Ispitivanje korozije bakra i cinka u bentonitnim glinama

Penava, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:323132

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO – GEOLOŠKO – NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij hidrogeologije i inženjerske geologije

ISPITIVANJE KOROZIJE BAKRA I CINKA U BENTONITNIM GLINAMA

Diplomski rad

Tomislav Penava
GI 236

Zagreb, 2017.

Zahvaljujem se svojoj mentorici Prof.dr.sc. Frankici Kapor na ukazanom povjerenju, strpljenju, na pruženoj pomoći i vremenu prilikom izrade diplomskog rada.

Veliko hvala Dr.sc. Gordani Pustaj na pomoći i korisnim savjetima.

Najljepše hvala mojim roditeljima i obitelji na podršci iskazanoj tijekom cjelokupnog školovanja.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

ISPITIVANJE KOROZIJE BAKRA I CINKA U BENTONITNIM GLINAMA

Tomislav Penava

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za kemiju
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ovom radu ispitana su elektrokemijska svojstva cinka i bakra u smjesama bentonitne gline i vode u različitim omjerima prema normi ASTM G 5-94. Za pripremu smjesa korištene su natrijeva i kalcijeva bentonitna glina. Osim elektrokemijskih ispitivanja provedena su i mjerenja električne otpornosti i pH vrijednosti u skladu s normama ASTM G 57 – 95a i AASHTO T 289. Istraživanja su provedena u svrhu predviđanja brzine korozije u bentonitnoj glini. Mjerenja su izvedena u laboratoriju za kemiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu.

Ključne riječi: bentonitna glina, električna otpornost, brzina korozije, elektrokemijska korozija

Diplomski rad sadrži: 46 stranica, 11 tablica, 27 slika i 26 referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Diplomski rad pohranjen: knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Mentor: Prof. dr. sc. Frankica Kapor
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Gordana Pustaj, viša asistentica

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Frankica Kapor
Prof. dr. sc. Dunja Aljinović
Doc. dr. sc. Dubravko Domitrović

Datum obrane: 21.09.2017

University of Zagreb Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Corrosion testing of copper and zinc in the bentonite clay

Tomislav Penava

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Chemistry,
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

In this thesis, the electrochemical performances of copper and zinc in bentonite clay mixed with water in various ratios were measured according to the ASTM G 5-94 standard. For composite preparation, sodium and calcium bentonites have been used. Aside from electrochemical measurements, the electrical resistance measurements were also conducted according to the ASTM G57-95a standard. Also, pH value measurement was carried out according to the AASHTO T 289 standard. Research has been carried out to determine the corrosion rate in bentonite clay. Measurements were performed in the laboratory of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb.

Keywords: bentonite clay, electrical resistance, corrosion rate, electrochemical corrosion

Thesis contains: 46 pages, 11 tables, 27 figures and 26 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Supervisor: Full Professor, Frankica Kapor, PhD

Tehnical support and assistance: Gordana Pustaj, PhD

Reviewers: Full Professor Frankica Kapor, PhD

Full Professor Dunja Aljinović, PhD

Assistant Professor Dubravko Domitrović, PhD

Date of defence: 21.09.2017

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. BENTONITNA GLINA 3
2.1. Minerali glina 3
2.1.1. Grupa kaolina 5
2.1.2. Grupa smektita 7
2.2. Montmorillonit 7
2.3. Svojstva bentonita 8
2.4. Vrste bentonita 9
2.5. Nalazišta bentonitne gline 10
3. ELEKTRIČNA OTPORNOST 11
4. KOROZIJA 13
4.1. Termodinamička stabilnost materijala (uzroci korozije) 13
4.2. Kemijska korozija 14
4.3. Elektrokemijska korozija 14
4.3.1. Korozijski potencijal 17
4.4. Metode određivanja brzine korozije 18
4.4.1. Gravimetrijska metoda 18
4.4.2. Elektrokemijske metode 19
4.4.2.1. Tafelova ekstrapolacija 20
4.4.2.2. Linearna polarizacija 21
4.7. Korozija u tlu 22
5. EKSPERIMENTALNI DIO 25
5.1. Materijali i elektrolit 25
5.1.1. Ispitivani metali 25
5.1.2. Elektrolit 25
5.2. Mjerenje električne otpornosti 26
5.3. Mjerenje pH vrijednosti 28
5.4. Elektrokemijska ispitivanja 29
5.4.1. Aparatura 29
5.4.2. Mjerne tehnike 31
6. REZULTATI I RASPRAVA 32
6.1. Električne otpornosti i pH vrijednosti ispitivanih glina 32

6.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja 33
6.2.1. Ispitivanja na Cu elektrodi u Ca bentonitnoj glini 33
6.2.2. Ispitivanja na Cu elektrodi u Na bentonitnoj glini 36
6.2.3. Ispitivanja na Zn elektrodi u Ca bentonitnoj glini 38
6.2.4. Ispitivanja na Zn elektrodi u Na bentonitnoj glini 40
7. ZAKLJUČAK 44
8. LITERATURA 45

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Struktura grupe kaolina (http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/) . 3
Slika 2-2. Struktura grupe smektita (Domitrović, 2012) 4
Slika 2-3. Kaolinit (http://www.hmicronpowder.com/industries/mineral/kaolin)..... 5
Slika 2-4. Lizardit (http://www.mineralicon.de/epages/63696637.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/63696637/Products/Fund106) 6
Slika 2-5. Montmorillonit (https://www.mindat.org/min-2821.html)..... 8
Slika 3-6. Ćelija za mjerenje električne otpornosti (https://www.humboldtmfg.com/soil-box.html) 12
Slika 4-7. Pourbaixov dijagram za bakar (https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKA_POSTOJANOST.pdf) 16
Slika 4-8. Pourbaixov dijagram za cink (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zn-pourbaix-diagram.svg)..... 16
Slika 5-9. Analitička vaga s uzorkom 26
Slika 5-10. Uređaj za mjerenje el. otpornosti (Tinker&Rasor model SR-2)..... 27
Slika 5-11. Postupak mjerenja el. otpornosti 28
Slika 5-12. Pribor za mjerenje pH (WTW model pH 330) 29
Slika 5-13. Potenciostat (Princeton Applied Research model VersaStat 3)..... 30
Slika 5-14. Elektrolitska ćelija s troelektrodnim sustavom..... 30
Slika 5-15. Zn radna elektroda (lijevo) i Cu radna elektroda (desno)..... 31
Slika 6-16. Stabilizacija korozijskog potencijala Cu elektrode u Ca bentonitoj glini 33
Slika 6-17. Linearna polarizacija Cu elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini..... 34
Slika 6-18. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Cu elektrodi u Ca bentonitnoj glini 35
Slika 6-19. Stabilizacija korozijskog potencijala Cu elektrode u Na bentonitoj glini 36
Slika 6-20. Linearna polarizacija Cu elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini..... 36
Slika 6-21. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Cu elektrodi u Na bentonitnoj glini..... 37
Slika 6-22. Stabilizacija korozijskog potencijala Zn elektrode u Ca bentonitoj glini..... 38

Slika 6-23. Linearna polarizacija Zn elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini 39
Slika 6-24. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Zn elektrodi u Ca bentonitnoj glini 40
Slika 6-25. Stabilizacija korozijskog potencijala Zn elektrode u Na bentonitoj glini 41
Slika 6-26. Linearna polarizacija Zn elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini 41
Slika 6-27. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Zn elektrodi u Na bentonitnoj glini 42

POPIS TABLICA

Tablica 5-1. Omjeri smjesa Ca i Na bentonita i vode 25
Tablica 6-2. Električne otpornosti i pH vrijednosti s pripadajućim temperaturama ispitivanih smjesa Ca aktiviranog bentonita i vode 32
Tablica 6-3. Električne otpornosti i pH vrijednosti s pripadajućim temperaturama ispitivanih smjesa Na bentonita i vode 32
Tablica 6-4. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Cu elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini. 34
Tablica 6-5. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Cu elektrodi u Ca bentonitnoj glini 35
Tablica 6-6. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Cu elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini. 37
Tablica 6-7. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Cu elektrodi u Na bentonitnoj glini 37
Tablica 6-8. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Zn elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini. 39
Tablica 6-9. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Zn elektrodi u Ca bentonitnoj glini 40
Tablica 6-10. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Zn elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini 42
Tablica 6-11. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Zn elektrodi u Na bentonitnoj glini 42

1. UVOD

Korozija je proces razaranja konstrukcijskih materijala uzrokovanog fizikalnim, kemijskim i biološkim parametrima. Korozija metala zahtjeva puno više pozornosti nego što joj se pridaje, budući da se radi o spontanom procesu koji se može usporiti ali ne i spriječiti prije svega zbog sve veće upotrebe metala u svim sferama tehnologije te pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla. Mnoge metalne konstrukcije kao što su naftovodi, vodovodne cijevi, kanalizacijske mreže, električni kablovi, metalne žice, rezervoari i ostale metalne građevinske konstrukcije podliježu korozivnom razaranju u dodiru s tlom.

