

DUŠAN STANOJEVI ¹, LEPOSAVA FILIPOVI -PETROVI ²,
MIRJANA ANTONIJEVI -NIKOLI ², MILANA TOMI ²

Originalni nau ni rad
UDC:669.243-5

Izbor pogodnog nerđajućeg čelika kao konstrukcionog materijala u hidrometalurgiji cinka

Pored široke primene u svakodnevnom životu, ner aju i elici predstavljaju važne konstrukcione materijale u mnogim privrednim granama (hemijska, prehrambena i farmaceutska industrija, energetika, saobra aj, rudarstvo, metalurgija i dr.). U hidrometalurgiji cinka, koja se bazira na sumporno-kiselim rastvorima složenog sastava koji pokazuju visoku korozionu agresivnost, veoma je teško prona i adekvatne konstrukcione materijale. U tu svrhu koriste se razli iti materijali, me u kojim i neki ner aju i elici, ali do sada postignuti rezultati, iz razli itih razloga, uglavnom ne zadovoljavaju. U radu je ispitana primenljivost etiri savremena ner aju a elika (Uranus B6, Sanikro 25, 316L i 4573), u originalnim rastvorima iz proizvodnje elektrolitnog cinka na radnoj temperaturi od 95°C, i pore eno je njihovo koroziono ponašanje. Na osnovu rezultata ispitivanja konstatovano je da bi ovi materijali bili ograni eno primenljivi u realnim uslovima u radnim rastvorima iz proizvodnje zbog nepotpunog pasiviranja i mogu e pojave piting korozije.

Ključne re i: ner aju i elici, hidrometalurgija cinka, koroziono ponašanje.

UVOD

Ner aju i elici su legure gvož a koje sadrže hrom i naj eš e još i neke od elemenata kao su: nikal, molibden, bakar, titan, aluminijum, silicijum, niobijum, azot i dr. Sadržaj Fe u ovim materijalima prelazi 50 %, sadržaj hroma se kre e i do 30%, nikla do 24% dok su druge legiraju e komponente prisutne u razli itim, ali znatno nižim sadržajima. Sadržaj ugljenika u ner aju im elicima kre e se od 0,01 do 0,4%, a izuzetno, i do 1%. Konstrukcioni materijali ovog tipa kod kojih zbirni sadržaj legiraju ih komponenata prelazi 50%, ne smataju se striktno elicima, ve mogu da se tretiraju i kao specijalne legure. Najvažnija osobina ner aju ih elika je njihova pove ana otpornost prema koroziji u razli itim uslovima koja se zasniva na spontanom pasiviranju površine [1].

Nere aju i elici su se pojavili tridesetih godina dvadesetog veka, ali zbog složene, i tada veoma skupe proizvodnje, njihova masovnija proizvodnja i primena po ela je šezdesetih, i posebno sedamdesetih godina prošlog veka. Primenu ner aju ih elika odre uje njihova koroziona otpornost i mehani ke osobine. Ova dva faktora koji karakterišu ner aju e elike su uslovljeni njihovim hemijskim sastavom i strukturom. Savremeni ner aju i elici, prema strukturi, podeljeni su u pet grupa: martenzitni elici, feritni elici, austenitni elici, dupleks (feritno-austenitni) elici, i precipitaciono kaljeni ner aju i elici.

Martenzitni elici su legure gvož a sa hromom i ugljenikom martenzitne kristalne strukture, feromagnetnih osobina. Sadržaj hroma u martenzitnim elicima obi no ne prelazi 18%, dok je sadržaj ugljenika do maks. 1%. Ne pokazuju ve u korzionu otpornost u odnosu na druge tipove ner aju ih elika, a li su zbog izražene tvrdo e pogodni za izradu noževa, hirurških instrumenata i nekih reznih alata.

Feritni ner aju i elici su legure gvož a sa hromom koje grade zapreminski centriranu kubnu rešetku. Pokazuju feromagnetna svojstva, a sadržaj hroma im je do 30%. Karakterše ih dobra duktilnost, pogodni su za mehani ko formovanje, ali su im mehani ke osobine na povišenim temperaturama inferiorne u odnosu na austenitne ner a u e elike.

