

## ΕΝΗΜΕΡΩΤΙΚΟ ΔΕΛΤΙΟ

### *Η Παθητικοποίηση στους Εξοπλισμούς Ανοξειδωτου Χάλυβα* The Passivation in Stainless Steel Equipment



2018

## Εισαγωγή

Οι σύγχρονοι κατασκευαστές αλλά και οι τελικοί χρήστες εξοπλισμών επεξεργασίας που αφορούν την βιομηχανία φαρμάκων, καλλυντικών, τροφίμων και ποτών απαιτούν την χρήση ανοξείδωτου χάλυβα. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν πλέον καθιερωθεί ως υλικά κατασκευής κατά κύριο λόγο γιατί παρουσιάζουν υψηλές επιδόσεις (κατεργασιμότητα, συγκολλησιμότητα κ.α) ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν χαμηλά επίπεδα διάβρωσης.

**Η παθητικοποίηση (αγγλ. Passivation) είναι μία σημαντική επιφανειακή επεξεργασία ώστε να εξασφαλιστεί η επιτυχημένη αντοχή του ανοξείδωτου χάλυβα στην διάβρωση σε επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το προϊόν.**

Ενδεικτικά αναφέρονται ως εξοπλισμοί των οποίων οι επιφάνειες να χρειάζονται παθητικοποίηση:

- Συστήματα Σωληνώσεων.
- Δεξαμενές.
- Τμήματα αντλιών.
- Βαλβίδες.
- Αισθητήρια και λοιπά εξαρτήματα.
- Δοχεία Ανάμιξης
- Ομογενοποιοί
- Εναλλάκτες Θερμότητας κ.α

Στο παρόν ενημερωτικό δελτίο γίνεται αναφορά στην παθητικοποίηση (αγγλ. Passivation) των επιφανειών του ανοξείδωτου χάλυβα και σε συναφείς όρους και φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με τις ιδιότητες του παθητικού στρώματος (αγγλ. Passive Layer). Από το παρόν έχει αποφευχθεί η εμβάθυνση σε δυσνόητες έννοιες και ορισμούς που αφορούν τη μεταλλουργία ενώ έχει γίνει προσπάθεια ώστε κατασκευαστές, τελικοί χρήστες και άλλοι ενδιαφερόμενοι να μπορέσουν να αποκομίσουν εύκολα και γρήγορα βασικές πληροφορίες για την παθητικοποίηση (αγγλ. Passivation) εξοπλισμών ανοξείδωτου χάλυβα. Στο τέλος του εντύπου παρατίθεται βιβλιογραφία που ο αναγνώστης μπορεί να δισεισδύση επιπλέον στο θέμα.

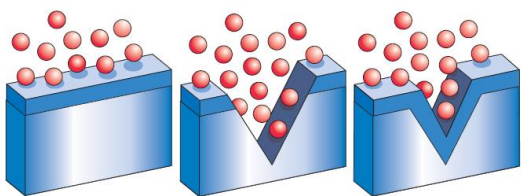
Σκοπός του άρθρου είναι ο αναγνώστης:

- Να αποκτήσει μία ξεκάθαρη εικόνα για το τι είναι παθητικοποίηση / passivation.
- Να κατανοήσει γιατί είναι σημαντικό να γίνεται (Re-) Passivation.
- Να αποσαφηνίσει έννοιες όπως **Passivation, Pickling, Cleaning** και να γνωρίσει τις διαφορές τους.
- Να γνωρίσει τους πιθανούς κινδύνους από την εσφαλμένη διαχείριση του παθητικού στρώματος (αγγλ. Passive Layer) των επιφανειών ανοξείδωτου χάλυβα.
- Να πληροφορηθεί για βασικά στοιχεία σχετικά με την παθητικοποίηση σε συστήματα «υψηλής καθαρότητας» (αγγλ. High Purity Systems) συστήματα.

## Παθητικό Στρώμα Ανοξείδωτων Χαλύβων (Stainless Steel Passive Layer).

Η αντοχή στη διάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων οφείλεται σε ένα *παθητικό στρώμα* (αγγλ. passive layer) το οποίο εμφανίζεται με φυσικό τρόπο στις επιφάνειες του χάλυβα. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες αυτό-παθητικοποιούνται φυσικά όταν μία καθαρή επιφάνεια εκτεθεί σε περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες μπορούν να παρέχουν αρκετό οξυγόνο ώστε να δημιουργηθεί ένα στρώμα (layer) οξειδίων του χρωμίου στην επιφάνεια του χάλυβα.<sup>[4]</sup>

Ο απαιτούμενος χρόνος εμφάνισης του παθητικού στρώματος σε μία επιφάνεια εξαρτάται από τη ποσότητα του οξυγόνου η οποία είναι διαθέσιμη στο εγγύς περιβάλλον. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας δεν μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια χρονικά. Μπορεί να διαρκέσει από ένα μικρό χρονικό διάστημα έως ένα διάστημα περίπου 4 εβδομάδων.



