

POSTUPCI PASIVACIJE ALUMINIJA, TITANIJA I NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Vlaić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:322084>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**POSTUPCI PASIVACIJE ALUMINIJA, TITANIJA I NEHRĐAJUĆEG
ČELIKA**

ZAVRŠNI RAD

**IVANA VLAJIĆ
Matični broj: 1379**

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

POSTUPCI PASIVACIJE ALUMINIJA, TITANIJA I NEHRĐAJUĆEG
ČELIKA

ZAVRŠNI RAD

IVANA VLAIĆ
Matični broj: 1379

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

**THE PROCESSES OF PASSIVATION OF ALUMINIUM, TITANIUM
AND STAINLESS STEEL**

BACHELOR THESIS

IVANA VLAIĆ

Parent number: 1379

Split, September 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Prijediplomski studij kemijskog inženjerstva, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: doc. dr. sc. Jelena Jakić

Komentor:

POSTUPCI PASIVACIJE ALUMINIJA, TITANIJA I NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Ivana Vlaić, 1379

Sažetak:

U ovom radu opisuju se postupci pasivacije aluminijskih, titanijevih i njihovih legura te nehrđajućeg čelika. Pasivacijom površine stvara se oksidni film koji štiti metale od agresivne okoline. Pregledom literature prikazani su različiti načini postizanja pasivacije metala. Spontanom pasivacijom aluminijski nastaje oksidni film koji pruža dobru zaštitu u atmosferskim uvjetima dok anodnom oksidacijom nastaje deblji oksidni film otporan u agresivnim sredinama. Na površini titanija i njegovih legura oksidni film dobrih svojstava nastaje anodnom oksidacijom ili eloksiranjem. Postupak pasivacije nehrđajućih čelika opisan je prema normama ASTM A380 i ASTM A967. Pasivnost nehrđajućeg čelika povećava se prisutnošću kroma kao i nikla, molibdena, titanija ili niobija. Također, naznačena je važnost primjene pasivacije jer povećava zaštitu materijala od korozije, produljuje vijek trajanja proizvoda, uklanja nečistoće s površine metala te smanjuje potrebu za održavanjem.

Ključne riječi: pasivacija, nehrđajući čelik, aluminij, titanij, oksidni film, limunska kiselina, dušična kiselina

Rad sadrži: 43 stranice, 10 slika, 4 tablica, 45 literaturnih reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|--|-------------|
| 1. prof. dr. sc. Senka Gudić | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član |
| 3. doc. dr. sc. Jelena Jakić | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate Study of Chemical Technology, Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Supervisor: Jelena Jakić, Ph. D., assistant prof.

Co-supervisor:

THE PROCESSES OF PASSIVATION OF ALUMINIUM, TITANIUM AND STAINLESS STEEL

Ivana Vlaić, 1379

Abstract:

This paper describes the passivation processes for aluminum, titanium and its alloys, and stainless steel. Surface passivation involves the creation of an oxide film that protects the metals from an aggressive environment. A review of the literature shows that there are various ways of passivating metals. Spontaneous passivation of aluminum creates an oxide film that provides good protection under atmospheric conditions, while anodic oxidation creates a thicker oxide film that is resistant to aggressive environments. An oxide layer with good properties is produced on the surface of titanium and its alloys by anodic oxidation or anodization. The process of passivation of stainless steels is described in ASTM A380 and ASTM A967 standards. The passivity of stainless steel is increased by the presence of chromium as well as nickel, molybdenum, titanium or niobium. It also shows the importance of passivation, as it increases the corrosion protection of the materials, extends the life of the product, removes impurities from the metal surface and reduces the need for maintenance.

Keywords: passivation, stainless steel, aluminum, titanium, oxide film, citric acid, nitric acid

Thesis contains: 43 pages, 10 figures, 4 tables, 45 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1 Senka Gudić, PhD, Full Prof. | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Jelena Jakić, PhD, Asst. Prof | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić, u razdoblju od svibnja do rujna 2023. godine.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na ukazanom povjerenju, vodstvu i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se i članovima povjerenstva prof. dr. sc. Senki Gudić i izv. prof. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku.

Također, jedno veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i nesebičnoj podršci koju su mi pružili tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pregledom literature proučiti postupke pasivacije metala: nehrđajućeg čelika, aluminija, titanija i njihovih legura.
- Proučiti postupke pasivacije nehrđajućeg čelika u limunskoj i dušičnoj kiselini.
- Napraviti kratak pregled primjene pasivacije u zaštiti materijala.

SAŽETAK

U ovom radu opisuju se postupci pasivacije aluminijskih, titanijskih i njihovih legura te nehrđajućeg čelika. Pasivacijom površine stvara se oksidni film koji štiti metale od agresivne okoline. Pregledom literature prikazani su različiti načini postizanja pasivacije metala. Spontanom pasivacijom aluminijskih nastaje oksidni film koji pruža dobru zaštitu u atmosferskim uvjetima dok anodnom oksidacijom nastaje deblji oksidni film otporan u agresivnim sredinama. Na površini titanijskih i njegovih legura oksidni film dobrih svojstava nastaje anodnom oksidacijom ili eloksiranjem. Postupak pasivacije nehrđajućih čelika opisan je prema normama ASTM A380 i ASTM A967. Pasivnost nehrđajućeg čelika povećava se prisutnošću kroma kao i nikla, molibdena, titanijskih ili niobija. Također, naznačena je važnost primjene pasivacije jer povećava zaštitu materijala od korozije, produljuje vijek trajanja proizvoda, uklanja nečistoće s površine metala te smanjuje potrebu za održavanjem.

Ključne riječi: pasivacija, nehrđajući čelik, aluminij, titanij, oksidni film, limunska kiselina, dušična kiselina

SUMMARY

This paper describes the passivation processes for aluminum, titanium and its alloys, and stainless steel. Surface passivation involves the creation of an oxide film that protects the metals from an aggressive environment. A review of the literature shows that there are various ways of passivating metals. Spontaneous passivation of aluminum creates an oxide film that provides good protection under atmospheric conditions, while anodic oxidation creates a thicker oxide film that is resistant to aggressive environments. An oxide layer with good properties is produced on the surface of titanium and its alloys by anodic oxidation or anodization. The process of passivation of stainless steels is described in ASTM A380 and ASTM A967 standards. The passivity of stainless steel is increased by the presence of chromium as well as nickel, molybdenum, titanium or niobium. It also shows the importance of passivation, as it increases the corrosion protection of the materials, extends the life of the product, removes impurities from the metal surface and reduces the need for maintenance.

Key words: passivation, stainless steel, aluminum, titanium, oxide film, citric acid, nitric acid

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Pasivacija metala	4
1.1.1. Zaštita metala od elektrokemijske korozije.....	4
1.1.2. Anodna oksidacija metala.....	8
1.2. Aluminiij i njegove legure.....	12
1.2.1. Pasivacija aluminiija i njegovih legura	12
1.2.2. Samopasivacija aluminiija	13
1.2.3. Elektrokemijska oksidacija aluminiija ili eloksiranje	14
1.3. Titanij i njegove legure	17
1.3.1. Pasivacija titanija i njegovih legura anodizacijom	18
1.4. Nehrđajući čelici.....	20
1.4.1. Razvoj i primjena nehrđajućih čelika.....	21
1.4.2. Podjela nehrđajućih čelika.....	22
1.4.3. Prirodni oksidni film na nehrđajućem čeliku.....	26
1.4.4. Postupci pasivacije u limunskoj i dušičnoj kiselini	28
1.4.4.1. Pasivacija prema normi ASTM A380	28
1.4.4.2. Pasivacija prema normi ASTM A967	30
1.5. Primjena pasivacije u zaštiti materijala	32
1.5.1. Primjena nehrđajućeg čelika	32
1.5.2. Primjena aluminiija i legura	33
1.5.3. Primjena titanija i legura	34
2. RASPRAVA	35
3. ZAKLJUČCI.....	38
4. LITERATURA.....	40

UVOD

Aluminij ostvaruje visoku otpornost na koroziju zahvaljujući stabilnom zaštitnom oksidnom filmu koji gotovo uvijek prekriva njegovu površinu. Također je poznato da se postupkom anodizacije može dodatno povećati zaštita aluminijske površine od korozije te povećati područje njegove primjene.¹

Titanij je metal koji je relativno skup u usporedbi s drugim uobičajenim konstrukcijskim materijalima. Iako se po mehaničkim svojstvima može usporediti s čelikom, dobivanje titanija je teže od dobivanja čelika. Elektrokemijskom pasivacijom titanija postiže se odlična korozijska otpornost prema mnogim agresivnim sredinama. Korozijski je postojaniji od nehrđajućih čelika.²

Sredinom 1800-ih kemičar Christian Friedrich Schönbein otkrio je učinak pasivacije. Nakon uranjanja željeza u koncentriranu dušičnu kiselinu, otkrio je da željezo ima malu ili nikakvu kemijsku reaktivnost u usporedbi s željezom koje nije bilo u dodiru s dušičnom kiselinom. Taj nedostatak kemijske reaktivnosti nazvano je "pasivno" stanje. Kako je pasivacija nehrđajućeg čelika dušičnom kiselinom postala raširena praksa 1900-ih, ekološki i sigurnosni problemi s dušičnom kiselinom postali su očitiji.³

Istraživanje koje je provela pivska tvrtka Adolf Coors u Njemačkoj identificiralo je limunsku kiselinu kao učinkovitu alternativu. Devedesetih godina prošlog stoljeća mnogi su proizvođači počeli usvajati limunsku kiselinu kao sigurniju i ekološki prihvatljiviju alternativu dušičnoj kiselini.³

Nehrđajući čelik je legura na bazi željeza, obično sastavljena od željeza, nikla i kroma. Najvažnije vrste nehrđajućih čelika su: martenzitni, austenitni, feritni i duplex čelici. Nehrđajući čelik dobiva svojstva otporna na koroziju zbog sadržaja kroma. Izložen kisiku (zraku), krom tvori tanki film kromovog oksida koji prekriva površinu nehrđajućeg čelika i štiti temeljno željezo od daljnje korozije. Glavna svrha pasivacije je poboljšati i optimizirati formiranje filma kromovog oksida.³

Pasivacija je jako koristan postupak za navedene metale jer im stvara kemijsku barijeru s okolnom sredinom te produljuje vijek trajanja proizvoda.³

1. OPĆI DIO

1.1. Pasivacija metala

Stanje pasivnosti metala je privremeno stanje u kojem neki neplemeniti metali poput kroma, nikla, željeza i aluminija postaju kemijski otporni, slično plemenitim metalima.² Naglo smanjenje brzine korozije u otopinama oksidirajućih sredstava naziva se pasivacijom, a stanje metala pasivnim.⁴ Potencijal metala u pasivnom stanju je znatno pozitivniji od njegovog potencijala u aktivnom stanju. Neki metali u pasivnom stanju poprimaju potencijale koji su bliski potencijalima plemenitih metala.

