

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**ZAVOD ZA ELEKTROKEMIJU**

**INTERNA SKRIPTA ZA VJEŽBE**

**KOROZIJA I OKOLIŠ**

**HELENA OTMAČIĆ ĆURKOVIĆ  
i  
KATARINA MARUŠIĆ**

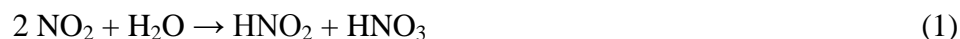
**Zagreb, 2012**

## Vježba 1. UTJECAJ KISELIH KIŠA NA BRZINU KOROZIJE

### *Kisele kiše*

Kisela kiša je padalina onečišćena prvenstveno sa SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i različitim oksidima dušika, poput N<sub>2</sub>O, NO i NO<sub>2</sub>, koji se svi zajedno označavaju sa NO<sub>x</sub>. Dok je normalna pH vrijednost kiše oko 5,5, pH kiselih kiša se kreće od 5 prema nižim vrijednostima, do 3, u rijetkim slučajevima do 2. Ispitivanja pokazuju da sumporna i dušična kiselina snose najveću odgovornost za kisele kiše. Glavnu odgovornost za opterećenja uzrokovana kiselim kišama snose termoelektrane, dim iz kućanstava i ispušni plinovi u prometu.

Kisele kiše se stvaraju pri procesima sagorijevanja gdje nastaju SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> plinovi koji pospješuju nastajanje kiselina. Takvi slobodni nemetalni oksidi oksidiraju u vlažnoj atmosferi sa vodenom parom u dušičnu, sumpornu i ugljičnu kiselinu prema jednadžbama (1), (2) i (3). Ove tvari se otopljene nalaze u zraku tako da onda na zemlju pristižu s padalinama.



Kisela kiša znatno oštećuje metale koji su joj izloženi. Kiseljenje kiše i snijega se čini kao noviji okolišni problem, no fenomen postoji od kada postoji vatra. Zrak je u početku zagađivao dim iz kućanstava, pa iz malih električnih centrala koje su spaljivale ugljen za proizvodnju električne energije. Već više od stoljeća, kisele kiše su postale poznati i priznati problem, od kad je prvi put primijećeno da se građevine, drveće i biljke oštećuju kada su pozicionirane niz vjetar od kemijskih tvornica koje izbacuju kisele plinove. Štete su obično bile ograničene na kišne periode kada bi se plinovi otapali u kapima kiše. U to vrijeme problem je bio lokalni, ograničen na područja u blizini tvornica. Razlog je bio taj što su tvornice imale kratke dimnjake pa nije bilo široke disperzije zagađenja.

Danas je industrija više centralizirana i proizvodnja električne energije se odvija u manjem broju velikih elektrana koje koriste više raznovrsnih goriva nego prije 50-ak godina. Kako bi se smanjilo zagađenje okoliša lokalnoj populaciji, ispušni plinovi ovakvih industrija i elektrana se ispuštaju u atmosferu preko visokih dimnjaka, preko kojih se plinovi dispergiraju puno šire. Zagađeni plinovi često putuju i stotinama kilometara, te prelaze državne granice i

tako se danas efekt kisele kiše može vidjeti čak u nacionalnim parkovima udaljenim od industrijskih središta.

### *Morske atmosfere*

Osim zagađenih urbanih atmosfera za metalne materijale je jednako štetno kada su izloženi atmosferama u blizini mora. Takve atmosfere sadrže kloride koji su iznimno agresivni. Zbog toga se u gradovima blizu mora javljaju veliki problemi sa armaturama u betonu, sa spomenicima koji su izloženi u takvim atmosferama, sa puknućima cijevi itd.

### *Bronca*

Bronca je legura bakra i kositra u kojoj se sadržaj kositra kreće od 4 do 25%, uz dodatak različitih elemenata. Bronca ima široku primjenu: Koristi se za izradu novca i medalja, zvona, te umjetničkih odljeva. Isto tako ima dobru električnu vodljivost pa se koristi i u električnoj industriji.

