

Svojstva i primjena kositra i njegovih legura

Ljubaj, Leo

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:792521>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-12**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Leo Ljubaj

Zagreb, 2023. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Danko Čorić, dipl. ing.

Student:

Leo Ljubaj

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Danku Ćoriću na pristupačnosti i stručnoj pomoći prilikom izrade rada. Za ovaj rad bih se posebno zahvalio asistentu Tomislavu Rodingeru zbog velike pomoći oko pronalaska literature. Zahvalio bih se svojim roditeljima Dariu i Kseniji i djevojci Ines koji su mi bili velika potpora tijekom cijelog preddiplomskog studija.

Leo Ljubaj



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
 Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
 proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
 materijala i mehatronika i robotika

| | |
|-------------------------------------|--------|
| Sveučilište u Zagrebu | |
| Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1 | |
| Ur.broj: 15 - 1703 - 23 - | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Leo Ljubaj** JMBAG: **0035218204**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Svojstva i primjena kositra i njegovih legura**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Properties and application of tin and its alloys**

Opis zadatka:

Kositar i njegove legure su konstrukcijski materijal iz skupine obojenih metala koje odlikuju karakteristična mehanička i toplinska svojstva zahvaljujući kojima pronalazi primjenu na specifičnim područjima. U radu je potrebno opisati povijesni razvoj kositra, postupak proizvodnje, dostupne legure i njihova najvažnija svojstva, te navesti moguća područja i primjere primjene.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Danko Čorić

Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.
 2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.
 3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.
 2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.
 3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| SADRŽAJ | II |
| POPIS SLIKA | IV |
| POPIS TABLICA | V |
| POPIS OZNAKA | VI |
| POPIS KRATICA | VII |
| SAŽETAK | VII |
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. Povijesni razvoj kositra | 1 |
| 1.2. Upotreba kositra u novije doba | 3 |
| 2. OPĆENITO O KOSITRU | 6 |
| 2.1. Fizikalna svojstva kositra | 6 |
| 2.2. Toplinska svojstva kositra | 7 |
| 2.3. Električna svojstva kositra | 7 |
| 2.4. Mehanička svojstva kositra | 8 |
| 2.5. Kemijska svojstva kositra | 10 |
| 2.5.1. <i>Spojevi kositra</i> | 10 |
| 2.6. Korozijsko ponašanje | 11 |
| 3. POSTUPAK DOBIVANJA KOSITRA | 14 |
| 3.2. Pronalazišta kositra i svjetska proizvodnja | 14 |
| 3.2.1. <i>Određivanje cijene</i> | 15 |
| 3.2.2. <i>Svjetski proizvođači i potrošači</i> | 15 |
| 3.1. Dobivanje kositra | 16 |
| 3.1.1. <i>Rudarstvo tvrdih stijena</i> | 17 |
| 3.1.2. <i>Rudarstvo aluvijalnih naslaga</i> | 17 |
| 3.1.3. <i>Taljenje</i> | 17 |
| 3.1.4. <i>Rafinacija</i> | 19 |
| 3.2. Odgovorno rudarenje i zaštita okoliša | 21 |
| 4. PRIMJENA KOSITRA | 22 |
| 4.1. Oblici proizvoda | 22 |
| 4.2. Primjena nelegiranog kositra | 23 |
| 4.3. Primjena u prahu | 23 |
| 4.4. Primjena kositra u kemikalijama | 24 |
| 4.5. Primjena u lemljenju | 25 |
| 4.5.1. <i>Lemovi</i> | 25 |
| 4.5.2. <i>Različiti metali u leguri</i> | 26 |
| 4.6. Upotreba bijelog lima | 26 |
| 4.6.1. <i>Prednosti</i> | 26 |
| 4.6.2. <i>Premazi</i> | 27 |
| 4.6.3. <i>Druge primjene</i> | 27 |
| 5. LEGURE KOSITRA I NJIHOVA PRIMJENA | 28 |
| 5.1. Legure kositra s olovom (Sn-Pb) | 28 |
| 5.2. Legure za meko lemljenje | 28 |
| 5.3. Legure s antimonom i bakrom | 29 |

| | |
|---|----|
| 5.4. Legure za ležajeve | 29 |
| 5.4.1. Legure s dodacima antimona, bakra i cinka (Pb-Sb, Pb-Cu, Pb-Zn)..... | 29 |
| 5.4.2. Legure na bazi olova (Pb-Sn)..... | 30 |
| 5.4.3. Legure na bazi aluminijske (Sn-Al)..... | 30 |
| 5.4.3.1. Prednosti..... | 30 |
| 5.4.3.2. Legure s niskim udjelom kositra (5 do 7 % Sn) | 30 |
| 5.4.3.3. Legure sa srednjim udjelom kositra (20 do 40 % Sn) | 30 |
| 5.4.3.4. Legure s višim udjelom kositra | 31 |
| 5.5. Legure željeza s kositrom..... | 31 |
| 5.6. Primjena kositra u legurama za nuklearne rashlađivače | 31 |
| 5.7. Posebne legure | 32 |
| 5.7.1. Legure s niobijem..... | 32 |
| 5.7.2. Legure s cirkonijem..... | 32 |
| 5.7.3. Legure s titanom | 32 |
| 5.7.4. Legure sa srebrom i živom | 32 |
| 5.8. Ostale legure na bazi kositra | 32 |
| 5.8.1. Bijeli metal..... | 33 |
| 5.8.2. Folije od kositra..... | 33 |
| 5.8.3. Čvrsti kositar | 33 |
| 5.9. Legure za baterijske rešetke | 33 |
| 6. ZAKLJUČAK | 35 |
| LITERATURA..... | 36 |

POPIS SLIKA

| | |
|---|-------------------------------------|
| Slika 1. Primjer oružja sačinjenog od bronce oko 2000.g.pr.Kr. [1]..... | 1 |
| Slika 2. Prikaz trgovačke rute na Mediteranskom moru s početkom u Engleskoj [4] | 2 |
| Slika 3. Ostaci kositra iz 13. stoljeća, na području Cornwalla [5] | 2 |
| Slika 4. Shematski prikaz elektroplatiranja u alkalnoj otopini pomoću bakrene katode i kositrene anode [6] | 3 |
| Slika 5. Shematski prikaz elektroplatiranja u alkalnoj otopini pomoću bakrene katode i kositrene anode [6] | Error! Bookmark not defined. |
| Slika 6. Konzerva napravljena od bijelog lima [8]..... | 4 |
| Slika 7. Reklamni plakat lemilice iz 1948. [9]..... | 4 |
| Slika 8. Prikaz proizvodnje staklenih ploča [10]..... | 5 |
| Slika 9. Ukupne rezerve kositra u svijetu[19]..... | 14 |
| Slika 10. Dijagram stanja legure kositar-olovo [24] | 25 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Prikaz fizikalnih svojstva kositra [15]..... | 6 |
| Tablica 2. Prikaz toplinskih svojstva komercijalno čistog kositra [15]..... | 7 |
| Tablica 3. Prikaz električnih svojstva komercijalno čistog kositra [15]..... | 8 |
| Tablica 4. Vrijednosti vlačne čvrstoće, elongacije i kontrakcije komercijalno čistog kositra pri različitim temperaturama [15]..... | 8 |
| Tablica 5. Vrijednosti tvrdoće i modula elastičnosti komercijalno čistog kositra [15]..... | 9 |
| Tablica 6. Karakteristike puzanja komercijalno čistog kositra pri sobnoj temperaturi [15].... | 9 |
| Tablica 7. Udarni rad loma dobiven na Charpyevom batu [14]..... | 10 |
| Tablica 8. Otpornost na koroziju u različitim okruženjima [15]..... | 11 |
| Tablica 9. Svjetska proizvodnja kositra, u tonama [m] [15]..... | 15 |
| Tablica 10. legure za meko lemljenje na bazi kositra [22]..... | 28 |
| Tablica 11. Mehanička svojstva bijelog metala [15]..... | 33 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|---------------|-----------------|-------------------------------------|
| A_r | | relativna atomska masa |
| c_v | J/kg K | specifični toplinski kapacitet |
| E | GPa | modul elastičnosti |
| HB | | tvrdoća po Brinellu |
| L_i | kJ/g | latentna toplina isparivanja |
| L_t | J/g | latentna toplina taljenja |
| L_p | J/g | latentna toplina transformacije |
| ΔL | K ⁻¹ | koeficijent toplinske istezljivosti |
| R_i | MPa | Početno naprezanje |
| R_m | MPa | vlačna čvrstoća |
| Z | | atomski broj |
| ΔV | % | kontrakcija |
| ε | % | istezljivost |
| λ | W/m K | toplinska provodljivost |
| ϑ_t | °C | temperatura tališta |
| ϑ_v | °C | temperatura vrelišta |
| ν | | Poissonov koeficijent |

POPIS KRATICA

| Kratica | Opis kratice |
|---------|--|
| BCC | Prostorno centrirana kubična kristalna rešetka |
| FCC | Plošno centrirana kubična kristalna rešetka |
| IACS | eng. „ <i>International Association of Classification Societies</i> “ (Međunarodna udruga društva za klasifikaciju) |
| ITA | eng. „ <i>International Tin Agreement</i> “ (Međunarodni dogovor oko kositra) |
| ITC | eng. „ <i>International Tin Council</i> “ (Međunarodno vijeće za kositar) |

SAŽETAK

U ovom radu opisan je kositar i njegove legure. Uvodni dio rada sačinjen je od kratkog pogleda povijesnog razvoja kositra te početak njegove primjene u današnje doba. U općenitom dijelu opisana su razna fizikalna, toplinska, električna, mehanička i kemijska svojstva kositra te njegovo korozijsko ponašanje. Zatim su opisani postupci dobivanja kositra, gdje je u uvodu stavljen naglasak na kasiterit. Spomenuta je i tržišna cijena kositra te svjetski vodeći proizvođači. Detaljno su opisani postupci dobivanja kositra te postupci rudarenja, taljenja i rafinacije. Nakon toga navedena su područja primjene kositra. Kao najpoznatija primjena kositra navedene su konzerve za hranu, no stavlja se i naglasak na bijeli lim i lemljenje. U

završnom poglavlju, opisana su svojstva legura kositra te njihova primjena u različitim granama industrije.

Ključne riječi: kositar, svojstva, bijeli lim, legure kositra, primjena

SUMMARY

This thesis describes tin and its alloys. The introduction provides a brief overview of the historical development of tin and the beginning of its application in modern times. The general section then describes various physical, thermal, electrical, mechanical, and chemical properties of tin, as well as its corrosion behavior. Next comes the process of obtaining tin, with an emphasis on cassiterite in the beginning part. The market price of tin and the world's leading producers are mentioned. Detailed descriptions of tin extraction methods such as mining, smelting, and refining are provided. Afterward, the applications of tin are listed, with an emphasis on its use in food canning, tinsplate and soldering. In the final part, properties of tin alloys and their applications in various industries are described.

Keywords: tin, properties, tinsplate, tin alloys, applications

1. UVOD

Kroz povijest civilizacije pronađen je velik broj kemijskih elemenata koji su na razne načine utjecali na promjene u ljudskom društvu. Kositar je jedan od elemenata koji je bio ključan kroz povijesni razvoj jer je u leguri s bakrom dobivena bronca koja je revolucionirala tadašnji život. Samo otkriće bronce bitno je utjecalo na čovječanstvo jer je ono označilo početak brončanog doba (oko 3000. g.pr.Kr.).

1.1. Povijesni razvoj kositra

Nakon otkrića bronce, ljudi su vrlo brzo počeli izrađivati razne vrste oružja (mačeve, sjekire, helebarde itd.) kao što je prikazano na slici 1. Legura bakra i kositra je mnogo veće čvrstoće i tvrdoće nego sami bakar upravo zbog prisutnosti kositra.

