%91aju%C4%87i_%C4%8Delik#/media/File:Breville.jpg, dostupno 17.05.2019.
[21] http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2005/Stainless_steels/stainless.html, dostupno 17.05.2019.
[22] http://www.liberaldictionary.com/austenitic-stainless-steel/, dostupno 18.05.2019.
[23] https://www.hawkins.biz/insights/insight/stainless-steels, dostupno 18.05.2019.
[24] https://www.aksteel.com/our-products/stainless/martensitic-stainless-steels, dostupno 18.05.2019.
[25] https://cougartron.com/blog/duplex-stainless-steel-explained/, dostupno 20.05.2019.
[26] Esih, Ivan; Dugi, Zvonimir: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[27] https://www.intechopen.com/books/advances-in-tribology/tribocorrosion, dostupno 28.05.2019.

[28] https://www.nitty-gritty.it/pitting-corrosion/?lang=en, dostupno 28.05.2019.
[29] https://www.swri.org/stress-corrosion-cracking, dostupno 28.05.2019.
[30] https://www.researchgate.net/profile/R_Wanhill/publication/245352759_Aircraft_Crash_Caused_by_Stress_Corrosion_Cracking/links/0f31753c54d9846894000000.pdf, dostupno 28.05.2019.
[31] http://www.f-16.net/f-16_users_article10.html, dostupno 29.05.2019.
[32] http://www.ssina.com/corrosion/crevice-pitting.html, dostupno 29.05.2019.
[33] https://www.besttechnologyinc.com/passivation-systems/what-is-passivation/, dostupno 19.06.2019.
[34] Norma ASTM A 380 – 06, Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems, 2012.
[35] http://www.bawcoatings.com/abrasive-blasting.php, dostupno 06.06.2019.
[36] https://www.google.hr/search?hl=hr&biw=1366&bih=608&tbm=isch&sa=1&ei=kQ_5XN7WE8qP1fAPkcWKSA&q=brushing+stainless+steel&oq=brushing+stainless+steel&gs_l=img.3..0i19.123228.127145..127509...0.0..0.411.1104.0j3j1j0j1.....0....1j2..gws-wiz-img._h86e_2-HGk#imgrc=JjQW0aes9XljMM:, dostupno 06.06.2019.
[37] https://www.reliance-foundry.com/blog/cleaning-stainless-steel#gref, dostupno 06.06.2019.
[38] https://www.eco-steam.rs/ , dostupno 18.06.2019.
[39] http://budgetdraincleaning.com/our-services/water-jet-drain-cleaning/, dostupno 18.06.2019.
[40] Norma ASTM A 967 – 05, Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts, 2010.
[41] https://www.hpipro.com/productdetail/passivation-process-benchtank-systems/, dostupno 22.06.2019
[42] https://www.nitty-gritty.it/stainless-steel-passivation-process/?lang=en, dostupno 22.06.2019.
[43] https://www.nitty-gritty.it/passivation-recognition-test/?lang=en, dostupno 23.06.2019.
[44] http://www.nusatek.com/on-site-material-inspection/free-iron-tests.html, dostupno 23.06.2019.

6. Popis slika

Slika 1.1 Plinska kemijska korozija [7] 4
Slika 1.2 Kemijska korozija u cijevima [8] 5
Slika 1.3 Proces odvijanja elektrokemijske korozije [10] 6
Slika 1.4 Uvjeti postojanja kemijske korozije [11] 7
Slika 1.5 Spoj dva različita metala gdje se zbog nedostatka kisika može pojaviti korozija [10] 8
Slika 1.6 Gubitak materijala djelovanjem opće korozije [5] 8
Slika 1.7 Interkristalna korozija [5] 9
Slika 1.8 Točkasta korozija cijevi [12] 10
Slika 1.9 Korozija u rasporu [13] 11
Slika 1.10 Selektivna korozija ventila [14] 12
Slika 1.11 Erozijsko korozijsko oštećenje cjevovoda za transport nafte [13] 13
Slika 2.1 Shematski prikaz postupaka za proizvodnju korozijski postojanih čelika [16] 15
Slika 2.2 Mikrostruktura feritnih korozijski postojanih čelika [19] 17
Slika 2.3 Kućanski aparati izrađeni od korozijski postojanih čelika [20] 18
Slika 2.4 Struktura austenitnog korozijski postojanog čelika [21] 19
Slika 2.5 Cijevi izrađene od austenitnog korozijski postojanog čelika [22] 19
Slika 2.6 Mikrostruktura martenzitnog korozijski postojanog čelika [23] 20
Slika 2.7 Primjena martenzitnih korozijski postojanih čelika u izradi noževa [24] 21
Slika 2.8 Mikrostruktura dupleks korozijski postojanih čelika [25] 22
Slika 2.9 Oblici točkaste korozije [27] 25
Slika 2.10 Točkasta korozija ručnog sata [28] 26
Slika 2.11 Uvijeti potrebni za nastanak napetosne korozije 26
Slika 2.12 Napetosna korozija [29] 27
Slika 2.13 Zrakoplov F-16 [31] 28
Slika 2.14 Lom osovinice zbog djelovanja napetosne korozije [30] 28
Slika 2.15 Korozija u rasporu između podloške i materijala [32] 29
Slika 3.1 Abrazijsko pjeskarenje cijevi [35] 34
Slika 3.2 Korozijski postojani čelik prije i poslije brušenja [36] 34
Slika 3.3 Čišćenje korozijski postojanog čelika brisanjem [37] 36
Slika 3.4 Čišćenje pomoću para za odmašćivanje [38] 36
Slika 3.5 Čišćenje cjevovoda sa vodenim mlazom uz pomoć samohodne mlaznice [39] 37
Slika 3.6 Oprema za izvođenje tretmana u otopini dušične kiseline [41] 42
Slika 3.7 Proizvod prije i poslije procesa pasivacije [42] 43

Slika 3.8 Test visoke vlažnosti [43] 45
Slika 3.9 Obradak prije (lijevo) i poslije (desno) testa slobodnog željeza [44] 46

7. Popis tablica

Tablica 2.1 Podjela legirnih elemenata [18] 16
Tablica 2.2 Primjeri primjene dupleks korozijski postojanih čelika [2] 23

Sveučilište
Sjever

SVEUČILIŠTE
SJEVER

IZJAVA O AUTORSTVU
I
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, Matija Horvatek pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog rada pod naslovom Pasivacija korozijski postojanih čelika te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student:
Matija Horvatek

Matija Horvatek

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnost i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, Matija Horvatek neopozivo izjavljujem da sam suglasan s javnom objavom završnog rada pod naslovom Pasivacija korozijski postojanih čelika čiji sam autor.

Student:
Matija Horvatek

Matija Horvatek