Korozija u tlu je složen problem zbog kompleksnog sastava tla kao i zbog međudjelovanja s ostalim faktorima u okolišu. Korozija u tlu se odvija pretežito uz prisustvo vode. Vlaga koja se zadržava u tlu i u razdobljima bez oborina je izrazito važna. Ona se zadržava u porama i kapilarama tla ovisno o njegovom sastavu i strukturi. Tako će vlažna glinovita tla biti korozivniji okoliš od suhih pjeskovitih tala. Tla se obično klasificiraju po veličini čestica koje ga sačinjavaju. Karakteristike tla osim veličine čestica određuju sadržaj vlage, organskih materijala i živih organizama. Glinena tla se sastoje od čestica veličine $< 0{,}002$ mm (Domitrović, 2012). Ona po svojoj strukturi sadrže veliki broj kapilara koje dulje zadržavaju vodu pa su time korozivnija od pjeskovitih tala.

Gline koje su sastavljene većinom od smektitnih minerala nazivaju se bentonitne gline. One imaju široku upotrebu. Između ostalog, upotrebljavaju se kao materijali za pojačanje uzemljenja, zbog svojih dobrih sorpcijskih svojstava. Uzemljivači koji su ukopani u tim sustavima, kao dio gromobranske instalacije, najčešće su od bakara i cinka. Koriste se bakar i cink jer su metali dobre električne vodljivosti, pogotovo bakar koji ima najbolju električnu vodljivost nakon srebra. Jedan od glavnih uvjeta koje bentonitne gline trebaju ispuniti, je mala korozivnost prema elektrodama koje se koriste kao uzemljivači. Korozija, između ostalog ovisi o pH vrijednosti materijala, te je u alkalnim sredinama mogućnost odvijanja korozije veća. Budući da je korozija rezultat elektrokemijskih procesa, koriste se elektrokemijske tehnike za određivanje brzine korozije (Boling, 2014).

U ovom radu ispitana je brzina korozije u bentonitnoj glini. Svi minerali glina spadaju u filosilikate koji se odlikuju slojevitom strukturom. Prema strukturi gline se dijele u dvije skupine, to su grupa kaolina i grupa smektita. U grupi kaolinita nalaze se minerali

dvoslojne strukture, dok su u grupi smektita minerali troslojne strukture (Domitrović, 2012).

Bentonitne gline nastaju dijagenezom piroklastičnog materijala u alkalnoj sredini (Vrkljan, 2001). Sastoje se od raznih minerala među kojima prevladavaju smektitni minerali uglavnom montmorillonit, a od ostalih minerala mogu se pojaviti još feldspati, biotit, kaolinit, ilit, priroksen i kvarc. Najvažnije svojstvo bentonitnih glina je sposobnost bubrenja upravo zahvaljujući glavnom mineralu montmorillonitu. Svojstvo bubrenja je jako važno jer uzrokuje smanjenje propusnosti gline. Svojstava montmorillonita posljedica su njegove kristalne strukture (Brlek, 2011).

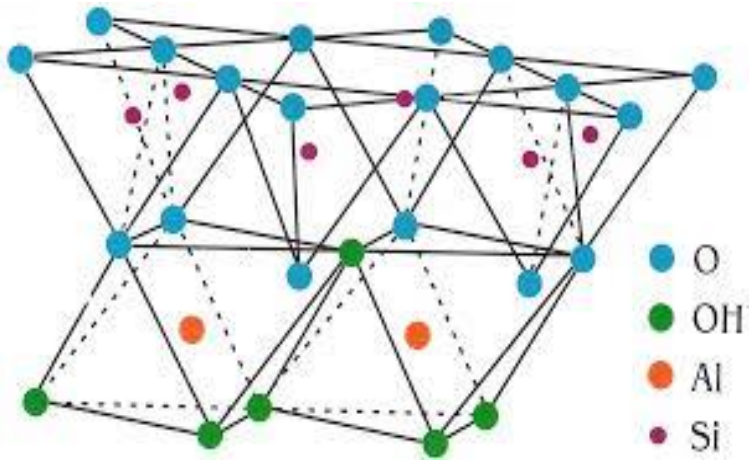
Bentonitne gline imaju široku primjenu zbog svojih fizičko-kemijskih svojstava. Primjenjuju se u naftnoj industriji, u zaštiti zemljišta od erozije, koriste se i za pročišćavanje otpadnih voda, kao sirovina u keramičkoj industriji, kao materijal za izradu nepropusnih barijera u odlagalištima otpada, kao izolacijski materijal u skladištenju radioaktivnog otpada itd. (Slovenec, 2003).

U ovom radu ispitana su elektrokemijska svojstava bakra i cinka u smjesama natrijeve i kalcijeve bentonitne gline i vode u različitim omjerima. Ocjena korozivnosti bentonitnih glina naspram cinkove i bakrove elektrode provedena je mjerenjem električne otpornosti i pH vrijednosti u skladu s normama ASTM G 57 – 95a i AASHTO T 289. Elektrokemijska ispitivanja provedena su u skladu s normom ASTM G 5-94 i to potenciostatsko određivanje korozijskog potencijala, te linearna polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom.

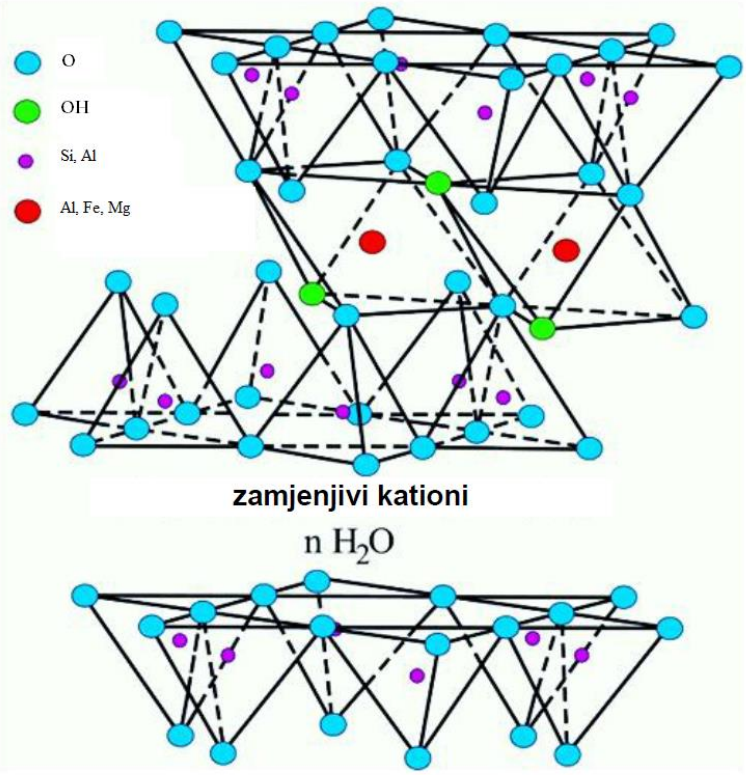
2. BENTONITNA GLINA

2.1. Minerali glina

Minerali glina spadaju u alumosilikate koji su nastali trošenjem i hidrotermalnim procesima. Osim Si i Al sadrže i druge elemente poput Ca, Mg, Fe, Na, K itd. Osnovna struktura minerala glina sastoji se od paketa tetraedrijskih (SiO_4- tetraedri) i oktaedrijskih (Al- oktaedri) mreža. U tetraedrijskoj mreži svaki silicij je okružen s 4 atoma kisika, dok je u mreži oktaedara svaki aluminij okružen s 6 atoma kisika ili (OH)- skupina (slika 2-1). Strukture mogu biti dvoslojne ili troslojne. Dvoslojne strukture sastoje se od oktaedrijskog i tetraedrijskog sloja, a troslojene strukture, od dva tetraedrijska sloja između kojih se nalazi oktaedrijski sloj. Dvoslojne strukture pripadaju grupi kaolinita, a troslojne grupi smektita (Vrkljan, 2001). Veza između slojeva ostvaruje se privlačnim vezama preko atoma O^{2-} iz tetraedra i OH^- iz oktaedra. Središnji ion u tetraedru osim Si^{4+} može biti Al^{3+} ili Fe^{3+}. U oktaedrijskoj mreži centralni kationi, osim Al^{3+} mogu biti Mg^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Li^+, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} (Domitrović, 2012).



