

VOJKA GARDIĆ<sup>1</sup>, BIŠENIJA PETROVIĆ<sup>2</sup>,  
SLAĐANA ALAGIĆ<sup>3</sup>, TATJANA APOSTOLOVSKI  
TRUJIĆ<sup>1</sup>, ALEKSANDRA IVANOVIĆ<sup>1</sup>

Originalni naučni rad  
UDC:620.183.2.193.4.669.141=861

## Neki aspekti procesa nagrizanja čelika u rastvoru hlorovodonične kiseline

*U radu su prikazani rezultati ispitivanja procesa nagrizanja rastvorom hlorovodonične kiseline čelične osnove sa i bez oksida. Praćena je promena brzine rastvaranja čelične osnove u kiselini bez i uz prisustvo inhibitora. Prikazana je kinetika procesa nagrizanja, mehanizam hemijskog rastvaranja čelika u rastvoru hlorovodonične kiseline u zavisnosti od temperature i vremena trajanja procesa nagrizanja.*

**Ključne reči:** nagrizanje, hlorovodonična kiselina, čelik

### UVOD

Priprema metalne površine za nanošenje zaštitnih prevlaka značajno utiče na kvalitet finalne zaštite materijala. Nagrizanje u okviru pripreme je proces uklanjanja oksida sa površine metala u rastvorima kiseline, a izvodi se hemijski i/ili elektrohemijski. Tehnološki proces nagrizanja može se sprovesti neposredno nakon termičke obrade metala, ili nakon odmašćivanja ukoliko su na metalnoj površini prisutne pored oksida i masnoće. Za nagrizanje čeličnih površina pre nanošenja prevlake cinka postupkom toplog cinkovanja najčešće se primenjuju rastvori sumporne i hlorovodonične kiseline.

Na termički obrađenim metalnim površinama najčešće se uz samu površinu pojavljuje crn, porozan, rastresit oksid FeO, kao međusloj pojavljuje se magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, crn staklasto providan, tvrd, dok je na površini hematit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sivo-crno, baršunast. Rđa nastala u vlažnoj atmosferi ima i hidratizirani oblik 2(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O).

Poroznost okaline i prisustvo u njoj manjih količina gvožđa u znatnoj meri potpomaže otklanjanje oksida sa površine metala. Rastvaranje metalnog gvožđa iz osnove nije poželjno jer ima niz nepoželjnih efekata: nepotrebno trošenje kiseline, gubitak metala, promenu fizičkih svojstava metalne površine uz pojavu krtosti usled uključenja u metal izdvojenog vodonika. Kao posledica neravnomernog nagrizanja javlja se nefunkcionalna hrapava metalna površina. Zato se pri nagrizanju metalnih površina primenjuju specijalna zaštitna sredstva-inhibitori odnosno usporivači nagrizanja.

U praksi se češće koristi rastvor hlorovodonične kiseline za nagrizanje čeličnih površina, jer je brzina rastvaranja gvožđa u ovom rastvoru znatno manja od rastvaranja u sumpornoj kiselini, a takođe znatno se smanjuje izdvajanje vodonika. Vodonik izdvojen pri

nagrizanju metalne površine izaziva vodoničnu krtost, pa je nužna naknadna obrada pre nanošenja prevlake. Pri tome treba naglasiti važnu činjenicu da su znatno više razvijeni procesi regeneracije istrošenih rastvora hlorovodonične kiseline.

Priprema metalne površine za nanošenje prevlaka cinka najčešće se radi u rastvoru koncentracije od 15 do 20 % hlorovodonične kiseline.

### EKSPERIMENTALNI REZULTATI

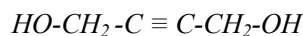
U eksperimentalnim istraživanjima kao rastvor za nagrizanje korišćena je 17% HCl. Hemijski sastav čelika koji se preporučuje za zaštitu toplim cinkovanjem dat u tabeli 1.