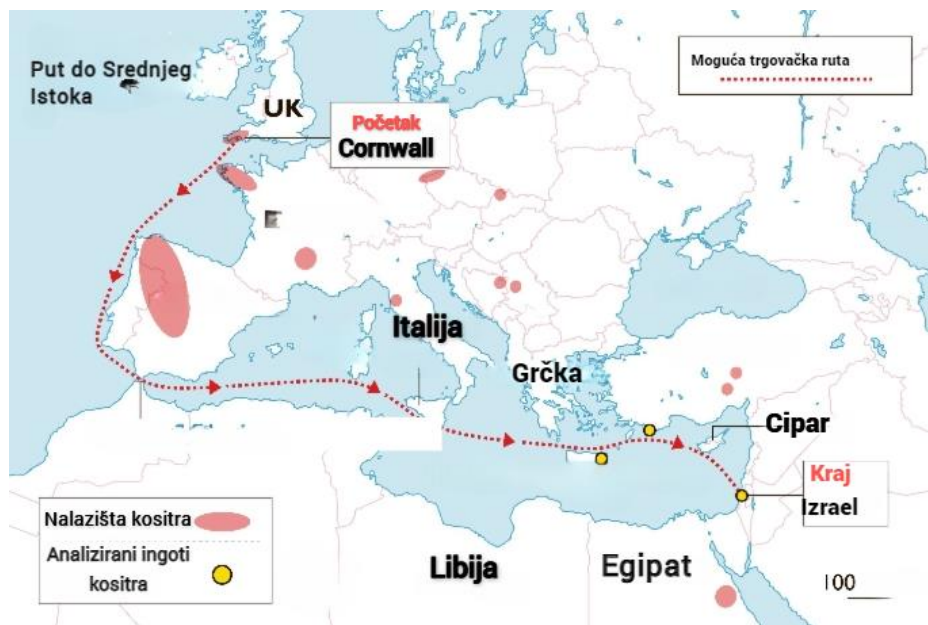


Slika 1. Primjer oružja sačinjenog od bronce oko 2000.g.pr.Kr. [1]

Negdje oko 3000. g.pr.Kr. drevni kovač je zabunom izradio leguru koja je bila lakša za lijevanje od bakra. Ubrzo je otkriveno da dobiveni metal ima dobra svojstva tvrdoće i izdržljivosti. Kositar je bio bolje rješenje od do tad korištenog arsena jer su arsenovi plinovi otrovni za udisanje, što je utjecalo na zdravlje kovača. [2]

Pronalazak velikog broja artefakata, oruđa i oružja datira oko 1500. g.pr.Kr. u drevnom Egiptu u jednoj od faraonskih grobnica tadašnje 18. dinastije. Otkriveno je da je u tim artefaktima maseni udio kositra bio 10-15 %. Također je potvrđeno da su drevni Egipćani razmjenjivali nakite i ogrlice od kositra s Feničanima. Smatra se da je kositar tada bio jedan od najtraženijih proizvoda u trgovačkim razmjenama (Slika 2). Veći broj iskopina kositra pronađen je u Engleskoj (oko 1000. g.pr. Kr.), no tadašnji trgovci su držali to kao tajnu zbog potencijalne opasnosti od invazije okolnih naroda. Ako se nastavi pratiti razvoj civilizacija kroz povijest, može se vidjeti da su se u antičkom Rimu (između 400. pr. Kr. i 400. godine) pojavili prvi znaci korištenja legure kositra i olova, tj. lem. Rimljani su lemili veliki broj vodovodnih cijevi (negdje

oko 400 km) pomoću tek nedavno otkrivene legure. Upravo je rimski car Julije Cezar poslao vojsku u Veliku Britaniju s ciljem da preuzme kontrolu nad trgovinom s kositrom. Na slici 2 može se vidjeti primjer moguće trgovačke rute. [3]



Slika 2. Prikaz trgovačke rute na Mediteranskom moru s početkom u Engleskoj [4]

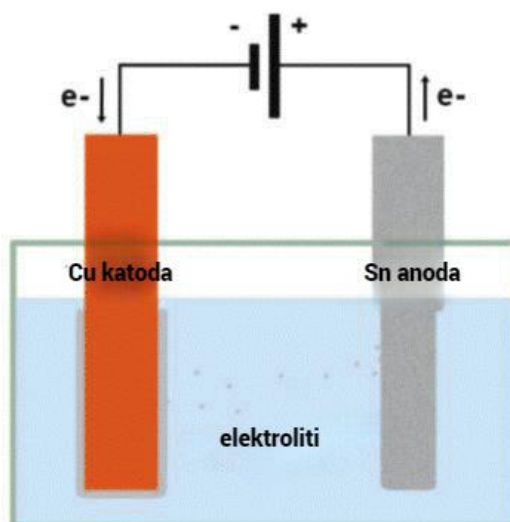
Nadalje, u engleskoj povijesti, u 14. stoljeću može se pronaći masovno korištenje kositra kao glavnog elementa u leguri (oko 90%) s antimonom, bakrom, bizmutom i ponekad srebrom. Pronađeni su ostaci kositra iz 13. stoljeća u Cornwallu, kao što se vidi na slici 3. Ta legura je već bila poznata u antičkom dobu, ali njeno korištenje u svakodnevnom životu (čaše, posude, tanjuri, pribor za jelo, šalice za čaj i sl.) došlo je do velikog izražaja krajem Srednjeg vijeka. Worshipul kompanija u Velikoj Britaniji kontrolirala je proizvodnju takve legure na tržištu. U 17. stoljeću u Saksonskoj Engleskoj se pojavila izrada folija od kositra koje su se stavljale kao oplata na spremnike za smeće u svrhu bolje zaštite od vanjskih utjecaja.



Slika 3. Ostaci kositra iz 13. stoljeća, na području Cornwalla [5]

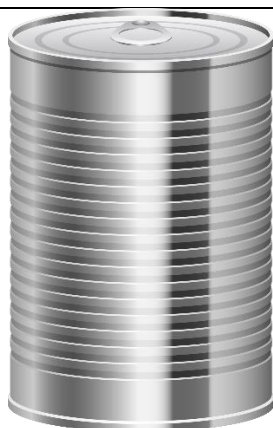
1.2. Upotreba kositra u novije doba

Grad Cornwall u Velikoj Britaniji je oko 1800. godine počeo s masovnom proizvodnjom kositra nakon otkrića većeg sadržaja iskopina rude kositra na tom području. To je označilo početak sve većeg korištenja kositra u svijetu. 1805. godine talijanski kemičar Luigi Valentino Brugnatelli otkrio je proces elektroplatiranja prikazan na slici 4. To je proces kojim se mogla proizvoditi metalna prevlaka na čvrstoj podlozi redukcijom kationa kositra pomoću istosmjerne električne struje. Ovo je bilo veliko otkriće za industriju jer se znatno unaprijedila otpornost površine materijala na koroziju, abraziju i refleksiju.



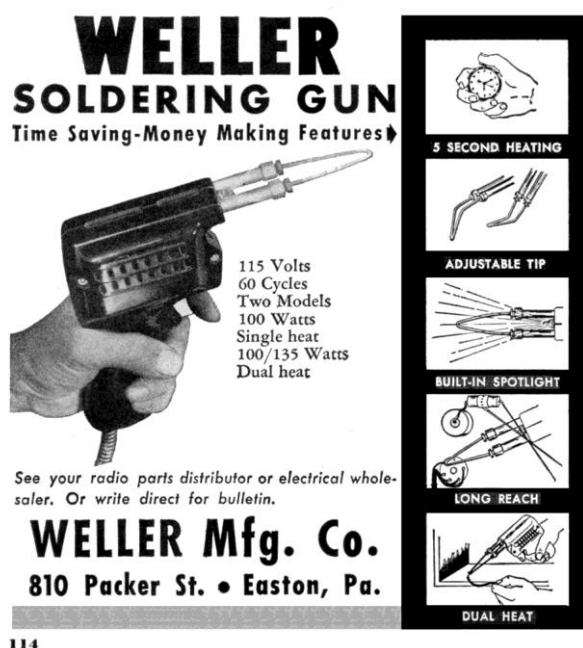
Slika 4. Shematski prikaz elektroplatiranja u alkalnoj otopini pomoću bakrene katode i kositrene anode [6]

1810. godine Peter Durand je došao do revolucionarnog patenta koji je promijenio prehrambenu industriju zauvijek, a to je konzerva od tzv. bijelog lima čiji se prikaz može vidjeti na slici 5. Takav način pakiranja hrane olakšao je transport hrane (nema prosipanja sadržaja) te produžio njezin vijek trajanja zbog potpune izoliranosti od vanjskih uvjeta. Opskrba hrane u vojsci bila je puno bolje organizirana te se smanjila sama glad na bojištu jer su vojnici mogli na velikim udaljenostima prenositi potrebne namirnice. Durand je otvorio prvu tvornicu konzervi i počeo ih masovno proizvoditi. [7]



Slika 5. Konzerva napravljena od bijelog lima [8]

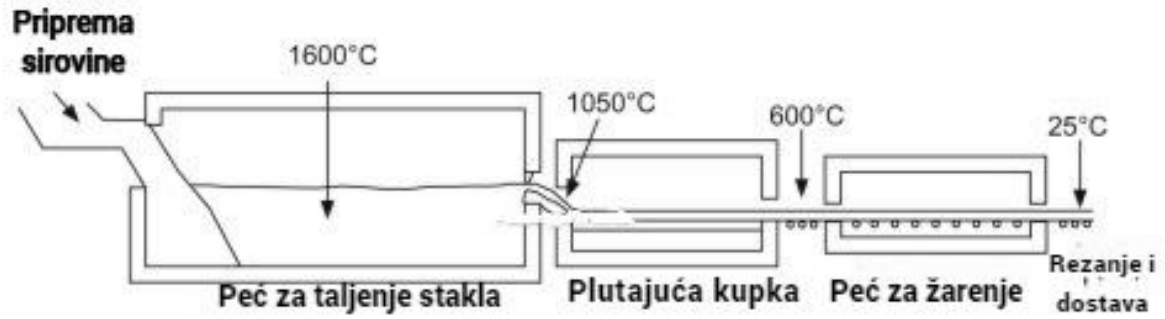
Početak 20. stoljeća došlo je do prve masovne proizvodnje lemilica koje su znatno olakšale popravke, instalacije i samu proizvodnju u području elektronike. Primjer reklamnog plakata za lemilicu je prikazan na slici 6. Radnicima je omogućeno da na vrlo jednostavan način mogu spajati dijelove u elektroničkim uređajima što je dotad bilo nezamislivo.



Slika 6. Reklamni plakat lemilice iz 1948. [9]

50-ih godina prošlog stoljeća, tvornica po imenu Pilkington Brothers došla je do novog revolucionarnog otkrića, tj. počeli su proizvoditi staklene ploče koje su se dobivale lijevanjem rastaljenog stakla u kade s tekućim kositrom. Takav način proizvodnje stakla se vrlo brzo proširio po svijetu te se u današnje vrijeme prozori izrađuju pomoću ove metode; tzv. Pilkingtonov proces koji je prikazan na slici 7. 2006. godine došlo je do prvog izrađenog lema koji nije sadržavao olovo koje je samo po sebi štetno. U današnje doba u Republici Hrvatskoj postoji određeni broj

firmi koje se bave prodajom kositra, većinom u obliku traka koje se koriste isključivo za lemljenje. [3]



Slika 7. Prikaz proizvodnje staklenih ploča [10]

2. OPĆENITO O KOSITRU

Kositar je kemijski element srebrnobijele boje te je relativno mekan i plastičan, a najčešće se dobiva preradom minerala kasiterita (SnO_2) ili recikliranjem kositra. Iznimno je kovak materijal te ga se može valjati u vrlo tanke folije pod nazivom staniol (metalna modifikacija). Sama uporaba staniola je danas manje zastupljenija jer je zamijenjen s aluminijskom folijom. Kositrene folije su ostavljale "metalni" okus hrani što je bio glavni razlog zašto se više ne koristi. Kositar je vrlo postojan na zraku jer oksidiranjem stvara vrlo čvrst, ali tanak sloj oksida na površini. Kositar može doći u obliku dvije alotropske modifikacije, α -kositar (nemetalni sivi) s dijamantnom strukturom te β -kositar koji se stvara na temperaturi od $13,2\text{ }^\circ\text{C}$ (tzv. bijeli metalni kositar). [11]

Brzina pretvorbe je mala, no povećava se sa sniženjem temperature. Što se tiče tvrdoće i modula elastičnosti kositra, oni su niže vrijednosti nego kod drugih metala poput aluminija, čelika ili bakra. [12]

Latinski naziv za kositar je *stannum* od čega dolazi kratica Sn čiji naziv postoji još od doba antičkog Rima. Komercijalan sirovi kositar smatra se čistim tek ako je njegov postotak minimalno 99,8 % Sn. Takav se kositar naziva kositar Klase A i maksimalan udio nečistoća raznih elemenata koji on može sadržavati iznosi: 0,04 % Sb, 0,05 % As, 0,030 % Bi, 0,001 % Cd, 0,04 % Cu, 0,015 % Fe, 0,05 % Pb, 0,01 % S, 0,005 % Zn, i 0,01 % (Ni + Co). [14]

2.1. Fizikalna svojstva kositra

β -kositar ima prostorno centriranu (BCC), a α -kositar plošno centriranu (FCC) kubičnu kristalnu rešetku. Osnovna fizikalna svojstva prikazana su u tablici 1. Gustoća kositra relativno je velika, tj. slične vrijednosti kao gustoća željeza i nikla, dok je otprilike 3 puta manja od gustoće zlata, 10-20 % manja od gustoće srebra i olova.