Tako npr. željezo u dodiru s oksidacijskim sredstvima brzo postiže izrazito pozitivnu vrijednost potencijala (od +1,0 V), što je slično potencijalu platine u istoj otopini te se ponaša kao plemeniti metal i ne otapa se u kiselinama.²

Pored korištenja odgovarajućeg oksidansa, prijelaz iz aktivnog u pasivno stanje metala može se postići i primjenom anodne polarizacije, gdje metal djeluje kao anoda u elektrolitičkoj ćeliji.⁵

1.1.1. Zaštita metala od elektrokemijske korozije

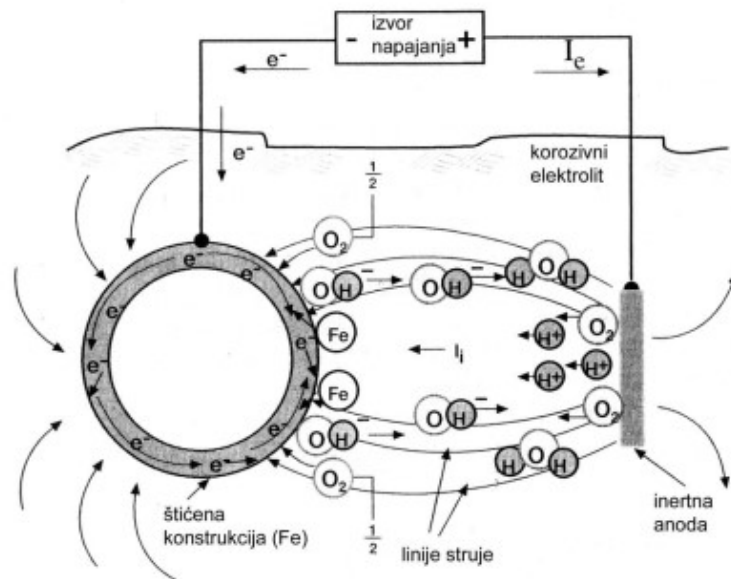
Povećanjem katodne polarizacije (snižavanjem radnog potencijala katode) ili povećanjem anodne polarizacije (podizanjem radnog potencijala anode) moguće je usporiti elektrokemijsku koroziju.¹ Postoje dva načina pomoću kojih se postiže pasivno stanje:^{1,2,4-9}

Katodna zaštita metala

Jedna od najčešće korištenih metoda elektrokemijske zaštite metala je katodna zaštita.⁶ Legiranjem metala s elementima koji imaju visoki prenapon izlučivanja vodika, na primjer legiranjem cinka živom ili uklanjanjem djelotvornih katoda, kao što je rafinacija aluminija, povećava se katodna polarizacija. Dodavanjem katodnih inhibitora u elektrolit, također se postiže povećanje katodne polarizacije, što usporava koroziju. Primjerice, za zaštitu čelika u vodi koriste se polifosfati koji djeluju kao katodni inhibitori. Također, za

zaštitu metala od elektrokemijske korozije može se primijeniti vanjska katodna polarizacija.¹

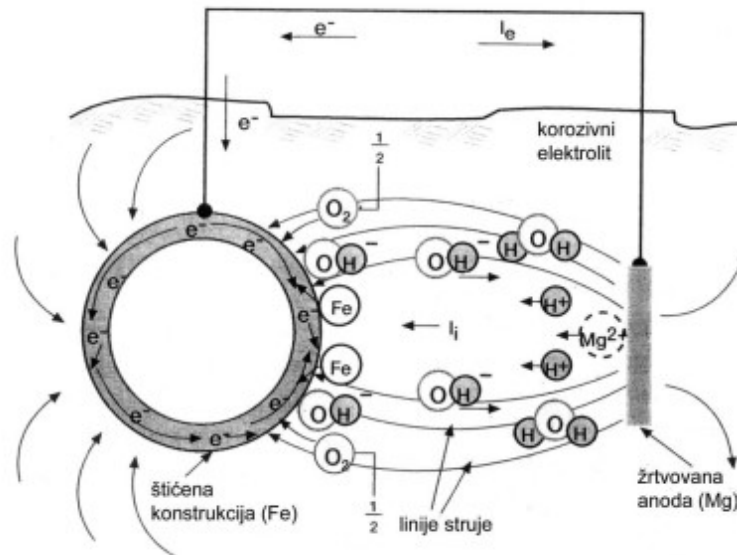
1. Zaštita s vanjskim izvorom struje - metal koji se želi zaštititi povezuje se s negativnim polom izvora istosmjerne struje.⁶



Slika 1.1. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje.⁹

Katodna zaštita narinutom strujom (slika 1.1.) najčešće se koristi za velike stacionarne konstrukcije te konstrukcije u okolišu s niskom vodljivošću (tlo, slatka voda). U sustavu katodne zaštite s vanjskim izvorom, metal se povezuje s negativnim polom izvora istosmjerne struje, što rezultira razlikom potencijala (elektrodni potencijal) između konstrukcije i odgovarajuće anode. Na taj način, katodna reakcija odvija se na cijeloj površini konstrukcije, a na protuelektrodi (anodi) odvija se anodna reakcija. Anode za ovaj sustav zaštite mogu biti topljive i netopljive. Najčešće se topljive anode izrađuju od ugljičnog čelika (konstrukcijskog čelika zbog niže cijene i nedostatka topljivosti), dok se netopljive anode izrađuju od ferosilicija, grafita i ugljena (prednost im je trajnost, a nedostatak sklonost lomljenju), olova, nikla, magnetita, platiniranog titanija i drugih materijala. Platinirane anode su potpuno netopljive, dok ostale anode podliježu postupnom trošenju.^{2,7-9}

2. Zaštita putem žrtvovane anode - kod ovog tipa zaštite tj. zaštite protektorima (slika 1.2.), konstrukcija se povezuje s elektrodom od materijala čiji je potencijal elektronegativniji u odnosu na materijal od kojeg je izrađena konstrukcija.^{1,6}



Slika 1.2. Katodna zaštita pomoću žrtvovane anode.⁹

U nastalom galvanskom članku anoda se otapa dok se na konstrukciji uspostavlja elektrodni potencijal pri kojem se odvija katodna reakcija (izlučivanje vodika ili redukcija kisika). Katodna zaštita žrtvovanim anodama predstavlja jednu od najjeftinijih metoda zaštite od korozije, iako anode imaju ograničen vijek trajanja koji se teško može predvidjeti. Primjenom ove metode, konstrukcija i žrtvovana anoda trebaju biti u direktnom električnom kontaktu te uronjeni u isti elektrolit, tj. korozivnu otopinu. Ovaj sustav analogan je galvanskom korozijskom članku (s elektrokemijskog stajališta) jer se anodna i katodna reakcija odvijaju na prostorno odijeljenim površinama.

U vanjskom strujnom krugu teče električna struja zbog različitih korozijskih potencijala anode i katode, dok u elektrolitu teče ionska struja. Pojava električne struje između anode i katode rezultira ubrzanom otapanju anode, tj. rezultira žrtvovanjem metala koji je izabran za anodu, pa je potrebna povremena zamjena.⁹

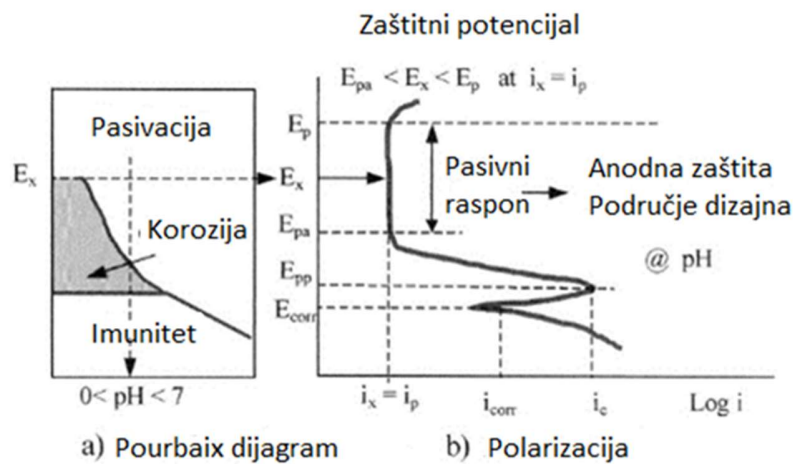
Katodna zaštita često se primjenjuje pri zaštiti podzemnih i podvodnih konstrukcija, kao što su magistralni cjevovodi i brodski trupovi te u različitim uređajima kemijske industrije i dijelovima energetske postrojenja.⁶

Anodna zaštita metala

Anodna zaštita metala temelji se na činjenici da se povećanjem anodne polarizacije pokuša smanjiti otapanje metala. Pored klasične primjene odgovarajućeg anodnog potencijala (ili anodne struje), može se postići i legiranjem metala malim količinama plemenitijih metala (npr. dodavanjem 0,3 do 0,5% Cu čeliku) ili s većim količinama lako pasivirajućih metala (npr. legiranjem čelika s > 12% Cr).¹ Korozija metala može se usporiti uz pomoć anodnih inhibitora, koji također pomiču potencijal u anodnu stranu te olakšavaju pasivaciju metala (primjerice kromati i nitriti). Primjena anodnih inhibitora je najčešća u sustavima za grijanje i hlađenje.

Anodna zaštita se najčešće provodi napajanjem metalne konstrukcije istosmjernom strujom, a uglavnom se primjenjuje na metalima sklonim pasivaciji, kao što su Al, Cr, Ti, nehrđajući čelici i itd.^{1,6}

Primjenom istosmjerne struje smanjuje se korozija metala pomicanjem njegovog potencijala u pasivno područje potencijala, tj. u područje formiranja oksidnog sloja. Pri izvedbi anodne zaštite, za određeni sustav metal/korozijski medij, ključno je odrediti područje potencijala u kojem se metal ponaša pasivno, tj. nalazi se u pasivnom području potencijala (slika 1.3.). Pomicanje potencijala metala izvan ovog područja ulazi se u aktivno ili transpasivno područje, odnosno u područje potencijala gdje se intenzivno odvijaju korozijski procesi. Anodna zaštita nije učinkovita u medijima koji sadrže halogenide zbog nemogućnosti održavanja šireg pasivnog područja potencijala. Naime, u prisustvu halogenida dolazi do pojave rupičaste (eng. *pitting*) korozije.²

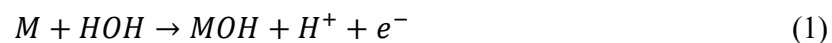


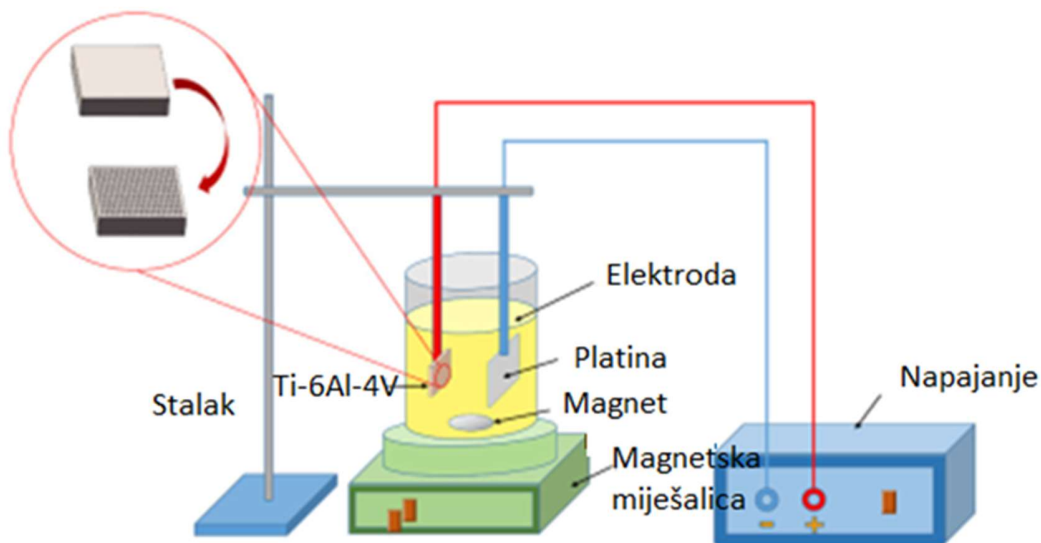
Slika 1.3. Shema Pourbaix dijagrama i polarizacijska krivulja metala iz aktivnog do transpasivnog područja pri anodnoj zaštiti.¹⁰

1.1.2. Anodna oksidacija metala

Anodna oksidacija metala izvodi se u elektrolitskoj ćeliji koja je spojena na izvor istosmjerne struje (slika 1.4.). Ćelija sadrži prikladni elektrolit te dva para elektroda, anodu i katodu. Anoda (elektroda spojena pozitivni pol izvora struje) je metal na čijoj se površini tijekom elektrolize formira oksidni film. Ovako nastali oksid metala, koji čvrsto prijanja za površinu metala, treba pokazivati dobru zaštitu od korozije, posjedovati dekorativna svojstva te otpornost prema habanju.

