

SAT-23-P-BFT(R)-15

**BASIC PROCESSES FOR SURFACE TREATMENT OF STAINLESS STEEL IN
CONJUNCTION WITH HYGIENIC DESIGN OF PROCESS EQUIPMENT
FOR THE FOOD INDUSTRY**

Galina Angelova, Stefan Stefanov, Snejanka Atanasova

**ОСНОВНИ ПРОЦЕСИ ЗА ПОВЪРХНОСТНА ОБРАБОТКА НА НЕРЪЖДАЕМИ
СТОМАНИ ВЪВ ВРЪЗКА С ХИГИЕННИЯ ДИЗАЙН НА ТЕХНОЛОГИЧНОТО
ОБОРУДВАНЕ В ХРАНИТЕЛНО-ВКУСОВАТА ПРОМИШЛЕНОСТ**

Галина Ангелова

Катедра “Машини и апарати за хранително-вкусовата промишленост”
Университет по хранителни технологии УХТ - гр.Пловдив
E-mail: galina.angelova@skymont.bg

Стефан Стефанов

Катедра “Машини и апарати за хранително-вкусовата промишленост”
Университет по хранителни технологии УХТ - гр.Пловдив
E-mail: stvstefanov@yahoo.com

Снежанка Атанасова

Катедра “Техническа механика и машинознание”,
Университет по хранителни технологии УХТ - гр.Пловдив
E-mail: sneja_atan@yahoo.com

Basic processes for surface treatment of stainless steel in conjunction with hygienic design of process equipment for the food industry: In the present the hygienic design of the equipment for food industry is under high control. The most important indicators of the hygienic design are quality of the material of equipment parts for food industry and the surface treatment. The main methods for preventing corrosion of stainless steels have been considered.

Key words: hygienic design, stainless steel, surface treatment

ВЪВЕДЕНИЕ

През последното десетилетие контролът върху безопасността на храните се увеличава. Всичко това кара Европейския съюз да създаде много детайлна уредба, както по отношение на етикетирането и търговията с храни, така и по отношение на държавния контрол върху тях [1].

Хигиенният дизайн на оборудването е основен фактор за постигане безопасност на храните. Един от основните показатели за висок хигиенен дизайн е материалът, от който са изработени детайлите, контактуващи с хранителните продукти.

От гледна точка на хигиенния дизайн, повърхнините контактуващи с храни трябва да са гладки, без пукнатини, цепнатини и пори, неабсорбиращи, незамърсяващи, нереактивни, устойчиви на корозия, с дълъг живот и лесни за почистване [4]. Тези повърхности трябва да бъдат произведени, експлоатирани и поддържани по такъв начин, че тези критерии да не са изложени на риск.

ВИДОВЕ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ

Неръждаемите стомани са корозионно устойчиви високотемпературни метални сплави със съдържание на хром най-малко 10,5%. Корозионната им устойчивост се дължи на „пасивен“, съдържащ хром комплексен оксиден филм, който се образува естествено върху повърхнините им. Неръждаемата стомана се самопасивира, когато чистата и повърхнина е изложена на околна среда, откъдето може да си осигури достатъчно кислород, за да формира

богат на хромови оксиди пасивиран слой. Подложени на високи налягания или температури, държани в продължителен контакт с вода, съдържаща хлорни йони или в други химически активни разтвори неръждаемите стомани също се окисляват.

Видът на корозията при тях, обаче, е съвсем различен от този на въглеродните стомани. При неръждаемите стомани не се образува окислено покритие по цялата повърхност, а по-скоро язви, пукнатини, хлътвания.

Неръждаемите стомани най-общо се разделят на четири основни типа [16]:

- феритни стомани: основният легиращ елемент в тези стомани е хромът (над 12%), който стабилизира феритната структура. Те са евтини, магнитни, с висока корозионна устойчивост, но по-трудни за формоване и заваряване в сравнение с аустенитните. Най-използваната стомана от този тип е 430.
- мартензитни стомани: съдържат 12-17% хром, повишено съдържание на въглерод и се закаляват. Марка 420 е типичен представител. Много здрава и твърда стомана, но се формова и заварява изключително трудно. Притежава магнитни свойства.
- аустенитни стомани: аустенитните марки стомани са немагнитни, с висока якост и корозионна устойчивост, имат висока пластичност, ниска граница на провлачане и добра заваряемост. Обикновено са по-скъпи от феритните. Получават се при добавяне на никел в състава на хромовите стомани, който стабилизира аустенитната структура. Типичен представител е стомана с приблизителен състав 18%Cr и 8%Ni, известна като марка AISI 304. Друга широко използвана стомана от серия AISI 300 е стомана 316, която има състава на стомана 304, но съдържа и 2% Mo, добавен за повишаване на корозионната устойчивост [8].
- аустенитно-феритни (дулексни) стомани. Тези стомани, съдържащи малко количество никел, имат около 50% феритна и 50% аустенитна микроструктура и са с висока якост и пластичност.