Tablica 1. Prikaz fizikalnih svojstva kositra [15]

| Fizikalna svojstva | Vrijednost |
|---|-----------------------|
| Atomski broj (Z) | 50 |
| Relativna atomska masa (A_r) | 118,69 |
| Kristalna faza | α ili β |
| Gustoća (ρ) pri $1\text{ }^\circ\text{C}$ za α fazu | $5,765\text{ g/cm}^3$ |
| Gustoća (ρ) pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ za β fazu | 7 g/cm^3 |
| Poissonov faktor, ν | 0,33 |
| Kontrakcija pri smrzavanju, $-\Delta V$ | 2,80% |

2.2. Toplinska svojstva kositra

Specifični toplinski kapacitet kositra relativno je nizak: 5 puta je manji po iznosu od zlata, 4 puta manji po iznosu od aluminijsa, dvostruko manji po iznosu od željeza, 2,5 puta manji od nikla, ali dvostruko veći po iznosu od olova. Kositar ima relativno nisku vrijednost tališta. Iznos toplinske vodljivosti kositra čak je 5 puta manji od zlata i 8 puta manji od bakra. Vrijednosti toplinskih svojstava prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Prikaz toplinskih svojstava komercijalno čistog kositra [15]

| Toplinska svojstva | Vrijednost |
|--|----------------------------|
| Temperatura tališta, ϑ_t | 231,9 °C |
| Temperatura vrelišta, ϑ_v | 2270 °C |
| Temperatura hlađenja pri faznoj transformaciji | 13,2 °C |
| Latentna toplina taljenja, L_t | 59,5 J/g |
| Latentna toplina fazne transformacije, L_p | 17,6 J/g |
| Latentna toplina isparivanja, L_i | 2,4 kJ/g |
| Specifični toplinski kapacitet, c_v pri: | |
| 10 °C za α fazu | 205 J/kg K |
| 25 °C za β fazu | 222 J/kg K |
| Toplinska provodljivost, λ pri: | |
| 100 °C za β fazu | 6,7 W/m K |
| 200 °C za β fazu | 56,5 W/m K |
| Koeficijent toplinske istežljivosti, ΔL pri: | |
| 100 °C za β fazu | 23,8 x 10 ⁻⁶ /K |
| 150 °C za β fazu | 26,7 x 10 ⁻⁶ /K |
| -100 °C za α fazu | 18,1 x 10 ⁻⁶ /K |
| -50 °C za α fazu | 19,2 x 10 ⁻⁶ /K |

2.3. Električna svojstva kositra

Usporedbom nekih električnih svojstava kositra s drugim metalima, dolazi se do zaključka da ne može ni približno dobro provoditi električnu struju niti pružati električni otpor kao bakar ili srebro. No, pokazuje bolja svojstva od olova, titanija, nehrđajućeg čelika i ugljičnog čelika. Prikaz električnih svojstava nalazi se u tablici 3.

Tablica 3. Prikaz električnih svojstva komercijalno čistog kositra [15]

| Električna svojstva | Vrijednost |
|---|-------------|
| Električna vodljivost, pri 20 °C (volumetrička vrijednost) | 15,6 % IACS |
| Električna otpornost, pri: | |
| 0 °C | 0,11 Ω m |
| 100 °C | 0,155 Ω m |
| 200 °C | 0,200 Ω m |

2.4. Mehanička svojstva kositra

Od mehaničkih svojstva kositra, u tablici 4 prikazane su vrijednosti vlačne čvrstoće, istežljivosti i kontrakcije. U usporedbi s bakrom, vlačna čvrstoća kositra manja je nekoliko puta, ovisno o temperaturi na kojoj se ispituje. Od kovanog cinka i nikla, kositar ima duplo manju vlačnu čvrstoću pri nižim temperaturama.

Tablica 4. Vrijednosti vlačne čvrstoće, istežljivosti i kontrakcije komercijalno čistog kositra pri različitim temperaturama [15]

| Temperatura | Vlačna čvrstoća, R_m | Istežljivost, ε na 25 mm u | Kontrakcija, ΔV u |
|---|------------------------|--|---------------------------|
| °C | MPa | % | % |
| Opterećeno pri brzini od 0,2 mm/m · min | | | |
| -200 | 36,2 | 6 | 6 |
| -160 | 90,3 | 15 | 10 |
| -120 | 87,6 | 60 | 97 |
| -80 | 38,9 | 89 | 100 |
| -40 | 20,1 | 86 | 100 |
| 0 | 12,5 | 64 | 100 |
| 23 | 11 | 57 | 100 |
| Opterećeno pri brzini od 0,4 mm/m · min | | | |
| 15 | 14,5 | 75 | - |
| 50 | 12,4 | 85 | - |
| 100 | 11 | 55 | - |
| 150 | 7,6 | 55 | - |
| 200 | 4,5 | 45 | - |

Vrijednost tvrdoće kositra relativno je niska, 5 puta manja od tvrdoće aluminija i čak 10 puta manja od tvrdoće bakra, dok je tvrdoća olova otprilike duplo veća od tvrdoće kositra. Modul elastičnosti kositra također je relativno nizak: 3 puta manji od bakra te 4 puta manji od modula elastičnosti nikla, dok je otprilike duplo manji od zlata, srebra i aluminija. U Tablici 5 prikazana su svojstva tvrdoće i modula elastičnosti u lijevanom i samoočvrnutom stanju.

Tablica 5. Vrijednosti tvrdoće i modula elastičnosti komercijalno čistog kositra [15]

| Svojstvo | Vrijednost |
|--------------------------------|------------|
| | |
| Tvrdoća pri: | |
| 20 °C | 3,9 HB |
| 60 °C | 3,0 HB |
| 100 °C | 2,3 HB |
| | |
| Modul elastičnosti, E , GPa: | |
| Lijevan (grubo zrno) | 41,6 |
| Samoočvršćen (fino zrno) | 44,3 |

Kositar je podložan deformaciji i pucanju uzrokovanim puzanjem čak i pri sobnoj temperaturi, slično kao i olovo. Stoga se može zaključiti da vlačna čvrstoća nije važan kriterij za projektiranje jer lom uslijed puzanja može nastati i pri naprezanjima koje su po iznosu ispod vrijednosti vlačnih čvrstoća navedenih u Tablici 4. Na primjer, jedna serija ispitivanja komercijalno čistog kositra rezultirala je sljedećim karakteristikama puzanja pri sobnoj temperaturi što se može vidjeti u Tablici 6.

Tablica 6. Karakteristike puzanja komercijalno čistog kositra pri sobnoj temperaturi [15]

| Početno naprezanje, R_i | Vrijeme, u danima | Produljenje, % |
|---------------------------|-------------------|----------------|
| MPa | | |
| 1,083 | 551 | 3,5 |
| 1,351 | 551 | 7 |
| 2,256 | 173 | 101 |
| 2,772 | 79 | 132 |
| 3,227 | 21 | 119 |
| 4,214 | 4,6 | 105 |
| 7,069 | 0,5 | 78 |

Vrijednosti udarnog rada loma komercijalno čistog kositra za različite temperature prikazane su u tablici 7.

Tablica 7. Udarni rad loma dobiven na Charpyevom batu [14]

| Temperatura ispitivanja | Udarni rad loma |
|-------------------------|-----------------|
| °C | J |
| -80 | 3,7 |
| -60 | 11,5 |
| -15 | 28,5 |
| 0 | 44,1 |
| 150 | 22,7 |
| 190 | 20,3 |
| 215 | 2,7 |

Ispitivanja dinamičke izdržljivosti na rotirajućem nosaču komercijalno čistog kositra rezultirala su veličinama trajne dinamičke čvrstoće od 2,9 MPa za 10^7 ciklusa pri 15 °C i 2,6 MPa za 10^8 ciklusa pri 100 °C. Budući da se puzanje kositra odvija na sobnoj temperaturi, interakcija umora materijala i puzanja može imati utjecaj na trajnu dinamičku čvrstoću te stoga ona može ovisiti o frekvenciji i/ili broju ciklusa naprežanja. [15]

2.5. Kemijska svojstva kositra

Kositar je amfoteran materijal koji reagira s jakim kiselinama i jakim bazama, ali je relativno otporan na gotovo sve neutralne otopine. U odsutnosti kisika, visoki napon kositra (0,75 V) uzrokuje zadržavanje sloja vodika na površini koji usporava napad kiseline. Kositar je obično prekriven tankim zaštitnim oksidnim slojem koji se s povećanjem temperature zgušnjava.

2.5.1. Spojevi kositra

U spojevima gdje kositar ima oksidacijski broj +2 i +4, on može stvarati velik broj anorganskih i organskih spojeva. Spojevi koji sadrže oksidacijski broj +4 su stabilniji jer su pretežno kovalentni.

U oba ta stanja kositar stvara brojne komplekse, a hidrolizom otopina (II) – kositrovih (II) spojeva koji se nazivaju reducensi dolazi do polimerizacije. Sljedeći spojevi su:

- Kositrovi (II) halogenidi (SnF_2 , SnCl_2 , SnBr_2 , SnI_2) su reducensi iz kojih se najviše izdvaja klorid koji kristalizira kao dihidrat u vodenoj otopini. Njegova primjena može se naći u bojadisarstvu kao sredstvo za nagrivanje.
- Kositrov (II) – hidroksid ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) nastaje reakcijom kositrovih (II) soli i lužina. To je talog bijele boje, koloidan koji je teško topljiv u vodi. S kiselinama može dati odgovarajuće soli (npr. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ili SnSO_4) jer je amfoteran, a s lužinama stvara ion statat (HSnO_2^-) koji se ponaša kao snažno redukcijsko sredstvo ako se nalazi u lužnatom mediju.

