

DUŠAN STANOJEVIĆ<sup>1</sup>, LEPOSAVA FILIPOVIĆ-PETROVIĆ<sup>2</sup>,  
MIRJANA ANTONIJEVIĆ-NIKOLIĆ<sup>2</sup>, MILANA TOMIĆ<sup>2</sup>

Originalni naučni rad  
UDC:669.243-5

## Izbor pogodnog nerđajućeg čelika kao konstrukcionog materijala u hidrometalurgiji cinka

*Pored široke primene u svakodnevnom životu, nerđajući čelici predstavljaju važne konstrukcione materijale u mnogim privrednim granama (hemijska, prehrambena i farmaceutska industrija, energetika, saobraćaj, rudarstvo, metalurgija i dr.). U hidrometalurgiji cinka, koja se bazira na sumporno-kiselim rastvorima složenog sastava koji pokazuju visoku korozionu agresivnost, veoma je teško pronaći adekvatne konstrukcione materijale. U tu svrhu koriste se različiti materijali, među kojim i neki nerđajući čelici, ali do sada postignuti rezultati, iz različitih razloga, uglavnom ne zadovoljavaju. U radu je ispitana primenljivost četiri savremena nerđajuća čelika (Uranus B6, Sanikro 25, 316L i 4573), u originalnim rastvorima iz proizvodnje elektrolitnog cinka na radnoj temperaturi od 95°C, i poređeno je njihovo koroziono ponašanje. Na osnovu rezultata ispitivanja konstatovano je da bi ovi materijali bili ograničeno primenljivi u realnim uslovima u radnim rastvorima iz proizvodnje zbog nepotpunog pasiviranja i moguće pojave piting korozije.*

**Ključne reči:** nerđajući čelici, hidrometalurgija cinka, koroziono ponašanje.

### UVOD

Nerđajući čelici su legure gvožđa koje sadrže hrom i najčešće 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 kreće i do 30%, nikla do 24% dok su druge legirajuće komponente prisutne u različitim, ali znatno nižim sadržajima. Sadržaj ugljenika u nerđajućim čelicima kreće se od 0,01 do 0,4%, a izuzetno, i do 1%. Konstrukcioni materijali ovog tipa kod kojih zbirni sadržaj legirajućih komponenata prelazi 50%, ne smataju se striktno čelicima, već mogu da se tretiraju i kao specijalne legure. Najvažnija osobina nerđajućih čelika je njihova povećana otpornost prema koroziji u različitim uslovima koja se zasniva na spontanom pasiviranju površine [1].

Nerđajući čelici su se pojavili tridesetih godina dvadesetog veka, ali zbog složenosti, i tada veoma skupe proizvodnje, njihova masovnija proizvodnja i primena počela je šezdesetih, i posebno sedamdesetih godina prošlog veka. Primenu nerđajućih čelika određuje njihova koroziona otpornost i mehaničke osobine. Ova dva faktora koji karakterišu nerđajuće čelike su uslovljeni njihovim hemijskim sastavom i strukturom. Savremeni nerđajući čelici, prema strukturi, podeljeni su u pet grupa: martenzitni čelici, feritni čelici, austenitni čelici, duplex (feritno-austenitni) čelici, i precipitaciono kaljeni nerđajući čelici.

---

Adrese autora: <sup>1</sup>Tehnološki fakultet u Zvorniku, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, BiH, <sup>2</sup>Visoka tehnološka škola strukovnih studija Šabac, Srbija

Primljeno za publikovanje: 19. 09. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 10. 11. 2013.

Martenzitni čelici su legure gvožđa sa hromom i ugljenikom martenzitne kristalne strukture, feromagnetnih osobina. Sadržaj hroma u martenzitnim čelicima obično ne prelazi 18%, dok je sadržaj ugljenika do maks. 1%. Ne pokazuju veću korozionu otpornost u odnosu na druge tipove nerđajućih čelika, a li su zbog izražene tvrdoće pogodni za izradu noževa, hirurskih instrumenata i nekih raznih alata.