Най-често срещаните дефекти, които възникват по време на производство на неръждаемите стомани са пръски, подрези, драскотини по повърхността на материала, шлага, заразяване с ръжда и топлинни маркери, които увреждат защитния филм. Веднъж повреден или отслабен той се превръща в субстрат от неръждаема стомана и може за кратко да корозира в мястото на дефекта. Когато такава локална корозия се получи, то неръждаемата стомана е загубила своята пасивност на мястото на дефекта. Това място се нарича активно или разяждащо [11, 12].

ВИДОВЕ КОРОЗИЯ НА НЕРЪЖДАЕМИТЕ СТОМАНИ:

• **Точкова корозия** (Pitting). Представлява локална корозия, която води до образуването на неголеми отвори в метала. Има способността да проникне дълбоко в метала. Причина е липсата на кислород в малка област, при което тази зона се превръща в анод, докато площта с излишен кислород играе ролята на катод, причинявайки тясно локализирана галванична корозия. Развитието започва от малки повърхностни дефекти: драскотини, локални промени в състава или повреди на защитното покритие [9].

Добавянето на около 2% от молибден повишава устойчивостта на неръждаемите стомани към точковата корозия. Наличието на хлориди значително увеличава формирането и растежа на питинга чрез автокаталитичен процес.

• **Корозионно напукване**. Получава се на места, където между стоманения детайл и друг детайл (напр. гумено уплътнение) има малка хлабина. Определяща за началото на развитието на корозията в този случай е геометрията на хлабината и размера ѝ, позволяващ проникването на химически агресивна течност.

Първият етап от механизма на образуване на пукнатини от този тип корозия е натрупването на агресивни йони (например хлорни йони) и изместването на кислорода от разтвора в рамките на хлабината. Това води до образуването на анод в процепа, а материалът извън процепа се превръща в катод.

• **Междукристална корозия** (Inter granular corrosion). Води до поява на кристали по

металната повърхност на стоманата. Ако това явление е в зоната на заваръчния шев, то тази корозия се нарича заваръчна корозия, а ако се проявява в рамките на тясна лента, тя се нарича ножова корозия.

Тази корозия се дължи на загубата на хром на границата между зърната, поради образуването на интерметални карбиди. При контакт с агресивна среда центъра на кристала става катод, а границата на зърното - много активен местен анод. След време връзките между зърната отслабват и кристалите попадат на повърхността (видимо представляват тъмни ямки).

• **Контактна корозия.** Получава се при контакт с въглеродна или феритна стомана, при което частици могат да останат на повърхността на неръждаемата стомана и да се преобразуват в местни аноди. Следите от този тип корозия се отразяват на външния вид на изделието. Поради това контакта между такъв тип стомани трябва да се избягва.

МЕТОДИ ЗА ПРЕВЕНЦИЯ СРЕЩУ КОРОЗИЯ НА НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА.

Правени са много изследвания и опити за откриване на най-добрия начин за предпазване на неръждаема стомана от корозия и за пасивиране на повърхността ѝ. Основните начини, които се използват са химическо, механично или електрохимично почистване на повърхностите [2, 3, 5, 6, 7, 17]. Бластирането с неметални частици също е много ефективен и често срещан метод [15, 18].

Ецване. Ецването (пиклирането) е отстраняване на тънък метален слой от повърхнините на неръждаемите стомани. Смес от азотна и флуороводородна киселини обикновено се използват за ецване на неръждаеми стомани. Ецването е процес, който се използва за отстраняване на обезцветяване от заварки, където съдържанието на хром е намалено при процеса на заваряване.