- Kositrov (II) oksid (SnO) – visokopolimerizirani spoj, tamnoplave, skoro pa crne boje. Relativno je hlapljiv te bezvodan.
- Kositrov (II) sulfid (SnS) je smeđi talog koji nastaje stavljanjem H_2S u otopine s Sn^{2+} ionima. Lako topljiv u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini i disulfidima. Javlja se u prirodnim nalazištima kao rijetki mineral pod nazivom gercenberit.
- Kositrov (IV) klorid (SnCl_4) je bezbojna tekućina koja je dobro topljiva u vodi. Na suhom zraku se dimi, dok na vlažnom zraku prelazi u polučvrstu kristalnu masu hidrata (tzv. kositrene maslac).
- Kositrov (IV) oksid (SnO_2 , kasiterit) je kristal bijele boje koji je netopljiv u vodi, kiselinama i lužinama. Njegova primjena može se naći u proizvodnji mliječnog i mutnog stakla te za tamnjenje emajla.
- Kositrov (IV) sulfid izgleda zlatne boje i u obliku prozirnih listića. Koristi se za bojanje drva, brončanje gipsa i slično. [14]

2.6. Korozijsko ponašanje

Kisik značajno ubrzava koroziju u vodenim otopinama. Stopa napada može rasti s temperaturom i koncentracijom zbog prisutnosti mineralnih kiselina. Razrijeđene otopine slabih alkalija imaju slab učinak na kositar, ali jake alkalije su korozivne čak i u hladnim razrijeđenim otopinama. Soli s kiselim reakcijama napadaju kositar u prisutnosti oksidansa ili zraka. Kositar se opire djelovanju demineralizirane vode, ali može biti blago napadnut tvrdom vodom iz slavina. Otpornost na koroziju kositra u specifičnim okruženjima prikazana je u tablici 8. [13]

Tablica 8. Otpornost na koroziju u različitim okruženjima [15]

| Korozivno sredstvo | Otpornost prema koroziji |
|------------------------|--------------------------|
| Octena kiselina | Blagi napad |
| Maslačna kiselina | Otporan |
| Limunska kiselina | Srednji napad |
| Masne kiseline | Srednji napad |
| Klorovodična kiselina | Teški napad |
| Fluorovodična kiselina | Teški napad |
| Mliječna kiselina | Srednji napad |
| Nitratna kiselina | Teški napad |
| Oksalna kiselina | Srednji napad |

| | |
|-------------------------|-------------|
| Fosforna kiselina | Otporan |
| Solna kiselina | Teški napad |
| Sumporna kiselina | Teški napad |
| Vinska kiselina | Blagi napad |
| Zrak | Otporan |
| Amonijak | Otporan |
| Brom | Teški napad |
| Ugljikov tetraklorvodik | Otporan |
| Klor | Teški napad |
| Jod | Teški napad |
| Mlijeko | Otporan |
| Motorno gorivo | Otporan |
| Proizvodi od petroleja | Otporan |
| Kalijev hidroksid | Teški napad |
| Natrijev karbonat | Blagi napad |
| Natrijev hidroksid | Teški napad |
| Destilirana voda | Otporan |
| Morska voda | Blagi napad |

Kositar pokazuje otpornost prema atmosferskoj koroziji, što ga čini boljim materijalom za primjenu od bakra, kadmija i cinka. U slanim i slatkim vodama ne korodira, ali ako je visoke čistoće u slanoj vodi, može doći do pojave jamičaste korozije. Ako se koristi kao katoda prema željezu, doći će do jake lokalne korozije na pokositrenim predmetima ukoliko se ošteti prevlaka ili dođe do pojave poroznosti. Otporan je prema svim organskim kiselinama. Korodira u dušičnoj kiselini i slabo lužnatim otopinama, no kositrene soli mogu djelovati kao inhibitor na pojavu korozije. [16]

Na temperaturama iznad $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ kositar je stabilan u svojoj bijeloj kristalnoj modifikaciji. Pojavljuje se u dvije kristalne modifikacije, siva koja nastaje pri temperaturama nižim od $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok se raspada u prah na prijelazu iz bijele u sivu modifikaciju zbog povećanja volumena. No, ne prelazi sav u praškastu formu, ali padom temperature taj prijelaz postaje više vjerojatniji, tako da pri $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ doseže najveću vjerojatnost prelaska. Kositar koji se nalazi u blizini sive modifikacije najviše dolazi do prijelaza jer njegovi kristali služe kao nove klice kristalizacije, pa se daljnje razaranje kositra širi kao zaraza. Na taj način može nastradati vojna oprema koja

je skladištena na hladnim mjestima te podlijegati tzv. kositrenoj kugi što je prikazano na slici 8. Za većinsko sprječavanje razaranja, kositar se legira kadmijem i olovom, a legiranjem bizmutom i antimonom ta je pojava potpuno spriječena jer antimon smanjuje sklonost lokalnoj koroziji. [14, 17]



Slika 8. Kositrena kuga [13]

3. POSTUPAK DOBIVANJA KOSITRA

Kositar je član ugljikove (IV.B) skupine periodnog sustava i u Zemljinoj kori se nalazi čak 6 puta češće od najrjeđeg elementa iz te skupine, a to je germanij. Koncentracija u Zemljinoj kori mu je oko 3 ppm, a može se pronaći i u granitima (4 ppm), bazaltima (3 ppm) te nešto sitno i u morskoj vodi. U prirodi se može pronaći samo u obliku spojeva (oksidi, sulfati). Najčešći mineral iz kojeg se dobiva kositar je kasiterit (SnO_2), ali tu su također i drugi minerali: [14]

- kositretni kamen (SnO_2),
- plumbostanit ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_{11}$),
- stanit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$),
- tealit (PbSnS_2),
- herzenbergit (SnS),
- cilindrit ($\text{Sn}_6\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_{11}$).

3.2. Pronalazišta kositra i svjetska proizvodnja

Nalazišta gdje se može pronaći kositar su u Aziji (Malezija, Tajland i Indonezija), Africi (Kongo i Nigerija) te u Boliviji u Južnoj Americi. Najveće rezerve kositra većim se dijelom nalaze u Kini i Rusiji što je prikazano na slici 9.



Slika 8. Ukupne rezerve kositra u svijetu[19]

3.2.1. Određivanje cijene

Nakon 1950-ih, o konzumaciji kositra postignut je dogovor o njegovoj cijeni na tržištu (ITA, eng. *International Tin Agreement*) između država koje ga proizvode i država koje ga najviše troše. Prema ITA dogovoru, ITC (eng. *International Tin Council*) pokušava pomoću tog sporazuma osigurati stabilnost na tržištu ukoliko se dogodi manjak ili višak materijala. Cilj je osigurati da se plati poštena cijena za sami materijal na svjetskom tržištu te pokušaj poticanja država slabijeg razvoja da se fokusiraju na vanjski izvoz kositra kako bi povećavale zaradu. ITC određuje minimalnu i maksimalnu cijenu kositra.

Cijene koje se nalaze u tom rasponu su zatim podložne strategiji upravljanja zalihama pričuve. Minimalna cijena je održavana od strane ITC-a pomoću:

- kupnje tih istih zaliha iz pričuve i
- primjenjivanja kontrole izvoza za zemlje proizvođače.

Maksimalna cijena kontrolira se tako da se prodaju zalihe robe kako bi se ublažila oscilacija u cijenama. Na taj se način stabilizira tržište i štite se interesi proizvođača i potrošača. [18]

3.2.2. Svjetski proizvođači i potrošači

Nakon petog ITA dogovora, raspon cijena za tržište je bio sljedeći: \$11,92/kg kao minimalna cijena i \$15,51/kg kao maksimalna cijena kositra. Gledajući tablicu 9, može se uočiti da se svjetska trgovina kositrom najviše odvija u Penangu (Malezija), Londonu i New Yorku. Veći dio proizvodnje nalazi se u Jugoistočnoj Aziji, preciznije u Penangu koji određuje svjetsku cijenu kositra na tržištu. [7]

Tablica 9. Svjetska proizvodnja kositra, u tonama, x 10⁶ [15]

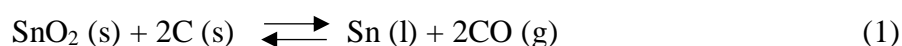
| Godina | Svijet | Malezija | Tajland | Indonezija | Bolivija | Brazil | Zair | UK |
|--------|------------|----------|---------|------------|----------|--------|-----------|-------|
| 1925. | 165 600 | 57 746 | 8 335 | 33 831 | 37 763 | - | 982 | 2700 |
| 1950. | 164 800 | 58 694 | 10 530 | 32 617 | 31 714 | 183 | 11 947 | 904 |
| 1970. | 185 800 | 73 794 | 21 779 | 19 092 | 30 100 | 3 610 | 6 458 | 1 722 |
| 1980 . | 199 300 | 61 404 | 33 685 | 33 685 | 32 527 | 27 271 | 6 756 | 3 028 |

| | | | | | | | | |
|-------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 1985. | 198 000 | 36 900 | 16 600 | 21 800 | 16 100 | 26 400 | 3 100 | 5 200 |
| 1990. | 210 700 | 28 500 | 14 600 | 31 700 | 17 300 | 39 100 | 1 600 | 3 400 |

3.1. Dobivanje kositra

Kositar se može dobiti prerađivanjem ruda iz primarnih ili sekundarnih sirovina (već upotrijebljeni kositreni proizvodi). Kasiterit je ruda koja se pronalazi u dubokim rudnicima čvrstih stijena ili na površinskim aluvijalnim naslagama te se vrlo lako rudari koristeći standardne industrijske metode i jednostavne alate. Elementarni kositar može se dobiti prethodnim usitnjavanjem rude te njezinim ispiranjem vodom koje je ključno kako bi se odvojio teški kasiterit od lagane jalovine. Ponekad se ruda koncentrira flotacijom i magnetskom separacijom (iskorištava se svojstvo nemagnetičnosti kasiterita) dok se ne dobije sadržaj kositra 30 – 60 %.

Za razliku od drugih metala, rudarenje kasiterita može se izvoditi i u manjim rudnicima. Takva koncentrirana ruda zatim se žari kako bi se uklonile nečistoće poput sumpora i arsena u obliku sumporova oksida (SO₂), tj. arsenovog oksida (As₄O₆), a prisutni se metali prevedu u okside. Užarenu masu se otapa u klorovodičnoj kiselini da se uklone druge metalne nečistoće poput željeza, bakra, aluminija i kalcija. Zatim slijedi reduciranje djelomično pročišćenog kasiterita ugljikom pri visokoj temperaturi (900 – 1300 °C) zajedno s redukcijom drugih metalnih oksida:



Kako bi se dobiveni sirovi kositar dalje pročistio, mora se zagrijati malo iznad tališta na kosoj podlozi. Zatim rastaljeni kositar otječe po nagnutom dnu podloge dok se teže taljive legure sa zaostalim metalima zadržavaju na samoj podlozi. Tako dobiveni sirovi kositar sadržava do:

- 3% Fe,
- 2 % Pb,
- 0,4 % As,
- 0,1 % S,
- 0,5 % Cu,
- 0,3 % Sb.

S obzirom na navedene prisutne elemente, kositar se mora dalje pročišćavati elektrolizom kako bi se dobio kositar čistoće iznad 99,90 %. [14]

3.1.1 Rudarstvo tvrdih stijena

Rudarstvo tvrdih (čvrstih) stijena vrsta je rudarenja koja je najviše zastupljena u Kini, Južnoj Africi i Australiji. Rudna žila i raspršena nalazišta kositra kopaju se istim metodama korištenim u rudarstvu tvrdih stijena obojenih metala kao npr. cink. Ruda se prvo lomi bušilicom ili samim miniranjem te se transportira do koncentratora gdje se melje i drobi, a zatim se primarno koncentrira gravitacijskim metodama. Iako sama flotacija nije toliko učinkovita za rude kositra kao što je to slučaj kod sulfidnih ruda, ona se sve više koristi kako bi se poboljšala količina finog kositra i kako bi se izvukli ostaci kositra iz prethodne obrade. Procesi obrade također mogu omogućiti oporavak nusprodukata kao što su bakar, olovo, cink i niz drugih minerala. U nekim rudnicima kositar može sam po sebi biti nusprodukt rudarenja drugih metala, uključujući cink, srebro i volfram.

3.1.2. Rudarstvo aluvijalnih naslaga

Vađenje kositra s aluvijalnih naslaga druga je metoda dobivanja kositra gdje je tvrda stijena već slomljena i raspoređena pomoću prirodne erozije. Glavno područje rudarenja aluvijalnih naslaga nalazi se u Jugoistočnom azijskom pojasu. Sve do sredine 1980-ih godina, za rudarenje se većinom koristila metoda kontinuiranih traka s košarama. Talog koji sadržava kositar iskopava se te se transportira neprekidnim nizom košara sve do unutrašnjosti stroja za rudarenje gdje se pere i ugrubo koncentrira. Posljednjih godina sve se više koriste manji rudarski strojevi s usisnim rezačem koji su pokretljiviji i proizvode koncentrat više kvalitete.

Specifično u Jugoistočnoj Aziji, postupak se izvodi pomoću crpljenja (pumpanja) šljunka tamo gdje su manja nalazišta ili ona nalazišta koja nisu prikladna za rad rudarskih strojeva. Naslaga se razbija visokotlačnim mlazom vode te se dobivena smjesa crpi do postrojenja za koncentraciju. U posljednjih nekoliko godina došlo je do procvata manjih aluvijalnih rudarskih operacija u Indoneziji gdje se koriste jednostavne crpke za šljunak, plutajuće platforme ili ribarski brodovi s usisnim uređajima. [7]

3.1.3. Taljenje

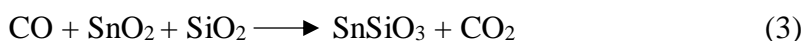
Taljenje je proces koji se provodi kako bi se proizveo metal iz njegove rude. Osnovni princip taljenja kositra je kemijska redukcija oksida kositra zagrijavanjem atoma ugljika kako bi se proizveo metalni kositar uz ugljikov dioksid. U praksi se u peć stavlja koncentrat oksida kositra

zajedno s preostalim nečistoćama. U peći se još nalazi i ugljik koji je u obliku antracitnog ugljena ili koksa te vapnenac ili neki sličan materijal koji djeluje kao tvar koja stvara trosku i agens za proizvodnju šljake.