Austenitni elici poseduju površinski centriranu kubnu rešetku ije formiranje potpomažu nikal, mangan i azot. Ne pokazuju feromagnetna svojstva, a tvrdo a im se može pove ati hladnom deformacijom. Sadržaj hroma u ovim elicima je obi no od 16 do 26%, a sadržaj nikla je manji od 35%.

Duplex ner aju i elici imaju strukturu koju ini mešavina površinski i zapreminski centrirane kubne rešetke. Pokazuju sli ne korozione osobine kao i austenitni elici, ali su otporniji na naponsku koroziju. Osnovni legiraju i elementi u duleks elicima su hrom i nikal.

Precipitaciono kaljeni ner aju i elici su legure hroma i nikla koje postižu austenitnu ili martenzitnu strukturu u uslovima kaljenja. U ve ini slu ajeva ova grupacija ner aju ih elika kaljenjem dostiže visoku tvrdo u tipi nu za martenzitnu strukturu.

U pogledu primene ner aju ih elika u nekoj korozionoj sredini, pored fizi kih, mehani kih i hemijskih karakteristika, važnu ulogu imaju koroziona

Adrese autora: ¹Tehnološki fakultet u Zvorniku, Univerzitet u Isto nom Sarajevu, BiH, ²Visoka tehnološka škola strukovnih studija Šabac, Srbija

Primljeno za publikovanje: 19. 09. 2013.

Prihvata eno za publikovanje: 10. 11. 2013.

otpornost, osetljivost na prisustvo pojedinih gasova na povišenoj temperaturi, postojanost na visokim temperaturama i/ili niskim temperaturama, otpornost na abraziju i eroziju, mogućnost površinske obrade, magnetne osobine, i drugo [2].

U hidrometalurgiji cinka, konstrukcionim materijalima se zbog izrazito visoke korozivnosti radnih rastvora tradicionalno poklanja posebna pažnja da bi pogonska spremnost postrojenja bila uvek optimalna. Do sredine sedamdesetih godina prošlog veka u obojenoj metalurgiji su korišćeni primitivni materijali, pa su to bili reaktori, zgušnjiva i itd. građeni od drveta, a zatim oblagani olovnom limom. Ovakvi konstrukcioni materijali su zbog slabih mehaničkih osobina i sklonosti ka erozionoj koroziji, bili nepouzdana i skupi za održavanje. Usavršavanjem hidrometalurškog procesa i masovnim prelaskom na kontinualni režim rada, problem izbora konstrukcionih materijala u ovoj oblasti se dodatno zaoštrio, što je otvorilo put primeni nerajnih elika, najčešće austenitne strukture [3].

TEORIJSKI DEO

U procesima hidrometalurške proizvodnje cinka, cink i prateći metali se iz svojih oksida prevode u sulfate luženjem, tj. rastvaranjem u sumporno-kiselom rastvoru. Ova faza proizvodnje cinka od najveće značaja za ekonomiju postupka jer od efikasnosti procesa luženja direktno zavisi iskorišćenje cinka iz sirovine. Iz tih razloga proces luženja se izvodi višestepeno, uz korišćenje rastvora koji u nekim slučajevima sadrže i do 200g H₂SO₄/dm³ [4]. Rastvori visoke kiselosti, prisustvo abrazivne vrste faze koja predstavlja jalovinsku komponentu sirovine, i prisustvo niza drugih katjona i anjona predstavljaju složenu visoko agresivnu korozivnu sredinu za koju nije jednostavno odrediti otporan konstrukcioni materijal. Proizvođači i elektrolitnog cinka na različite načine rešavaju problem konstrukcionih materijala za reakcione tanke i drugu opremu, pa koriste pored ostalog i različite nerajne elike. Nerajni elici svoje najbolje osobine ispoljavaju u korozivnim sredinama oksidacionog karaktera jer je u tim uslovima pasivacija najbrža i veoma efikasna. Ukoliko se u tim uslovima koristi nerajni elik u datoj korozivnoj sredini odvija u uslovima pune pasivnosti, primena takvih konstrukcionih materijala je pouzdana i dugotrajna. Radni rastvori u hidrometalurgiji cinka, međutim, ne pokazuju izrazit oksidacioni karakter, a sadrže abrazivnu vrstu fazu koja mehanički, pri mešanju koje je neizbežni uslov odvijanja tehnološkog procesa, oštećuje formirani pasivni sloj. Prisustvo hlorida koji se takođe ne mogu izbaviti u radnim rastvorima jer dolaze iz sirovina, dodatno otežava održavanje korektnog pasivnog stanja nerajnih elika zbog snažnog stimulisanja pitting korozije. U tim uslovima značajno je otežano održavanje pasivnog stanja površine [5].