В [9] е разгледан процесът ецване на стомана AISI 316 със състав на разтвора 220ml 65% HNO₃ + 22ml 40% HF + 758ml дестилирана вода, за време 30 минути и температура от 21 ± 1° C. Направен е експеримент с необработени проби и такива, които са почистени химически преди потапянето в разтвора. Отчетените резултати сочат, че обработката на повърхността чрез ецване подобрява устойчивостта на материала на корозия.

Прилагането на киселината за ецване може да се направи по два начина: чрез потапяне в баня с разтвор или чрез прилагане на паста, при която се използва киселина с добавен "сгъстител". Предимство му е възможността за прилагане на препарата локално.

Химическо пасивиране. Химическата пасивация е двустепенен процес. Първата стъпка е чрез киселина да се отстранят всички свободни железни остатъци или съединения, които са на повърхността, в противен случай това желязо ще създаде локализирани точки, където корозията може да продължи. Втората стъпка е да се използва окислител, който спомага реакцията на хрома от повърхността с кислорода. Това ще създаде от 2–8 nm хромово-оксиден защитен слой [5, 6].

Значително предимство на пасивирането е фактът, че неравностите на повърхността не се засягат (измеримо) от процеса. Следователно процесът е отличен за прилагане след шлайфане или бластиране. Основен недостатък е липсата на ефект върху топлинните маркери. За да се премахнат, както и дехромирания слой отдолу, се изисква ецване - или леко шлайфане, последвано от пасивация [10, 14].

Байцване. Процес, при който окисите и ръждата се отделят от повърхността чрез потапяне в разтвори на киселини и основи. То може да бъде последната операция преди да се нанесе галванично покритие. В някои случаи байцването е междинна операция, която се извършва преди шлифване, запояване и други. Изборът на разтворите за байцване зависят от вида на обработвания метал и от предназначението на технологичната операция.

Механично пасивиране. Механизмите на механична обработка на повърхността се основават на еластично-пластичната студена обработка като полиране, повърхностно механично третиране на износване (SMAT), пясъкоструене, и дробеструйна обработка. Дробеструенето е метод за модифициране на повърхността. Включва „обстрелване” с висока

скорост чрез фини сачми, изработени от стомана, чугун или стъкло, на повърхността. Основното приложение е да се удължи устойчивостта на умора чрез генериране на еднородно напрежение на натиск в повърхностния слой.

Електрополиране. Електрополирането е единственият процес на пасивиране на повърхността на неръждаемите стомани с помощта на източник на външен ток. Ако топлинните маркери са проблемът, преди електрополирането трябва да се извърши ецване.

Почистване с лазер. Отстраняват се замърсители и примеси чрез физическо отстраняване на горния слой на субстрата с помощта на лазерно излъчване. Изключително кратък лазерен импулс с висока мощност се насочва към повърхността, за да я почисти.

Зависимост между повърхностното почистване на неръждаема стомана и хигиенния дизайн на оборудването в хранително – вкусовата промишленост.

Изборът на тип неръждаема стомана, която да е подходяща за условията на употреба е от решаващо значение за предотвратяване и намаляване на корозията на повърхностите от неръждаема стомана, особено във високо киселинни, с висока сол (солен разтвор) или висока температура среди. Важно значение имат и вида на почистващи химикали и температурата на почистване.

За да се предотвратят проблемите с корозията, наложително е адекватна превантивна програма за техническо обслужване да се осъществява върху цялото оборудване за ХВП. Тази програма трябва да включва рутинна проверка на повърхностните, контактуващи с храни за признаци на корозия и увереност, че условията, които могат да предизвикат корозия са избегнати. Адекватно почистване и дезинфекциране премахва биологични материали, които могат да атакуват повърхността с времето и да послужат като място за развитие на корозия. Почистващите и хигиенизиращи химикали, ако се използват при неправилно високи концентрации или върху повърхности, които не са добре поддържани, биха могли да увеличат потенциала за корозия. Продължителният контакт с по-ниски концентрации на хлорни дезинфектанти и подобни химикали може да увеличи вероятността от корозия на повърхности от неръждаема стомана.

След като се формира, корозията по неръждаемата стомана се отстранява трудно. Леката корозия може да се премахне със стриктно почистване или, в някои случаи, преработване на повърхностите. По-тежката корозия обикновено изисква по-отговорни мерки, като например пасивация. Въпреки това, корозионните ямки не могат да се отстранят чрез пасивиране, и следователно може да изисква по-агресивен метод (например ецване) [15].