Iako je metalurgija kositra relativno jednostavna, potrebno je obratiti pažnju na nekoliko otežavajućih faktora pri njegovom dobivanju. Temperatura potrebna za redukciju dioksida kositra s ugljikom dovoljno je visoka da smanji okside drugih metala koji mogu biti prisutni. Na taj način, reducirano željezo stvara problematične spojeve visoke temperature tališta s kositrom, tzv. "tvrđi dio" prilikom taljenja kositra. Rastaljeni kositar je fluidniji od žive pri sobnoj temperaturi. Rastaljeni kositar se širi u najmanje otvore i upija se u porozne kalupe. Nadalje, kositar reagira s kiselim ili baznim oblogama, a količina šljake koja je proizvedena sadrži značajne količine kositra i silicija te se zbog toga moraju ponovo tretirati. Zbog visokog sadržaja šljake u kositru, primarno taljenje koristi se za prvi stupanj razdvajanja, nakon čega slijedi drugi stupanj obrade šljake i tvrdog dijela iz prvog taljenja zajedno s ostacima iz rafinacije. U primarnom taljenju, ugljik (u obliku ugljena ili loživog ulja) je reducirajuće sredstvo. Tijekom zagrijavanja, nastaje ugljični monoksid (CO) reakcijom s ugljičnim dioksidom (CO₂) koji nastaje iz atmosfere peći. Ugljični monoksid reagira s čvrstim česticama kasiterita kako bi se proizveo kositar i ugljični dioksid:



Kako temperatura raste, silicij koji je prisutan u gotovo svim koncentratima, također reagira s kastiteritom (uz reducirajuće uvjete) kako bi se proizveo kositreni silikat SnSiO₃:



Željezo, koje je također prisutno u gotovo svim koncentratima, reagira sa silicijem kako bi se formirao željezni silikat FeSiO₃:



Silikati koji se formiraju u reakcijama 2 i 3 stapaju se s dodatnim tvarima za otapanje kako bi se formirala tekuća šljaka, nakon čega ugljični monoksid gubi svoju učinkovitost kao reducirajuće sredstvo. Neoslobođeni ugljik iz goriva postaje dominantno reducirajuće sredstvo u redukciji kositrenog silikata u kositar te redukciji željeznog silikata u željezo. Željezo reducira kositar iz kositrenog silikata:



To je ravnoteža koja se uspostavi na kraju svakog ciklusa taljenja. Do tog trenutka, znatan dio kositra koji je proizveden u fazama zagrijavanja iscuri iz peći i samo metal koji ostaje u peći do vremena završnog istakanja uspostavlja ravnotežu sa šljakom.

Za razliku od taljenja većine uobičajenih metala gdje je potrebno ponovno tretiranje šljake kako bi se postigao učinkovit oporavak samog metala, oksid kositra je relativno lako reducirati pomoću ugljika pri visokim temperaturama.

Taljenje kositra provodi se u starijim tipovima peći:

- reverbirajućim pećima,
- visokim pećima (puhalima),
- rotacijskim pećima,
- električnim pećima.

Osim u starijim tipovima peći, taljenje kositra može se provoditi i u novijim, Ausmelt postupkom. Izbor više ovisi o ekonomskim okolnostima nego o tehničkim razmatranjima. Na primjer, na Dalekom Istoku su reverbirajuće peći s antracitnim ugljenom kao redukcijskim sredstvom još uvijek u širokoj uporabi.

Indonezija i Singapur koriste rotacijske peći sa sporim okretajem. Malezija i Tajland dodali su nove električne peći s većim kapacitetom za poboljšanje učinkovitosti taljenja. Reverbirajuće i rotacijske peći također se koriste u Indoneziji. S druge strane, talionice u Srednjoj Africi, uključujući one u Zairu, Ruandi i u Južnoj Africi koriste električne peći zbog dostupnosti električne energije jer se nalaze dosta daleko od izvora ugljena.

Razvoj procesa za isparavanje šljake kositra jedan je od najvećih doprinosa taljenju kositra posljednjih godina. Takav način proizvodnje, potaknut potrebom za boljom uporabom metala, temelji se na formiranju i isparavanju kositra kao SnO_2 u visokim pećima. Postupak zahtijeva dodatak pirita (FeS_2) u šljaku bogatu kositrom, gdje se nakon kemijske reakcije stvara FeSiO_3 i kositreni sulfat (SnS). Kositrena sulfatna para zatim oksidira u SnO_2 te se prenosi prema ispušnim plinovima peći gdje se sakuplja i reciklira. Isparavanje je također alternativa prženju u obradi koncentrata niskog stupnja (5 – 25 % težinskih udjela kositra). Ovaj postupak rezultira dobivanjem kositrenog oksida u obliku prašine, bez udjela željeza, koji se ponovno vraća u konvencionalnu talionicu. Postoje i druge varijacije postupka isparavanja koje razvija organizacija Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization sa sjedištem u Claytonu, Australija koji obećavaju čak veće učinkovitosti uporabe metala. [16]

3.1.4. Rafinacija

Sirovi kositar koji je proizveden taljenjem mora ići na daljnju rafinaciju. Takav sirovi kositar dobiven iz šljake i taljenjem koncentrata rude obrađuje se daljnjom termičkom rafinacijom ili ponekad elektrolitičkim postupcima. Konvencionalno termičko rafiniranje uključuje taljenje i ključanje. Pri taljenju kositar se grije na nagnutom ložištu male reverbirajuće peći tik iznad

svoje temperature tališta. Kositar teče u polirani kotao, a metali koji se tale na znatno višoj temperaturi od kositra ostaju u troski. Većina željeza se na ovaj način uklanja, dok preostaju olovo i bizmut, a arsen, antimon i bakar djelomično se uklanjaju kao troska.

U posljednjem koraku rafiniranja, rastaljeni kositar miješa se u poliranim kotlovima zajedno s parom, komprimiranim zrakom ili komadima zelenog drva koji proizvode paru. Preostali tragovi nečistoća tvore pjenu koja se uklanja i ponovo cirkulira kroz ciklus taljenja. Zatim se čisti kositar lijeva u željezne kalupe u obliku ingota mase 14 kg. Tako dobiveni kositar je garantirane čistoće od barem 99,9 %. Olovo, bakar, arsen i antimon lako se mogu ukloniti gore navedenim pirometalurškim procesima ili varijacijama istih. Međutim, za uklanjanje velikih količina olova ili bizmuta, bilo odvojeno ili zajedno, koristi se konvencionalna elektroliza ili novo razvijeni postupak vakuumske rafiniranja. Ovakav postupak sada se koristi u Australiji, Boliviji i Meksiku.

Modernija metoda elektrolitičkog rafiniranja učinkovitija je što se tiče čistoće samog proizvoda te omjera kositra i nečistoća koje nastaju kao nusproizvodi. Međutim, velika količina anoda od sirovog kositra vezana je u zrnima, što zahtijeva visoke investicijske troškove u opremu. Elektrolitička postrojenja koja koriste kisele kositrene soli zahtijevaju oko 25 metričkih tona radnih anoda za svaku tonu rafiniranog kositra koja se proizvede na dnevnoj bazi. Zbog tih visokih troškova, termičko rafiniranje treba koristiti što je više moguće. Nusproizvodi koji sadrže visok sadržaj olova, bizmuta i drugih metalnih nečistoća tada se mogu tretirati u nekom manjem elektrolitičkom postrojenju.

Elektrorefiniranje se može provoditi u kiselim ili alkalnim kupeljima. Kisela kupelj sadrži kositreni sulfat, krezol sulfonsku i fenol sulfonsku kiselinu (kako bi se usporila oksidacija kositra u otopini) i slobodnu sumpornu kiselinu s β -naftolom i ljepilom kao dodatnim sredstvom kako bi se spriječilo stvaranje naslaga na katodi koje mogu izazvati kratki spoj u strujnom krugu. Koncentracija tih dodatnih sredstava mora biti pažljivo kontrolirana. Anode imaju životni vijek od 21 dana, dok katodne folije imaju kraći vijek (7 dana). Sluznate nakupine na anodi mogu dovesti do problema ako je sadržaj olova u anodama previsok, stoga se anode miču u čestim intervalima kako bi se četkama očistila sluz s anoda.

Alkalna kupelj sadrži kalijev ili natrijev stanat te slobodne alkale koji mogu raditi bez dodatnih sredstava. Otopina se zatim mora zagrijati na 82 °C. Kositar mora biti odsutan jer bi u suprotnom pasivirao anode. Kositar se disocira kao stanat, SnO^{2-} , ali samo ako su anode na početku prekrivene tankim slojem žuto-zelenog hidriranog oksida, SnO. Takav postupak koji se naziva još i prevlačenje postiže se prolaskom visoke struje kroz anodu nakon umetanja u ćeliju; gustoća struje smanjuje se na normalnu nakon formiranja sloja. Prednosti alkalnog

elektrolita su jednostavnost rada i mogućnost korištenja niže kvalitete anoda. Nedostaci su da se otopina mora zagrijati i da je nositelj struje Sn^{4+} , što daje elektrokemijski ekvivalent pola od onoga što bi davao kiseli elektrolit. U ravnotežnom stanju, olovni plumbit gotovo je potpuno precipitiran kao hidroksid u sluzi, ali nešto antimona ostaje u otopini. Iskorištena anoda vraća se postupku vatrenog rafiniranja radi uporabe olova, antimona itd. Postavljene katodne ploče, teške oko 90 kg, tale se u loncu i lijevaju u ingote. Dio metala iz lonaca koristi se za oblikovanje početnih katodnih ploča, težine oko 7,2 kg svaka.

Godine 1990. u Sjedinjenim Američkim Državama oporabljeno je više od 7700 tona kositra iz otpada. Izvori uključuju odbijene bronce i rabljene dijelove, lem u obliku šljake, šljaku iz posuda za kositrenje, muljeve s linija za kositrenje, babbitt legure iz odbačenih ležajeva, škart od legura raznih metala i čiste isječke lima od cinka iz proizvođača spremnika. Visokočisti kositar oporablja se odvajanjem čistog lima.

Otpadnim legurama koji sadrže kositar rukuju sekundarne talionice kao dio njihove proizvodnje primarnih metala i legura; rafinerije olova prihvaćaju lem, kositarne šljake, babbitt legure te legure raznih drugih metala. Ovaj tip otpada se ponovno tali, nečistoće kao što su željezo, bakar, antimon i cink uklanjaju se, a otpad se vraća na tržište kao binarna ili ternarna legura. Šljaka dobivena čišćenjem otpadnih metala vraća se procesu primarnog rafiniranja. [7, 16]

3.2. Odgovorno rudarenje i zaštita okoliša

Kao i u svakoj industrijskoj grani, bitno je održavati korporativnu i društvenu odgovornost. Uz generiranje ekonomskog rasta i napretka, briga o ljudima i budućnosti Zemlje trebaju biti jednako važni. Svi vodeći proizvođači kositra imaju uspostavljene programe korporativne i društvene odgovornosti.

Najvažniji faktor svake tvrtke su njeni zaposlenici. Putem obrazovanja i raznih vrsta edukacije te implementacije najboljih praksi uložen je značajan trud kako bi se motiviralo zaposlenike da budu na čelu etičkog i društveno odgovornog ponašanja.

Zdravlje i sigurnost zaposlenika igraju ključnu ulogu u osiguranju da radna snaga na ispravan način održava sustave rada, rukovanja, skladištenja i transporta opreme i materijala. Tvrtke koje se bave rudarstvom i taljenjem pružaju podršku na način da su sastavljeni medicinski timovi i timovi za gašenje požara uz stalne obuke, nadzore te neprestana poboljšanja.