Slika 2-1. Struktura grupe kaolina (http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/)



Slika 2-2. Struktura grupe smektita (Domitrović, 2012)

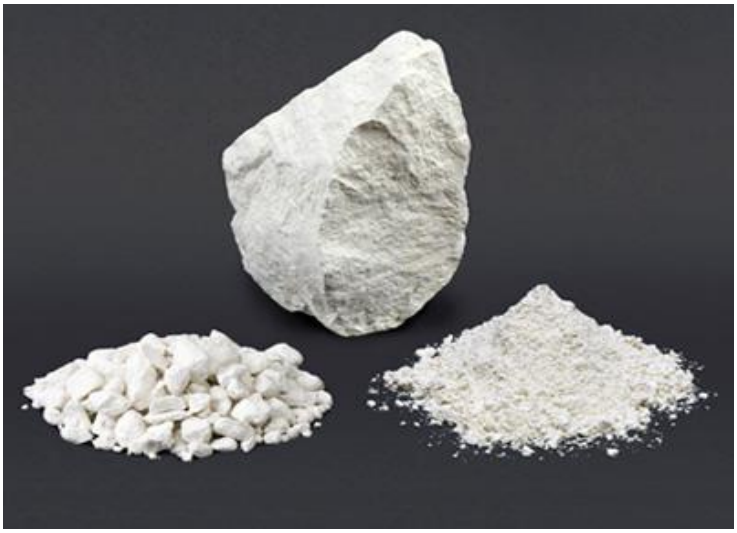
Sastav tetraedrijske mreže uobičajeno se prikazuje kao T_2O_5, gdje je T tetraedrijski kation. Tetraedrijski kation je Si koji može biti zamijenjen s Al, B ili Be. Atomi kisika u bazama tetraedra su neaktivni prema kationima jer svoje elektrone koriste na povezivanje tetraedara u mrežu, dok su atomi kisika u vrhovima tetraedara vezani za kation (Si) jednim elektronom i nose negativan naboj. Prema tome tetraedrijske mreže imaju neaktivnu stranu uz bazu tetraedra, te aktivnu uz vrhove tetraedra, pomoću koje se vežu u slojeve (Slovenec, 2003).

Oktaedrijske mreže mogu biti s dva oktaedrijska kationa po formulskoj jedinici, pa su to mreže tzv.-„gibsitnog“ tipa i takvi filosilikati se nazivaju dioktaedrijski filosilikati. U drugom slučaju možemo imati oktaedrijske mreže s tri oktaedrijska kationa po formulskoj jedinici, te spadaju u mreže tzv.-„brucnitnog“ tipa i takve filosilikate nazivamo trioktaedrijski filosilikati. Na temelju broja mreža, i njihovih kristalnih struktura po jediničnom paketu, minerale glina klasificiramo u grupe. Grupe se dodatno dijele u podgrupe prema kemijskom sastavu te dalje u pojedine vrste minerala glina (Domitrović, 2012).

2.1.1. Grupa kaolina

U grupu kaolina spadaju filosilikati s dvoslojnim paketom (1:1) koji je sastavljen od tetraedrijske i oktaedrijske mreže. Ova grupa se može podijeliti u dvije podgrupe: (1) podgrupu kaolinskih minerala (dioktaedrijskih), te (2) podgrupu serpentinskih minerala (trioktaedrijskih).

U grupu kaolinskih minerala spadaju pravi minerali glina s česticama manjim od 2 μm. To su minerali kaolinit, dickit, nakrit i halloysit. Najrasprostranjeniji od ovih minerala je kaolinit. On se najčešće pojavljuje u obliku ljuskastih i zemljastih agregata, a rjeđe kao kristal listićavog habitusa (Slovenec, 2003). Kaolinit je svijetlih boja, mastan na opip i i jako je mekan, tvrdoća mu je 1 prema Mohsovoj ljestvici. Nastaje trošenjem, djelovanjem osnovne vode ili hidrotermalnom metamorfozom aluminijevih minerala (Vrkljan 2001). Kaolinski minerali uobičajeno nastaju pri niskim temperaturama i tlakovima. Glavni protolitni minerali su feldspati i muskovit, odnosno oni minerali koji sadrže dovoljnu količinu aluminija i silicija. Kaolinski minerali se upotrebljavaju u industriji papira, proizvodnji raznih keramika, cementa, guma, plastike itd. Od kaolinskih minerala najčešće se koristi kaolinit jer su ostali minerali rjeđi. On je glavni sastojak glina, lapora i tla. U Hrvatskoj ga ima u brojnim nalazištima poput onih na Banovini i na Moslovačkoj gori. Velikih nalazišta kaolinita također ima i u SAD-u, Češkoj, Francuskoj, Italiji, Kini, Meksiku, Velikoj Britaniji, Ukrajini itd. (Slovenec, 2003).



Slika 2-3. Kaolinit (http://www.hmicronpowder.com/industries/mineral/kaolin)

U grupi serpentinskih minerala najčešći minerali su lizardit, krizotil, i antigorit. Najčešći serpentinski mineral je lizardit. On se nalazi kao masivne i kompaktne nakupine zelene boje. Međutim, zbog fino dispergiranog magnetita, njegova boja je često izmijenjena u sivu, smeđu ili crnu. Lizardit se često asocira s krizotilom, najmanje obilnim mineralom u serpentinima. Krizotil je vlaknastog habitusa i često se naziva serpentinski azbest. Zbog svojeg pojavljivanja u masivnim agregatima, gdje se makroskopski njegov habitus ne opaža, često je asociran s lizarditom. Boja takvih agregata je zelena, dok su vlakana krizotila žuto-zelenkasta sa zlatnim odsjajem. Treći mineral u serpentinima je antigorit. On je drugi mineral po zastupljenosti u serpentinima, nalazi se iza lizardita, a ispred krizotila. Također mu izvorna boja blijedozelena do svijetložuta, može biti izmijenjena zbog primjesa magnetita. Ovaj mineral je žilaviji i manje porozan od ostalih serpentinskih minerala (Slovenec, 2003). Serpentini se pojavljuju u sastavu ultrabazičnih stijena. Nastaju hidrotermalnom metamorfozom magnezijevih silikata. Često zamjenjuju olivine u bazaltima i gabrima. Tvrdoća serpentina je između 2,5 i 4 prema Mohsovoj ljestvici, a gustoća je približno 2,6 g cm $^{-3}$. Oni su gospodarski vrijedni, pogotovo krizotil, koji se upotrebljava kao izolacijski materijal zbog toga što je loš vodič topline, elektriciteta i zvuka te otporan na djelovanje atmosferilija. Koristi se i u proizvodnji papira i azbestnog cementa, te se od lijepih primjeraka izrađuje dekorativni kamen za oblaganje unutarnjhi zidova, a može se izrađivati i nakit. Velika nalazišta serpentina su u Austriji, Rusiji, Kanadi, BiH, Južnoafričkoj Republici itd. (Vrkljan 2001).



Slika 2-4. Lizardit
(http://www.mineralicon.de/epages/63696637.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/63696637/Products/Fund106)

2.1.2. Grupa smektita

Minerali u grupi smektita se klasificiraju u dioktaedrijske i trioktaedrijske smektite. U dioktaedrijske smektite spadaju minerali montmorillonit, beidellit i nontronit, dok trioktaedrijskim smektitima pripadaju minerali stevensit, hectorit, swinefordit, sauconit, yakhontovit, saponit i željezov saponit (Slovenec, 2003). Smektiti mogu nastati trošenjem iz feldspata u slabo lužnatoj sredini, zatim trošenjem vulkanskog stakla u efuzivnim i piroklastičnim stijenama u lužnatoj sredini te površinskim trošenjem bazalta (Slovenec, 2011). Smektiti imaju svojstvo sorpcije raznih organskih tekućina što rezultira bubrenjem. Kristaliziraju u monoklinskom sustavu, međutim zbog vrlo malih dimenzija listića smektita, mofrologija i struktura se mogu vidjeti samo elektronskim mikroskopom. Smektiti se primjenjuju u različitim industrijama. U naftnoj industriji se koriste kao komponenta isplake, zatim za odstranjivanje organskih tekućih i plinovitih nečistoća. U industriji kozmetičkih proizvoda koriste se kao dodatak sapunu, puderu, ruževima, zubnoj pasti itd. Zatim se u farmaceutskoj industriji koristi kao vezivo u tabletama i adsorbens štetnih tvari. Koriste se i za pročišćavanje otpadnih voda, kao sirovina u keramičkoj industriji, kao materijal za izradu nepropusnih barijera u odlagalištima otpada, kao izolacijski materijal u skladištenju radioaktivnog otpada itd. (Slovenec, 2003).

2.2. Montmorillonit

Montmorillonit je mineral iz grupe smektita koji kristalizira u monoklinskom sustavu. Ime je dobio po lokalitetu Montmorillon u Francuskoj. Kao što je ranije spomenuto spada u dioktaedrijske smektite sa sposobnošću bubrenja. Zbog tog svojstva volumen mu se može povećati 2,5 puta. Voda može ući između slojeva što uzrokuje bubrenje i promjenu međuslojnog prostora ovisno u varijatetu minerala. Montmorillonit ima visok kapacitet ionske izmjene zbog čega je silicij iz SiO_4 tetraedra često zamjenjen aluminijem, a dio aluminija iz oktaedrijskog sloja je zamijenjen sa Mg^{2+}, Fe^{3+} itd. Takva izmjena uzrokuje slabljenje veze između slojeva i nesmetan ulazak vode i drugih iona. Rezultat takve izmjene je bubrenje (Vrkljan, 2001). Zbog bubrenja montmorillonitu se smanjuje koeficijent pora te mu uslijed bubrenja opada posmična čvrstoća (Jović, 2009). Montmorillonit je bijele, sive, žute boje ili neke druge boje svijetlije nijanse. Tvrdoća mu je 1-2, a gustoća između 1,7 i 2,7 g cm^{-3}. Nastao je kao produkt vulkanske i hidrotermalne aktivnosti pri čemu nastaje stijena bentonit. Upotrebljava se u prehrambenoj industriji,

tekstilnoj industriji, farmaceutskoj industriji, naftnoj industriji itd. Važan je sastojak isplake koja se upotrebljava u naftnoj industriji. Isplaka je smjesa vode i bentonitne gline koja služi za ispiranje čela bušotine radi iznošenja zdrobljenog materijala tijekom bušenja, a ujedno i hladi pribor kojim se buši. Primjenjuje se još u građevinarstvu, keramičkoj industriji, proizvodnji papira, gume itd. (Vrkljan, 2001).