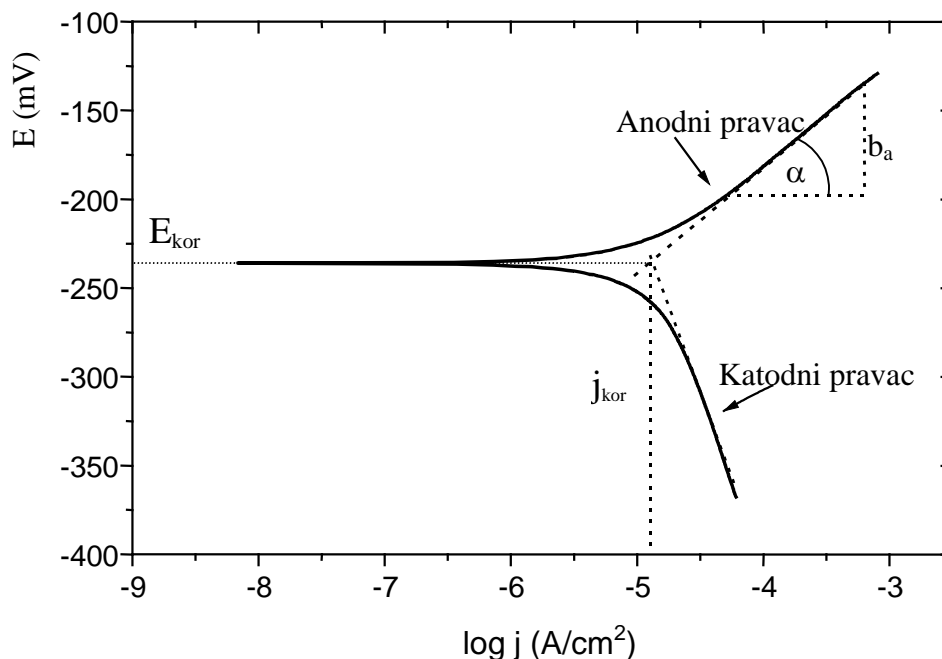


**Slika 1.** Različiti predmeti koji korodiraju u urbanim i morskim atmosferama.

## **Mjerna metoda**

### *Metoda Tafelove ekstrapolacije*

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 150 \text{ mV}$ ) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ( $E - \log j$ ). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  i korozijskog potencijala. Nagibi katodnog i anodnog pravca odgovaraju Tafelovim nagibima. Slika 2. prikazuje određivanje korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



**Slika 2.** Princip Tafelove ekstrapolacije

Uz poznavanje korozijskih parametara može se izračunati brzina korozije metala ( $B_k$  /  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) prema jednadžbi:

$$B_k = (j_{\text{kor}} M) / (z F) \quad (1)$$

### Opis izvođenja eksperimentalnog dijela vježbi

- Pripreme se tri vrste otopine:
  1. Vodena otopina 0,2 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i 0,2 g/l  $\text{NaNO}_3$ . Otopinu se ostavi 3 dana u otvorenoj posudi s miješanjem zato da se adsorbira  $\text{CO}_2$  iz zraka. Takva otopina će imati pH vrijednost oko 6 – ova otopina simulira *normalnu kišu*
  2. Ista otopina zakiseljena na pH 3 malom količinom koncentrirane otopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – ova otopina simulira jako kiselu kišu u *urbanim kontinentalnim atmosferama*
  3. Vodena otopina 0,2 g/l  $\text{NaCl}$  – ova otopina predstavlja kloridnu atmosferu koja je prisutna u *atmosferama kraj mora*
- Mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (Cu-6Sn bronca), referentne (zasićena kalomel elektroda) i pomoćne elektrode (Pt). Mjerenje se provodi uz pomoć potenciostata spojenog na računalo koje služi za upravljanje instrumentom i prikupljanje podataka.