Formiranje oksidnog filma na površini metala najčešće započinje adsorpcijom hidroksilnih iona (iz vodene otopine elektrolita) na metal, nakon čega procesom dehidratacije slijedi pretvorba hidroksida metala u odgovarajući oksid:¹¹



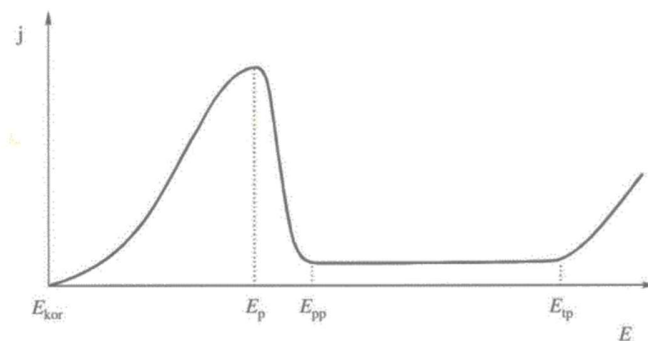


Slika 1.4. Shema anodne oksidacije (TiO_2 na Ti-6Al-4V).¹²

U postupku pasivacije koristi se protuelektroda (katoda) izrađena od metala koji je otporan na djelovanje elektrolita. Na katodi se najčešće odvija reakcija izlučivanja vodika ili redukcije kisika.

Anodna oksidacija metala razlikuje se od postupka nanošenja metalnih galvanskih prevlaka. U galvanskoj tehnici, predmet koji se prevlači postaje katoda, dok se kod anodne oksidacije metala predmet koristi kao anoda, a na njegovoj površini se formira oksidni film metala koji čvrsto prianja uz metalnu podlogu.⁸

Mogućnost pasivacije neplemenitog metala u pogodnom elektrolitu najčešće se promatra snimanjem anodne polarizacijske krivulje (slika 1.5.).²



Slika 1.5. Krivulja anodne polarizacije metala u kiselinama.²

Potencijal metala se određenom brzinom mijenja od korozijskog potencijala (E_{kor}) prema pozitivnijim potencijalima pri čemu se metal aktivno otapa ili se na njegovoj površini formira oksidni sloj. Na potencijalima nešto većim od E_{kor} dolazi do aktivnog anodnog otapanja metala, a gustoća struje eksponencijalno raste sve do maksimalne vrijednosti, koja se ostvaruje pri potencijalu pasiviranja (E_p). Tada započinje formiranje zaštitnog oksidnog filma na metalu. Daljnjim pomicanjem potencijala u anodnu stranu, zbog rasta oksidnog filma struja opada do uspostave stacionarne vrijednosti potencijala potpunog pasiviranja (E_{pp}). U tom trenutku površina metala je u potpunosti prekrivena oksidnim filmom. Nakon potencijala E_{pp} neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta povezana je s podebljavanjem pasivnog filma ionskom vodljivošću. Do naglog rasta struje dolazi u transpasivnom području potencijala (potencijali veći od E_{tp}), što je posljedica reakcija oksidacije metala do višeg stupnja oksidacije te izlučivanja kisika.²

Kada se potencijal metala promijeni u suprotnom smjeru, općenito govoreći, krivulja anodne polarizacije zadržava isti oblik, a potencijal pri kojem metal počinje prelaziti iz pasivnog stanja u aktivno stanje naziva se potencijal početka depasivacije. Oblik krivulje anodne polarizacije metala ne odgovara uvijek prikazanom obliku na slici 1.3. Krivulje mogu imati različite nagibe, odnosno različite vrijednosti u intervalu potencijala E_p - E_{pp} . Karakter krivulje anodne polarizacije metala ovisi o prirodi metala i sredini u kojoj se nalazi.²

Metali se mogu dovesti u pasivno stanje pomoću oksidacijskih sredstava koja sadrže kisik (K_2CrO_4 , $KMnO_4$, HNO_3 , $NaNO_3$, $NaNO_2$, Na_2WO_4 , O_2) ili oksidacijskih sredstava koja ne sadrže kisik (Fe^{3+} , Ce^{4+}). Prijelaz metala u pasivno stanje pod utjecajem oksidacijskih sredstava usko je povezan s potencijalom koji se uspostavlja na metalu u određenoj sredini. Ako se ravnotežni potencijal oksidacijskog sredstva nalazi u pasivnom području potencijala dotičnog metala te ako je prenapon redukcije oksidacijskog sredstva malen, tada lako dolazi do pasivacije metala. Oksidacijska sredstva koja se reduciraju uz veći prenapon održavaju metal u aktivnom stanju, dok vrlo jaka oksidacijska sredstva mogu spriječiti pasivaciju metala. Pri djelovanju jednog oksidacijskog sredstva (određenog prenapona) na dva metala različitih potencijala pasivacije i različitih oblika anodne

polarizacijske krivulje, jedan metal može dovesti u aktivno stanju, a drugi u pasivno stanje, ili jedan u pasivno stanje, a drugi u transpasivno stanje.⁴

Depasivacija metala u kontaktu s manje plemenitim metalom je dobro poznata pojava. Međutim, u svim slučajevima kada dođe do kontakta između metala u aktivnom stanju i metala u pasivnom stanju, ne dolazi do depasivacije metala u pasivnom stanju. Postojanost pasivnog stanja često je ograničena određenom koncentracijom oksidacijskih sredstava ili vrijednostima potencijala metala tijekom anodne polarizacije. Prekoračenje tih vrijednosti može rezultirati povećanom brzinom korozije metala. Prepasivacija je naziv za proces narušavanja pasivnog stanja metala pod utjecajem visoke koncentracije oksidacijskog sredstva ili velike anodne polarizacije.

Promjenom vanjskih uvjeta, procesom aktivacije, metal koji se nalazi u pasivnom stanju može ponovno preći u aktivno stanje. Aktivatori ili depasivatori su supstance ili procesi koji narušavaju pasivno stanje metala ili ometaju prelazak metala u pasivno stanje. Oni uključuju:⁴

- redukcijska sredstva poput vodika, natrijevog sulfita, natrijevog tiosulfata itd.,
- katodnu polarizaciju,
- određene ione, poput H^+ iona, halogenida (Cl^- , Br^- , I^-), sulfatnih iona i drugih,
- povišenu temperaturu,
- mehanička oštećenja pasivne površine metala, kao što su pukotine na pasivnom metalu u sredini u kojoj metal nije podložan pasivaciji.

Pasivnost je stanje metala koje se odlikuje visokom otpornošću na koroziju u uvjetima u kojima su reakcije otapanja metala termodinamički moguće. Prema ovoj definiciji, pasivno stanje neće biti izazvano svakim oksidnim filmom, već samo netopivim filmovima koji se formiraju elektrokemijskom reakcijom na anodi.²

Pasivni film je općenito dvoslojne strukture te se sastoji od unutarnjeg filma (barijernog filma) oksida koji se formira izravnom oksidacijom metala te vanjskog poroznog filma koji se formira hidrolizom kationa otopljenih iz primarnog filma. Unutarnji ili barijerni film je ključni nositelj zaštitnih svojstava. Pasivni film na metalu je "prirodni nanoinženjerski sustav" i obično je debljine do 10 nm.¹³

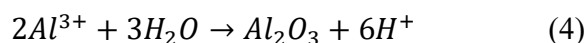
1.2. Aluminij i njegove legure

Aluminij je mekan i srebrnobijeli metal. Lagan je, niske gustoće ($2,7 \text{ g cm}^{-3}$) te dobre električne vodljivosti, što mu omogućava široku primjenu u elektrotehnici. Također, može se lako oblikovati u tanku foliju s visokom refleksijom svjetlosti i toplinskog zračenja. Čisti aluminij je mekan, pa se gotovo polovica proizvedenog metala dalje prerađuje u aluminijeve legure. Legure aluminijske često se legiraju s bakrom, silicijem, magnezijem, manganom, cinkom, kromom i drugim metalima, što uglavnom povećava njihovu čvrstoću i tvrdoću. Primjer jedne od najznačajnijih legura aluminijske je duraluminij (93-95% Al, 3,5-5,5% Cu, 0,5% Mg i 0,5% Mn). Aluminij i njegove legure imaju značajnu primjenu u građevinarstvu, arhitekturi, elektrotehnici, zrakoplovstvu, automobilske industriji, brodogradnji i drugim sektorima.²

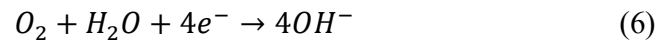
1.2.1. Pasivacija aluminijske i njegovih legura

Formiranje oksidnog filma na površini aluminijske povezano je s prelaskom metala u pasivno stanje, a nastali oksidni sloj predstavlja zaštitnu barijeru između metala i agresivne okoline. Mogućnost ostvarivanja oksidnih filmova i njihove dobre osobine, kao što su velika otpornost na koroziju, velika tvrdoća, otpornost prema habanju, mogućnost bojenja i odlična adhezija, proširila je komercijalnu primjenu aluminijske i njegovih legura. Aluminij je metal s visokom elektronegativnošću, što uzrokuje brzu oksidaciju. Oksidni film na njegovoj površini formira se iznimno brzo, već unutar nekoliko milisekundi.^{10,14}

Oksidni filmovi na površini Al mogu nastati kemijski (spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenoj otopini) i elektrokemijski (anodnom oksidacijom u elektrolitima određenog sastava).¹⁴ Aluminijski(III) oksid spada među najstabilnije prirodno nastale okside, s energijom stvaranja od $-864,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pri standardnim uvjetima. Formiranje oksida događa se prema reakcijama (3) i (4):¹⁴



Elektroni koji su oslobođeni tijekom ove reakcije koriste se istovremeno u reakciji izlučivanja vodika ili redukcije kisika:¹⁴



Oksidni film elektrokemijski se dobiva putem reakcija koje koriste električnu energiju iz vanjskog izvora tj. anodizacijom ili eloksiranjem. Pri anodizaciji, metal je povezan kao anoda na izvor struje (na pozitivni pol izvora istosmjernje struje) i uronjen u elektrolit određenog sastava. Najčešće se anodizacija koristi za zaštitu aluminijske, ali može se primijeniti i na druge metale poput magnezija, cinka, cirkonija, željeza, titanija i drugih.¹⁴

1.2.2. Samopasivacija aluminijske

Metali koji se u kontaktu s kisikom iz zraka ili vode samopasiviraju nazivaju se samopasivirajući metali. Aluminij je primjer samopasivirajućeg metala, a tanki oksidni film formiran na njegovoj površini pod navedenim uvjetima naziva se "prirodni" ili "spontani" oksidni film. Ukoliko se prirodni oksidni film mehanički ukloni s površine aluminijske, novi film oksida se odmah formira, tj. oksid aluminijske ima sposobnost samoobnavljanja.^{14,15} Debljina ovog filma iznosi samo 1-5 nm te ovisi o čistoći metala, uvjetima oksidacije, prethodnoj obradi i deformaciji površine metala, vremenu i drugim faktorima.