Feritni nerđajući čelici su legure gvožđa sa hromom koje grade zapreminski centriranu kubnu rešetku. Pokazuju feromagnetna svojstva, a sadržaj hroma im je do 30%. Karakteriše ih dobra duktilnost, pogodni su za mehaničko formovanje, ali su im mehaničke osobine na povišenim temperaturama inferiorne u odnosu na austenitne nerđajuće čelike.

Austenitni čelici poseduju površinski centriranu kubnu rešetku čije formiranje potpomažu nikal, mangan i azot. Ne pokazuju feromagnetna svojstva, a tvrdoća im se može povećati hladnom deformacijom. Sadržaj hroma u ovim čelicima je obično od 16 do 26%, a sadržaj nikla je manji od 35%.

Duplex nerđajući čelici imaju strukturu koju čini mešavina površinski i zapreminski centrirane kubne rešetke. Pokazuju slične korozione osobine kao i austenitni čelici, ali su otporniji na naponsku koroziju. Osnovni legirajući elementi u duplex čelicima su hrom i nikal.

Precipitaciono kaljeni nerđajući čelici su legure hroma i nikla koje postižu austenitnu ili martenzitnu strukturu u uslovima kaljenja. U većini slučajeva ova grupacija nerđajućih čelika kaljenjem dostiže visoku tvrdoću tipičnu za martenzitnu strukturu.

U pogledu primene nerđajućih čelika u nekoj korozionoj sredini, pored fizičkih, mehaničkih i hemijskih karakteristika, važnu ulogu imaju koroziona

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 korozione agresivnosti 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 često reaktori, zgušnjivači itd. građeni od drveta, a zatim oblagani olovnim limom. Ovakvi konstrukcioni materijali su zbog slabih mehaničkih osobina i sklonosti ka erozionoj koroziji, bili nepouzdati 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 nerđajućih čelika, 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 najvećeg 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> [4]. Rastvori visoke kiselosti, prisustvo abrazivne čvrste faze koja predstavlja jalovinsku komponentu sirovine, i prisustvo niza drugih katjona i anjona predstavljaju složenu visoko agresivnu koroziono sredinu za koju nije jednostavno odrediti otporan konstrukcioni materijal. Proizvođači elektrolitnog cinka na različite načine rešavaju problem konstrukcionih materijala za reakcione tankove i drugu opremu, pa koriste pored ostalog i različite nerđajuće čelike. Nerđajući čelici svoje najbolje osobine ispoljavaju u korozionim sredinama oksidacionog karaktera jer je u tim uslovima pasivacija najbrža i veoma efikasna. Ukoliko se u tim uslovima korzija nerđajućih čelika u datoj korozionoj 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 čvrstu fazu koja mehanički, pri mešanju koje je neizbežni uslov odvijanja tehnološkog procesa, oštećuje formirani pasivni sloj. Prisustvo hlorida koji se takođe ne mogu izbeći u radnim rastvorima jer dolaze iz sirovina, dodatno otežava održavanje korektnog pasivnog stanja nerđajućih čelika zbog snažnog stimulisanja piting korozije. U tim uslovima značajno je otežano održavanje pasivnog stanja površine [5].

U radnim uslovima hidrometalurgije cinka nerđajući čelik austenitne strukture 316L, koji je u