**Εικόνα 1.** Αναπαράσταση διαδικασίας αυτοπαθητικοποίησης του ανοξειδωτού χάλυβα.<sup>[4]</sup>

Για την πλήρη κατανόηση του παθητικού στρώματος των ανοξειδωτών χαλύβων κρίνεται απαραίτητη η σύντομη αναφορά σε δύο από τα βασικά συστατικά του συνηθέστερου τύπου ανοξειδωτού χάλυβα AISI 316L ( EN 1.4404).

**Χρώμιο(Cr):** Είναι το στοιχείο το οποίο δίνει στους χάλυβες την ανοξειδωτή ( αγγλ. corrosion resistance) φύση τους. Επίσης συμβάλει στη δημιουργία ενός στρώματος συμπλέγματος οξειδίων του χρωμίου γνωστό και ως Παθητικό Στρώμα (αγγλ. Passive Layer).

**Νικέλιο (Ni):** Λειτουργεί ως σταθεροποιητής της ωστενιτικής δομής του κράματος η οποία δίνει στο χάλυβα τη μη-μαγνητική του ιδιότητα καθώς και το καθιστά κατεργάσιμο σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

### **Παθητικοποίηση Επιφανειών Ανοξειδωτού Χάλυβα (Passivation of Stainless Steel Surfaces).**

Η Παθητικοποίηση (αγγλ. Passivation), η εμφάνιση δηλαδή παθητικού στρώματος στην επιφάνεια του ανοξειδωτού χάλυβα όπως αναφέραμε είναι ένα φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται φυσικά σε καθαρές επιφάνειες με την παρουσία οξυγόνου.

Η επανεμφάνιση ή η αύξηση του πάχους του παθητικού στρώματος (αγγλ. passive layer) μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή χημικών προϊόντων (π.χ Henkel Passivation Solution HC1100) στις επιφάνειες του ανοξειδωτού χάλυβα.

Μία κρίσιμη παράμετρος στην προετοιμασία της χημικής παθητικοποίησης είναι η διαδικασία καθαρισμού η οποία πρέπει να προηγηθεί.

[www.inoxstyle.gr](http://www.inoxstyle.gr)

Η διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει όλες τις απαραίτητες ενέργειες για την απομάκρυνση των ρύπων ( αγγλ. Surface contaminants) όπως είναι λιπαντικά, γράσα κ.α από τις επιφάνειες του μετάλλου ώστε η διαδικασία παθητικοποίησης να είναι πιο αποτελεσματική.

Ο σκοπός της τελικής χημικής διαδικασίας παθητικοποίησης είναι να ενισχύει το παθητικό στρώμα και να παραδίδει τις επιφάνειες του μετάλλου χωρίς ρύπους ελεύθερου σιδήρου (αγγλ. Free Iron) και άλλους ρύπους επιτρέποντας στο μέταλλο να βρίσκεται στην καλύτερη δυνατή κατάσταση αντοχής στην οξείδωση.

Για την βελτίωση της αντοχής στην οξείδωση των στάνταρντ τύπων ανοξειδωτού χάλυβα όπως πχ οι ωστενιτικοί AISI 316L / EN 1.4404 η διαδικασία παθητικοποίησης είναι επιβεβλημένη.

Κατ' επιλογή του χρήστη η διαδικασία παθητικοποίησης μπορεί να λαμβάνει χώρα είτε για την αφαίρεση ελεύθερου σιδήρου (αγγλ. Free Iron) από τις επιφάνειες οι οποίες έρχονται σε επαφή με το προϊόν είτε να διευκολύνουν την εμφάνιση παθητικού στρώματος.

### **Γιατί Απαιτείται η Διαδικασία Παθητικοποίησης των Επιφανειών του Ανοξειδωτού Χάλυβα;**

Αν και τα εξαρτήματα από ανοξειδωτο χάλυβα μπορεί να είναι καθαρά και το παθητικό στρώμα άθικτο πριν από την εγκατάστασή τους, οι συγκολλήσεις καταστρέφουν το παθητικοποιημένο στρώμα στη ραφή και στην θερμοεπηρεασμένη ζώνη (αγγλ. HAZ Heat-affected Zone).