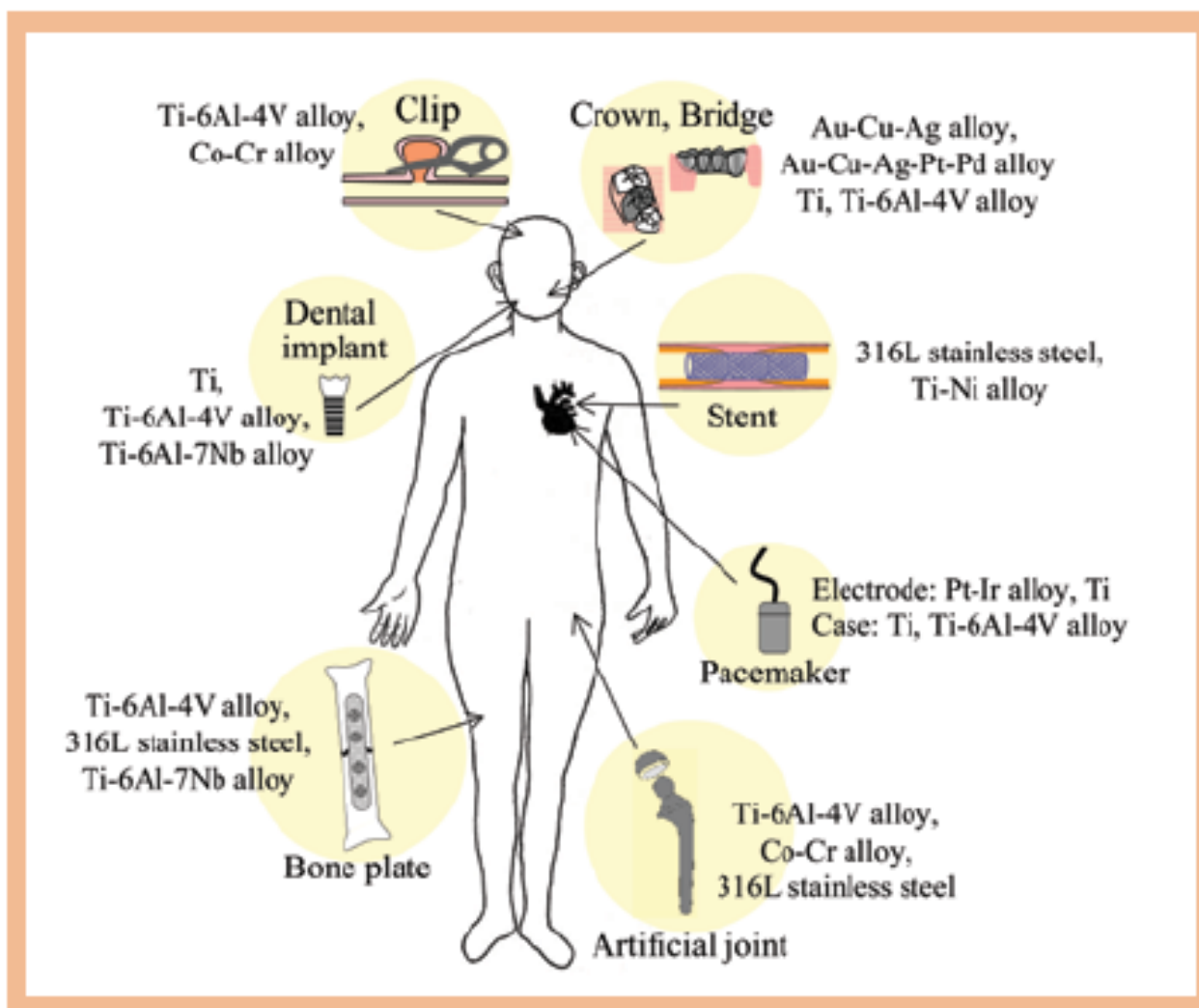
- Mjerna ćelija se napuni sa prvom otopinom elektrolita. Radna elektroda se ispolira brusnim papirom, odmasti etanolom i dobro ispere destiliranom vodom. Referentna elektroda i protuelektroda također se trebaju dobro isprati destiliranom vodom. Sve tri elektrode se urone u otopinu elektrolita i spoje na potenciostat.
- Čeka se 5 minuta da se stabilizira sistem i tada se uključi potenciostat i očita potencijal otvorenog kruga.
- Pri sobnoj temperaturi mjeri se polarizacijska krivulja u području  $\pm 150\text{mV}$  od potencijala otvorenog kruga (krenuvši od najnegativnijeg potencijala) brzinom  $0,5\text{ mV/s}$ .
- Isto mjerenje ponavlja se u drugoj i trećoj otopini elektrolita.