Lokalne zajednice imaju koristi od raznih usluga podrške i pomoći. Primjerice, u Indoneziji je pokrenut program partnerstva za mala poduzeća i zadruga koji je pokrenut s ciljem poboljšanja života i financija ljudi. Jedan od glavnih ciljeva je poticaje poslovne aktivnosti i ekonomskog rasta lokalne zajednice u smislu održivog razvoja kroz proširenje radnih i poslovnih prilika. [7]

4. PRIMJENA KOSITRA

Kositar je ključan materijal u različitim sektorima proizvodnje, uključujući potrošačke proizvode, ambalažu, građevinarstvo, vozila i razne druge oblike prijevoza.

Najvažnije legure kositra prilagođene su rastućim potrebama sektora elektronike, pružajući raznolik raspon specijaliziranih lemova s različitim temperaturama taljenja i fizikalnim svojstvima, omogućujući uspješnu proizvodnju potpuno novih proizvoda. Lemljenje igra ključnu ulogu u stvaranju provodnih spojeva u gotovo svakom elektroničkom uređaju, a i dalje je neophodno u tradicionalnim industrijskim primjenama, poput spajanja bakrenih vodovodnih cijevi. [7]

Recikliranje kositra čvrsto je povezano s uporabom drugih metala. Čak i najkraći pregled primjene kositra otkriva njegovu sposobnost premazivanja i prevlačenja različitih metala, uključujući željezo i bakar.

Cijena kositra relativno je visoka u usporedbi s drugim poznatim metalima. Razmatranja troškova održavaju količinu kositra u njegovim primjenama svedenu na minimumu. Na primjer, bronca obično sadrži samo nekoliko postotka kositra, svega do 10%. Sve u svemu, kositar se može reciklirati, ali u manjim količinama s obzirom na željezo, bakar ili olovo. [15]

4.1. Oblici proizvoda

Kositar se koristi u različitim industrijskim primjenama kao proizvod dobiven:

- valjanjem,
- vučenjem,
- ekstruzijom,
- atomizacijom,
- ili lijevanjem lima s kositrom.

Premazi od kositra ili legura s kositrom nanose se na predmete izrađene od čelika, lijevanog željeza, bakra, legura na bazi bakra i aluminija.

Tisuće tona kositrenih šipki lijeva se u anode za različite postupke galvanizacije. Kositrena folija koristi se za električne kondenzatore, brtve za čepove bočica, punjenja za streljivo i omotavanje hrane. Kositrena žica koristi se za osigurače i sigurnosne čepove. Ekstrudirane kositrene cijevi ili kositrom obložene cijevi napravljene od mjedenog lima prvi su izbor za prijenos destilirane vode i gaziranih napitaka.

Također se koristi za premazivanje papira i za izradu pasta za lemljenje. U postupku plutajućeg stakla, koji su usvojili svi vodeći proizvođači staklenih ploča, rastaljeno staklo pluta i stvrdnjava na površini bazena rastopljenog kositara, što pruža idealno ravnu površinu. Tako proizvedene staklene trake imaju površinu tako glatku da naknadni postupci brušenja i poliranja nisu potrebni. [16]

4.2. Primjena nelegiranog kositra

Postoji samo nekoliko primjena gdje se kositar koristi kao nelegirani metal. Nelegirani kositar najpraktičniji je materijal za oblaganje u postrojenjima za destilaciju gdje se koristi za obradu čiste vode jer zbog njegove kemijske inertnosti prema čistoj vodi neće ni na koji način kontaminirati čistu vodu.

U proizvodnji staklenih ploča, rastaljeno staklo se izliva iz peći na površinu rastopljene kositrene kupke te zaštićenom od oksidacije pomoću atmosfere plinova dušika i vodika. Unutar kupke djeluju prirodne sile površinske napetosti i gravitacije koje obično proizvode pločasto staklo debljine oko 6 mm, ali debljina stakla može varirati:

- promjenom brzine kojom se rastopljeno staklo izvlači iz kupke ili
- temperaturom kositra.

Ovim procesom formiraju se staklene trake s ravnim i paralelnim površinama. Površine stakla su dovoljno glatke, stoga nije potrebno dodatno poliranje.

4.3. Primjena u kositrenog praha

Veći dio primjene kositrenog praha koristi se za izradu sinteriranih brončanih ili željeznih dijelova. Međutim, kositreni prah pronalazi sve veću ulogu u izradi pasta za lemljenje i krema koje se koriste u vodovodnim instalacijama i elektroničkoj industriji. Praškasti kositar i kositrene legure nalaze primjenu u sprejnim premazima kod opreme za:

- rukovanje hranom,
- metaliziranju različitih izolatora,
- popravcima ležajeva.

Čestice kositra također se mogu koristiti u lakovima za konzerve hrane kako bi se smanjilo disociranje željeza i bilo kakvog izloženog olovnog lema od strane hrane.

Dodaci od 2 % praha kositra i 3 % praha bakra pomažu pri sinteriranju kompaktnih željeznih dijelova. Kositar pruža nisku fazu taljenja koja opet omogućuje otvaranje puteva za difuziju željeza. Sinterirani kompakti od željeza, kositra i bakra koji su sinterirani na 950 °C imaju

mehanička svojstva usporediva s onima od željezno-bakarnih dijelova proizvedenih metalurgijom praha koji sadrže 7 do 10 % Cu sinteriranih na 1150 °C. Osim toga, moguća je uža kontrola završnih dimenzija dijelova, što rezultira boljom kontrolom kvalitete i većom ekonomičnosti.

Sinterirani oblici napravljeni od mješavine željeza i lema (na bazi kositra i olova) prikladni su za određena ispitivanja materijala pri niskim naprezanjima. Vruće prešanje ovakvih oblika (na 450 °C) omogućuje koheziju cijele mješavine željeza i praškastog lema (na bazi kositra i olova). Zadržava se bilo kakvo stvrdnjavanje dobiveno tijekom prešanja zbog nemogućnosti rekristalizacije željeznog praha. [15]

4.4. Primjena kositra u kemikalijama

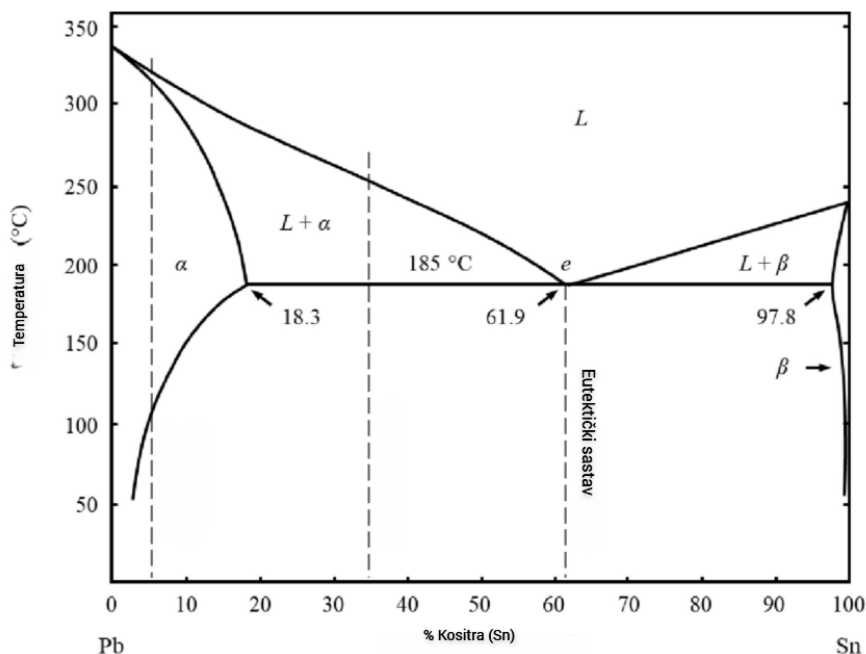
Kositrene kemikalije nalaze široku primjenu u raznim svakodnevnim primjenama. Organske kositrene kemikalije, na primjer, široko se koriste u PVC-u za građevinske proizvode poput vrata i prozora kako bi se spriječila degradacija od topline i sunčeve svjetlosti. S druge strane, neorganske kositrene kemikalije služe kao katalizatori u različitim industrijskim procesima, za premaze na staklu, galvanizaciju, sredstva za usporavanje požara i u industriji keramike i cementa. S naglaskom na štednju energije, očekuje se značajan rast upotrebe katalizatora od kositra u proizvodnji toplinske izolacije od poliuretanske pjene i u premazima kositrenih oksida za staklo s niskom emisijom (tzv. e-staklo), široko korištenom u modernim 'zelenim' zgradama. [7]

Proizvodnja anorganskih i organskih kemikalija koje sadrže kositar predstavlja jednu od njegovih glavnih primjena. Upotreba spojeva kositra toliko je brzo rasla u posljednjoj četvrtini stoljeća da se industrija kemijskih spojeva kositra transformirala iz one temeljene uglavnom na recikliranom sekundarnom kositru u industriju koja troši značajne količine primarnog kositara šipkastog oblika.

Kemijski spojevi kositra koriste se u raznolikim primjenama kao što su elektrolitske otopine za taloženje kositra i njegovih legura; pigmenta i sredstva za zamučivanje keramike te glazure; katalizatori i stabilizatori za plastiku; pesticidi, fungicidi i sredstva za sprječavanje stvaranja naslaga u poljoprivrednim proizvodima, bojama i ljepilima; te aditivi za inhibiciju korozije u uljima za podmazivanje. [15]

4.5. Primjena u lemljenju

Lemljenje čini najveću upotrebu kositra u Sjedinjenim Američkim Državama. Kositar je važan sastojak lemova jer stvara adheziju s mnogim uobičajenim metalima na temperaturama znatno ispod njihovih tališta. Kositar se legira s olovom kako bi se proizveli lemovi s točkama taljenja nižim od točaka taljenja samog kositara ili samog olova. Dijagram stanja legure kositar-olovo prikazan je na slici 10. Male količine različitih metala poput antimona i srebra dodaju se leguri kositar-olovo kako bi se povećala čvrstoća lemova. Takvi lemovi mogu se koristiti za spojeve izložene visokim ili vrlo niskim temperaturama. Komercijalno čisti kositar koristi se za lemljenje bočnih šavova limenki za posebne prehrambene proizvode i aerosolne sprejeve. Elektronička i elektroindustrija koriste lemове koje sadrže 40 do 70 % kositra kako bi pružale jake i pouzdane spojeve u različitim okolišnim uvjetima. [15]



Slika 9. Dijagram stanja legure kositar-olovo [24]

4.5.1. Lemovi

Lemovi se koriste uglavnom u:

- automobilskim radiatorima,
- klima uređajima,
- izmjenjivačima topline,
- vodovodima,
- spajanjima limova,
- zatvaranju kontejnera,
- električnim spojevima u radijskim i televizijskim uređajima,

- uređajima za generiranje električne energije,
- telefonskim instalacijama,
- elektroničkim uređajima i računalima
- te u zračnoj i svemirskoj opremi.

4.5.2. Različiti metali u leguri

Legure bez olova, gdje se kositar legira pojedinačno s antimonom, srebrom, zlatom, cinkom ili indijem, dostupne su za posebne primjene spajanja gdje su potrebna svojstva poput visoke čvrstoće, odsutnosti toksičnosti i posebne otpornosti na koroziju.

4.6. Upotreba bijelog lima

Bijeli lim je tanki čelični lim s niskim sadržajem ugljika, prevučen kositrom. Koristi se u pakiranjima hrane i pića, za proizvodne spremnike i razne druge predmete. Razvoj bijelog lima povezan je s potrebom za pouzdanim materijalom za pakiranje hrane. Lagani čelični lim (traka) prevučen je s obje strane komercijalno čistim kositrom te se koristi više od stotinu godina kao bitan oblik pakiranja hrane. U cijelom svijetu se za pakiranje hrane godišnje ukupno proizvede oko 80 milijardi limenki od bijelog lima.

4.6.1. Prednosti

Kombinacijom kositra i čelika proizvodi se materijal koji obuhvaća u jednom jeftinom materijalu više prednosti:

- dobra čvrstoća,
- oblikovljivost čelika,
- mogućnost velike deformacije bez loma,
- dobra zavarljivost,
- netoksičnost,
- mazivost, mogućnost lakiranja,
- otpornost na koroziju,
- lemljivost,
- dobar izgled kositra.