Η διασπορά στοιχείων στην συγκόλληση και στην θερμοεπηρεασμένη Ζώνη, περιλαμβάνοντας το χρώμιο, τον σίδηρο και το οξυγόνο διαταράσσεται όταν το μέταλλο τήκεται κατά την συγκόλληση με αποτέλεσμα τα επίπεδα του σιδήρου να αυξάνονται και τα ποσοστά του χρωμίου μειώνονται ενώ σε φυσιολογικές συνθήκες πρέπει να παραμένουν υψηλότερα ώστε να δίνουν τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες στο μέταλλο.

ΕΔ18001 – 09.2018

Οι αποχρωματισμοί και οι επιμολύνσεις που εισάγονται κατά τη διάρκεια της κατασκευής μπορεί επίσης να θέσουν σε κίνδυνο την αντοχή στη διάβρωση του χάλυβα.

Η παθητικοποίηση μετά τις συγκολλήσεις επαναφέρει το παθητικό στρώμα αποβάλλοντας τον ελεύθερο σίδηρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία παθητικοποίησης δεν βοηθά στην απομάκρυνση των αποχρωματισμών που δημιουργήθηκαν κατά την συγκόλληση και απαιτούν τη χρήση περισσότερο δραστικών χημικών ουσιών.

Η κατασκευή, η κοπή, η κάμψη κ.α μπορούν να επιφέρουν επίσης επιμολύνσεις οι οποίες θα οδηγήσουν στην μείωση της αντίστασης στην οξειδωση.

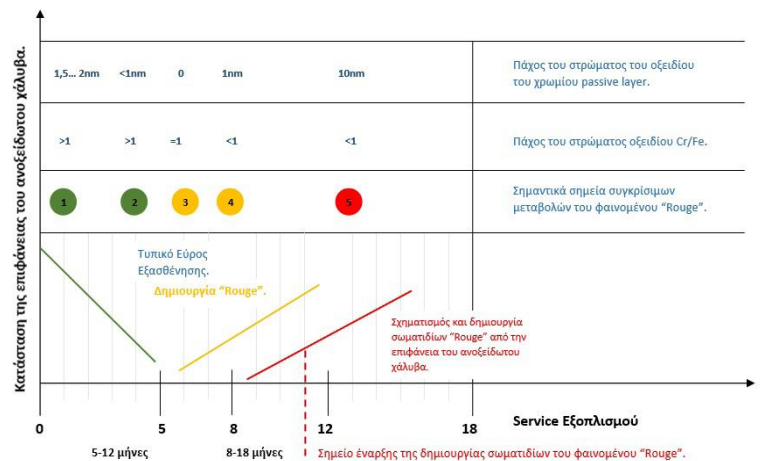
Και σε αυτή την περίπτωση με την απομάκρυνση των επιμολύνσεων, ειδικά του ελεύθερου σιδήρου, η διαδικασία παθητικοποίησης μπορεί να βοηθήσει στην επαναφορά της φυσικής παθητικότητας του ανοξείδωτου χάλυβα που καταστράφηκε κατά την κατασκευή.

#### Κάθε Πότε Πρέπει να Γίνεται Παθητικοποίηση;

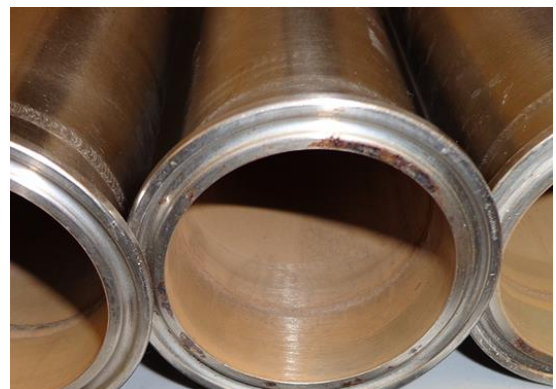
- Μετά από την ολοκλήρωση των **συγκολλήσεων** και των **εργασιών κατασκευής** που λαμβάνουν μέρος σε ένα σύστημα ανοξείδωτου χάλυβα πριν αυτό παραδοθεί προς χρήση.
  - Μετά την **προσθήκη ενός νέου εξαρτήματος** σε ένα υφιστάμενο σύστημα ή την πραγματοποίηση τροποποιητικών εργασιών σε ένα υφιστάμενο σύστημα.
  - Σε προκαθορισμένο χρόνο που έχει προκύψει από συνδυασμό μελέτης εκτίμησης κινδύνου ( risk assessment procedure) και καταγεγραμμένης εμπειρίας, σε κλειστά συστήματα κυκλοφορίας υπερκάθαρων μέσων (highly purity media) όπως είναι τα loops ανακυκλοφορίας αποιονισμένου νερού (PW) και απεσταγμένου νερού (WFI). Με βάση αναφορές της διεθνούς βιβλιογραφίας
- www.inoxstyle.gr