Slika 2-5. Montmorillonit (https://www.mindat.org/min-2821.html)

2.3. Svojstva bentonita

Bentoniti su stijene nastale izmjenom piroklastičnog materijala, najčešće kiselih tufova pri niskoj temperaturi u alkalnoj sredini. Nastaju hidotermalnom metamorfozom jer se transformacija iz vulkanskog pepela u bentonit odvija pretežito u vodi (Vrkljan, 2001). Ukoliko se proces odvio u slatkoj vodi nastaju kalcijski bentoniti, a ako se odvio u moru nastaju natrijski bentoniti. Bentoniti su sastavljeni od raznih minerala među kojima prevladavaju smektitni minerali uglavnom montmorillonit. Najpoznatije svojstvo bentonita je sposobnost bubrenja. Najodgovorniji mineral za ovo svojstvo je montmorillonit koji ima najveću sposobnost bubrenja od svih prirodnih minerala. Svojstvo bubrenja je jako važno budući da uzrokuje smanjenje koeficijenta pora, a time i smanjenje propusnosti gline (Brlek, 2011). Bubrenje se odvija u dvije faze: intrakristalno bubrenje i osmotsko bubrenje. Prva faza je intrakristalno bubrenje gdje molekule vode hidratiziraju površine suhih čestica

i katione na tim površinama. Ovakva vrsta bubrenja se javlja kod kalcijskih i natrijskih bentonita. Međutim, kod natrijskih bentonita proces može ići i dalje te prijeći u osmotsko bubrenje. To se događa kada se u montmorillonitu na mjestima zamjenjivih kationa nalaze jednovalentni ioni. Tada jednovalentni ioni prelaze iz međuslojnog prostora na vanjsku površinu i stvaraju difuzne dvostruke slojeve koji se međusobno odbijaju. Tako se zbog osmotskog bubrenja volumen natrijeva bentonita bitno više poveća od volumena kalcijskih bentonita (Kovačević Zelić i dr., 2012).

Gline u dodiru s vodom nakon nekog vremenskog perioda postaju plastične. Količina vode koja uzrokuje plastičnost razlikuje se od grupe minerala do grupe, te je za smektite potrebna veća količina vode nego primjerice za kaolinite. Granice plastičnih stanja su granica stezanja (w_S), granica plastičnosti (w_P) i granica tečenja (w_L). Poznavanje ovih granica omogućava klasifikaciju koherentnog materijala (gline i prahovi) u određene skupine za klasifikaciju prema plastičnosti. Ove granice određuju se na temelju ispitivanja u laboratoriju. Gline prolaze kroz 4 vrste stanja s povećanjem vlažnosti. To su čvrsto, polučvrsto, plastično i žitko. Osim granica plastičnosti za klasifikaciju koherentnih materijala potrebno je odrediti i indeks plastičnosti (I_p). Rezultati ispitivanja Atterbergovih granica prikazuju se u dijagramu plastičnosti. Gline mogu biti visoko (H), srednje (I) i niskoplastične ovisno o vrijednosti granice tečenja w_L. Ako je w_L manja od 35 % glina je niskoplastična, ako je w_L između 35 i 50 % glina je srednjeplastična, te ako je w_L veća od 50 % glina je visokoplastična (Kvasnička i dr., 2007).

2.4. Vrste bentonita

Dvije najpoznatije i najčešće korištene vrste bentonita su natrijev bentonit i kalcijev bentonit. Razlikuju se po dominantnom kationu u glavnom mineralu montmorillonitu, natriju ili kalciju. Natrijev bentonit ima visok kapacitet kationske izmjene (CEC) koji se uglavnom kreće između 80 i 130 meq/g. Kalcijev bentonit ima manji kapacitet kationske izmjene i kreće se u rasponu od 40 do 70 meq/g. Čestice Na- montmorillonita imaju veliku površinu koja u kombinaciji s visokim kapacitetom kationske izmjene uzrokuje visoku sorpciju i visoku viskoznost u tvarima niske koncentracije (Herbert Murray, 2007). To je ujedno i razlog visoke sposobnosti bubrenja kako je i objašnjeno u prethodnom poglavlju. Natrijev montmorillonit je poznat po još jednom jedinstvenom svojstvu, tiksotropiji. Ovo svojstvo je važno u naftnoj industriji i hidrogeologiji pri bušenju i injektiranju. Ono

omogućava da se isplaka tijekom bušenja ponaša kao tekućina, a kada bušenje stane kao gel. Zbog toga čestice nabušenog materijala koje se nalaze u isplaci ostanu lebdjeti i ne padaju na dno (Vrkljan, 2001). Sposobnost bubrenja, pahuljasti oblik i čestice fine veličine omogućuju Na-montmorillonitu vrlo dobra brtvena svojstva i zbog toga natrijevi bentoniti mogu djelovati kao brtvene barijere. S druge strane u kalcijevim bentonitima, Ca montmorillonit ima manju površinu čestica, manji indeks bubrenja, manji kapacitet kationske izmjene i manju viskoznost. Ca bentonit je najraširenija i najrasprostranjenija vrsta bentonita i može ga se naći na mnogim nalazištima širom svijeta. On je vrlo dobar apsorbens. Koristi se kao aditiv u različitim kozmetičkim proizodima, parfemima i dezodoransima, deterdžentima, u hrani, zatim u insekticidima, pesicidima i herbicidima (Herbert Murray, 2007).

2.5. Nalazišta bentonitne gline

Bentonitna glina je široko rasprostranjena diljem SAD-a posebno u formacijama gornje krede i tercijara. Glavno i najpoznatije nalazište bentonitne gline je Black Hill u južnoj Dakoti, Wyomingu i Montani. Na tom području je bentonitna glina prvi put opisana, imenovana, te su otkrivene njezine vrijednosti za mnoge industrijske namjene. Također su poznata i komercijalno razvijena ležišta u Texasu i Mississippiju, miocenske do pliocenske starosti. Zatim postoje mnoga vrijedna nalazišta u Arizoni, Nevadi, Kaliforniji i Aljaski. Bentonitne gline ima i u nalazištima u zapadnoj hemisferi, posebno Argentini i Brazilu. U Argentini prevladavaju trijaske stijene u regijama Mendoza i San Juan, te paleocenske i eocenske stijene u Patagoniji. Brazil je siromašniji ležištima bentonita, ali ipak se mogu pronaći u regijama Minas Gerais, Santa Catarina, Paraiba, Parana i Rio Grande do Sul. Kanada isto sadrži ležišta bentonitne gline, posebno u provincijama Manitoba, Saskatchewan i Alberta, gdje je glina u stijenama gornjotrijaske starosti kao i u Dakoti i Montani u SAD-u. Afrički kontinent također obiluje ležištima bentonitne gline, posebno Maroko, Alžir i Mozambik. Maroko i Alžir imaju nalazišta uglavnom u sjevernijim dijelovima iste geološke starosti. To su uglavnom stijene trijasa te miocena i pliocena. U Europi su također bentoniti istraživani i pronađeni u mnogim zemljama. Najistaknutija ležišta nalaze se u Engleskoj, Španjolskoj, Njemačkoj, Mađarskoj, Poljskoj, Rumunjskoj, Češkoj, Italiji, Grčkoj itd. U Engleskoj su najpoznatije formacije gornjokredne starosti na području londonskog bazena te formacije jurske starosti u Somersetu. U ovim nalazištima

prevladava kalcijska bentonitna glina. Jedni od najvažnijih komercijalnih izvora bentonitne gline nalaze se u Njemačkoj. Takva prostrana nalazišta su uglavnom u Bavarskoj u blizini Mainburga, Mossburga i Landshuta. To su bentoniti uglavnom gornjomiocenske starosti. U Grčkoj je nekoliko vulkanskih otoka poznato po bentonitu. Najpoznatiji je otok Milos gdje se nalaze formacije pliocenske starosti. Najpoznatije ležište u Italiji je La Forna na otoku Ponza (Grim i dr., 1978). U Hrvatskoj nalazimo bentonite različite starosti, međutim svi su iste geneze. Nastali su hidrotermalnom izmjenom piroklastičnih stijena. Možemo ih naći u srednjotrijaskim naslagama u Lici kod Donjeg Pazarišta i nedaleko od Potočila u kninskoj Dinari. Zatim u formacijama donjemiocenske starosti kod Bednje i Gornje Jelenske. U Poljanskoj Luci, Banskom brdu u Baranji, Murvinskom jarku i Ognjilu na Moslavačkoj gori slojevi bentonitne gline se nalaze u naslagama badena (Marković, 1998).