### **Zadatak**

1. Nacrtati polarizacijske krivulje u sustavu  $i$  vs.  $E$  za svaku otopinu posebno.  $i$  je gustoća struje koja se dobije dijeljenjem mjerenih vrijednosti struje s površinom elektrode.
2. U linearnom području anodne i katodne grane krivulje povući Tafelove pravce, te iz sjecišta pravaca odrediti korozijsku struju  $j_{\text{kor}}$  (jedinica  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , ako je struja iskazana u  $\mu\text{A}$ , a površina elektrode u  $\text{cm}^2$ ) i korozijski potencijal  $E_{\text{kor}}$  (mV).
3. Izračunati brzinu korozije bronce ( $B_k / \text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ; mm / god; mpy) u svakoj otopini, ako je molarna masa Cu-6Sn bronce  $M = 66,85 \text{ g / mol}$ .

## Vježba 2. KOROZIJA U LJUDSKOM TIJELU

U modernoj medicini i stomatologiji česta je primjena različitih metalnih, polimernih ili keramičkih materijala u obliku nadomjestaka za pojedine dijelove tijela. Danas gotovo svatko ima neki implantat u svome tijelu, od zubne plombe do umjetnih kukova ili srčanih stentova. Slika 1 daje prikaz najčešćih metalnih implantata za ljudsko tijelo.



**Slika 1.** Primjena metalnih implantata u ljudskom tijelu

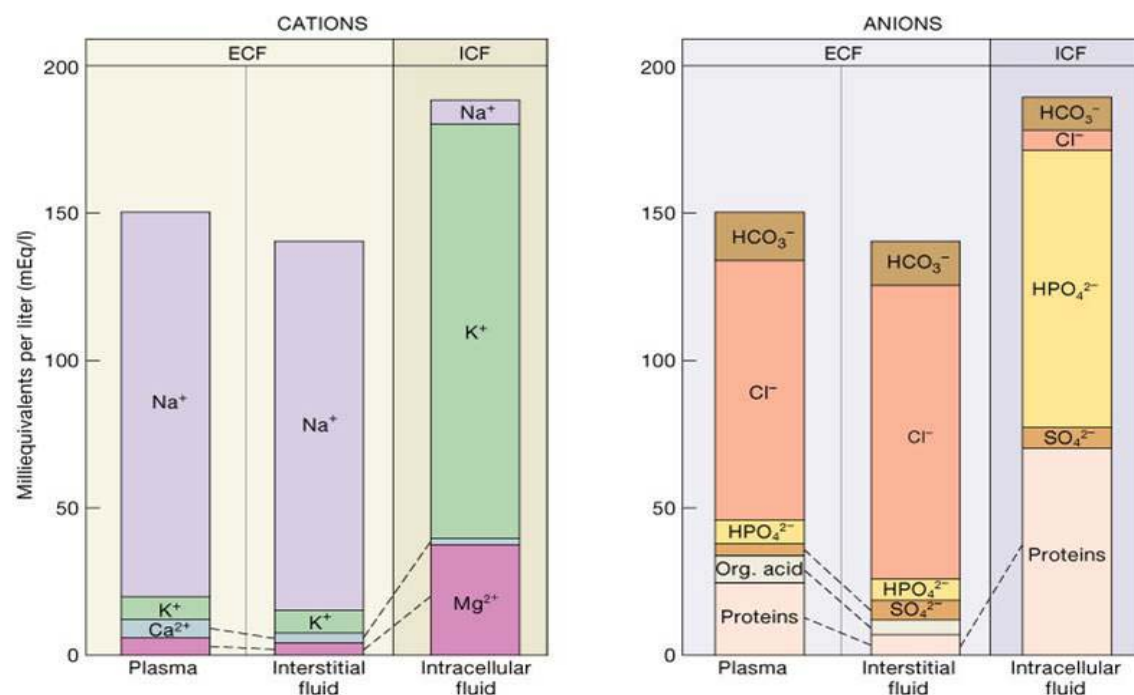
Među najvažnijim svojstvima implantata je biokompatibilnost materijala, odnosno toksičnost za okolno tkivo i cijeli organizam. Korozija ovih metalnih materijala važan je faktor koji utječe na njihovu biokompatibilnost. Zbog toga se implantati izrađuju od