U radnim uslovima hidrometalurgije cinka nerajni elik austenitne strukture 316L, koji je u

mnogim fabrikama cinka najčešće primenjivan kao konstrukcioni materijal za reaktore, mešalice, zgušnjiva i dr. pokazao se osetljiv na uslove rada jer u značajnoj meri podleže pitting koroziji. Ovaj problem je intenzivirao rad na iznalaženju pogodnijih konstrukcionih materijala, pa se me u modernim nerajnim elicima i dalje traga za optimalnim konstrukcionim materijalom koji bi uz potrebna mehanička svojstva, imao imao dovoljnu korozivnu otpornost u rastvorima iz hidrometalurgije cinka [5].

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanju korozionog ponašanja u radnim rastvorima iz hidrometalurgije cinka podvrgnuti su austenitni nerajni elici Sanikro 25, Uranus B6, 4573 i 316L. Prva dva spadaju u katodno modifikovane nerajne elike jer sadrže i bakar koji olakšava pasiviranje u sredinama koje nemaju izrazit oksidacioni karakter [6]. Kako u laboratorijskim uslovima nije bilo moguće objektivno reprodukovati uticaj mešanja i abrazivno delovanje vrste faze, iz radnih rastvora pre ispitivanja vrsta faza je uklonjena filtracijom. Za ispitivanje su upotrebljeni rastvori iz tri karakteristične faze proizvodnje, i to: iz faze luženja - rastvor visoke kiselosti (VKL₂), rastvor niske kiselosti iz faze taloženja gvožđa u formi jarosita (JT), i rastvor srednje kiselosti iz faze kiselog ispiranja jarosit taloga (KIJ).

Na uzorcima su izvedena dva tipa ispitivanja: prvo je stacionarnog potencijala u toku 24 sata, i snimanje potenciostatskih polarizacionih krivih. Za ispitivanja pripremani su uzorci materijala oblika dugmeta koji su fiksirani u cilindričnim teflonskim nosačima ima tako da je rastvoru bila izložena precizno definisana kružna površina uzorka prenika 4mm koja je mehanički pripremana tako što je pre eksperimenta ispolirana vodenom šmirglom fino 600, a zatim odmašena pranjem u acetonu. Polarizacione krive su snimane stacionarnom potenciostatskom metodom u eliji po Green-u, pomeranjem potencijala svakih 30 sekundi po 0,1V, polazeći iz katodne oblasti (E = -1.3V/NVE) do potencijala od 2,5V/NVE. Kao izvor struje korišćen je potencio-stat/galvanostat PJT 120/1 proizvodnja Tacusel. U uložnici referentne elektrode, pošto se radi o sulfatnim rastvorima, primenjena je zasićena živina sulfatna elektroda. Ispitivanja su izvođena u temotiranom sudovinu, na 95°C, što odgovara radnim temperaturama rastvora u proizvodnji. Elektroliti ka eliji za snimanje polarizacionih krivih i baloni od 1,0dm³ u kojima su snimani stacionarni potencijali uzoraka u vremenu su bili zatvoreni, a sa atmosferom povezani preko Libigovih hladnjaka, da bi se kontinualnim hlađenjem i kondenzovanjem isparavanja tokom trajanja eksperimenta, od uvaog konstantan sastav rastvora [7].

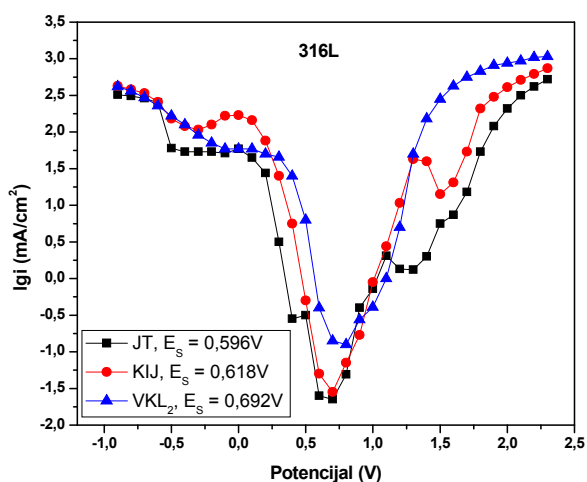
Sadržaj najvažnijih komponentata rastvora u kojim je ispitivanje obavljeno prikazan je u tabeli 1, a hemijski sastav ispitivanih nerajnih elika, u tabeli 2.