Prirodni oksidni film na površini Al ima dvoslojnu strukturu.¹⁴ Brzina formiranja oksidnog filma se mijenja s vremenom te se već nakon nekoliko dana formira polovica debljine filma koji je na sobnoj temperaturi kompaktan i dobro prijanja uz površinu metala. Daljnjim izlaganjem okolini dolazi do formiranja drugog sloja koji je manje kompaktan i porozan. Nastajanje drugog sloja je spor proces koji ovisi o vanjskim faktorima (relativna vlažnost i temperatura). Oksidni film postiže konačnu debljinu nakon tri mjeseca.

Dugotrajnim kontaktom s vodom, oksidni film uz sklonost rastu (posebno pri višim temperaturama) pokazuje i mogućnost prijelaza u kristalne oblike kao što su bagerit, bemit i korund.¹⁴ Oksidni filmovi imaju složeniji kemijski sastav i strukturu, a sastav filma ovisi o

vremenu izlaganja, temperaturi, strukturi metala, koncentraciji otopljenog kisika u elektrolitu, pH vrijednosti, prisutnosti iona i drugim faktorima.¹⁶

Legiranjem aluminijske legure mijenja se kemijski sastav prirodnog oksidnog filma zbog nestehiometrijskog sastava i lokalnih strukturnih nehomogenosti te pokazuje poluvodička svojstva. Brzina oksidacije metala se smanjuje legiranjem s određenim elementima koji reagiraju s kisikom i stvaraju oksidni film te smanjuju difuzijske procese u filmu. Neki elementi stvaraju miješane okside i poboljšavaju zaštitna svojstva filma dok elementi kao bakar (Cu) smanjuju korozivnu otpornost oksidnog filma na aluminijsku.¹⁶

Metode kemijske oksidacije razvijene su kako bi se postigao deblji i homogeniji oksidni film na površini aluminijske legure radi bolje korozivne zaštite. U lužnatim otopinama nastaje film debljine do 2 μm koji pruža dobru zaštitu u atmosferskim uvjetima i neutralnim otopinama, ali zbog sive boje i bez sjaja ne izgleda lijepo te nije pogodan za nanošenje premaza. U novije vrijeme razvijaju se nove metode koje omogućuju dobivanje debljih, homogenijih i estetski privlačnijih oksidnih filmova na površini aluminijske legure.^{17,18}

Danas se najčešće koristi modificirani Bauer–Vogelov proces za kemijsku oksidaciju aluminijske legure koji se provodi u otopini natrij karbonata (Na_2CO_3) i kalij dikromata ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) pri temperaturi od 90 do 100 °C tijekom 3 do 5 minuta. Boja oksidnog filma dobivena ovim postupkom varira ovisno o uvjetima rada i vrsti legure. Na površini čistog aluminijske legure nastaje oksidni film svijetlo sive boje, a na legurama aluminijske legure nastaje oksid tamno sive ili crne boje.^{17,18}

1.2.3. Elektrokemijska oksidacija aluminijske legure ili eloksiranje

Elektrokemijskim procesom oksidacije ili eloksiranjem na površini Al stvara se izuzetno otporan staklasti film oksida (Al_2O_3). Pravilno proveden postupak rezultira oksidnim filmom koji ima izvrsnu otpornost na atmosferske i morske uvjete, otporan je na trošenje te ima sposobnost upijanja širokog spektra boja. Bitna razlika u odnosu na galvanjske prevlake je da kod anodne oksidacije metal koji se obrađuje postaje sastavni dio zaštitnog filma, što ga svrstava u kategoriju konverzijskih prevlaka. Anodnom oksidacijom

moguće je tretirati aluminij i aluminijske legure, pri čemu zaštitni film kod legura može imati slabija svojstva i sivkastu boju, posebno kod legura s visokim udjelom legiranih elemenata.¹⁴

Slično kao i prirodni, aluminijski anodni oksidni filmovi imaju dvoslojnu strukturu. Neposredno uz površinu metala nalazi se tanki kompaktni film oksida debljine od 0,01 do 0,03 μm , iznad kojeg se nalazi porozni film čija debljina varira ovisno o postupku oksidacije, obično u rasponu od 1 do 300 μm . Poroznost oksidnih filmova, dobivenih različitim metodama, iznosi otprilike 10-15% volumena. Promjer pora u sloju kreće se između 0,01 i 0,1 μm .¹⁹

Elektrokemijski filmovi dobivaju se anodnom oksidacijom aluminija u odgovarajućem elektrolitu. U zavisnosti od njihove sposobnosti da reagiraju s oksidnim filmom nastalim anodnom oksidacijom, elektroliti se dijele na tri grupe:¹⁹

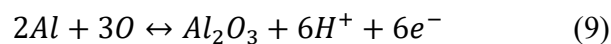
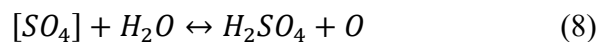
- grupa 1 (koriste se za elektrolitičko glačanje aluminija zbog velike mogućnosti otapanja oksida): HCl ; NaOH ; KOH
- grupa 2 (koriste se za dobivanje zaštitnih slojeva jer slabo otapaju oksidni film): H_2SO_4 ; $(\text{COOH})_2$; H_2CrO_4 ; H_3PO_4
- grupa 3 (koriste se za specijalne namjene zbog male mogućnosti otapanja oksida): H_3BO_3 ; $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$.

Prilikom elektrokemijske oksidacije aluminija, ključno je pažljivo kontrolirati osnovne parametre: jakost struje, napon i temperaturu. Međutim, svojstva i struktura ovako stvorenog filma zavisi prvenstveno od prirode korištenog elektrolita.²⁰ Oksidni filmovi na aluminiju se mogu formirati primjenom konstantne struje ili konstantnog napona. Konstantni napon tijekom rasta oksidnog filma povećava električni otpor oksida, što rezultira smanjenjem anodne struje i sporijim rastom oksidnog filma. Kada se anodizacija provodi uz konstantnu jakost struje, napon se automatski prilagođava potrebama sustava, što rezultira homogenijim oksidnim filmom na aluminiju i ujednačenim rastom tijekom vremena obrade. Također je bitno kontrolirati temperaturu elektrolita u kojoj se provodi anodizacija. Pri temperaturi ispod 18 °C filmovi su tvrđi, ali tanji, dok su pri temperaturi iznad 22 °C mekši i porozniji, stoga je nužno održavati temperaturu konstantnom ili barem približno konstantnom.^{1,21}

1.2.3.1. Odabir elektrolita za elektrokemijsku oksidaciju ili eloksiranje

Trenutno se za formiranje anodnih oksidnih filmova na aluminiju koriste sulfatna, kromatna i oksalna kiselina, kao i njihove kombinacije. Međutim, postoji i širok izbor drugih komercijalnih otopina koje se koriste u ovom postupku.¹⁹

Proces anodizacije u sulfatnoj kiselini (H_2SO_4) pri 18-22 °C, poznat i kao eloksiranje, ima veliku tehničku važnost. Ovaj postupak rezultira dobivanjem bijelo-sivog oksidnog filma debljine 10-20 μm , koji ima izvrsna dekorativna, antikorozivna svojstva i relativno dobru otpornost na trošenje. Tijekom anodizacijskog procesa u sulfatnoj kiselini odvijaju se sljedeće reakcije:²²



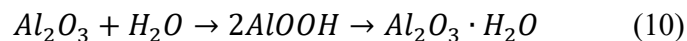
Proces anodizacije u sulfatnoj kiselini pri 0-5 °C, poznat i kao tvrda anodizacija, koristi se za dobivanje vrlo debelog (50-100 μm) oksidnog filma visoke tvrdoće (više od 400 HV) i gustoće. Oksidni film dobiven tvrdom anodizacijom aluminija pokazuje izuzetnu otpornost na abraziju, čak bolju od neobrađenog čelika, i vrlo dobra električna izolacijska svojstva. Ovaj postupak se često primjenjuje za obradu aluminijskih klipova i drugih dijelova koji su podložni jakoj abraziji.¹⁷

Procesom anodizacije u kromatnoj kiselini (H_2CrO_4) pri 40 °C formira se vrlo tanki oksidni film (debljine 5-10 μm), tamno sive boje. Ovaj oksidni film posjeduje izvrsna adhezivna svojstva, električki je nevodljiv i pruža dobru zaštitu zavarenih spojeva. Anodizacija u kromatnoj kiselini ima znatne nedostatke, jer je ekološki neprihvatljiva, a ugrožena je sigurnost i zdravlje radnika. Zbog toga se danas sve više koristi anodizacija u boro-sumpornoj kiselini koja pruža slična svojstva oksidnog filma uz manju štetnost.²¹

Procesom anodizacije u oksalnoj kiselini ($H_2C_2O_4$) pri 15-35 °C nastaje oksidni film zlatno-žute boje, koji je vrlo tvrd i može doseći debljinu do 50 μm , pruža dobru otpornost na abraziju, ima slabija antikorozivna svojstva i električki je nevodljiv. Oksidni film nešto je tvrdi i otporniji na abraziju u usporedbi s oksidnim filmom dobivenim u sulfatnoj

kiselini, ali sam postupak je malo skuplji. Nakon anodizacije nije potrebno bojanje, jer oksidni film prirodno ima zlatnu boju, što djelomično nadoknađuje višu cijenu.²¹

Kvaliteta oksidnog filma ovisi o završnoj obradi koja uključuje ispiranje, bojanje i siliranje. Ispiranje se provodi kako bi se uklonili ostaci kiseline iz pora koji bi s vremenom mogli oštetiti oksidni film. Nakon ispiranja slijedi bojanje u vodenim otopinama posebnih organskih boja za aluminij (poznatih kao kisele boje) pri 65-80 °C 10 do 30 min.¹³ Završna faza naziva se siliranje, koja ima za cilj zatvaranje pora i poboljšanje antikorozivnih svojstava. Siliranje se obavlja pri temperaturi ključanja u destiliranoj vodi 20-30 min. Tijekom tog procesa oksidni film hidratacijom povećava svoj volumen i dovodi do zatvaranja pora. Rezultat toga je formiranje vrlo tvrdog, staklastog filma poznatog kao bemit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Bemit sadrži maseni udio od 82,98% Al_2O_3 i 15,02% H_2O te pridonosi otpornosti na koroziju i na trošenje. Nastanak bemita iz aluminijevog oksida odvija se prema sljedećoj reakciji:^{19,23}



1.3. Titanij i njegove legure

Titanij se često naziva "metalom budućnosti" zbog svojih iznimnih mehaničkih i kemijskih svojstava. Po mehaničkim svojstvima usporediv je s čelikom, naročito po visokoj čvrstoći. Međutim, njegovo dobivanje je složenije i skuplje. Ima relativno visoku cijenu, što ga čini skupljim u usporedbi s drugim uobičajenim konstrukcijskim materijalima.² Zbog niske gustoće ($4,54 \text{ g cm}^{-3}$) titanij ima veliki omjer mehaničke otpornosti i mase, što ga čini popularnim konstrukcijskim materijalom u zrakoplovstvu i raketnoj industriji.