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

#### EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanju korozionog ponašanja u radnim rastvorima iz hidrometalurgije cinka podvrgnuti su austenitni nerđajući čelici Sanikro 25, Uranus B6, 4573 i 316L. Prva dva spadaju u katodno modifikovane nerđajuće čelike 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 čvrste faze, iz radnih rastvora pre ispitivanja čvrsta faza je uklonjena filtracijom. Za ispitivanje su upotrebljeni rastvori iz tri karakteristične faze proizvodnje, i to: iz faze luženja - rastvor visoke kiselosti (VKL<sub>2</sub>), 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: praćenje stacionarnog potencijala u toku 24 časa, i snimanje potenciostatskih polarizacionih krivih. Za ispitivanja pripremani su uzorci materijala oblika dugmeta koji su fiksirani u cilindričnim teflonskim nosačima tako da je rastvoru bila izložena precizno definisana kružna površina uzorka prečnika 4mm koja je mehanički pripremana tako što je pre eksperimenata ispolirana vodenom šmirglom finoće 600, a zatim odmašćena pranjem u acetonu. Polarizacione krive su snimane stacionarnom potenciostatskom metodom u ćeliji 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 proizvodnjača Tacusel. U ulozi referentne elektrode, pošto se radi o sulfatnim rastvorima, primenjena je zasićena živina sulfatna elektroda. Ispitivanja su izvođena u temostiranom sudovinu, na 95°C, što odgovara radnim temperaturama rastvora u proizvodnji. Elektrolitička ćelija za snimanje polarizacionih krivih i baloni od 1,0dm<sup>3</sup> 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 isparenja tokom trajanja eksperimenta, očuvao konstantan sastav rastvora [7].

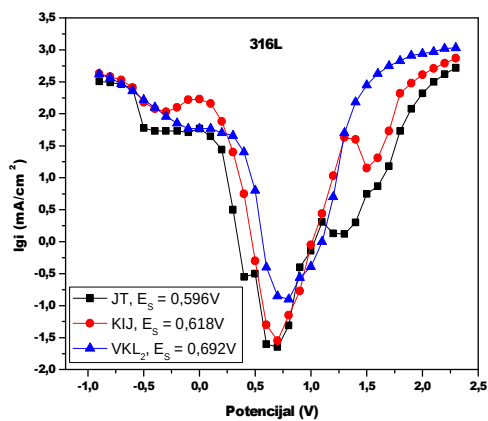
Sadržaj najvažnijih komponenata rastvora u kojim je ispitivanje obavljeno prikazan je u tabeli 1, a hemijski sastav ispitivanih nerđajućih čelika, u tabeli 2.

Tabela 1 - Sastav rastvora iz proizvodnje upotebjenih u ispitivanju

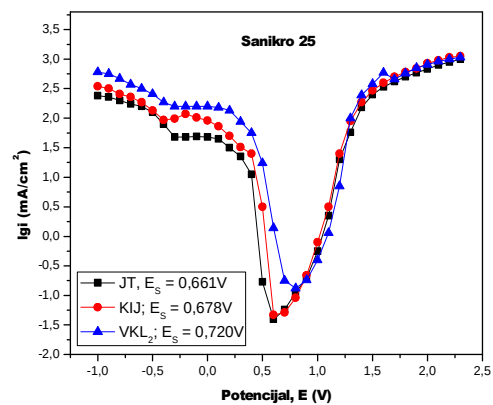
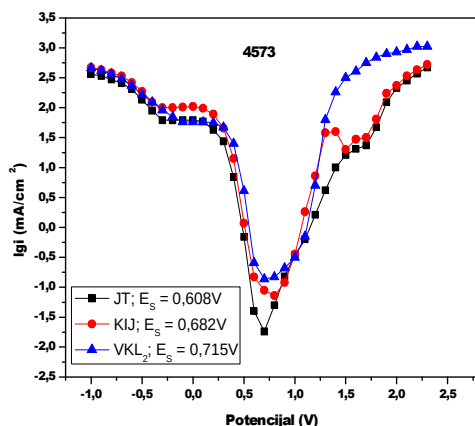
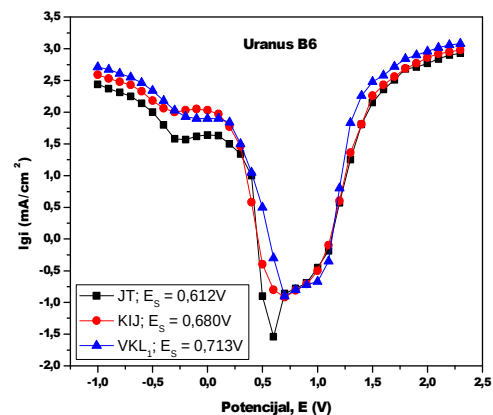
Rastvor	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cl <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
	Sadržaj, g/dm <sup>3</sup>						
JT	26	0,4	3,2	3	0,04	1,6	2,1
KIJ	70	0,2	5,9	40	0,05	1,6	1,15
VKL <sub>2</sub>	92	0,25	27,6	89	0,08	1,6	1,6