3. ELEKTRIČNA OTPORNOST

Električna otpornost tla odnosno stijene je svojstvo koje daje količinu struje koja prođe kroz stijenu kada se uspostavi specifična razlika potencijala. Stijene se razlikuju prema otpornostima, međutim ista stijena može imati širok raspon otpornosti ovisno o količini vode koju stijena sadrži, njenoj mineralizaciji i temperaturi. Gline imaju otpornosti oko 20 Ω m, međutim ona se smanjuje s većim udjelom vode. Postoje različite metode za mjerenje otpornosti te različiti elektrodni rasporedi. Međutim, mjerenja se najčešće izvode četveroelektrodnim rasporedom. To znači da su postavljene dvije potencijalne elektrode između kojih se mjeri napon, te dvije strujne elektrode između kojih se mjeri jakost struje (Šumanovac, 2012).

Električna otpornost je otpor koji mjerimo između suprotnih stranica prizme materijala, ona je obrnuto proporcionalna vodljivosti. Budući da se vrijednosti otpora izražava u Ω, ako se materijal nalazi u kocki jediničnog volumena, tada je električna otpornost u Ω m numerički jednaka izmjerenom otporu. Dakle, električnu otpornost možemo odrediti pomoću izmjerenog otpora i dimenzija prizme prema izrazu:

$$\rho = R\frac{P}{L} \tag{3-1}$$

gdje je R izmjereni otpor u Ω, L udaljenost u metrima između suprotnih stranica, između kojih se mjeri otpor, te P presjek uzorka u m^2. Električna otpornost uzorka se može mjeriti

u različitim mjernim ćelijama. Najčešće korištena ćelija je prikazana na slici 3-6. Ona služi za mjerenje električne otpornosti tla Wennerovom 4- polnom metodom. To je plastična kutija s dva para elektroda postavljenim na suprotnim krajevima. Vanjske elektrode su strujne i priključene su na izvor izmjenične struje, dok su unutarnje elektrode potencijalne i jednako su udaljene od strujnih. Izmjenična struja se koristi za izbjegavanje polarizacije elektroda budući da njezin tok uzrokuje pad napona uzduž mjerene kutije. Pomoću ukupne struje i gradijenta potencijala može se odrediti otpor, te uz poznate dimenzije ćelije i električna otpornost. Kod mjerenja električne otpornosti koriste se komercijalni uređaji s Wennerovim rasporedom elektroda i mogućnošću direktnog očitanja. U ovom postupku pretpostavljamo da je uzorak, odnosno tlo homogeno. Mjerenja otpornosti pokazuju relativnu mogućnost tla da provodi struju. Kada je neki metalni predmet uronjen u provodljivi medij, mogućnost medija da provodi struju će utjecat na veličinu galvanske struje i katodnu zaštitu. Ovakva Wennerova metoda se koristi radi određivanja korozivnosti tla Električna otpornost elektrolita je jedan od važnijih parametara u koroziji (Jarić i dr., 2013).



Slika 3-6. Ćelija za mjerenje električne otpornosti (https://www.humboldtmfg.com/soil-box.html)

4. KOROZIJA

4.1. Termodinamička stabilnost materijala (uzroci korozije)

Korozija je proces razaranja konstrukcijskih materijala, odnosno mijenjanje njihovih mehaničkih i kemijskih svojstava. To je spontan proces međudjelovanja materijala i njegova okoliša i ne može se spriječiti, međutim može se usporiti. Korodirati mogu razni materijali (keramika, staklo, beton itd.), međutim pod pojmom korozija podrazumijeva se korozija metala ukoliko nije drugačije naglašeno. Razlog zbog kojeg su metali podložni koroziji je njihova nestabilnost u čistoj formi. Većina metala u prirodi se nalazi u vezanom stanju, te se u zemljinoj kori pojavljuju u obliku oksidnih i sulfidnih ruda. Da bi se metali dobili iz ruda potrebno je uložiti energiju i pri tome im se povećava Gibbsova energija. Budući da je metalno stanje stanje visoke energije metali imaju tendenciju reagiranja s drugim tvarima i prelaska u stanje niže energije. Dakle možemo reći da je promjena Gibbsove energije pokretačka sila korozije, te što je njezina vrijednost negativnija veća je mogućnost odvijanja reakcije (Stupnišek-Lisac, 2007).

Promjena Gibbsove energije definira se kao razlika Gibbsove energije produkata reakcije (G_P) i Gibbsove energije reaktanta u reakciji (G_R) prema izrazu:

$$\Delta G = G_P - G_R \tag{4-2}$$

Budući da pri postupku dobivanja metala iz rude treba uložiti energiju, odnosno dovesti iz vanjskog izvora, Gibbsova energija produkata (G_P) biti će veća od Gibbsove energije reaktanata (G_R) i time će promjena Gibbsove energije (ΔG) biti pozitivna. Dobiveni metal će se nalaziti u nestabilnom stanju, odnosno stanju visoke energije te će imati tendenciju vratiti se u prirodno stanje. Metal će nastojati gubiti višak energije te će u međudjelovanju s okolišem korodirati i prelaziti u stabilni oblik. U ovom procesu promjena Gibbsove energije bit će negativna jer je $G_P > G_R$. Dakle korozija se odvija zbog razlike slobodne energije između metala i njihove rude. Ta energija je u stalnom međudjelovanju metala i njegove okoline. Nužan uvjet za odvijanje korozije je protok elektrona, koji se odvija zbog razlike potencijala između metala i njegove okoline (Jarić i dr., 2013). Proces korozije je nepovratan, međutim ima izrazitih primjena metala koji ne korodiraju. To su samorodni metali koji zbog niskog stanja energije ne reagiraju s okolišem. Najpoznatiji postojani metali su zlato i platina (Stupnišek-Lisac, 2007).

4.2. Kemijska korozija

Kako je korozija proces razaranja metala i legura koji se događa zbog kemijskih i elektrokemijskih reakcija metala sa sredinom u kojoj se nalazi, razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju prema mehanizmu djelovanja. Kemijska korozija se odvija po zakonima kemijske kinetike heterogenih procesa, te se pojavljuje u neelektrolitima i suhim plinovima. Zbog toga se još naziva suha korozija. Najjednostavniji primjer kemijske korozije je oksidacija metala kisikom. Većina metala zbog negativne Gibbsove slobodne energije nije stabilna pri standardnim uvjetima. Iznimka je zlato koje pri standardnim uvjetima ne reagira s kisikom zbog pozitivne promjene Gibbsove energije, $\Delta G>0$. Da bi došlo do kemijske korozije energija aktivacije reaktanta (G_R) mora biti dovoljno velika da bi se mogla svladat aktivacijska barijera pri dodiru kisika i površine metala. Otpor kemijskoj koroziji najčešće pružaju zaštitna svojstva korozijskih produkata. Prijenos reaktanata do mjesta reakcije je otežan zbog toga što molekule reaktanata difundiraju kroz sve deblji sloj korozijskih produkata i usporava se proces korozije. Važan uvjet za kompaktnost sloja je da volumen produkta korozije bude veći ili jednak od volumena korodiranog metala. Kako bi slojevi bili kompaktni, produkti korozije moraju imati Pilling-Bedworthov (*PB*) omjer između 1 i 2,5. Pilling-Bedworthov omjer je omjer molarnog volumena korozijskog produkta (V_{kp}) i volumena korodiranog metala (V_m).

$$PB = \frac{V_{kp}}{V_m} \tag{4-3}$$

U slučaju previsokog *PB* omjera dolazi do naglog porasta produkata korozije na metalu, a posljedično se javljaju i pukotine. Na brzinu kemijske korozije utječu različiti faktori. Najznačajniji su: svojstva metala, korozijski produkti, stanje površine metala, naprezanja, te agresivna okolina koja okružuje metal (Stupnišek-Lisac, 2007).

4.3. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je proces koji se odvija na granici faza materijal/korozivni elektrolit. Korozivni elektrolit obično predstavljaju: voda, tlo, beton, vodene otopine, zemljina atmosfera itd. Fazu materijal najčešće predstavlja neki metal. Svojstva elektrolita i metala ovise o česticama od kojih se sastoje i privlačnim silama između njih. Metali se sastoje od nepokretnih kationa i pokretljivih elektrona, a elektroliti od kationa i aniona te

neutralnih molekula otapala. Na granici faza dolazi do preraspodjele naboja i stvaranja viška naboja, zbog čega dolazi do narušavanja elektroneutralnosti. Zbog takve raspodjele naboja i usmjerene orijentacije dipola, granica faza se naziva električni dvosloj i uzrokuje promjenu potencijala. Dvosloj se sastoji od dva dijela, Helmholtzov dio i Gouy-Chapmanov dio. U Helmholtzovom dijelu se odvija linerana promjena potencijala, a u Gouy- Chapmanovom dijelu potencijal se mijenja eksponencijalno. Struktura električnog dvosloja djelomično utječe na brzinu korozije, a time i na stabilnost površine metala te njegovu čvrstoću (Jarić i dr., 2013).