Titanij je općenito neplemenit metal s standardnim elektrodnim potencijalom od -1,75 V. Međutim, zbog velikog afiniteta prema kisiku izuzetno je otporan u sredinama koje omogućavaju stvaranje pasivnog filma, čak i u slabo oksidacijskim sredstvima. U odnosu na ostale važne tehničke metale, titanij se najlakše elektrokemijski pasivira od svih tehničkih metala, što rezultira izvrsnom korozijskom otpornošću prema mnogim agresivnim sredinama, uključujući atmosferu, slatku i morsku vodu, otopine mnogih soli i

razrijeđene otopine anorganskih kiselina, kao i lužine. Za tu iznimnu otpornost zaslužan je oksidni film na površini titanija (TiO_2), iako postaje nestabilan pri visokim temperaturama.¹ Međutim, nestabilan je u sredinama koje otapaju oksidni film te u koncentriranoj klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, može se razviti *pitting* korozija.²

Titanij se često legira s aluminijem, kositrom, kromom, molibdenom i vanadijem kako bi se povećala čvrstoća, osobito primjenom toplinske obrade. Titanij ima sposobnost otapanja više od 50 elemenata u količini većoj od 1%, što omogućuje značajne uštede pri korištenju u postupcima metalurgije praha. Metalurgija praha danas se primjenjuje ne samo za proizvodnju praškastih metala već i nemetalnih prahova te za oblikovanje različitih konstrukcijskih dijelova putem postupka sinteriranja.²

Nedostaci titanijevih legura najbolje se rješavaju putem metoda površinske obrade. Te metode uključuju anodizaciju, toplinsku difuziju, galvanizaciju, površinsko taloženje, ionsku i lasersku površinsku obradu. Među navedenim postupcima, najčešće se primjenjuje anodizacija.¹

1.3.1. Pasivacija titanija i njegovih legura anodizacijom

Anodizacija titanija je elektrolitički proces u kojem se na površini titanija stvara oksidni film primjenom struje i napona. U ovom procesu, titanij djeluje kao pozitivna elektroda, odnosno anoda.^{24,25}

Anodizacija titanija može se podijeliti u tri glavna tipa:

- Tip 1 anodizacija rijetko se primjenjuje, osim u specifičnim slučajevima pri visokim temperaturama.
- Tip 2 anodizacija se uglavnom koristi za zaštitu titanija od trošenja. Kada su nezaštićeni dijelovi titanija izloženi trenju, može se stvoriti nepoželjan titanijev prah, što je posebno problematično kod ortopedskih implantata. Anodizacija tipa 2 pruža površinu koja je otpornija na trošenje i smanjuje trenje između klizećih površina. Anodizirani titanij tipa 2 ima smanjeno trenje što omogućuje bolju pokretljivost zglobova kod proteza. Također, ovaj tip titanija je kompatibilan s

fluidima u zrakoplovima i može izdržati temperaturu od - 60 do 130 °C. Dodatno, otporan je na koroziju uzrokovanu morskom vodom i vlagom. Anodizirani titanij tipa 2 ima prepoznatljivu sivu boju koja ga lako razlikuje od nehrđajućeg čelika ili obojenog titanija.²⁵

- Tip 3 anodizacija poznata i kao anodizacija u boji, ima široku primjenu u medicini radi vizualne identifikacije dijelova. Također se rijetko koristi u zrakoplovnoj industriji, osim kada je potrebna brza identifikacija u složenim sklopovima. Anodizacija tipa 3 se primjenjuje i u proizvodnji nakita. Za razliku od tipa 2, površina anodizirana tipom 3 nema poboljšanu otpornost na trenje i trošenje.²⁵

Najčešće se koristi anodizacija titanija tip 2 i 3. Film titanijeva oksida na površini uzrokuje percepciju boje zbog interferencijskog fenomena sličnog prizmi. Svjetlost se reflektira s površine titanija i oksidnog filma pod različitim kutovima, što dovodi do interferencije svjetlosnih refleksija. Određene valne duljine svjetlosti se poništavaju ili se spajaju, što rezultira percipiranjem preostale svjetlosti kao boje. Kada se prvi put stvori, debljina oksidnog filma iznosi 1-2 nm, ali nastavlja rasti na zraku. Prosječna debljina prirodnog oksidnog filma iznosi 20-25 nm. Brončana boja predstavlja najtanji oksidni film u spektru boja titanija s debljinom od 30-35 nm. S druge strane, najdeblji oksidni film posjeduje zelenu boju i ima debljinu od 50-55 nm.²⁵

Pri anodizaciji tipa 3 titanij se uranja u elektrolit, obično alkalnu otopinu iako postoje i druge opcije. Pri anodizaciji ispravljač pretvara izmjeničnu struju u istosmjernu struju te se kontrolira napon i jakost struje. Iznos napona određuje boju titanija, a raspon napona za anodizaciju u boji kreće se između 15-110 V. Brončana boja s najtanjim oksidnim filmom postiže se s naponom od 16 V, dok je za najdeblji oksidni film zelene boje potrebno 106 V. S druge strane, jakost struje određuje trajanje procesa te se njenim povećanjem oksidni film formira brže, ali prevelika brzina formiranja može rezultirati diskontinuitetom u boji. Jakost struje ovisi o veličini predmeta, pri čemu veći predmeti zahtijevaju veće struje.²⁵

Uspješna anodizacija ovisi i o pripremi metalne površine. Površinu je potrebno mehanički očistiti te temeljito ispirati. Postupak anodizacije provodi se odmah nakon

pripreme, čime se sprječava nastajanje prirodnog oksidnog filma (koji inače nastaje nakon 6 do 8 sati), koji može rezultirati pojavom neželjenim mrljama nakon anodizacije.²⁵

1.4. Nehrđajući čelici

Visokolegirani čelik koji ima veliku otpornost prema koroziji naziva se nehrđajući čelik. Zbog velikog udjela Cr (min. 12%) na površini ovih čelika formira se tanki, zaštitni film kromovog oksida (kada je čelik izložen kisiku). Taj film je gust i štiti čelik od daljnje korozije.^{26,27}

U neoksidirajućim medijima ne stvara se zaštitni film krom-oksida i čelična površina se „aktivira“ te u aktivnom stanju vrlo polagano korodira nehrđajući čelik. Krom je također stabilizator ferita. Krom uzrokuje da se austenitno područje smanji, a feritno poveća. Pri visokom udjelu kroma i malom udjelu ugljika, ferit je prisutan sve do solidus temperature. Zagrijavanjem ugljičnog čelika od 900 do 1000 °C, oksidni film brzo postaje deblji te stvara se žareni sloj. U nehrđajućem čeliku ovaj žareni film stvara se puno sporije te je čelik postojan na povišenim temperaturama. Cr-Ni-Mo austenitni čelik ostaje pasivan i u vrlo kiselim medijima te je više - manje otporan na kemijske utjecaje. Nehrđajući čelici moraju sadržavati feritotvorce i austenitotvorce prikazane u tablici 1.1.²⁶

Tablica 1.1. Feritotvorci i austenitotvorci nehrđajućih čelika.

feritotvorci	krom (Cr)	silicij (Si)	aluminij (Al)	molibden (Mo)	niobij (Nb)	titanij (Ti)	vanadij (V)
austenitotvorci	nikal (Ni)	mangan (Mn)	bakar (Cu)	kobalt (Co)	dušik (N)		

1.4.1. Razvoj i primjena nehrđajućih čelika

1798. godine u Francuskoj je prvi put izoliran krom koji je glavni sastojak nehrđajućeg čelika.²⁸ Otkriće nehrđajućih čelika započelo je 1821. g. s Pierreom Berthierom iz Francuske i 1822. g. s Stoddardom i Farradayem iz Engleske, koji su primijetili da su legure željeza i kroma otpornije na djelovanje određenih kiselina. Svoja ispitivanja su provodili na legurama s niskim udjelom kroma (Berthier 1-1,5% Cr, Stoddard i Faraday 3% Cr).²⁹

Woods i Clark (1871. g., Engleska) prepoznali su komercijalnu vrijednost nehrđajućih legura s kromom te su podnijeli patentni zahtjev za "Weather-Resistant Alloys" u kojem su naveli da legure s masenim udjelom kroma od 30% i volframa od 1,5% imaju maksimalnu otpornost na koroziju i prikladne su za konstrukcije s tim zahtjevom. Za konstrukcije koje ne zahtijevaju maksimalnu otpornost na koroziju predloženi maseni udio kroma iznosi 5%.²⁷

Tvornica "Krupp Iron Works" (1908. g., Njemačka) eksperimentirala je s dodatkom nikla te proizvode krom-nikal čelik za jahtu "Germania", poznatu kao "Half Moon".²⁷ P. Monnartz (1911. g., Njemačka) u svojim istraživanjima uočava povezanost između kroma i otpornosti na koroziju te ističe da minimalni udio od 12% Cr ima značajan utjecaj na otpornost na koroziju.²⁷

Harry Brearly (Engleska) se navodi kao pronalazač "rustless steel" (čelika bez hrđe), koji je kasnije nazvan "stainless steel" (nehrđajući čelik). Istražuje nove vrste čelika otporne na eroziju te uzima u obzir da krom podiže temperaturu tališta sličnu ugljičnom čeliku. Rezultat njegova istraživanja bila je izuzetno korozijski otporna legura te je 1913. g. proizveo prvi nehrđajući čelik s udjelom od 0,24% C i 12,8% Cr.²⁷

Becker i Dantsizen (1911.-1914. g., SAD) su radili na feritnom nehrđajućem čeliku s kemijskim sastavom od 14-16% Cr i 0,07-0,15% C.¹⁹

W. H. Hatfield (1924. g.) otkriva nehrđajući čelik poznat kao "18/8", koji se i danas široko koristi u izradi različitih legura. Osim kroma, ovaj čelik sadrži i nikel u odnosu 18%

Cr i 8% Ni. Hatfield razvija novu inačicu nehrđajućeg čelika nazvanu "321" (po ASTM/AISI), koja uključuje dodatak titanija u osnovni sastav 18/8 nehrđajućeg čelika.²⁷

Širom primjenom nehrđajućih čelika uočeni su i određeni problemi u njihovoj primjeni uslijed pojava interkristalne i napetosne korozije. Istovremeno, u Švedskoj dolazi do razvoja dupleks čelika koji u širu primjenu ulaze tek 70-tih godina prošlog stoljeća, kada dolazi do razvoja superaustenitnih i superferitnih čelika. Daljnji razvoj nehrđajućih čelika teži prema poboljšanju mehaničkih i korozijskih svojstava, te jeftinije proizvodnje.²⁸

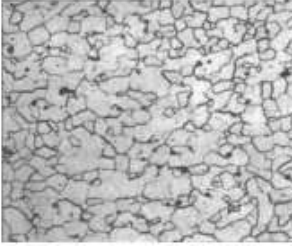
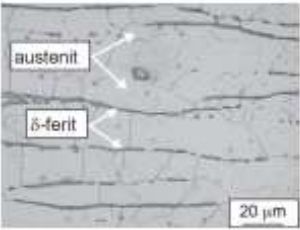
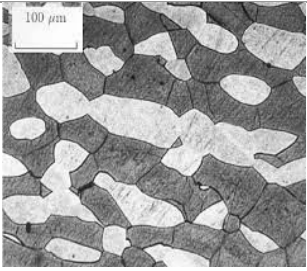

Nehrđajući čelici su zbog svojih karakterističnih svojstava, kao što su izvrsna korozijska otpornost, visoka čvrstoća i tvrdoća, relativno niska cijena proizvodnje i održavanja te lijepog estetskog dojma površine uslijed visokog sjaja, pronašli svoju primjenu u brojnim industrijskim područjima: građevinarstvu, arhitekturi, brodogradnji, medicini, itd. Tako se za izradu spremnika ili cjevovoda u brodogradnji koji služe za skladištenje i transport kemikalija te raznih vrsta hrane, koriste nehrđajući čelici zbog otpornosti na koroziju i antibakterijskih svojstava.²⁹

1.4.2. Podjela nehrđajućih čelika

Najvažnija grupa konstrukcijskih materijala su nehrđajući čelici, koji se ističu po svojoj izvrsnoj otpornosti na koroziju i visokoj toplinskoj stabilnosti, po visokom omjeru čvrstoće i mase, dobrom ponašanju pri niskim temperaturama, niskoj magnetskoj permeabilnosti i drugim važnim svojstvima.^{26,30} Nehrđajući čelici se prema mikrostrukturi dijele na feritne, austenitne, austenitno-feritne (dupleks) i martenzitne nehrđajuće čelike.^{26,30}