materijala koje karakterizira velika korozijska otpornost kao što su nerđajući čelik, kobalt-krom legure te titan i njegove legure .

**Tablica 1.** Najvažniji metalni materijali za izradu implantata

| Materijal  | Glavno područje primjene   |
|--|--|
| 316L nerđajući čelik   | Pločice za ortopedske lomove, zubni umetci, umjetni kukovi, stentovi |
| Kobalt-krom legure   | Zubni umetci, srčani zalisci, umjetni kukovi                         |
| Titan, nitinol (50% Ti, 50%Ni), titanove legure (Ti-6Al-4V, Ti-55Al2.5, Ti-6Al-7 Nb211 | Rekonstrukcije lica, zubni umetci, umjetni kukovi                    |

Ljudsko tijelo je s korozijskog stajališta slani elektrolit s otopljenim kisikom na temperaturi 37°C i pH vrijednosti 7.4 koja u slučaju upala može biti i 5. U našem tijelu prisutne su tjelesne tekućine koje imaju različit sastav ovisno o ulozi u organizmu. Tako razlikujemo unutarstanične tekućine, koje se nalaze u stanicama (citoplazma, nukleoplazma) i čine 60% tjelesnih tekućina te izvanstanične tekućine koje čine 40% tjelesnih tekućina. U izvanstanične tekućine ubrajamo međustanične tekućine (limfa, cerebrospinalna tekućina, sinovijalna tekućina- u zglobovima i dr.) te krvnu plazmu. Izvanstanične tekućine karakterizira prisutnost relativno visokih koncentracija Na<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> iona kao i nekih drugih iona poput K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Osim toga izvanstanične tekućine kojima je izložen implant sadrže i druge organske tvari koje mogu na njega korozivno djelovati. Kako bi se ispitala korozijska stabilnost pojedinih metalnih materijala u ovim uvjetima, najčešće se preliminarna istraživanja provode u otopinama koje simuliraju ove tekućine kao što su Ringerova otopina, Hankova otopina, umjetna slina i slično.



**Slika 2.** Sastav unutarstaničnih i izvanstaničnih tekućina.

Preuzeto s <http://www.austincc.edu/apreview/EmphasisItems/Electrolytefluidbalance.html>

Korozijom nerđajućeg čelika 316L u ljudskom tijelu dolazi do otpuštanja Fe, Cr i Ni iona koji su poznati kao alergeni i karcinogeni. Ovaj materijal je sklon lokalnoj koroziji i u 90% slučajeva ona je uzrok propadanja implanta. Do nje dolazi zbog pucanja pasivirajućeg oksidnog filma. Prisutnost proteina u serumu i staničnim tekućinama povećava vjerojatnost pojave jamičaste korozije. Da bi se poboljšala korozijska svojstva nerđajućeg čelika 316L provodi se dodatno prevlačenje s hidroksiapatitom Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ova prevlaka povećava korozijsku otpornost čelika i time sprečava otpuštanje metalnih iona. Osim toga, hidroksiapatit je porozan poput ljuske kosti i omogućuje da tkivo i krvne žile urastaju u njega. Na ovaj način poboljšava se biokompatibilnost i bioaktivnost implanta.