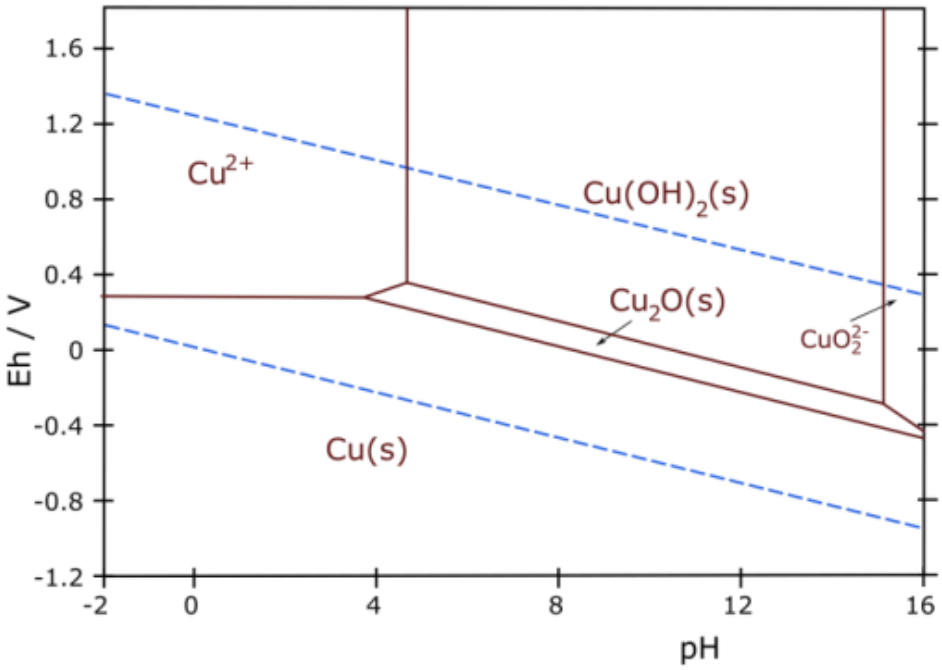
Elektrokemijska korozija je redoks proces, dakle odvijaju se procesi redukcije i oksidacije. Procesi redukcije i oksidacije odvijaju se u sustavu metal/elektrolit. Oksidacija je kemijska reakcija otpuštanja elektrona kod metala pri čemu nastaje negativan naboj, dok je redukcija primanje odnosno vezanje elektrona i nastaje pozitivan naboj. Ove reakcije su povratne, odvijaju se u oba smjera pri čemu se brzo uspostavlja ravnoteža. Ravnotežni elektrodni potencijal može se izračunati pomoću Nernstove jednadžbe koja ima veliko teorijsko i praktično značenje. Dakle ravnotežni potencijal računamo prema izrazu:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} ln\frac{a_{oks}}{a_{red}} \qquad (4\text{-}4)$$

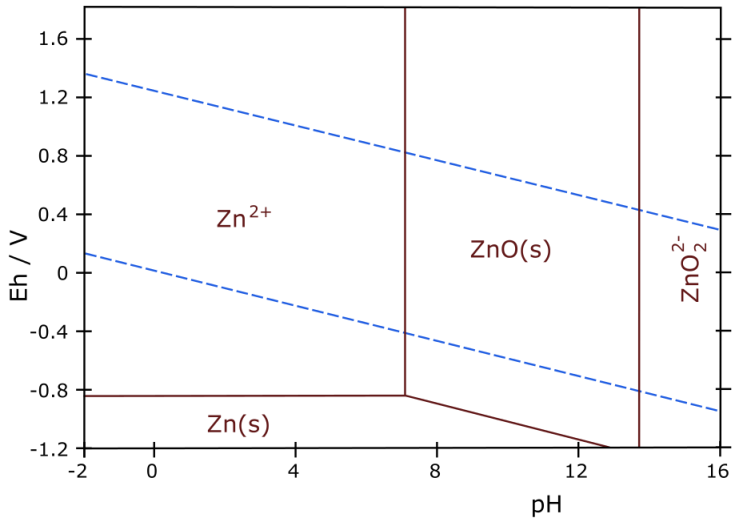
gdje je E ravnotežni potencijal za nestandardne uvjete, E^0 standardni ravnotežni potencijal za standardne uvjete, R opća plinska konstanta (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), T apsolutna temperatura, z broj elektona, F Faradayeva konstanta, a_{oks} aktivnost oksidansa, a_{red} aktivnost reducensa (Stupnišek-Lisac, 2007).

Belgijski elektrokemičar Marcel Pourbaix izradio je dijagrame elektrokemijskih ravnoteža za različite metale u vodi. Takvi dijagrami prikazuju ovisnost ravnotežnog potencijala (E) o pH otopine i nazivaju se Pourbaixovi dijagrami. Pourbaix dijagrami su konstruirani na temelju Nernstove jednadžbe, termodinamičkih podataka i topljivosti spojeva te se prikazuju u dvodimenzionalnom prikazu gdje se na ordinati nalazi ravnotežni potencijal, a na apscisi vrijednosti pH. Svaki dijagram se sastoji od nekoliko područja, to su područje pasivnosti, područje korozije i područje imuniteta metala (Pustaj, 2014). Na svakom dijagramu unesene su dvije linije, linija a i linija b, između kojih je područje termodinamičke postojanosti vode. Linije odgovaraju elektrokemijskoj ravnoteži vode s produktima njene redukcije (linija a) i oksidacije (linija b). Iznad i ispod tih linija voda je

nestabilna (Stupnišek-Lisac, 2007). Na slici 4-7 i 4-8 prikazani su Pourbaixovi dijagrami za bakar i cink.



Slika 4-7. Pourbaixov dijagram za bakar (https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKA_POSTOJANOST.pdf)



Slika 4-8. Pourbaixov dijagram za cink (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zn-pourbaix-diagram.svg)

Pourbaixovi dijagrami osim utvrđivanja područja pasivnosti, korozije i imuniteta metala omogućuju još: predviđanje spontanosti reakcije, utvrđivanje sastava korozijskih produkata koji se stvaraju pri određenom potencijalu ili ph vrijednosti, predviđanje promjena u okolišu koje utječu na elektrokemijske reakcije, identificiranje moguće katodne reakcije korozije. Glavni nedostatak *E-pH* dijagrama je to što su namijenjeni za ravnotežne uvjete, ograničeni su na čistu vodu i 25 ˚C te ne daju informaciju o brzini korozije (Pustaj, 2014).

4.3.1. Korozijski potencijal

Procesi elektrokemijske korozije odvijaju se po istim zakonima kao i druge elektrokemijske reakcije. Temelj moderne teorije korozije predstavlja Wagner-Traudova teorija mješovitog potencijala. Prema ovoj teoriji nužan uvjet za odvijanje korozijskog procesa je istovremeno i nezavisno odvijanje najmanje dvije elektrokemijske reakcije. Teorija se temelji na dvije osnovne hipoteze. Prema prvoj hipotezi, kao što je već rečeno, svaka korozijska reakcija se temelji na najmanje dvije pojedinačne, nezavisne reakcije, te uz to vrijedi princip aditivnosti. Za princip aditivnosti dogovorno je uzeto da je katodna struja negativna, a anodna pozitivna. Prema drugoj hipotezi tijekom odvijanja elektrokemijske reakcije ne dolazi do akumulacije naboja. To znači da za vrijeme korozije izoliranog metala ukupna brzina oksidacije mora biti jednaka ukupnoj brzini redukcije (Jarić i dr., 2013).

U elektrokemijskim ispitivanjima obično se mjeri promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću elektromotorne sile između radne i referentne elektrode. Referentna elektroda je poznatog i konstantnog potencijala te služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. Kao referentne elektrode mogu se upotrijebiti Hg/Hg_2Cl_2, Ag/AgCl, $Cu/CuSO_4$ ili neke druge. Mjerenjem potencijala utvrđuje se je li korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se njezin mehanizam tijekom vremena (Stupnišek-Lisac, 2007).

Promjena potencijala uzorkovana tokom struje naziva se polarizacija. Korozijski potencijal E_{kor}, koji se uspostavlja na površini metala za vrijeme odvijanja korozijske reakcije, razlikuje se od ravnotežnog potencijala katodne i anodne reakcije za prenapon η. To znači da pri tom potencijalu (E_{kor}) korozijske reakcije nisu u termodinamičkoj ravnoteži već su

anodne površine metala polarizirane u odnosu na reverzibilni potencijal anodne reakcije za iznos prenapona:

$$\eta_a = E_{kor} - E_{rav} \quad (4\text{-}5)$$

dok su katodne polarizirane u odnosu na reverzibilni potencijal katodne reakcije za prenapon:

$$\eta_k = E_{kor} - E_{rav} \quad (4\text{-}6)$$

Korozijski potencijal ovisi o stanju površine metala dok ravnotežni potencijali ne ovise. Razlikujemo 3 vrste polarizacije prema uzroku postanka: aktivacijsku, koncentracijsku i kombiniranu (Pustaj, 2014).