Tabela 1 - Hemijski sastav čelika

Elementi	C	P	Mg	Si
(%)	< 0,25	< 0,04	< 1,35	< 0,03 (ili između 0,15 i 0,25)

Koncentracija jona gvožđa u rastvoru merena je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Uzorci čelika dimenzija 4,3x4,6x0,4cm su potapani u rastvor 17% HCl, a koncentracija inhibitora je 0,08 mol/dm<sup>3</sup>. U ovom radu kao inhibitor korozije gvožđa korišćen je rastvor 2-butin-1,4 diol:



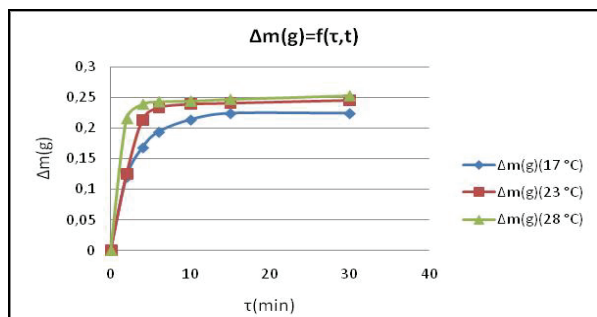
Promena mase uzoraka pre i nakon procesa nagrizanja merena je na analitičkoj vagi sa tačnošću ±0,0001g.

Eksperimentalna istraživanja sprovedena su na temperaturama od 17, 23, 28 °C, iz razloga što su to temperature na kojima se najčešće odigrava proces nagrizanja (ambijentalna temperatura). Eksperimenti su radjeni sa čeličnim uzorcima koji su bili pokriveni oksidnim slojem, a takođe i sa čeličnim uzorcima sa čistom površinom.

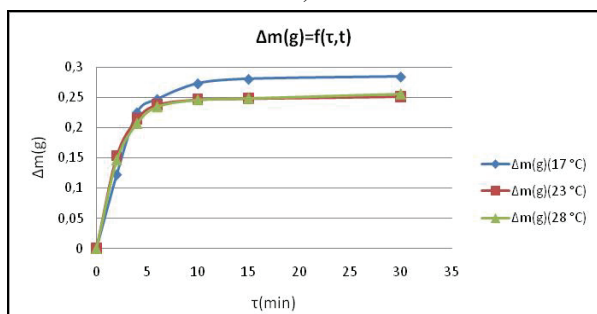
Adrese autora: <sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, <sup>2</sup>Institut za ispitivanje materijala Beograd, <sup>3</sup>Tehnicki fakultet u Boru

## REZULTATI I DISKUSIJA

Gubitak mase tokom procesa nagrizanja čelične površine sa oksidnim slojem u rastvoru hlorovodonične kiseline, grafički je prikazan na slici 1.



a)



b)

Slika 1 - Gubitak mase tokom procesa nagrizanja u rastvoru hlorovodonične kiseline: a) bez prisustva inhibitora; b) u prisustvu inhibitora

Promena koncentracije gvožđa u rastvoru HCl tokom procesa nagrizanja čelične površine sa oksidnim slojem u zavisnosti od vremena nagrizanja prikazana je grafički na slici 2.

Promena mase ( $\Delta m$ ) po jedinici površine ( $S$ ) čelične osnove (sa oksidnim slojem) prikazana je grafički na slici 3.

Sa grafika prikazanog na slici 3. izračunat je nagiba krive zavisnosti  $\Delta m/S=f(\tau)$ , za sve radne temperature.

Primenom Arenijusove jednačine (7):

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

gde je:

$k$  – konstanta brzine nagrizanja ( $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ )

$A$ -frekventni faktor ( $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ )

$E_a$ -aktivaciona energija ( $\text{J}/\text{mol}$ )

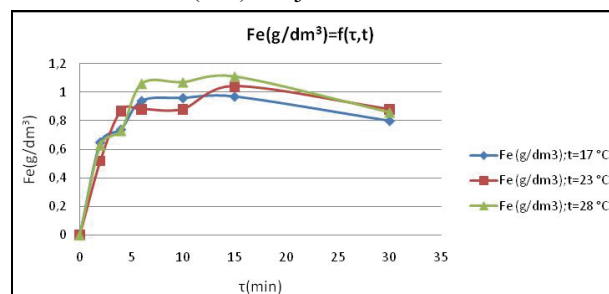
$R$ -univerzalna gasna konstanta ( $\text{K}/\text{J}$ )