Tabela 2 - Hemijski sastav uzoraka ispitivanih nerđajućih čelika

Oznaka čelika	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 čelika 316 L u rastvorima JT, KIJ i VKL<sub>2</sub>

rima. Vrednosti stacionarnih potencijala uzoraka nerđajućih čelika ( $E_s$ ) posle 24 časa izlaganja rastvorima date su na polarizacionim dijagramima.

Slika 3 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka čelika Sanikro 25 u rastvorima JT, KIJ i VKL<sub>2</sub>Slika 2 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka čelika 4573 u rastvorima JT, KIJ i VKL<sub>2</sub>Slika 4 - Izgled polarizacionog dijagrama uzoraka čelika Uranus B6 u rastvorima JT, KIJ i VKL<sub>2</sub>

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

Analiziranjem izgleda polarizacionih krivih uzoraka ispitivanih nerđajućih čelika u radnim rastvorima iz hidrometalurgije cinka zapaža se da su kod svih uzoraka oblasti pasivnosti veoma uske jer u blizini potencijala pune pasivnosti počinje oblast pitinga. Istovremeno, stacionarni potencijali kod svih uzoraka se smeštaju u oblasti bliskoj potencijalu pune pasivnosti. Međutim, 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 čini čelik Uranus B6 kod koga je oblast pasivnog stanja širine od 0,4 do 0,5V, pa je zato verovatnoća održavanja stacionarnog potencijala uzorka u oblasti pasivnog stanja veća. Takođe, zapaža se pravilo da se struja korozije u stanju pune pasivnosti uzoraka nerđajućih čelika 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/dm<sup>3</sup>, a usporavaju prisutni sulfatni joni.[6] Prisustvo hlorid-jona u rastvorima je tehnologijom ograničeno na 0,1g/dm<sup>3</sup>, a uzrokovano je primenom određenih vrsta sirovina koje se radi očuvanja ekonomije ukupnog procesa ne mogu izbeći (pre svega, sekundara cinka). Zbog ovih razloga smanjenje sadržaj 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 pregrade različitih sirovina dnevno može da značajno varira, teško je predvideti dnevnu fluktoaciju stacionarnog potencijala primenjenih konstrukcionih materijala, i sami tim, i mogućnost dostizanja potencijala pitinga. Iskustva proizvođača elektrolitnog cinka potvrđuju ovo zapažanje [5]. Ranije obavljena istraživanja uticaja sadržaja hlorida na oblik polarizacionih krivih nerđajućih čelika 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 nerđajućih čelika 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 pomerena ka pozitivnijim vrednostima potencijala, što se vidi sa slike 4. Takvo ponašanje ovog nerđajućeg čelika 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 čelika 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 čelika 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 čvrste 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 nerđajuća čelika (Uranus B6, Snikro 25, 316L i 4573) u tri tipična radna 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.

Nerđajući čelici 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 potencijala 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.

Nerđajući čelik 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](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. Stanojević, M. B. Rajković, D. V. Tošković, *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. Stanojević, Koroziono ponašanje čelika, olov i olovnih legura u nekim rastvorima iz proizvodnje elektrolitnog cinka, magistarski rad, TMF Beograd, 1984.
- [6]M. Pavlović, D. Stanojević, 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 technics*, Application note Corr. 4, Princeton, NJ 1985.
- [8]D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, NewYork 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.*