U Sjedinjenim Američkim Državama, bijeli lim sada se uglavnom proizvodi elektrolitičkim postupkom. Elektrolitički postupak je fleksibilan i mogu se nanositi premazi kositra debljine od 250 nm do 2,5 μm na svaku stranu. [15, 16]

4.6.2. Premazi

Postupak nanošenja kositra na čelični lim provodi se u više faza. Prvo je lim potrebno očistiti, zatim odmastiti i temeljito oprati kako bi se pripremila površina za nanošenje kositra. Premaz se zatim topi i lagano nanosi.

Potrebno je staviti naglasak da ambalaža može sadržavati tragove kositra, pa je preporučeni dnevni unos kositra 14 mg/kg tjelesne mase, a preporučene najveće dopuštene razine kositra u hrani su obično 250 mg/kg za krutu hranu i 150 mg/kg za pića. [20]

Kositreni premazi pružaju ključnu zaštitu od korozije, što je od suštinskog značaja za ove primjene jer doprinosi očuvanju hrane, svrstavajući ga u preferirane metode ambalaže, čak i u današnjem konkurentnom svijetu moderne ambalaže. Premaz od kositora nanosi se elektroplatiranjem u kontinuiranom procesu ili prolaskom izrezane ploče kroz kupku rastaljenog kositra. Deblji premaz može se nanijeti na jednu stranu ploče, a tanji premaz na drugu stranu što pruža uštedu troškova proizvođaču limenki ukoliko je manje zaštite potrebno s vanjske strane limenke. Takav lim naziva se diferencijalni bijeli lim.

Kositreni premaz se može nanijeti i s obje strane ploče toplim kositrenjem. Prvo se lim mora odmastiti u organskom otapalu prije nego što ide u bačvu s klorovodičnom kiselinom (HCl) na dekapiranje. Zatim se lim ispire i stavlja u bazen zajedno s rastaljenim kositrom (ostaje na površini) te ide na daljnje hlađenje. [21]

4.6.3. Druge primjene

Osim za pakiranje hrane i pića u svakodnevnim spremnicima, velika količina bijelog lima koristi se u obliku aerosolnih spremnika za kozmetiku, boje, insekticide, dekorativne boce, premaze i druge proizvode. [16]

5. LEGURE KOSITRA I NJIHOVA PRIMJENA

Kositar se koristi i u stvaranju drugih legura poput bronce i mesinga, legura za ležajeve, kositrenog posuđa pa čak i supravodljivih materijala. Ove legure nalaze primjenu u mnogim potrošačkim i industrijskim proizvodima. Nadalje, kositar je ključan u procesu proizvodnje pločastog stakla, gdje rastopljeno staklo pluta na površini rastopljenog kositra kako bi se stvorile ploče jednake debljine s iznimno ravnim površinama. [7]

5.1. Legure kositra s olovom (Sn-Pb)

Olovo i kositar su materijali koji imaju niske temperature tališta i vrlo deformabilna svojstva. Uz navedeno, imaju dobru otpornost na koroziju. Upravo na njihovoj bazi prave se legure za lemljenje te lako topljive grafičke legure s niskim koeficijentom trenja. Znatan udio olova u leguri nije poželjan za primjene u kojima bi materijal mogao doći u kontakt s hranom ili pićem. Osim toga, olovo može uzrokovati matiranost posuđa. [15, 22]

5.2. Legure za meko lemljenje

Olovo i kositar se lako kombiniraju kako bi stvorili skup legura poznatih općenito kao legure za meko lemljenje. S obzirom da kositar ima niže talište, pronašla se odlična svrha u procesu lemljenja. Kositar je važan sastojak u lemovima jer je to element koji namoči osnovni metal, kao što su bakar ili čelik, pritom legirajući s njima. Spajanje metala lemovima koji sadrže kositar moguće je zbog nekoliko povoljnih svojstava. Njihova niska temperatura tališta omogućava upotrebu jednostavne opreme za taljenje i spajanje, legure su neusporedivo dobre u vlaženju i prijanjanju na čiste metalne površine te se mogu ulijevati u male, uske prostore. Cijena im je jeftina i pristupačna. U tablici 10 su prikazane neke od legura za meko lemljenje.

Tablica 10. legure za meko lemljenje na bazi kositra [22]

| Oznaka legure | Kemijski sastav, % | | | | Minimalna radna temperatura °C | Upotreba |
|---------------|--------------------|----|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | Sn | Pb | odstupanje od propisanog sadržaja | dozvoljene nečistoće | | |
| S.Sn 20 | 20 | 80 | ± 0,50 | Bi<0,25 | 275 | spajanje metala, razne prevlake |
| S.Sn 25 | 25 | 75 | | Fe<0,02 | 257 | strojno i plameno lemljenje |
| S.Sn 30 | 30 | 70 | | As<0,05 | 249 | |
| S.Sn 33 | 33 | 67 | | Al<0,005 | 242 | lemljenje razmazivanjem |
| S.Sn 35 | 35 | 65 | | Zn<0,005 | 237 | |

| | | | | | | |
|---------|----|----|---|---|-----|--------------------------------|
| S.Sn 40 | 50 | 60 | | | 223 | lemljenje olova i olovnih žica |
| S.Sn 50 | 50 | 50 | | | 200 | za opću namjenu |
| S.Sn 60 | 60 | 40 | - | - | 185 | za fino lemljenje |
| S.Sn 75 | 75 | 25 | - | - | 185 | za prevlake metala |

5.3. Legure s antimonom i bakrom

Legure bez olova, gdje se kositar legira pojedinačno s antimonom, srebrom, zlatom, cinkom ili indijem, dostupne su za posebne primjene spajanja gdje su potrebna svojstva poput visoke čvrstoće, odsutnosti toksičnosti i posebne otpornosti na koroziju.

Izvorno, legura poznata pod nazivom tvrdi kositar bila je definirana kao legura kositra i olova, ali da bi se izbjegla toksičnost površine, olovo je isključeno iz modernog sastava tvrdog kositra. Ti moderni sastavi sadrže 1 do 8 % antimona i 0,25 do 3,0 % bakra. Ljevačke legure tvrdog kositra obično sadrže manje bakra u odnosu na tvrdi kositar koji se koristi za izradu posuđa, pa imaju veću fluidnost pri temperaturama lijevanja.

Suvremeni tvrdi kositar sastoji se od čvrste otopine antimona u kositru unutar koje su raspoređeni sitni kristali. Tvrdi kositar je oblikovljiv i duktilan, stoga ga je vrlo lako deformirati i oblikovati u složene oblike. Dijelovi tvrdog kositra ne zahtijevaju žarenje tijekom izrade. Veći dio jeftinog nakita proizvedenog danas izrađen je od legura tvrdog kositra koje se mogu lijevati u centrifugalne, gumene ili silikonske kalupe. Tipični proizvodi od tvrdog kositra uključuju pribor za kavu i čaj, pladnjeve, krigle, šalice, posude za slatkiše, nakit, zdjele, tanjure, vaze, svijećnjake, dekant boce i čaše za likere.

Uobičajene moderne legure sadrže 90 do 95 % kositra i 1 do 3 % bakra, dok ostatak čini antimon. [15, 16]

5.4. Legure za ležajeve

Osnovno razmatranje pri odabiru legure za ležaj je da materijal mora imati nizak koeficijent trenja. Zadatak legure za ležajeve je stalno održavanje ravnoteže između mekoće i čvrstoće. Na višim temperaturama, ležajevi postaju krhki zbog formiranja tekuće faze unutar njih.

5.4.1. Legure s dodacima antimona, bakra i cinka (*Pb-Sb, Pb-Cu, Pb-Zn*)

Prisutnost cinka u legurama na bazi kositra obično nije poželjna. Cink povećava otpornost deformiranju pri 38 °C, ali uzrokuje vrlo malu ili nikakvu promjenu na sobnoj temperaturi. Cink ima značajan utjecaj na mikrostrukture nekih od ovih legura. Male količine aluminija (čak i manje od 1 %) će modificirati njihove mikrostrukture.

Kositar ima nizak koeficijent trenja i time ispunjava osnovni zahtjev materijala za ležajeve. Kositar je strukturalno slab metal, stoga kada se koristi u leguri za ležajeve, najčešće se legira s bakrom i antimonom kako bi se povećala tvrdoća, vlačna čvrstoća i otpornost na umor. Matrica meke faze legure kositra nosiva je čvrsta otopina koja sadrži antimon u kositru, a tvrda točka je metalni dio poput SnSb i Cu₃Sn.

Obično je količina olova u tim legurama ograničena na 0,35 do 0,5 % kako bi se izbjegla formacija kositar-olovo eutektika, što bi značajno smanjilo čvrstoću pri radnim temperaturama.

5.4.2. Legure na bazi olova (Pb-Sn)

Takve legure imaju do 10 % kositra, 12 – 18 % antimona i većinski udio olova. Takve legure (tzv. Babbit legure) sadrže 20 – 65 % olova i kositra. Legure s većim udjelom olova imaju manju čvrstoću od legura na bazi kositra. Babbitt legure na bazi olova sadrže 10 - 20 % antimona i 5 - 15 % kositra te malu količinu arsena i bakra kako bi se spriječila segregacija zrna. Čvrstoća i tvrdoće nisu tako dobre u usporedbi s Babbitt legurama na bazi kositra, kao ni veliki koeficijent trenja i mala lomna žilavost. No, relativno su im niske cijene pa se koriste za ležajeve s radnim temperaturama do 120 °C. [15, 16]

5.4.3. Legure na bazi aluminija (Sn-Al)

5.4.3.1. Prednosti

Legure na bazi aluminija i kositra predstavljaju izvrsno rješenje kod primjena gdje su potrebe za visokom dinamičkom čvrstoćom, dobrim površinskim svojstvima poput mekoće i otpornosti na trošenje te laku ugradnju. Legure na bazi aluminija i kositra obično se koriste u kombinaciji s čeličnim ili lijevanim željeznim radilicama jer omogućuju znatno veće opterećenje od legura na bazi olova.

5.4.3.2. Legure s niskim udjelom kositra (5 do 7 % Sn)

Takve legure sadrže male količine ojačavajućih elemenata poput bakra i nikla, stoga često pronalaze primjenu u izradi ležajeva radilica ili potisnih ležajeva u motorima visokih performansi. Moraju se pridržavati strogo definiranih dimenzijskih tolerancija i izbjegavati onečišćenje uljem.

5.4.3.3. Legure sa srednjim udjelom kositra (20 do 40 % Sn)

Takve legure pokazuju izvrsnu otpornost na koroziju prilikom razgradnje ulja te se lako ugrađuju, posebno u prašnjavim okruženjima.

5.4.3.4. Legure s višim udjelom kositra

Takve legure imaju dovoljnu čvrstoću i bolja površinska svojstva što ih čini korisnima za ležajeve klipnjača u visokopropulzivnim pomorskim dizelskim motorima velike snage. [15]

5.5. Legure željeza s kositrom

Legure kositra i nodularni ljevovi materijali su koji se široko koriste u cijelom svijetu. Procijenjena potrošnja u 1980. godini bila je oko 1200 tona. S dodatkom od samo 0,1% oljuštenog kositra u sferoidalni grafit željeznog lijeva dobije se struktura željeza koja je potpuno perlitna. Kositrom ojačano željezni ljevovi ima jednaku tvrdoću, poboljšanu obradivost, otpornost na trošenje i bolju postojanost oblika pri zagrijavanju. Ljevovi s perlitnom strukturom nalaze primjenu u industriji kao što su glave motora, prijenosnici i drugi automobilski dijelovi. [16]

5.6. Primjena kositra u legurama za nuklearne rashlađivače

U nuklearnoj industriji, sigurnost i učinkovitost su ključni. Jedan od ključnih faktora koji doprinosi postizanju tih ciljeva je odabir materijala za nuklearne reaktore, a posebno upotreba kositra u legurama za rashlađivanje.

Kositar je metal koji se ističe po svojim jedinstvenim svojstvima. Njegova već spomenuta niska temperatura taljenja i visoka specifična toplina čine ga idealnim kandidatom za korištenje u rashladnim tekućinama u nuklearnim reaktorima. Olovno-kositrene (Pb-Sn) legure su široko korištene kao rashladne tekućine u nuklearnim reaktorima, posebno u reaktorima brzog hlađenja.