$T$ -temperatura ( $\text{K}$ )

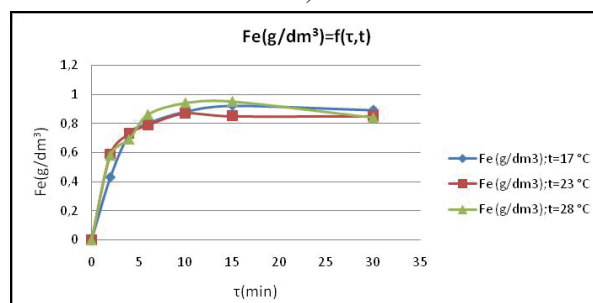
i linearizacijom jednačine (7) dobija se drugi oblik Arenijusove jednačine:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (8)$$

Na osnovu kojih je moguće grafički prikazati zavisnost  $\ln k = f(1/T)$  i dobiti vrednosti za energiju aktivacije ( $E_a$ ) za proces nagrizanja. Grafički prikaz zavisnosti  $\ln k = f(1/T)$  dat je na slici 4.

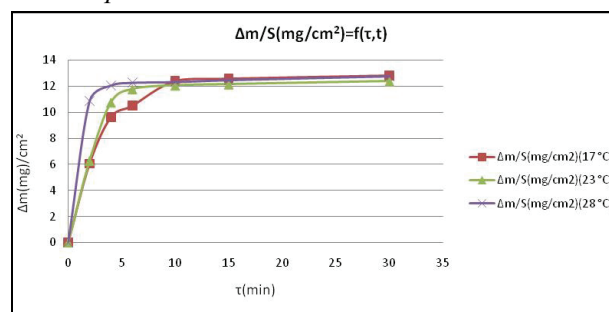


a)

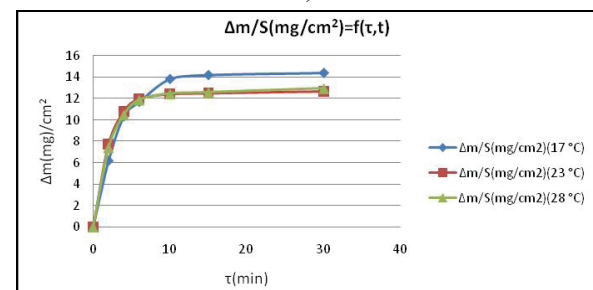


b)

Slika 2 - Promena koncentracije gvožđa u rastvoru za nagrizanje u zavisnosti od vremena nagrizanja (nagrizanje čelične površine sa oksidnim slojem): a) bez prisustva inhibitora; b) u prisustvu inhibitora

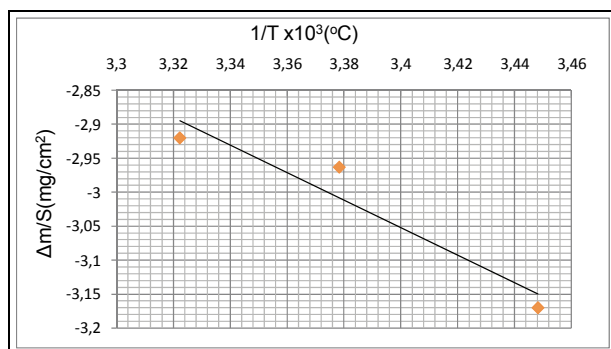


a)



b)

Slika 3 - Promena mase po jedinici površine čelične osnove (sa oksidnim slojem): a) bez prisustva inhibitora; b) u prisustvu inhibitora