Tabela 1 - Sastav rastvora iz proizvodnje upotrijebljenih u ispitivanju

Rastvor	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	H ₂ SO ₄	Cl ⁻	Mn ²⁺	Cu ²⁺
	Sadržaj, g/dm ³						
JT	26	0,4	3,2	3	0,04	1,6	2,1
KIJ	70	0,2	5,9	40	0,05	1,6	1,15
VKL ₂	92	0,25	27,6	89	0,08	1,6	1,6

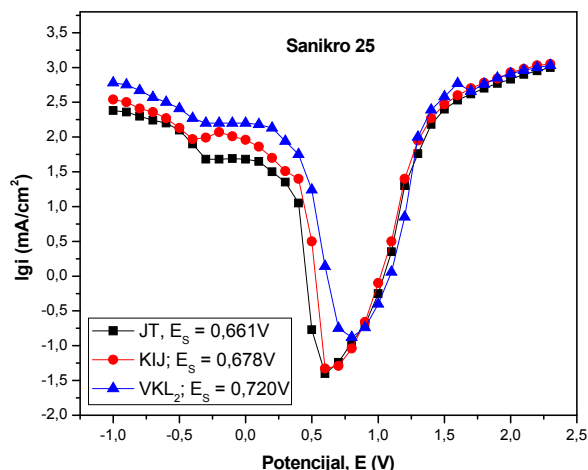
Tabela 2 - Hemijski sastav uzoraka ispitivanih nerajnih elika

Oznaka elika	Hemijski sastav (%)						
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu
316L	0,03	0,75	2	18	2,5	13	0,04
4573	0,1	0,15	0,15	18	1,6	8	—
SANIKRO 25	0,04	0,7	0,7	23,3	2,8	27,3	3
Uranus B6	0,02	1	1,2	20	4,5	25	1,5

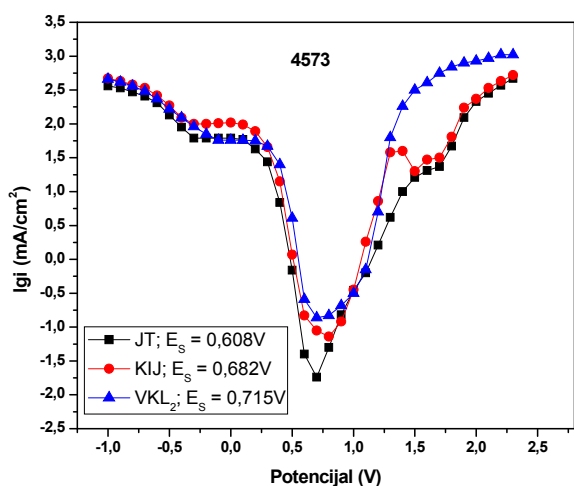


Slika 1 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka elika 316 L u rastvorima JT, KIJ i VKL₂

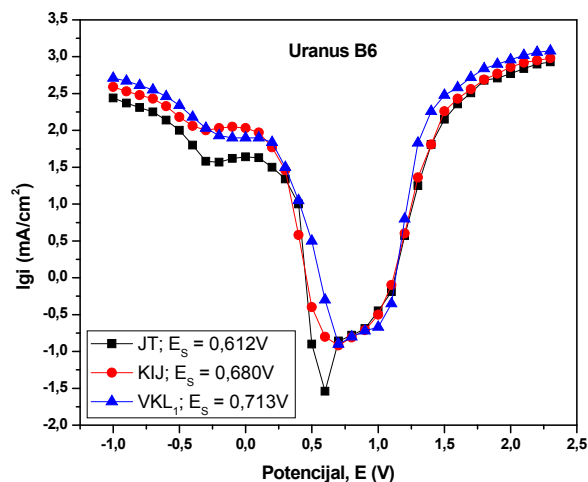
rima. Vrednosti stacionarnih potencijala uzoraka nerajnih elika (E_s) posle 24 asa izlaganja rastvorima date su na polarizacionim dijagramima.