Добре почистените повърхнини гарантират запазване качеството на хранителните продукти и дълготрайния живот на технологичното оборудване в хранително-вкусовата промишленост.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При производство и работа с неръждаеми стомани се нарушава защитния им слой механично, при топлинна обработка или при контакт с корозирала повърхност и се създават предпоставки за развитие на корозия по повърхностите на детайлите. При повърхностната обработка на тези стомани се отнема фин слой материал от повърхността, хромът от следващия слой се оксидира и образува отново защитен слой.

Разгледаните видове корозия и методите за тяхната превенция при неръждаемите стомани позволяват да се направят следните изводи:

Повърхностното почистване на неръждаемата стомана е необходимо за гарантиране на хигиенния дизайн, удължаване на живота и работоспособността на оборудването в ХВП, с което се осигурява и доброто качество на произвеждания продукт.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Отузбирова, Р. Н. Русева. Реферат по безопасност на храните, Стара Загора, 2009.
- [2] Ahmadian, Z., I. Danaee, M. Golozar. Effect of surface treatment on corrosion resistance of 304 stainless steel implants in tyrode solution, 2014, 59/1, 25-30.
- [3] Arango, S., A. Pelaez-Vargas, C. Garcia. Coating and Surface Treatments on Orthodontic Metallic Materials, Coatings, 2013, 3,1-15.
- [4] Arnold, J., O. Suzuki. Effects of corrosive treatment on stainless steel surface finishes and bacterial attachment, American Society of Agricultural Engineers, 2003, 46/6, 1595-1602.
- [5] Ayob, E., D. El-zeer, O. Shehata. Corrosion protection of Stainless Steel Used in Orthopedic Implants by Chemical and Physical Treatment, International Journal of Innovation and Applied Studies, 2015, 10/4, 1335-1349.
- [6] Barone, G., D. Smith, M. Higgins. Protective chemical vapor deposition coatings for stainless steel surfaces, NACE International, Corrosion Conference, 2008.
- [7] Brajkovic, T., I. Juraga, V. Simunovic. Influence of surface treatment on corrosion resistance of Cr-Ni steel, Engineering Review, 2013, 33/2, 129-134.
- [8] Collins, S., P. Williams, S. Marx, A. Heuer, F. Ernst, H. Kahn. Low Temperature Carburization of Austenitic Stainless Steels, ASM International, 2014, 451-460.
- [9] Fajnor, P., T. Liptakova, V. Zatkalikova, J. Brezinova. Pitting corrosion resistance of AISI 316Ti stainless steel with various treated surface, Material Engineering, 2010, 17/2, 15-19.
- [10] Godbole, N., S. Yadav, M. Ramachandran, S. Belemkar. A review on Surface Treatment of Stainless Steel Orthopedic Implants, Int. J. Pharm. Sci.Rev. Res., 2016, 36/1,190-194.
- [11] Jafari, E., M. Hadianfard. Influence of Surface Treatment on the Corrosion Resistance of Stainless Steel in Simulated Human Body Environment, J. Mater. Sci. Technol., 2009, 25/5, 611-614.
- [12] Landolt, D. Corrosion and surface treatment. Institute of Materials, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Switzerland, 2009.
- [13] Liptakova, T., A. Alaskari, M. Halamova. Surface treatment of the AISI 316L after welding and study of corrosion behaviour, Periodica Polytechnica, 2013.
- [14] Trigwell, S., G. Selvaduray. Effect of Surface Treatment on the Surface Characteristics of AISI 316L Stainless Steel, ASM International, 2006, 208-213.
- [15] Thongyai, N. Study of Stainless Steel Surface Cleanability, King Mongkut's Institute of technology, Bangkok, A Thesis, 2005.
- [16] Tzaneva, B., M. Loukaycheva. Chrome-manganese stainless steels – advance and corrosion behavior, International Journal of Machines, Technologies, Materials, 2007, 1, 177-180.
- [17] Tuthill, A., Stainless Steel: Surface Cleanliness, P.E., 1994.
- [18] Widodo, T. Corrosion Behavior Evaluation of Surface Modified Type 304 Stainless Steel, Doctor Thesis, Shibaura institute of Technology, 2014.

За контакти:

Доц. д-р Снежана Атанасова, Катедра “Техническа механика и машинознание”, УХТ
Пловдив, тел.: 032-603 823, e-mail: sneja_atan@yahoo.com