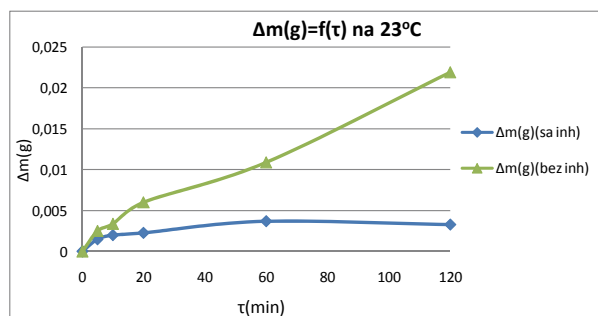
Slika 4 - Grafički prikaz zavisnosti brzine rastvaranja od temperature -  $\ln k = f(1/T)$

Na osnovu nagiba dobijene prave moguće je izračunati vrednost energije aktivacije za proces nagrivanja čelika rastvorom hlorovodonične kiseline, koncentracije  $5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Ea iznosi  $16,69 \text{ kJ}/\text{mol}$ , što je u saglasnosti sa literaturnim podacima.

U literaturi vrednosti za Ea kreću se od  $37 \text{ kJ}/\text{mol}$  za razblažene rastvore hlorovodonične kiseline (1%) do  $23 \text{ kJ}/\text{mol}$  za koncentrovane rastvore hlorovodonične kiseline (8%).

Iz svega navedenog zaključuje se da je proces nagrivanja difuziono kontrolisan [6].

Gubitak mase tokom procesa nagrivanja čelika na čijoj površini nije bilo oksida, u rastvoru hlorovodonične kiseline (bez prisustva i u prisustvu  $0,08 \text{ mol}/\text{dm}^3$  2-butin 1,4 diola kao inhibitora) grafički je prikazan na slici 5.



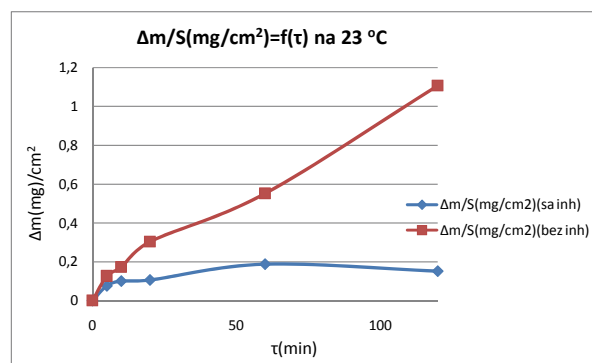
Slika 5 - Gubitak mase tokom procesa nagrivanja u rastvoru hlorovodonične kiseline

Promena mase ( $\Delta m$ ) po jedinici površine (S) čelika (bez prisustva oksida na površini) prikazana je grafički na slici 6.

Na osnovu grafika prikazanih na slikama 1, 2, 3, 5 i 6 može se zaključiti da je proces nagrivanja najintenzivniji u prvih 10 minuta. Takođe se sa slika 5 i 6 može uočiti uloga inhibitora na procesu nagrivanja.

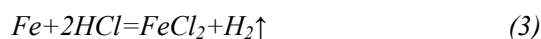
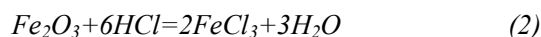
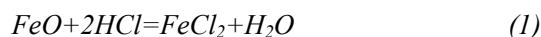
U prisustvu 2-butin 1,4 diola, u rastvoru hlorovodonične kiseline dolazi do rastvaranja samo produ-

kata korozije, ali ne i elementarnog gvožđa kao u slučaju procesa nagrivanja bez prisustva inhibitora. Primena inhibitora smanjuje potrošnju hlorovodonične kiseline kao i količinu rastvora koja nastaje nakon nagrivanja, kao i sadržaj gvožđa u rastvorima.