4.4. Metode određivanja brzine korozije

Brojne su metode određivanja brzine korozije i parametara korozijskih reakcija. Odabir određenje metode za provedbu ispitivanja ovisi o praktičnosti i dostupnosti potrebnih instrumenata. Metode koje su koriste za ispitivanje korozije su: kontrola površine metala, volumetrijske metode, konduktometrijska metoda, analitičke metode, mjerenje dubine pittinga, ubrzane metode, elektrokemijske metode itd. (Stupnišek-Lisac, 2007).

Najvažnije i najčešće korištene metode su analitičke i elektrokemijske. U analitičke metode spadaju: gravimetrijska metoda, spektroskopska analiza korozivnog medija, mjerenje volumena plina i dr. Gravimetrijska metoda se još naziva metoda gubitka mase jer se temelji na mjerenju promjene mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Ona je jedna od najpouzdanijih metoda, ali je vremenski dugotrajna i ograničena samo na pojedine korozijske sustave. Sve elektrokemijske metode se temelje na Faradayevom zakonu koji povezuje količinu tvari koja se izluči pri elektrolizi s količinom protekle struje (Jarić i dr., 2013).

4.4.1. Gravimetrijska metoda

Kao što je već rečeno gravimetrijska metoda je jedna od najpouzdanijih metoda za određivanje brzine korozije, međutim glavni nedostatak je ograničenost upotrebe. Ona daje informacije samo o jednolikoj koroziji dok o drugim oblicima korozije ne daje nikakve

informacije. Osim toga sam postupak ispitivanja je dugotrajan. On zahtjeva dugotrajnu izloženost materijala korozivom mediju, a time sporo dolazimo do potrebnih informacija (Jarić i dr., 2013).

Metoda se temelji na Fardayevom zakonu koji povezuje količinu oksidirane ili reducirane tvari s protekom električne struje. Promjena mase uzorka mjeri se vaganjem uzorka prije i nakon njegovog izlaganja agresivnom mediju, a brzina korozije računa se prema izrazu:

$$v_{\text{kor}} = \frac{\Delta m}{P * \Delta t} = Ee\,\frac{I}{P} \tag{4-7}$$

gdje je Δm promjena mase uzorka, Δt vrijeme trajanja pokusa, P površina uzorka, I jakost struje, a Ee elektrokemijske ekvivalent koji se dobije iz izraza:

$$Ee = \frac{M}{zF} \tag{4-8}$$

gdje M predstavlja molarnu masu, z broj razmijenjenih elektrona u reakciji, a F Faradayevu konstantu (26,8 A h mol^{-1}). Ako uzmemo da je gustoća struje određena izrazom:

$$j = \frac{I}{P} \tag{4-9}$$

onda iz jednadžbe (4-5) možemo dobiti gustoću struje prema izrazu:

$$j_{\text{kor}} = \frac{\Delta m}{Ee * P * \Delta t} \tag{4-10}$$

Gustoća struje se izražava u A cm^{-2}, a brzine korozije u mm god^{-1} (Jarić i dr., 2013).

4.4.2. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode za praćenje brzine korozije metala ili agresivnosti okoliša mogu se podijeliti na tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode koje se svode na mjerenje polarizacijskih krivulja granice faza metal/korozivni elektrolit. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon na temelju kojih se dobiva slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju (Stupnišek-Lisac, 2007).

Ispitivanja se mogu provoditi u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu. U dvoelektrodnom sustavu granica faza koja se ispituje tj. radna elektroda mora se povezati s nepolariziranom granicom faza tj. referentnom elektrodom. Referentna elektroda je elektroda poznatog i konstantnog potencijala i služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. U dvoelektrodnom sustavu moguće je mjeriti potencijal radne elektrode prema referentnoj elektrodi ili vremensku promjenu potencijala radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu. Kada se elektroda želi polarizirati tada se mijenja dvoelektrodni sustav za troelektrodni uvođenjem još jedne elektrode. Takva elektroda naziva se protuelektroda ili pomoćna elektroda i služi kao vodič koji zatvara strujni krug. Ona je vezana s radnom elektrodom preko potenciostata pomoću kojeg se radna elektroda polarizira na unaprijed zadane stalne vrijednosti potencijala a mjeri se struja. Na takvoj potenciostatskoj teoriji temelji se više metoda za određivanje brzine korozije među kojima i one korištene u ovom radu; tafelova ekstrapolacija te linearna polarizacija. Osim potenciostatskih metoda postoje i potenciodinamičke metode koje se temelje na linearnoj promjeni potencijala s vremenom (Jarić i dr., 2013).

Za razliku od elektrokemijskih tehnika s istosmjernom strujom kod kojih dolazi do narušavanja sustava, pri upotrebi elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava.

4.4.2.1. Tafelova ekstrapolacija

Tafelova ekstrapolacija je jedan od načina određivanja brzine korozije pomoću gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala korištenjem DC tehnika. Procedura kod određivanja Tafelovih krivulja zasniva se na eksperimentalno izmjerenim vrijednostima struje I i potencijala E koji su dobiveni stacionarnom ili potenciodinamičkom metodom. Odvija se potenciodinamička polarizacija radne elektrode u anodom i katodnom pravcu u određenim iznosima u odnosu na korozijski potencijal. Određuje se ovisnost potencijala o struji za anodnu i katodnu reakciju. Eksperimentalno je utvrđeno da je dovoljan iznos polarizacije radne elektrode ± 250 mV, pri brzini promjene potencijala od 0,1 mV s^{-1} uz konstantno bilježenje struje između elektroda. Rezultati se prikazuju u polulogaritamskom dijagramu *E-log I* (Mladenović i dr., 2012). Ekstrapolacijom lineranih dijelova anodne i katodne krivulje na korozijski potencijal dobiva se vrijednost korozijske struje, a iz nagiba

tih lineranih dijelova izračunavaju se nagib anodnog Tafelovog pravca (β_A) i nagib katodnog Tafelovog pravca (β_K) (Jarić i sur., 2013). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuje se veličina logaritma korozijske struje, odnosno vrijednost gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala. Pomoću tih podataka može se izračunati brzina korozije u određenoj korozijskoj sredini (Mladenović i dr., 2012).

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi:

$$j = j_0\left\{exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right]\right\} \quad (4\text{-}11)$$

gdje je: *j*- gustoća struje, j_0- gustoća struje izmjene, η- prenapon, *z*- broj elektrona, *F*- Faradayeva konstanta (F= 9,648 *10^{-4} C mol^{-1}), *R*- opća plinska konstanta (*R*= 8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$), *T*- termodinamička temperatura (K), α- koeficijent prijenosa (Stupnišek-Lisac, 2007).

Kada je prenapon reakcije tako velik da se struja redukcije može zanemariti onda jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0\left\{exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]\right\} \quad (4\text{-}12)$$

Kada se jednadžba logaritmira onda poprima sljedeći oblik:

$$\eta = \frac{-2{,}303\,RT}{zF(1-\alpha)}\log j_0 + \frac{-2{,}303\,RT}{zF(1-\alpha)}\log j \quad (4\text{-}13)$$

Nagib anodnog Tafelovog pravca β_a računa se prema izrazu:

$$\beta_a = \frac{2{,}303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (4\text{-}14)$$

Dok se nagib katodnog Tafelovog pravca β_k računa prema izrazu (Stupnišek-Lisac, 2007) :

$$\beta_k = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF} \quad (4\text{-}15)$$

4.4.2.2. Linearna polarizacija

Određivanje brzine korozije metodom linearne polarizacije temelji se na mjerenju polarizacijskog otpora. Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji. Metoda

polarizacijskog otpora omogućuje trenutno mjerenje korozijske brzine u ravnotežnom stanju. Ova metoda se temelji na činjenici da je količina slobodnih elektrona potrebna za polarizaciju radne elektrode proporcionalna gustoći korozijske struje, koja se može preračunati u korozijsku brzinu (Pustaj, 2014).

Kada se primjenjuje polarizacija u malim iznosima potencijala u području korozijskog potencijala, tada se logaritamska ovisnost Tafelovih krivulja može aproksimirati pravcem *E-I*. Područje potencijala u kojem se ova aproksimacija može provesti je ± 20 mV u odnosu na korozijski potencijal. Postupak mjerenja izvodi se potenciodinamičkom metodom uz brzinu promjene potencijala od 0,1 mV s^{-1}, uz pomoć odgovarajućeg potenciostata. Rezultat mjerenja je pravac u *E-I* dijagramu iz čijeg se nagiba dobije polarizacijski otpor (Mladenović i dr., 2012).

Kao što je već rečeno, vrijednost polarizacijskog otpora određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_{\mathrm{P}} = \frac{S\Delta E}{\Delta L} \tag{4-16}$$

Gdje je *S* površina radne elektrode, *ΔE* promjena potencijala, a *l* duljina.

Tehnike za mjerenje brzine korozije razvili su Stern i Geary i iz njihove jednadžbe može se odrediti gustoća korozijske struje prema izrazu:

$$I_{\mathrm{kor}} = \frac{B}{R_P} \tag{4-17}$$

Gdje je *B* Stern-Geary konstanta koja ovisi o korozijskom sustavu:

$$B = \frac{\beta_a \beta_k}{2{,}3(\beta_a + \beta_k)} \tag{4-18}$$

Gdje se β_{a} i β_{k} nagibi anodnog i katodnog Tafelova pravca koji se računaju prema izrazima 4-14 i 4-15 (Pustaj, 2014).