μπορούμε να αναφέρουμε ως παράδειγμα ότι σε ένα loop συνεχής ανακυκλοφορίας W.F.I που λειτουργεί στους 85°C θα πρέπει να γίνει re-passivation περίπου στους 6 μήνες. Αυτό προκύπτει από την καταγεγραμμένη διεθνή βιομηχανική παρατήρηση της εκκίνησης του φαινομένου **Rouging** το οποίο συνδέεται άμεσα με την κατάσταση του παθητικού στρώματος.

#### Μεταβολές σύμφωνα με τη θερμοκρασία (περίπου 81°C) και το χρόνο.



Γράφημα 1. Μεταβολές επιφάνειας ανοξείδωτου χάλυβα σε συνάρτηση τον χρόνο.



Εικόνα 2. Εσωτερικό Τμήμα Σωληνώσεων Δικτύου με Εμφανή Επίστρωση Rouging (Ερύθρωσης).

## **Διαδικασία Παθητικοποίησης ( Passivation Procedure);**

Η διαδικασία παθητικοποίησης θα πρέπει να εκτελείται σύμφωνα με ένα εγκεκριμένο σύστημα διασφάλισης της ποιότητας και ποιοτικού ελέγχου. Όλες οι διαδικασίες οι οποίες θα λάβουν μέρος όπως:

- Αρχικό ξέπλυμα.
- Χημικός καθαρισμός & απολίπανση.
- Χημική επεξεργασία παθητικοποίησης (passivation).
- Τελικό ξέπλυμα

θα πρέπει να είναι οι κατάλληλες και να εκτελούνται σύμφωνα πάντα με μία καταγεγραμμένη διαδικασία (**SOP**) καθώς και να συνοδεύονται από το αντίστοιχο **πακέτο τεχνικής τεκμηρίωσης** (technical documentation).

Για την εξασφάλιση άριστου αποτελέσματος είναι σημαντικό πριν από την εκτέλεση της χημικής παθητικοποίησης οι επιφάνειες να:

- Είναι ελεύθερες από οξείδια (de-scaling)
- Έχουν υποστεί διαδικασία Pickling.
- Να έχουν καθαριστεί από οργανικές ύλες, λιπαντικά, γράσα κτλ)

*Η αποξείδωση (αγγλ. Pickling) δεν θα πρέπει να λαμβάνεται ως υποκαταστατο της παθητικοποίησης (αγγλ.Passivation).*

### **Σύντομη Σύγκριση των Ορισμών Pickling, Passivation, Cleaning.**

**Pickling:** Η αποξείδωση (αγγλ. Pickling) ονομάζεται η αφαίρεση ενός λεπτού στρώματος μετάλλου από την επιφάνεια του ανοξείδωτου χάλυβα. Το pickling επιτυγχάνεται με την εφαρμογή χημικών προϊόντων (π.χ Henkel Pickling Paste HC 801) στις επιφάνειες του ανοξείδωτου χάλυβα και είναι η βασική διαδικασία η οποία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των χρωματισμών στις περιοχές συγκόλλησης όπου και τα επίπεδα χρωμίου έχουν μειωθεί.

**Passivation:** Η παθητικοποίηση είναι η χημική διαδικασία κατά την οποία η ποιότητα του παθητικού στρώματος μιας επιφάνειας ανοξείδωτου χάλυβα επανέρχεται στα αρχικά φυσιολογικά επίπεδα. Σε αντίθεση με το pickling κατά το passivation δεν πραγματοποιείται αφαίρεση στρώματος μετάλλου αλλά δημιουργούνται οι συνθήκες επιτάχυνσης της αποκατάστασης του κατεστραμμένου παθητικού στρώματος της επιφάνειας. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στην επιλογή χημικών ανάλογα την διαδικασία. Για παράδειγμα η χρήση νιτρικού οξέως εξασφαλίζει την παθητικοποίηση αλλά δεν συμβάλει στην αποξείδωση της επιφάνειας.