U tablici 1.2. prikazana je usporedba nehrđajućih čelika obzirom na sastav, mikrostrukturu i otpornost prema određenim medijima.^{1,30}

Tablica 1.2. Sastav, mikrostruktura i otpornost na koroziju nehrđajućih čelika.^{1,30}

NEHRĐAJUĆI ČELICI	SASTAV	MIKROSTRUKTURA	OTPORNOST NA KOROZIJU
FERITNI	-feritna faza -12-17% Cr < od 0,1% C, uz Mo, Si, Al, Ti ili Nb -udio C, N i Ni vrlo nizak	 <p>δ-ferit, prostorno centrirana kubna rešetka</p>	- napetosnu, rupičastu i koroziju u procijepu - korozijski otporni na djelovanje dušične kiseline i njenih vodenih otopina, amonijev nitrat te smjesu dušične, fosforne i solne kiseline.
AUSTENITNI	- mas. udio C < 0,15%, - mas. udio Cr > 18%, -mas. udio Ni > 8% zbog austenitne mikrostrukture -legiranje s Mo, Ti, Nb i/ili Ta potiče stvaranje 5-10% delta ferita	 <p>austenitni čelik AISI 316L kubično plošno centrirana (FCC) rešetka</p>	- visoka otpornost na koroziju u različitim medijima - δ- ferit stabilizira otpornost na interkristalnu koroziju - povišeni udio N (0,2 - 0,4%) povećava otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju.
AUSTENITNO FERITNI (dupleks čelici)	- važni legirni elementi N, Mo, W, Cu	 <p>vol. udio ferita i austenita 50:50</p>	- povećana otpornost prema napetosnoj koroziji i utjecaju klorida - veća je postojanost prema interkristalnoj koroziji s povećanjem udjela ferita - pružaju bolju otpornost na opću i rupičastu koroziju.
MARTENZITNI	-trojni sustav Fe-Cr-C 0,20 - 1,0% C oko 18% Cr 1,3% Mo i 2,5% Ni	 <p>ferit i karbid</p>	- osjetljivost na vodikovu krtost - smanjenu otpornost na udarni lom pri niskim temperaturama - veća tvrdoća, čvrstoća i otpornost na trošenje.

Feritni nehrđajući čelici su relativno mekani, magnetični, teže zavarljivi, sklони pojavi "krtosti 475" pri dugotrajnoj izloženosti temperaturi od 350-520 °C, sklóni lomu pri niskim temperaturama, loše su otporni u kloridnim otopinama (npr. morska voda). Ekonomski su prihvatljivi u usporedbi s drugim nehrđajućim čelicima.²⁷ Nedostaci se mogu eliminirati ili smanjiti povećanjem količine kroma, smanjenjem količine ugljika te legiranjem s molibdenom, niklom, titanijem i niobijem. Značajno unaprjeđenje svojstava postiže se poboljšanjem čistoće feritnih čelika, odnosno smanjenjem udjela nečistoća i primjesa uz pomoć modernih metoda rafiniranja (pr. ELA čelici (*Extra Low Additions*) ili superferitni čelici). Oni pokazuju poboljšanu zavarljivost, visoku žilavost pri niskim temperaturama, bolju otpornost na koroziju, visoki udio kroma te vrlo niske udjele dušika i ugljika (< 0,01-0,02).¹

Austenitni čelici odlikuju se izvrsnom korozijskom postojanošću, obradljivošću, zavarljivošću, mehaničkim svojstvima i estetskim karakteristikama.¹ Skuplji su od drugih čelika s nižim i srednjim udjelom kroma, zbog visokog udjela legiranih elemenata. Dobra svojstva oblikovljivosti i zavarljivosti opravdavaju njihovu cijenu. Austenitne čelike karakterizira dobra žilavost, duktilnost i značajna istezljivost pod vlačnim opterećenjem. Austenitni nehrđajući čelici nisu magnetični, podložni su većim naprezanjima i deformacijama u usporedbi s feritnim čelicima, imaju izvrsnu plastičnost, legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost na krekiranje pri temperaturama iznad 600 °C, imaju visoki omjer čvrstoća/masa te stabilnu austenitnu strukturu od temperature "solidusa" do ispod sobne temperature. Nadalje, nisu sklóni rastu zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja te nisu sposobni za kaljenje ili poboljšanje transformacijom jer nemaju fazne transformacije.^{1,30}

Područja primjene austenitnih čelika su u uređajima u mliječnoj i pivovarskoj industriji (Cr-Ni-N čelici), koriste se u industriji celuloze, boja i tekstila, kao i u tlačnim posudama otpornim na koroziju pri visokim koncentracijama klora i temp. do 400 °C (Cr-Ni-Mo-N čelici), u medijima koji sadrže sumpor i u uvjetima smanjene oksidacije (Cr-Ni-Mo-N čelici s 25% Cr i 25% Ni) te u uređajima koji dolaze u kontakt s morskom vodom (Cr-Ni-Mn-Mo-N čelici), itd.³⁰

Dupleks čelici imaju izvrsnu korozijsku postojanost (napetosnu i rupičastu koroziju), vrlo dobra mehanička svojstava, feromagnetični su i imaju veću toplinsku vodljivost zbog visokog udjela ferita te nižu toplinsku rastezljivost u usporedbi s austenitnim čelicima. Dupleks čelici imaju značajno veću granicu razvlačenja (oko 425 N mm⁻²), veću tvrdoću, dobru žilavost i duktilnost. Dupleks čelici mogu se primjenjivati u temperaturnom rasponu od -40 °C do oko 315 °C.³⁰ Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici nalaze primjenu u izmjenjivačima topline, posudama pod tlakom, spremnicima (cisterne), industriji plina i nafte (crpke, desalзатори, cjevovodi, itd.), petrokemijskoj industriji, kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji, industriji papira, itd.³⁰

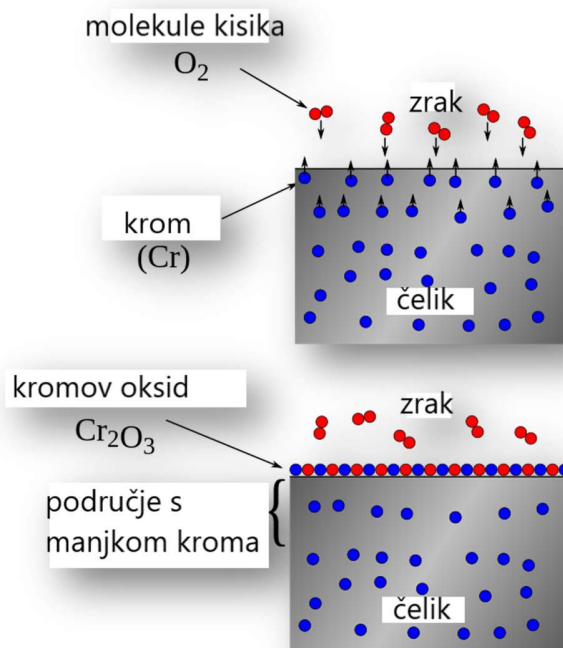
Martenzitni čelici su feromagnetični, a optimalna kombinacija svojstava i korozijska postojanost postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju, praćeno naknadnim popuštanjem. Kristaliziraju iz taline u delta - ferit, a tijekom hlađenja prelaze u austenit, te u martenzit daljnjim hlađenjem.¹ Postizanje željenih svojstava i određene mikrostrukture martenzitnih čelika provodi se postupkom zagrijavanja na temperaturu austenitizacije i brzim gašenjem u ulju ili vakuumu (kako bi se izbjegla oksidacija).¹

Martenzitni čelici mogu se podijeliti na konstrukcijske čelike (sadrže do 0,25% C, poboljšana korozijska postojanost) i alatne čelike (sadrže više od 0,3% C, nizak stupanj popuštanja nakon kaljenja te pružaju otpornost na abrazijsko trošenje).³⁰

Martenzitni nehrđajući čelici imaju ograničenu otpornost na koroziju zbog nižeg udjela kroma i višeg udjela ugljika u usporedbi s drugim nehrđajućim čelicima. Stoga su pogodni za primjenu u uvjetima gdje je potrebna visoka čvrstoća i tvrdoća, ali s manjim zahtjevima za korozijskom otpornošću. Također, ovi čelici su jeftiniji u odnosu na druge nehrđajuće čelike zbog manjeg udjela kroma i drugih legirnih elemenata. Međutim, nisu prikladni za upotrebu pri temperaturama iznad 650 °C jer se njihova mehanička svojstva i korozijska postojanost smanjuju. Također, imaju najlošiju zavarljivost među svim nehrđajućim čelicima jer nakon zavarivanja ostaje nepopušteni martenzit u mikrostrukтури.^{1,30}

1.4.3. Prirodni oksidni film na nehrđajućem čeliku

Nehrđajući čelik je legura na bazi željeza, koja obično sadrži nikla i kroma. Otpornost na koroziju mu ovisi o sadržaju kroma. Pasivacija se postiže kada krom, izložen kisiku, stvara tanki film kromovog oksida koji prekriva površinu i štiti temeljno željezo od daljnje korozije. Na slici 1.6. prikazan je mehanizam pasiviranja nehrđajućeg čelika.⁵

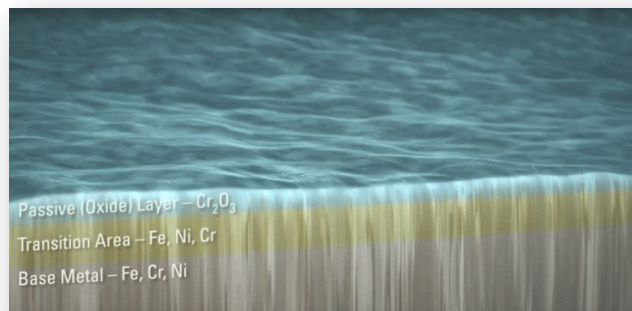


Slika 1.6. Mehanizam pasivacije nehrđajućeg čelika.⁵

Korozivna otpornost nehrđajućih čelika ovisi o kemijsko-fizikalnim svojstvima pasivnog filma, koji se formira na njihovoj površini. Sastav pasivnog filma određuje sastav legure, pH-vrijednost otopine, temperatura, kemijski sastav i koncentracija aniona u elektrolitu. Stvaranje pasivnog filma dinamičan je proces pri čemu se sastav ili debljina nastalog filma mogu prilagođavati promjenama u okolini u kojoj se čelici nalaze.³¹⁻³⁵

Struktura, kemijski sastav i distribucija spojeva unutar pasivnog filma ispituje se primjenom suvremenih tehnika analize površine te se detaljno proučava utjecaj kroma i

drugih legirnih elemenata.^{31,36-38} Struktura filma često se opisuje kao dvoslojna u smislu kemijskog sastava, s unutarnjim oksidnim i vanjskim filmom hidroksida (slika 1.7.).^{39,40}



Slika 1.7. Mikroskopski film pasivacije na nehrđajućem čeliku.³

Tijekom procesa pasivacije uklanja se slobodno željezo s površine metala koje može biti prisutno nakon postupaka obrade poput zavarivanja, glodanja, bušenja i rezanja. Uklanjanje nečistoća stvara potencijalna mjesta korozije koja mogu rezultirati prijevremenim propadanjem nehrđajućeg čelika. Određene kiseline koje se koriste u procesu pasivacije (dušična kiselina ili limunska kiselina) otapaju većinu legiranog željeza na atomskoj razini izravno na površini, pri čemu ostaje krom i bogat sloj nikla na površini. Nakon izlaganja zraku (nakon kisele kupke), nehrđajući čelik tvori film kromovog oksida (tijekom sljedećih 24 do 48 sati). Povećani udio kroma na površini omogućuje formiranje debljeg, zaštitnijeg filma kromovog oksida. Na taj način formira se oksidni film koji štiti nehrđajući čelik od korozije.³

Čelik je potpuno otporan na koroziju ako su istovremeno zadovoljena dva uvjeta:²⁷

- čelik treba sadržavati najmanje 12% kroma u čvrstoj otopini (danas do 30%),²⁷
- homogenu monofaznu mikrostrukturu (nehrđajući čelici trebali bi imati potpuno feritnu, austenitnu ili martenzitnu mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza kako bi se izbjegla pojava lokalnih galvanskih elemenata unutar strukture).²⁷

ASTM A380 i ASTM A967 su najčešće upotrebljavani standardi za postupak pasivacije nehrđajućeg čelika. ASTM A380 standard detaljno opisuje pravilne procedure za

čišćenje i uklanjanje različitih nečistoća s površine čelika prije samog procesa pasivacije.^{3,41,42}

1.4.4. Postupci pasivacije u limunskoj i dušičnoj kiselini

Proces pasivacije zahtijeva primjenu jednog ili više postojećih postupaka pasivacije, kao što su:⁴²

- tretmani u dušičnoj kiselini,
- tretmani u limunskoj kiselini,
- elektrokemijski tretmani,
- neutralizacija i
- tretmani nakon čišćenja.