Kako bi se postigla optimalna toplinska učinkovitost, legure na bazi kositra se koriste u posebnim hladnjacima unutar reaktora. Kositar, zbog svoje visoke toplinske vodljivosti, omogućuje učinkovito odvođenje topline iz nuklearnog goriva. Ove legure također imaju nisku viskoznost pri visokim temperaturama, što omogućuje bolje upravljanje temperaturom unutar reaktora.

Međutim, važno je napomenuti da upotreba kositra u nuklearnim reaktorima zahtijeva pažljivu kontrolu. Interakcija između kositra i drugih materijala, kao što su čelik ili nuklearno gorivo, može dovesti do korozije i drugih nepoželjnih učinaka. Održavanje čistoće i stabilnosti legura od kositra ključno je za dugotrajnost nuklearnih reaktora. [23]

5.7. Posebne legure

Razvijene su legure kositra s drugim metalima poput niobija, titana i cirkonija.

5.7.1. Legure s niobijem

Jednofazna legura Nb₃Sn ima najvišu temperaturu prijelaza od svih poznatih supravodiča (18 K) i čini se da zadržava svoju supravodljivost u magnetskim poljima od najmanje 17 T. Legure s niobijem se koriste za izradu supravodljivih omotača velike snage. [16]

5.7.2. Legure s cirkonijem

Zbog svoje niske apsorpcije neutrona, cirkonij je privlačan materijal za konstrukciju i oblaganje gorivih elemenata u nuklearnim reaktorima, ali ima nisku čvrstoću i vrlo nepredvidivo korozijsko ponašanje. Međutim, legura cirkonija s 1,5 % kositra, 0,12 % željeza, 0,05 % nikla i 0,10 % kroma može se koristiti u svim nuklearnim reaktorima koji koriste vodu pod tlakom za hlađenje ili za mehaničku regulaciju. [16]

5.7.3. Legure s titanom

Kositar kao legirni element (2 - 4 %) u leguri s titanom djeluje kao jačalo u čvrstom stanju, usporava intersticijsku difuziju te poboljšava deformabilnost. Kositar ojačava legure titanija stvaranjem čvrstih otopina. Titan može postojati u α fazi pri niskim temperaturama ili β fazi pri višim temperaturama, koja ostaje stabilna sve do tališta. U legurama titanija, relativne količine α i β faza prisutnih pri radnoj temperaturi imaju značajan utjecaj na svojstva materijala. Dodaci aluminijski podižu temperaturu transformacije i stabiliziraju α -fazu, ali u količinama većim od 7 % mogu uzrokovati lomljivost. $\alpha + \beta$ legure titanija sadrže aluminij kao α -stabilizator i kombinacije stabilizatora (kao što su krom, željezo, molibden, mangan ili vanadij), kao i kositar i cirkonij koji su element za jačanje zamjenskih čvrstih otopina. Takve legure imaju dobru čvrstoću i otpornost na lom pri visokim temperaturama. [6]

5.7.4. Legure sa srebrom i živom

Legura kositra, žive i srebra prethodno su se koristile u stomatologiji kao punilo, no zbog otrovnih svojstava žive, izgubile su tu primjenu.

5.8. Ostale legure na bazi kositra

Legure kositra i olova koriste se u izradi cijevi za orgulje. Cijevi koje proizvode različite tonove u orguljama obično su izrađene od legura s udjelom kositra koji varira od 20 do 90 %, ovisno o tonu koji je potreban. Šire tonove obično proizvode legure bogate olovom, a kako udio kositra raste, ton postaje svjetliji. Hladno valjane legure kositra s bakrom i antimonom (95 % Sn) također se uspješno koriste u izradi cijevi, a usvajanje ovih legura poboljšalo je učinkovitost

i brzinu izrade gotovih cijevi. Ovakav sastav osigurava svjetliji izgled koji je otporniji na gubitak boje od legura kositra i olova. [16]

5.8.1 Bijeli metal

Bijeli metal (92Sn-8Sb) je legura na bazi kositra koja se koristi za izradu nakita. Tipična mehanička svojstva bijelog metala navedena su u tablici 11.

Tablica 11. Mehanička svojstva bijelog metala [15]

| Oblik i stanje | Veličina presjeka, mm | Vlačna čvrstoća | Istezljivost, % |
|---|--------------------------|-----------------|-----------------|
| | mm | MPa | |
| Hladno lijevano, ispitano 2 mjeseca nakon lijevanja | 50 x 13 | 50 | ... |
| Hladno lijevano, žareno na 225 °C | 50 x 13 | 45 | 50 |
| Kaljani lim | 2,5 | 46 | 70 |
| Lim, gašen s 220 °C | 2,5 | 51 | 28 |
| Lim, dozrijevan na 150 °C | 2,5 | 61 | 28 |
| Žica, ekstrudirana | 3,5 | 59 | 63 |
| Žica, ekstrudirana i žarena 24 sata na 225 °C | 3,5 | 54 | 10 |

5.8.2. Folije od kositra

Legura sačinjena od 92% Sn i 8% Zn koristi se za pakiranje hrane. Njegova prikladnost za ovu primjenu naznačena je, na primjer, testovima uranjanja i zatvaranja boca s mlijekom koji su pokazali da je ova legura samo blago topiva i nema utjecaja na mlijeko.

5.8.3. Čvrsti kositar

Čvrsti kositar (99,6 % Sn, 0,4 % Cu) koristi se za folije i izradu tubi za paste, kreme ili gelove. Takav materijal otporan je na agresivno djelovanje prehrambenih proizvoda, ljekovitih proizvoda, kozmetike i umjetničkih boja.

5.9. Legure za baterijske rešetke

Razvijene su legure Pb-Ca-Sn za rešetkaste konstrukcije baterija, uglavnom kao zamjena za legure olova s antimonom. Upotreba olovnih legura s dodatkom kositra do 1,3 % značajno je smanjila stvaranje plinova, pa baterije s rešetkama izrađenim od ovih legura ne zahtijevaju redovito dodavanje vode tijekom svog radnog vijeka. Dva glavna načina izrade rešetki uključuju lijevanje i kovanje. [15]

6. ZAKLJUČAK

Kositar je kemijski element s brojnim primjenama u različitim industrijama, od elektronike do metalurgije i pakiranja hrane. Njegova niska temperatura tališta čini ga idealnim za lemljenje u elektronici, dok se njegove legure koriste za izradu alata, oružja i nakita. Unatoč svojim prednostima, važno je razmotriti i ekološke i zdravstvene aspekte povezane s proizvodnjom i upotrebom kositra kako bi se osigurala održiva primjena ovog metala u budućnosti.

Proces dobivanja sirovine kositra složen je i obuhvaća nekoliko ključnih faza, uključujući rudarstvo tvrdih stijena i vađenje kositrene sirovine iz aluvijalnih naslaga. Nakon ekstrakcije, kositar prolazi kroz postupke taljenja i rafinacije kako bi se postigla visoka čistoća.

Najvažniji izvor kositrene sirovine je kasiterit, mineral koji se često nalazi u rudnicima čvrstih stijena. Proces dobivanja kositrene sirovine iz kasiterita obično uključuje drobljenje i mljevenje rude, ispiranje i flotaciju radi odvajanja kositra od nečistoća.

Važno je istaknuti da se kositar također može dobiti iz sekundarnih izvora, poput recikliranja. To pridonosi održivosti i smanjenju ekološkog utjecaja industrije kositra.

Osim tehničkih aspekata, također treba naglasiti važnost društvene i ekološke odgovornosti u industriji kositra. Sigurnost i dobrobit zaposlenika, zaštita okoliša i podrška lokalnim zajednicama ključni su aspekti poslovanja u ovoj industriji. Kroz sve ove faze procesa, proizvođači kositara rade na postizanju najviših standarda učinkovitosti i odgovornosti kako bi osigurali održivu proizvodnju i ispunili globalnu potražnju za ovim važnim metalom.

Kositar ima ključnu ulogu u elektronici, građevinarstvu, transportu i proizvodnji pločastog stakla. Koristi se za izradu legura za elektroniku i oblikovanje različitih proizvoda. U obliku lima, šipki i praha, koristi se za kondenzatore, brtve i električne sigurnosne čepove. Lemljenje je velika primjena kositra, omogućujući čvrsto spajanje metala. Kositar je višenamjenski metal s ključnim utjecajem na mnoge industrije i svakodnevni život. Sa svih aspekata upotrebe kositra, suvremeni život bio bi nemoguć bez ovog svestranog metala.

LITERATURA

- [1] Dostupno na: <https://theconversation.com/from-the-bronze-age-to-food-cans-heres-how-tin-changed-humanity-114195> (27.1.2023.)
- [2] Muhly J.D. Tin Trade Routes of the Bronze Age: New evidence and new techniques aid in the study of metal sources of the ancient world. *American Scientist*, 1973., 61(4),404 - 413 .
- [3] Dostupno na: <https://www.tinplate.co.uk/news/history-tin-mining/#:~:text=3500%20BCE,durable%20and%20stayed%20sharp%20longer.> (28.1.2023.)
- [4] Dostupno na: <https://www.thetimes.co.uk/article/cornish-tin-found-in-israel-is-hard-evidence-of-earliest-trade-links-wg8qt6hhj> (3.2.2023.)
- [5] Dostupno na: <https://edition.cnn.com/2019/09/19/uk/cornwall-tin-israel-intl-scli-gbr/index.html> (3.2.2023.)
- [6] Dostupno na: https://www.researchgate.net/figure/Basic-Tin-Electroplating-concept_fig1_327307444 (3.2.2023.)
- [7] Tin for Tommorrow. International Tin Association. Frogmore, 2023.
- [8] Dostupno na: <https://www.vecteezy.com/png/9301044-tin-can-clipart-design-illustration> (4.2.2023.)
- [9] Dostupno na: <https://pabook.libraries.psu.edu/literary-cultural-heritage-map-pa/feature-articles/weapon-technology-soldering-gun> (4.2.2023.)
- [10] Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/float-glass-process> (4.2.2023)
- [11] Zvonimir Jakobović, urednik. Tehnički leksikon. Zagreb: Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2007.
- [12] Smith P.J.: Chemistry of Tin, second edition. Dordrecht: Springer, 2012.
- [13] Dostupno na: <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.youtube.com%2Fwatch%3Fv%3DHb0VoQ-xQhU&psig=AOvVaw3st3fR3jadK6rAiJpBUKRj&ust=1693908523827000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CBAQjRxqFwoTCLiA65DbkIEDFQAAAAAdAAAAABAE> (20.7.2023.)
- [14] Filipović I., Latinović S. Opća i anorganska kemija: Kemijski elementi, 1.dio. Zagreb: Školska knjiga, 1987.

- [15] Uredio: Joseph R.Davis, editor. Properties and Selection- Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM Handbook, Volume 2. Almere: ASM International, 1988.
- [16] Kirk-Othmer . Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 24, fourth edition. New York: John Willey, 1998.
- [17] Korozijska svojstva pojedinih tehničkih materijala. Rijeka: Pomorski fakultet; 2021. Pristupljeno na: https://www.pfri.uniri.hr/web/dokumenti/uploads_nastava/20180308_093522_sakan_2.Korozijska.svojstva.pojedinih.tehnickih.materijala.pdf (25.7.2023.)
- [18] Tilton J.E., editor. Material Substitution: Lessons from Tin-Using Industries. Washington D.C.: Resources for the Future, 1983.
- [19] Dostupno na: <https://www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2020/02/Global-Resources-Reserves-2020-Update.pdf> (1.8.2023.)
- [20] Barić K. Upotreba metalne ambalaže za pakiranje namirnica [završni rad], Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet; 2022.
- [21] Šoštarić J. Metalna ambalaža [završni rad], Osijek; Prehrambeno-tehnološki fakultet 2021:
- [22] Weeks, J R. LEAD, BISMUTH, TIN, AND THEIR ALLOYS AS NUCLEAR COOLANTS. Nuclear engineering and design, 1971., 15(1):363-372.
- [23] Dostupno na: https://www.researchgate.net/figure/The-lead-tin-Pb-Sn-phase-diagram-with-three-different-solder-compositions-marked-out_fig1_337367336 (9.9.2023.)