Kobalt-krom legure se koriste u ortopediji zbog svoje tvrdoće, čvrstoće te otpornosti na koroziju i trošenje. I kod ove legure prisutnost proteina može izazvati njeno otapanje uslijed stvaranja kompleksa s kromom pri čemu dolazi do povećanju koncentracije iona kroma u organizmu. Ova vrsta legura također pokazuje sklonost lokalnoj koroziji.

Titan i njegove legure karakterizira izrazita korozijska otpornost zbog nastajanja stabilnog pasivnog filma ali imaju slabu otpornost prema trošenju. Najpoznatija titanova legura je



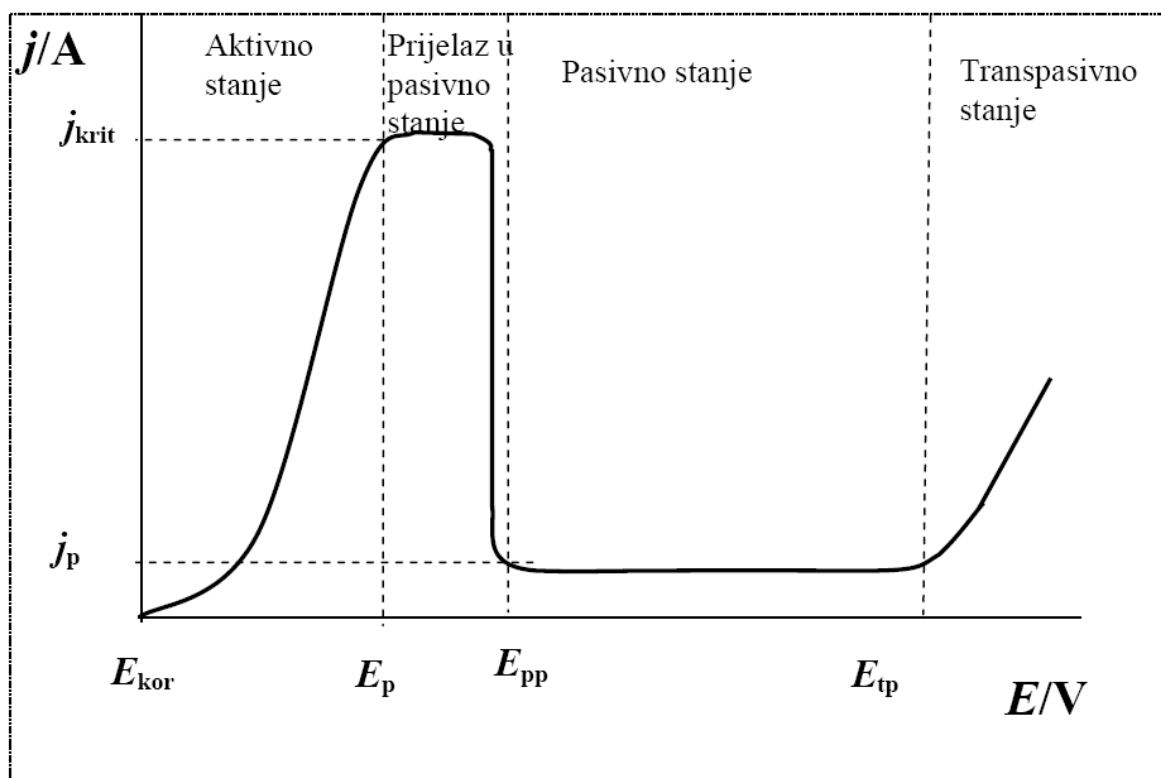
nitinol koja se sastoji od nikla i titana. Nitinol se često koristi u ortodonciji, a u novije vrijeme i za izradu srčanih stentova.