Prethodno korištene metode i postupci čišćenja, uklanjanja kamenca, kemijske ili mehaničke obrade moraju biti izvedeni u skladu s ASTM A380 normom.⁴¹

1.4.4.1. Pasivacija prema normi ASTM A380

Prema ASTM A380 standardu, pružaju se smjernice i mjere opreza za čišćenje, uklanjanje naslaga i pasivaciju dijelova, sklopova, opreme i instaliranih sustava izrađenih od korozijski otpornog čelika. Ove preporuke služe kao vodič za uklanjanje površinskih onečišćenja koji bi mogli smanjiti otpornost čelika na koroziju ili dovesti do naknadne kontaminacije otpornog čelika ili proizvoda. Iako se primarno odnosi na austenitne, feritne i martenzitne čelične materijale otporne na koroziju, opisani kriteriji mogu se koristiti i za čišćenje drugih metala sklonih koroziji.⁴¹

ASTM A380 navodi da je pasivacija:

„uklanjanje egzogenih spojeva željeza ili željeza s površine nehrđajućeg čelika kemijskim otapanjem, najčešće obradom kiselom otopinom koja će ukloniti površinsku kontaminaciju,

ali neće značajno utjecati na sam nehrđajući čelik u svrhu jačanja spontanog stvaranja zaštitnog pasivnog filma."^{3,41}

Potrebna razina površinske čistoće ovisi o namjeni. U nekim slučajevima, može biti dovoljno samo ukloniti masnoću ili grublje onečišćenje dok u industriji hrane, farmaceutskoj industriji, zrakoplovnoj i nuklearnoj industriji mogu se zahtijevati izuzetno visoke razine čistoće što zahtjeva uklanjanje svih tragova kemijskih filmova i nevidljivih nečistoća koje se ne mogu otkriti standardnim metodama ispitivanja.⁴¹

Metode ispitivanja procjene razine površinske čistoće često su složene za izvođenje i subjektivne pri ocjenjivanju. Veće nečistoće otkrivaju se vizualnim pregledom dok prisutnost tankih uljnih ili kemijskih filmova nije moguće uočiti. Također, vizualni pregled unutarnjih površina često je ograničen zbog geometrije pregledanih dijelova. Ova norma opisuje postupke za čišćenje, uklanjanje kamenca i pasivaciju dijelova od nehrđajućeg čelika, ali ne sadrži kriterije za procjenu uspješnosti primijenjenih pasivacijskih postupaka. Za takva ispitivanja preporučuje se primjena jednog od postupaka navedenih u normi A967.⁴¹

Dizajniranje dijelova, opreme i sustava koji će poslije biti podvrgnuti pasivaciji je bitno zbog smanjenja prisutnosti pukotina, rupa, džepova, šupljina i područja gdje se može zadržavati prljavština. Uklanjanje nečistoća (zemlja, pijesak, mast, itd.) provodi se procesom prečišćavanja koja nije temeljita kao kasniji postupci čišćenja. Provodi se prije postupaka vrućeg oblikovanja, žarenja ili drugih visokotemperaturnih postupaka te prije operacija uklanjanja kamenca i završnog čišćenja, kada će dijelovi biti potopljeni. Postupak prečišćavanja provodi se odmašćivanjem pomoću pare, uranjanjem, prskanjem, brisanjem s alkalnom otopinom ili emulzijom te vodenim mlazom pod visokim tlakom.⁴¹

Proces uklanjanja kamenca tj. uklanjanje prijanjajućih oksidnih filmova moguće je primjenom kemijske ili mehaničke metode. Kemijska metoda ili dekapiranje provodi se primjenom različitih sredstava kao što su vodene otopine sumporne, klorovodične i nitratne kiseline te lužine ili solne kupke. Mehanička metoda ima prednost jer ne izaziva stvaranje pukotina i vodikove krtosti, a provodi se abrazijskim pjeskarenjem, četkanjem i brušenjem.⁴¹

Uklanjanje površinskih nečistoća s metala s ciljem postizanja maksimalne otpornosti na koroziju, sprječavanja kontaminacije proizvoda i postizanja željenog izgleda provodi se procesom čišćenja. Izbor metoda čišćenja uglavnom ovisi o vrsti onečišćenja koje treba ukloniti, potrebnoj razini čistoće i troškovima. Čišćenje se provodi odmašćivanjem uranjanjem, brisanjem ili prskanjem (alkalnim, emulzijskim ili deterdžentnim sredstvima ili njihovom kombinacijom), odmašćivanjem vrućom parom, primjenom ultrazvuka i visokotlačnim mlazom vode.⁴¹

Upotreba najpouzdanijih testova i standarda za pregled nakon čišćenja doprinosi postizanju željenih karakteristika dijelova, opreme i sustava. Testiranje treba biti sveobuhvatno kako bi se osigurala čistoća svih površina koje su izložene procesnim tekućinama tijekom rada. Provodi se bruto kontrola (vizualni pregled, test brisanjem i test propusnosti vode) i precizna kontrola (test otapalom, kontrola UV svjetlom, test raspršivanjem i test feroksilom). Kako bi se smanjila kontaminacija dijelova, komponenata i sustava od nehrđajućeg čelika, potrebno je pridržavati se određenih mjera opreza.⁴¹

1.4.4.2. Pasivacija prema normi ASTM A967

Norma ASTM A967 opisuje pravilno izvođenje pasivacije nehrđajućih čelika.⁴² Razmatra različite kemijske postupke pasivacije, uključuje smjernice i sigurnosne mjere za uklanjanje naslaga i čišćenje dijelova izrađenih od nehrđajućeg čelika te sadrži nekoliko alternativnih testova s kriterijima za ocjenu učinkovitosti provedenih postupaka pasivacije (test uranjanja u vodu, test visoke vlažnosti, test solnim sprejem, test s bakrenim sulfatom, test s dušičnom kiselinom i test prisutnosti slobodnog željeza).⁴²

Potrebno je primijeniti jedan ili više dostupnih postupaka ili tretmana kako bi se proces pasivacije obavio. Obično se koristi koncentracija dušične kiseline u pasivacijskoj otopini između 20% i 45%, dok citratne otopine za pasivaciju sadrže 4% do 10% masenih postotaka limunske kiseline. Vrijeme potrebno za pasivaciju varira od 10 do 40 min, ovisno o koncentraciji kiselina i temperaturi pasivne otopine.⁴²

Nakon provedbe postupka, važno je temeljito isprati površinu i po potrebi neutralizirati otopinom lužine, a zatim isprati vodom koja sadrži najviše 200 ppm otopljene čvrste tvari. U tablici 1.3. definirani su tretmani pasivacije u otopini dušične i limunske kiseline prema normi ASTM A 967.⁴²

Tablica 1.3. Tretmani pasivacije u otopini dušične i limunske kiseline
(norma ASTM A 967).⁴²

TRETMAN	KONCENTRACIJA OTOPINE	VRIJEME URANJANJA	TEMPERATURA
Dušična 1	20% do 25% dušične kiseline	20 min	49 do 54 °C
Dušična 2	20% do 45% dušične kiseline	30 min	21 do 32 °C
Dušična 3	20% do 25% dušične kiseline	20 min	49 do 60 °C
Dušična 4	45% do 55% dušične kiseline	30 min	49 do 54 °C
Dušična 5	proizvoljne kombinacije vremena, temperature i koncentracije otopine uz zadovoljavanje propisanih zahtjeva		
Limunska 1	4% do 10% limunske kiseline	4 min	60 do 71 °C
Limunska 2	4% do 10% limunske kiseline	10 min	49 do 60 °C
Limunska 3	4% do 10% limunske kiseline	20 min	21 do 49 °C
Limunska 4	proizvoljne kombinacije vremena, temperature i koncentracije otopine uz zadovoljavanje propisanih zahtjeva		

Elektrokemijskim tretmanom potrebno je obraditi dijelove od nehrđajućeg čelika u određenoj vodenoj otopini, s ili bez primjene električnog potencijala, unutar određenog temperaturnog raspona i za određeno vremensko razdoblje kako bi se zadovoljili propisani zahtjevi. Nakon završetka procesa, dijelovi se moraju pažljivo isprati.⁴²

Neutralizacija se provodi u svrhu prekida kemijskog djelovanja medija na dijelove površine od nehrđajućeg čelika. Izbor medija i metode neutralizacije ovisi o zahtjevima i ekonomskim uvjetima. Neutralizacijski tretman može se provesti uranjanjem dijelova konstrukcije u 5% otopinu NaOH (30 min, 71 - 82 °C) te ispiranjem vodom.⁴²

U prisutnosti kisika, na površini nehrđajućeg čelika formira se pasivni film. Primjenom kemijskog tretmana, koji uključuje uranjanje dijelova od nehrđajućeg čelika u vodenu otopinu natrijevog dikromata (4% do 6%, 60 do 71 °C, 30 min), ubrzava se proces pasiviranja.⁴²

1.5. Primjena pasivacije u zaštiti materijala

Nakon izrade, pasivacija je preporučena praksa za novoobrađene dijelove i komponente od nehrđajućeg čelika. Pasivacija donosi brojne pogodnosti, uključujući:³

- stvaranje fizičke barijere na površini metala koja sprječava daljnju koroziju,
- produljenje vijeka trajanja proizvoda,
- uklanjanje onečišćenja s površine proizvoda i
- smanjenje potrebe za održavanjem.