Slika 3 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka elika Sanikro 25 u rastvorima JT, KIJ i VKL₂



Slika 2 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka elika 4573 u rastvorima JT, KIJ i VKL₂



Slika 4 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka elika Uranus B6 u rastvorima JT, KIJ i VKL₂

Na slikama 1, 2, 3 i 4 prikazani su polarizacioni dijagrami ispitivanih uzoraka u primenjenim rastvo-

Analiziranjem izgleda polarizacionih krivih uzoraka ispitivanih neraju ih elika u radnim rastvorima iz hidrometalurgije cinka zapaža se da su kod svih uzoraka oblasti pasivnosti veoma uske jer u blizini potencijala pune pasivnosti po inje oblast pitinga. Istovremeno, stacionarni potencijali kod svih uzoraka se smestaju u oblasti bliskoj potencijalu pune pasivnosti. Meutim, zbog izrazito uske oblasti pune pasivnosti koja kod ispitivanih uzoraka varira između 0,1 i 0,2V, rizik od korozije u aktivno-pasivnom stanju ili nastajanja piting korozije je veoma veliki. Izuzetak ini elik Uranus B6 kod koga je oblast pasivnog stanja širine od 0,4 do 0,5V, pa je zato verovatno održavanje stacionarnog potencijala uzorka u oblasti pasivnog stanja veoma teško. Takođe, zapaža se pravilo da se struja korozije u stanju pune pasivnosti uzoraka neraju ih elika pravilno povećava sa porastom kiselosti rastvora, što govori da sa porastom kiselosti, raste i koroziona agresivnost rastvora.

U primenjenim rastvorima piting koroziju stimulišu hlorid-joni kojih ima između 40 i 80mg/dm³, a usporavaju prisutni sulfatni joni.[6] Prisustvo hlorid-jona u rastvorima je tehnologijom ograničeno na 0,1g/dm³, a uzrokovano je primenom određene vrste sirovina koje se radi o uštedu ekonomije ukupnog procesa ne mogu izbaviti (pre svega, sekundara cinka). Zbog ovih razloga smanjenje sadržaja hlorida u rastvorima nije verovatno, pa se na korozionu agresivnost rastvora ne može značajnije uticati. Dodatno, pošto su procesi u hidrometalurgiji cinka kontinualni i sastav radnih rastvora zbog prerade različitih sirovina dnevno može da značajno varira, teško je predvideti dnevnu fluktuaciju stacionarnog potencijala primenjenih konstrukcionih materijala, i sami tim, i mogu postići dostizanje potencijala pitinga. Iskustva proizvođača i elektrolitnog cinka potvrđuju ovo zapažanje [5]. Ranije obavljena istraživanja uticaja sadržaja hlorida na oblik polarizacionih krivih neraju ih elika pokazala su da se sa porastom sadržaja hlorid-jona u rastvorima oblasti pasivnog stanja uzoraka smanjuju jer se potencijal pitinga pomera u negativniju oblast, a raste struja korozije u stanju pune pasivnosti [8].

Na bazi ukupnih rezultata izvedenih ispitivanja ne može se sa sigurnošću potvrditi da bilo koji od ispitivanih neraju ih elika u potpunosti odgovara kao konstrukcioni materijal u hidrometalurgiji cinka zbog mogućnosti razvoja piting korozije i položaja stacionarnih potencijala u radnim rastvorima. Uranus B6 u tom pogledu pokazuje neznatno bolje rezultate jer mu je oblast pasivnog stanja šira, a oblast pitinga pomerenja ka pozitivnijim vrednostima potencijala, što se vidi sa slike 4. Takvo ponašanje ovog neraju eg elika u ispitanim radnim

rastvorima iz hidrometalurgije cinka otvara mogućnost da se Uranus B6 dodatno štiti od korozije u rastvorima iz hidrometalurgije cinka metodama anodne zaštite, što bi mu moglo značajnije produžiti vek trajanja.