**Cleaning:** Κατά την κατασκευή των εξοπλισμών συσσωρεύονται στις επιφάνειες οργανικές ύλες, λιπαντικά, σκόνες κ.α τα οποία λειτουργούν ως μονωτικά υλικά και δεν επιτρέπουν την επιτυχημένη και αποτελεσματική ολοκλήρωση της διαδικασίας παθητικοποίησης. Αυτός είναι και ο λόγος που πριν την παθητικοποίηση εφαρμόζεται χημικός καθαρισμός με σκοπό την απομάκρυνση όλων των πιθανόν επιμολύνσεων. Η παρουσία των οξέων για την παθητικοποίηση των επιφανειών δεν είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση αυτών των επιμολύνσεων. Ειδικά χημικά προϊόντα διατίθενται για την διαδικασία καθαρισμού (π.χ Henkel Alkaline Cleaner HC 500).

### **Χημικά Προϊόντα.**

Όπως έχει αναφερθεί ήδη οι διαδικασίες pickling, Passivation και cleaning εκτελούνται με την χρήση χημικών προϊόντων. Τα προϊόντα αυτά θα πρέπει να έχουν υποστεί τους απαιτούμενους ελέγχους, να είναι κατάλληλα για την εκάστοτε εφαρμογή καθώς και να συνοδεύονται από τα σχετικά πιστοποιητικά, technical data sheets, MSDS κτλ

Σημαντικό μέρος της διαδικασίας είναι ο έλεγχος της συμβατότητας (αγγλ. Compatibility) του χημικού με τα υλικά κατασκευής και κατά κύριο λόγο με τα ελαστομερή υλικά (π.χ παρεμβύσματα). Εσφαλμένες αναλογίες ή χρήση ακατάλληλου προϊόντος μπορεί να επιφέρει σοβαρές βλάβες στο σύστημα.

Για την διαδικασία του pickling χρησιμοποιούνται προϊόντα που στην σύστασή τους περιέχουν χημικά οξέα (π.χ υδροφθορικό οξύ). Αντίστοιχα κατά το passivation χρησιμοποιούνται χημικά προϊόντα τα οποία στην σύστασή τους περιέχουν οξέα όπως το νιτρικό ή το κιτρικό. Κατά το καθαρισμό σύνηθες πρακτική είναι η χρήση αλκαλικών διαλυμάτων.

Για όλες τις παραπάνω διαδικασίες ο αυστριακός οίκος [Henkel Beiz](https://henkel-epol.com/en/services/process-chemistry/) παρέχει μία **ευρεία γκάμα χημικών προϊόντων έτοιμων προς χρήση** ή σε **υπερσυμπυκνωμένη μορφή**. Για περισσότερες πληροφορίες μπορείτε να επιστευτείτε τον παρακάτω σύνδεσμο: <https://henkel-epol.com/en/services/process-chemistry/> είτε να καλέσετε στο 210 5595918 . Υπεύθυνος επικοινωνίας Απόστολος Κυριάκου.

## Πηγές

- I. *Pickling and Passivating Stainless Steel, Materials and Applications Series, Volume 4, Euro Inox*
- II. *EHEDG Guideline Doc 18 CHEMICAL TREATMENT OF STAINLESS STEEL SURFACES, sec. edition*
- III. *ASME BPE 2014 NONMANDATORY APPENDIX E PASSIVATION PROCEDURE QUALIFICATION*
- IV. *Passivation of stainless steel, EHEDG Update, R.R Maller, Food Science & Tecnology*
- V. *ISPE Baseline Guide: Water and Steam Systems vol. 4 second edition*

## Inox Style Κυριάκου Ε.Π.Ε

Λάκκος Κάτσαρι – 19300

Ασπρόπυργος – Αττική

Τηλ. 210 5595918 Fax. 210 5596313

e-mail : [info@inoxstyle.gr](mailto:info@inoxstyle.gr)

[www.inoxstyle.gr](http://www.inoxstyle.gr)

### \*\*\*ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ\*\*\*

Παρακαλούμε προωθήστε ένα αντίγραφο του παρόντος ενημερωτικού δελτίου σε κάθε συνεργάτη εντός της εταιρίας που πιθανόν να τον ενδιαφέρει. Ευχαριστούμε.