1.5.1. Primjena nehrđajućeg čelika

Nehrđajući čelik izuzetno je važan tehnički metal te primjenjiv tamo gdje je potrebna dobra otpornost na koroziju. Zahvaljujući tom svojstvu prva upotreba bila je u izradi pribora za jelo. Nakon toga, pronašao je svoj put primjene i u kemijskoj industriji. Danas, nehrđajući čelik možemo vidjeti posvuda. Primjeri njegove upotrebe razlikuju se od industrije do industrije. Koristi se za izradu sitnih dijelova ručnih satova, ali isto tako i za velike panele s određenom površinskom obradom koji mogu pokriti cijele zgrade (slika 1.8.).⁴⁰



Slika 1.8. Primjeri primjene nehrđajućeg čelika.⁴³

Nehrđajući čelici široko se primjenjuju u različitim industrijskim segmentima, uključujući poljoprivredu, prehrambenu industriju, medicinu, brodogradnju, u ugostiteljstvu, u farmaceutskoj industriji, arhitekturi i građevinarstvu, izradi kućanskih aparata, automobilske industriji itd. Često se zbog sjaja, dugotrajnosti i laganog održavanja primjenjuju kao ukrasni materijal. U poljoprivredi se koriste u raznim sektorima, poput voćarstva, ratarstva, stočarstva te vinogradarstva.⁴⁰

1.5.2. Primjena aluminija i legura

Aluminij i njegove legure imaju široku primjenu kao konstrukcijski materijal upravo zbog mogućnosti formiranja prirodnog ili anodnog oksidnog filma koji ima izvrsna antikorozivna i antiabrazivna svojstva. Eloksiranjem se postiže antikorozivna zaštita koja može trajati desetljećima, a novonastala površina je otpornija na abraziju u odnosu na početni aluminij. Eloksirani aluminij može biti različite boje (slika 1.9.) što povećava njegovu primjenu. Najčešća je primjena u autoindustriji, avioindustriji, građevinarstvu, elektronici, itd.¹



Slika 1.9. Primjeri primjene eloksirano aluminija i legura različitih boja.⁴⁴

1.5.3. Primjena titanija i legura

Titanij je jedan od najpoželjnijih konstrukcijskih metala zahvaljujući izvanrednim svojstvima. Posjeduje visoku čvrstoću i nisku gustoću te odličnu otpornost na koroziju. Relativno je skup, a ipak u nekim industrijama nezamjenjiv. Titanij i njegove legure koriste se u raznim industrijama, no najveća primjena nalazi se u proizvodnji dijelova za zrakoplove i projekte. Titanij posjeduje različite boje oksidnog filma (slika 1.10.) te se kao takav koristi u:²⁷

- zrakoplovnoj industriji,
- brodogradnji,
- automobilskoj industriji,
- kemijskoj industriji,
- arhitekturi,
- medicini,
- industriji sportskih rekvizita,
- nakitu i
- slikarstvu.



Slika 1.10. Primjeri primjene eloksirano titanija i legura različitih boja.⁴⁵

2. RASPRAVA

Neplemeniti metali, poput kroma, nikla, željeza i aluminijski postaju kemijski otporni tj. slični plemenitim metalima u pasivnom stanju. U tom stanju smanjena je brzina korozije metala zbog formiranja oksidnog filma na površini metala. Pasivno stanje metala nastaje korištenjem odgovarajućeg oksidansa ili primjenom anodne polarizacije.⁵

Aluminij se pasivira u svrhu povećanja otpornosti na koroziju uz istovremeno očuvanje električne vodljivosti. Drugi razlog modificiranja površine aluminijski je stvaranje filma koji će poboljšati adheziju naknadnog plastificiranja, lakiranja i sličnih završnih zaštitnih slojeva. Postupak površinske zaštite aluminijski najčešće se provodi eloksiranjem (anodizacijom), odnosno uranjanjem predmeta u slijed procesnih elektrolita, s nizom pripremnih radnji.

Titanij i njegove legure tvore sloj oksidnog filma na površini titanijevog proizvoda (anodi) zbog djelovanja primijenjene struje pri određenim procesnim parametrima i elektrolitima. Eloksovanje ima funkciju zaštite i izolacije, a pri različitim uvjetima mogu nastati dekorativni filmovi različitih boja. Uz to, postupak anodiziranja može poboljšati silu vezivanja s organskim i anorganskim prevlakama, što dalje povećava mogućnost primjene titanija.

Čelik je legura željeza i ugljika s maksimalnim udjelom ugljika od 2,1%. Nehrđajući čelici su posebna skupina čelika koja je otporna na koroziju zahvaljujući dodavanju legirajućih elemenata. Izraz "nehrđajući čelik" koristi se za opisivanje porodice od oko 200 legura čelika koje imaju izvanredna svojstva otpornosti na toplinu i koroziju. Postotak ugljika u njima može varirati od 0,03% do 1,2%. Njihova karakteristična odlika je visok udio kroma. Nehrđajući čelici sadrže najmanje 10,5% kroma, što poboljšava njihovu otpornost na koroziju i čvrstoću. Tijekom oksidacije, stvara se pasivni film kromovog oksida, koji djeluje kao zaštita od daljnje korozije. Zbog ovog mehanizma, nehrđajući čelik zadržava besprijekoran izgled tijekom dugog vremenskog razdoblja u normalnim radnim uvjetima.

U tablici 2.1. prikazani su postupci pasivacije, obrađeni u ovom završnom radu, površine metala aluminijski, titanija i njihovih legura te nehrđajućeg čelika.

Tablica 2.1. Postupci i uvjeti pasivacije metala i njihovih legura.

	POSTUPAK		SREDINA
Aluminij i legure	elektrokemijski	Anodna oksidacija ili eloksiranje	HCl; NaOH; KOH H ₂ SO ₄ ; (COOH) ₂ ; H ₂ CrO ₄ ; H ₃ PO ₄ H ₃ BO ₃ ; (NH ₄) ₃ BO ₃
	kemijski	Kemijska oksidacija	Natrij karbonat (anhidriran) Kalij dikromat (anhidriran)
		Samopasivacija	Voda, Zrak
Titanij i legure	elektrokemijski	Anodna oksidacija	Anodizacija tip 1 Anodizacija tip 2 Anodizacija tip 3
Nehrđajući čelik	kemijski	Spontana pasivacija	Dušična kiselina Limunska kiselina ASTM A380 i ASTM A967

3. ZAKLJUČCI

Temeljem pregleda literature može se zaključiti:

- Spontanom pasivacijom aluminijska nastaje aluminijski oksid koji pruža dobru zaštitu aluminijska u atmosferskim uvjetima, dok je u agresivnim sredinama potrebna bolja zaštita koja se postiže anodnom oksidacijom ili eloksiranjem. Anodno formiran oksidni film je do tisuću puta deblji od oksidnog filma nastalog spontanom pasivacijom, što uvelike štiti aluminij od mehaničkih oštećenja i povećava njegovu korozivnu postojanost.
- Titanij i njegove legure posjeduju izvrsnu otpornost na koroziju te izrazito dobra mehanička svojstva. Primjenom anodne oksidacije nastaje oksidni film čija svojstva značajno ovise procesnim parametrima te upotrijebljenom elektrolitu. Oksidni film na površini sprječava daljnju koroziju metala, čak i u agresivnim okruženjima.
- Pasivnost nehrđajućeg čelika se povećava prisutnošću kroma kao i nikla, molibdena, titanija ili niobija. Legiranjem ovih čelika s visokim udjelom kroma, na površini se formira vrlo tanak pasivni film kromovog oksida koji štiti materijal od korozije. Postupak pasivacije je završna obrada koja čini nehrđajuće čelike otpornijima na koroziju. Normama ASTM A380 i ASTM A967 opisan je postupak pasivacije nehrđajućeg čelika.

4. LITERATURA

1. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga – Zagreb, 1989.
2. *E. S. Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT Zagreb, 2007.
3. URL: <https://www.besttechnologyinc.com/passivation-systems/what-is-passivation/> (14.5.2023.)
4. *S. Mladenović, M. Petrović, G. Rikovski*, Korozija i zaštita materijala, Beograd 1985.
5. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Pasivnost_metala (25.5.2023.)
6. URL: <https://www.laser-ing.hr/blog/elektrokemijska-zastita-metala/> (26.5.2023.)
7. *I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović*, Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
8. *I. Stojanović, K. Kekez, D. Pažmeta*, Sustav za praćenje rada katodne zaštite žrtvovanim anodama, XX Symposium SORTA, 2012.
9. *B. Jarić, A. Rešetić*, Korozija, elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2013.
10. *N. Perez*, Chapter: Anodic Protection. In: *Electrochemistry and Corrosion Science*. Springer, Boston, MA, 2004., https://doi.org/10.1007/1-4020-7860-9_9
11. *I. Granić*, Galvanizacija: Zaštita materijala od korozije, Tehnička knjiga, Beograd, 2013.
12. *X. Zhang, Y. Wan, B. Ren, H. Wang, M. Yu, A. Liu, Z. Liu*, Preparation of Superhydrophobic Surface on Titanium Alloy via Micro-milling, Anodic Oxidation and Fluorination, *Micromachines*, 11 (2020), 316
13. *I. Esih*, Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
14. ASTM A 380 – 96 Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems, ASTM International. USA.
15. *G. Tolley*, The oxide film on aluminum. Consideration of experimental facts, *Metal Industry*, 77 (1950) 255–258.
16. *M. S. Hunter, P. Fowle*, Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 482.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2430389/pdf>
17. *R. G. King*, Surface treatment and finishing of aluminium, Oxford: Pergamon press, 1988.
18. *S. Aračić*, Kemijska zaštita metala - predavanja, Slavonski brod, SFSB, 2015.

19. *V. F. Henley*, Anodic Oxidation of aluminium and its alloys, Oxford, Pergamon press, 1982.
20. URL: <https://www.anodizeusa.com/documents/AnodizingbyConstantCurrentDensity.pdf> (28.6.2023.)
21. *M. T. Wu, I. C. Leu, M. H. Hon*, Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered arrays on aluminium foils by anodization, Journal of vacuum science & technology, (2002.) 775-782.
22. URL: <https://www.anoplate.com/finishes/anodizing> (4.7.2023.)
23. *M. G. Fontana, R. W. Staehle*, Advances in corrosion science and technology, Ohio, Plenum Press, 1970.
24. URL: <https://www.besttechnologyinc.com/surface-finishing/titanium-anodizing-equipment-line/> (17.7.2023.)
25. *N. Tomac*, Tehnički materijali i obrada, Pomorski fakultet u Rijeci, 2010.
26. *S. Kožuh*, Utjecaj toplinske obrade na svojstva i mikrostrukturu zavarenog austenitnog nehrđajućeg čelika, Doktorski rad, Metalurški fakultet Sisak, 2008.
27. *T. Filetin*, Svojstva i primjena materijala : čelici i željezni ljevovi, laki i obojeni metali, konstrukcijska keramika, polimerni materijali, kompozitni materijali i drvo, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2007.
28. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel (21.7.2023.)
29. *H. M. Cobb*, The history of stainless steel, ASM International, Materials Park, Ohio, USA 2010.
30. *S. Kožuh*, Specijalni čelici. Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2010.
31. *J. W. Schultze, M. M. Lohrengel*, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2499–2513.
32. *W. Fredriksson, S. Malmgren, T. Gustafsson, M. Gorgoi, K. Edstrom*, Full depth profile of passive films on 316L stainless steel based on high resolution HAXPES in combination with ARXPS, Appl. Surf. Sci., 258(2012) 5790–5797.
33. *C. O. A. Olsson, D. Landolt*, Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth, Electrochim. Acta, 48 (2003) 1093–1104

34. *D. D. Macdonald*, Passivity—the key to our metals-based civilization, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 951–978.
35. *R. Natarajan, N. Palaniswamy, M. Natesan, V.S. Muralidharan*, XPS Analysis of Passive Film on Stainless Steel, *The Open Corrosion Journal*, 2 (2009) 114–124
36. *C. C. Shih, C. M. Shih, Y. Y. Su, L. H. J. Su, M. S. Chang, S. J. Lin*, Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 427–441.
37. *T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood*, Characterisation of passive films on 300 series stainless steels, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1006–1009.
38. *I. Olefford, L. Wegrelius*, Surface analysis of passive state, *Corros. Sci.*, 31 (1990) 89–98
39. *I. Olefford, B. Brox, U. Jelvestam*, Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2854–2861
40. URL: <https://ba.yzpipes.com/info/stainless-steel-properties-and-applications-61722312.html> (28.7.2023.)
41. Norma ASTM A 380 – 06, Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems, 2012.
42. Norma ASTM A 967 – 05, Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts, 2010.
43. URL: <https://hr.sxthsspipe.com/info/304-stainless-steel-versus-316-stainless-steel-28992989.html> (16.8.2023.)
44. URL: <https://www.ferometal.hr/eloksiranje> (16.8.2023.)
45. URL: <https://www.toho-titanium.co.jp/en/applications/> (16.8.2023.)