**Tablica 3.** Prednosti i mane pojedinih metalnih materijala

|   | <b>Nerdajući čelik</b>   | <b>Kobalt-krom legure</b>   | <b>Titanove legure</b>   |
|---|--|---|--|
| + | Cijena<br>Dostupnost   | Otpornost prema trošenju<br>Korozijska otpornost<br>Čvrstoća        | Korozijska otpornost<br>Elastični modul<br>Čvrstoća<br>Specifična gustoća<br>Biokompatibilnost |
| - | Visok modul elastičnosti<br>Biokompatibilnost<br>(otpuštanje alergena i<br>kancerogena: Cr, Ni, Fe)<br>Lokalna korozija (90%<br>lomova implantata) | Visok modul elastičnosti<br>Biokompatibilnost<br>(kancerogeni krom) | Slaba otpornost prema<br>trošenju  |

Najnovija istraživanja ukazuju na mogućnost primjene razgradivih implanata. U tu svrhu koriste se magnezijeve legure koje, za razliku od drugih materijala koji se koriste u medicinske svrhe, karakterizira slaba korozijska otpornost. Magnezij je biokompatibilan, važan za brojne metaboličke procese (četvrti kation po zastupljenosti u ljudskom organizmu), sudjeluju u važnim biološkim procesima u organizmu i zbog toga njegovo otpuštanje u organizam ne djeluje negativno na ljudsko zdravlje. Osim toga modul elastičnosti i gustoća magnezijevih legura slični su onima od ljudske kosti. Zbog toga se intenzivno istražuju mogućnosti primjene magnezijevih legura za implante koji ne trebaju trajno ostati u organizmu kao što su vijci za kosti ili kardiološki stentovi.

Anodnom polarizacijom metala od korozijskog potencijala ( $E_{kor}$ ) prema pozitivnijim potencijalima raste gustoća struje otapanja metala do maksimuma ( $j_{krit}$ ) kod potencijala pasiviranja ( $E_p$ ) kada počinje stvaranje zaštitnog sloja na metalu. Struja opada sve do uspostave pasivnog sloja na cijeloj površini metala kod potencijala potpunog pasiviranja ( $E_{pp}$ ). U pasivnom stanju struja je neovisna o potencijalu i zadržava vrijednost  $j_p$  (gustoća struje potpunog pasiviranja) sve do potencijala transpasivnog stanja ( $E_{tp}$ ). U transpasivnom stanju odvija se reakcija oksidacije metala kao i razvijanje kisika pa struja ponovno raste.



**Slika 3.** Anodna polarizacijska krivulja metala koji pasivira

**Provedba mjerenja:** Izbrusiti elektrode od titana (99% Ti) i čelika 316 L (18% Cr, 10% Ni, 3% Mo i manje od 0,3 % C), odmastiti ih i izmjeriti površinu. Uroniti jednu od elektroda u čašicu s Ringerovom otopinom, zagrijanom na 37°C. U otopinu uroniti i referentnu te protuelektrodu i zatim ih spojiti na potenciostat. Pratiti potencijal otvorenog kruga dok se ne stabilizira. Snimiti polarizacijske krivulje počevši od -150 mV od korozijskog potencijala pa do 1.6 V uz brzinu polarizacije od 3 mV/s. Postupak ponoviti i sa drugom elektrodom.

**Zadatak:** Ispitati korozijsko ponašanje čelika 316 L i titana u Ringerovoj otopini (8g/L, NaCl, 0,2 g/L KCl, 0,2/L g CaCl<sub>2</sub>, 1 g/L NaHCO<sub>3</sub>, zakiseljeno s 10% HCl na pH=7,4). Odrediti korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), korozijsku struju ( $j_{kor}$ ), struju pasivacije ( $j_{pas}$ ) i područje pasivnosti ( $\Delta E_{pas}$ ). Usporedite korozijsku otpornost čelika i titana u ispitivanom mediju.