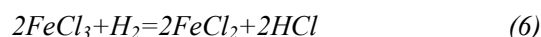
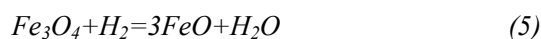
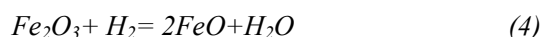


Slika 6 - Promena mase ( $\Delta m$ ) po jedinici površine (S) čelika (bez prisustva oksidana površini)

Mehanizam procesa nagrivanja čelične osnove prekrivene slojem oksida primenom rastvora hlorovodonične kiseline može se prikazati pomoću sledećih hemijskih jednačina:



U toku procesa nagrivanja moguće su i sledeće hemijske reakcije:



Gubitak mase tokom procesa nagrivanja površine zavise od mnogih faktora, između ostalog od:

- stepena oksidacije površine polaznog materijala (čelika)
- načina valjanja čelika – čeličnih profila (hladno ili toplo)
- činjenice da li je čelik u metalurškom procesu bio žaren ili ne
- vremena nagrivanja površine i koncentracije rastvora za nagrivanje
- površine predmeta koji se tretira
- temperature rastvora za nagrivanje
- vrste čelika

U slučaju primene inhibitora za gvožđe jednačina (3) izostaje, čime se direktno utiče na:

- štednju sone kiseline
- smanjenje količine rastvora koji nastaju nakon nagrivanja
- smanjenje isparavanja hlorovodonika i izdvajanje vodonika
- smanjenje sadržaja gvožđa u rastvorima
- postizanje veće čistoće površine obrađivane sirovine [2, 3, 4, 5].

#### ZAKLJUČAK

- Brzina nagrivanja čelične osnove sa oksidom zavisi od temperature na kojoj se proces odvija i raste sa porastom temperature, ali je uočeno da je najveća brzina u prvih 10 minuta. Uočeno da u vremenu nagrivanja od 30 minuta nije bilo značajnijeg uticaja delovanja inhibitora.
- Na osnovu vrednosti energije aktivacije zaključuje se da je proces nagrivanja difuziono kontrolisan
- Trajanje procesa od 30 min je kratak period da bi se uočila uloga inhibitora pri nagrivanju gvožđa sa oksidnim slojem.
- Brzina nagrivanja očišćenje metalne osnove od oksida znatno je umanjena u rastvoru hlorovodonične kiseline uz dodatak inhibitora.

#### Zahvalnost

*Ovaj rad je potpomognut od strane Ministarstva za nauku Republike Srbije (MNTR 19026) u okviru programa tehnološkog razvoja i projekta „Razvoj tehnologija zaštite voda reciklažom metala i regeneracijom rastvora iz postupka vrućeg cinkovanja“*

#### LITERATURA

- [1] John Robson, Steel Pickling: A Profile, Draft Report, EPA Contract Number 68-D1-0143 RTI Project Number 35U-5681-58 DR, December 1993
- [2] Ehteram A. Noor, Aisha H. Al-Moubaraki, Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions, Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 806 – 818
- [3] Dragica Chamovska, Toma Grčev, Kinetics of scale removal from mild steel in sulfuric acid, Zaštita Materijala 48 (2007) broj 2
- [4] Jidge Ige, M.S.Akanni, M.K.Morakinyo, O. Owoyomi, A kinetic Study of the Leaching of Iron and Manganese from a Nigerian Tantalite-columbite Ore, Journal of Applied Sciences 5(3), 496-502, 2005
- [5] A. O. JamesI, N. C. OforkaI; O. K. AbiolaI; B. I. Ita, A study on the inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid by pyridoxol hydrochloride, Ecletica Quimica vol.32 no.3, 2007
- [6] T.Grčev, T.Stafilov, K.Vasileva, Kinetika na rastvarenje na površinske okside na čelikot vo hlorovodonotna kiselina, Glasnik na hemičarite i tehnoložite na Makedonija 9, 123-135, 1990

#### ABSTRACT

#### SOME ASPECT OF STEEL DISSOLUTION IN HYDROCHLORIC ACID

*The paper show experimental result of etching steel in hydrochloric acid with and without oxide. Change of steel acid etching rate with and without inhibitor are show. The kinetic and mehanizm of steel eaching in function of time and temperature are show.*

**Key words:** *etching, hydrochloric acid, steel*