Praktična zapažanja o ponašanju elika 316L koji je svojevremeno primenjen kao konstrukcioni materijal na delu opreme Fabrike cinka u Šapcu u saglasnosti su sa rezultatima dobijenih ovim ispitivanjima, posebno u pogledu procene pojave piting korozije ovog materijala. Neki od strateški važnih delova opreme od elika 316 L su u roku od godinu dana bili toliko oštećeni da su morali biti zamenjeni, što se posebno odnosi na peraja propelerskih mešalica u reaktorima, reaktorima u reonu najintenzivnijeg mehaničkog delovanja mešalice, gde je pored piting korozije došlo i do eroziona korozije zbog prisustva abrazivne vrste faze u radnim rastvorima [5].

ZAKLJUČAK

Radni rastvori iz hidrometalurgije cinka zbog specifičnog sastava predstavljaju visoko-agresivnu korozionu sredinu za koju za sada nije pronađen adekvatan konstrukcioni materijal.

U radu su ispitivana četiri austenitna neraju elika (Uranus B6, Snikro 25, 316L i 4573) u tri tipa radnih rastvora iz hidrometalurgije cinka, na radnoj temperaturi od 95°C. Pored snimanja polarizacionih krivih metodom stacionarne polarizacije, izvedeno je i 24-časovno praćenje stacionarnih potencijala uzoraka.

Neraju elici Sanikro 25, 316L i 4573 u svim rastvorima pokazuju prisustvo uske pasivne oblasti zbog potencijala pitinga koji veoma skraćuje oblast pasivnog stanja, dok su im stacionarni potencijali smešteni na granicu aktivno-pasivne i pasivne oblasti, pa se iz tih razloga ne mogu bez rizika primeniti kao konstrukcioni materijali u rastvorima iz hidrometalurgije cinka.

Neraju elik Uranus B6 ima širu oblast pasivnosti (do 0,5V) u ispitivanim rastvorima što ukazuje na eventualnu mogućnost trajnog održavanja u pasivnom stanju u ovakvim rastvorima metodom anodne zaštite spoljnim izvorom struje, što bi trebalo proveriti posebnim ispitivanjem.

LITERATURA

- [1] *Satinless steel comparator*, PDF http://www.Aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/Stainless_Steel_Comparator.pdf, (2012)
- [2] *Stainless steels* <http://www.materialsengineer.com/E-Stainless-Steel.htm>, (2012).

- [3] D. D. Stanojevi, M. B. Rajkovi, D. V. Toškovi, *Korozione karakteristike olova u hidrometalurškoj proizvodnji cinka*, Naučno-stručni simpozijum XI YUCORR Saradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala, Tara 2009, Knjiga radova, 85-89
- [4] R. Vračar, *Ekstraktivna metalurgija cinka*, Naučna knjiga Beograd 1997. (88-108)
- [5] D. Stanojevi, *Koroziono ponašanje elika, olov i olovnih legura u nekim rastvorima iz proizvodnje elektrolitnog cinka*, magistarski rad, TMF Beograd, 1984.
- [6] M. Pavlović, D. Stanojevi, S. Mladenović, *Korozija i zaštita materijala*, TF Zvornik 2012. (147-149)
- [7] EG&G Princeton Applied Research, *Electrochemical Instrument Division, Electrochemistry and Corrosion Overview and techniques*, Application note Corr. 4, Princeton, NJ 1985.
- [8] D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, New York 1982. (224-226)

ABSTRACT

CHOICE SUITABLE STAINLESS STEEL AS A CONSTRUCTION MATERIAL FOR ZINC HYDROMETALLURGY

Beside vast usage in everyday life, stainless steels present important construction materials in many industrial fields (chemical, food producing and pharmaceutical industries, energetics, transport, mining, metallurgy, etc.). In zinc hydrometallurgy, based on sulphur-acid solutions of complex composition which show high corrosion aggressiveness, it is very difficult to find suitable construction materials. For that purpose, different materials are used, among them are some stainless steels, but all achieved results, from these or those reasons, are mostly unsatisfactory. This paper examines the usage of four contemporary stainless steels (Uranus B6, Sanikro 25, 316L and 4573) in original solutions from electrolytic zinc production, at operating temperature of 95°C, as well as their corrosion behaviour. Based on the examination results, it is established that these materials would be of limited usage in actual conditions, in operating solutions from production process due to incomplete passiveness and possible pitting corrosion.

Keywords: *stainless steels, zinc hydrometallurgy, corrosion behaviour.*

Scientific paper

Received for Publication: 19. 09. 2013.

Accepted for Publication: 10. 11. 2013.