4.7. Korozija u tlu

Tlo je agregat minerala, organske tvari, vode i plinova. Ono je vrlo kompleksno po sastavu, a samim time i po korozijskom ponašanju. Tlo se ponaša kao korozivni elektrolit prema metalima ukopanim u njega. Razni klimatski faktori mogu značajno utjecati na svojstva tla,

prije svega količina oborina, temperatura, vjetrovitost i solarizacija. Svojstva tla su u uskoj vezi s brzinom korozije metala ukopanog u tlo, a budući da se svojstva tla mogu mijenjati, može se mijenjati i korozija u tlu od iznimno brze do zanemarive. Korozija u tlu odvija se uglavnom uz prisutnost vode, a uvjeti u tlu mogu biti različiti, od onih sličnih atmosferskim do onih sličnih uvjetima u prirodnoj vodi. Koji će uvjeti prevladati ovisi o kompaktnosti tla i količini prisutne vode (Jarić i dr., 2013).

Korozija u tlu odvija se po elektrokemijskom mehanizmu. Glavni razlog tome je prisutnost vode, jer u potpuno suhim tlima nema korozije. Oborinska voda padne na tlo i ulazi u njega kroz površinu, kreće se djelovanjem gravitacije prema većim dubinama pa se naziva i gravitacijska voda. Brzina prolaza vode prema većim dubinama ovisi o veličini pora i strukturi tla. Određena količina vode zadržava se u kapilarama tla, a budući da glinena tla sadrže veliki broj kapilara zadržavat će puno dulje vlagu nego pjeskovita tla. Tako da će glinena tla biti vjerojatno korozivnija od pjeskovitih. Međutim, fluktuacija sadržaja vode u tlu je puno važniji parametar za određivanje korozivnosti tla. Osim vode, u porama tla, mogu se nalaziti i plinovi iz atmosfere. Tako će aeracija tla ovisiti o količini pora i zapunjenosti pora vodom. Glinena tla su guste strukture i imaju manje pora za difuziju kisika nego pjeskovita (Jarić i dr., 2013).

Budući da je korozija metala u tlu elektrokemijske prirode odvijaju se i elektrokemijski procesi oksidacije i redukcije. Metali uronjeni u tlo oksidiraju, odnosno otpuštaju elektrone i tvore metalne ione, dok drugi segmenti tla kao što su kisik i voda se reduciraju odnosno primaju elektrone. Metalni kationi nastali oksidacijom uronjenog metala u tlu često reagiraju s vodom ili drugim vrstama u okolišu formirajući okside, hidrokside ili neke druge korozijske produkte. Korozijski produkti osim anodnim reakcijama nastaju i katodnim reakcijama kao primjerice hidroksilni ioni (Jadrejčić, 2013).

Vrstu i brzinu korozije u tlu određuju vlažnost tla, udio kisika u tlu, električna otpornost tla, mikroorganizmi u tlu i temperatura tla. Zbog vlage u tlu odvija se elektrokemijska korozija metala. Povećanjem vlažnosti tla olakšava se odvijanje anodnog procesa, odnosno oksidacije metala u tlu, zatim se smanjuje električna otpornost tla, ali se istovremeno i otežava odvijanje katodnog procesa, odnosno redukcije. Propusnost tla ovisi o njegovom sastavu i kompaktnosti. Kako je već rečeno, aeracija tla ovisi o sadržaju vode u porama te će se pri većoj aeraciji tla korozijski proces brže odvijati budući da je olakšano odvijanje katodnog procesa (Mladenović i dr., 2012).

Električna otpornost tla je osnovni kriterij za ocjenu korozijske aktivnosti tla. Ona ovisi o sastavu tla, vlažnosti tla, količini otopljenih soli i strukturi tla. Ako je električni otpor manji veća je mogućnost odvijanja korozije. Povećanjem sadržaja soli u tlu smanjuje se električni otpor tla. Od kationa u tlu su najčešće prisutni kalij, natrij, magnezij i kalcij te oni povećavaju vodljivost elektrolita odnosa tla, a time i ubrzavaju koroziju metala. Prisutnost aniona u tlu također ubrzava koroziju metala, osim ako anioni reagiraju s kationima metala koji korodira i daju netopive soli (Mladenović i dr., 2012).

Kiselost tla također utječe na proces korozije. Kiselost tla djelomično nastaje formiranjem ugljičnog dioksida uslijed biološke aktivnosti. Ekstremno kisela tla s pH manjim od 4,0 mogu uzrokovati brzu koroziju tehničkih metala i čelika. Međutim takva kiselost tla je vrlo rijetka i pojavljuje se u područjima gdje se akumuliraju velike količine kiselog biljnog materijala. Budući da većina tala ima pH vrijednost u rasponu od 5,0 do 8,0 možemo reći da brzina korozije u tlu ovisi mnogo više o drugim faktorima nego o pH vrijednosti (Jarić i dr., 2013).

Mikroorganizmi u tlu također mogu utjecati na ubrzanje korozije metala, pogotovo ako se nalaze u velikim količinama. Bakterije koje se nalaze u tlu mogu se podijeliti u dvije skupine: anaerobne i aerobne. Anaerobne se javljaju u sredinama s nedostatkom kisika, dok su aerobne aktivne u sredinama bogatim kisikom. Najveću ulogu za odvijanje korozije predstavljaju anaerobne sulfatne bakterije. U pravilu anaerobna korozija metala nastaje u neaeriranom tlu s znatnim količinama sulfatnih soli (Mladenović i dr., 2012).

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu ispitivana su elektrokemijska svojstva metala cinka i bakra u bentonitnoj glini, te električna otpornost gline u smjesi s vodom, i pH vrijednost smjese. Od elektrokemijskih ispitivanja provedena su mjerenje korozijskog potencijala i linearna polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom. Elektrokemijska ispitivanja su provedena prema standardu ASTM G 5-94 . Mjerenje električne otpornosti uzoraka provedeno je prema standardu ASTM G 57 – 95a., a pH vrijednost je određena prema standardu AASHTO T 289.

5.1. Materijali i elektrolit

5.1.1. Ispitivani metali

Ispitivani metali su cink i bakar. Kao bakar korišten je elektrolitski bakar čistoće 99,95 %, a za cink je korištena čista cinkova elektroda dobivena vrućom galvanizacijom.

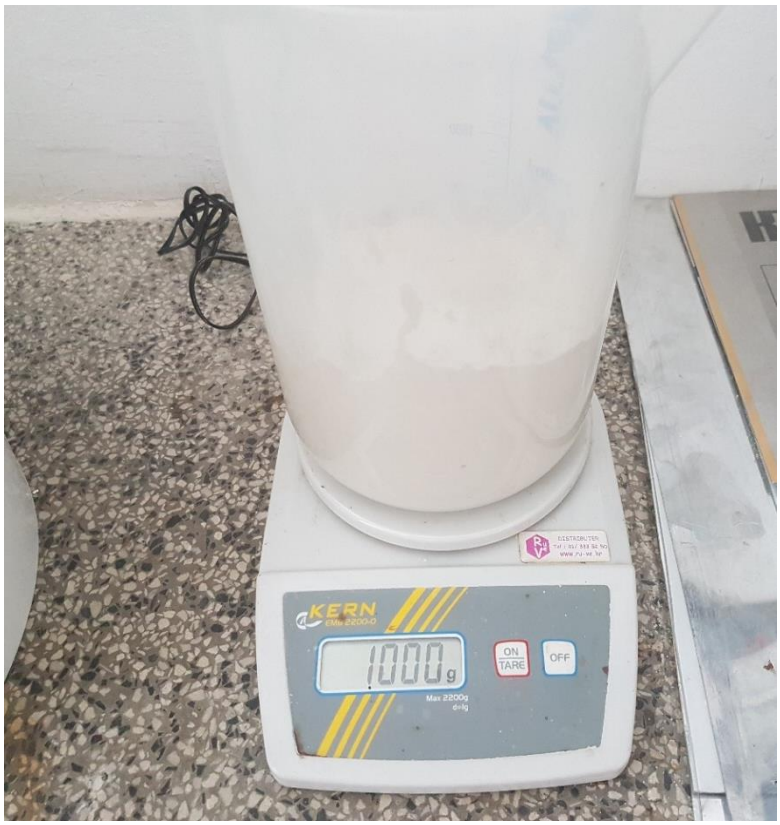
5.1.2. Elektrolit

Elektrolit u kojem se provodilo mjerenje je smjesa bentonitne gline i destilirane vode u različitim omjerima. Za provedbu ovih ispitivanja korištene su natrijeva i kalcijeva bentonitna glina. Pripremljeno je 6 uzoraka, odnosno smjesa bentonite gline i destilirane vode. U tablici 5-1. prikazani su korišteni omjeri Ca i Na bentonitne gline i vode.

Tablica 5-1. Omjeri smjesa Ca i Na bentonita i vode

Omjer H_2O i Ca bentonita	0,5 : 1	1 : 1	2 : 1
Omjer H_2O i Na bentonita	0,7 : 1	1 : 1	2 : 1

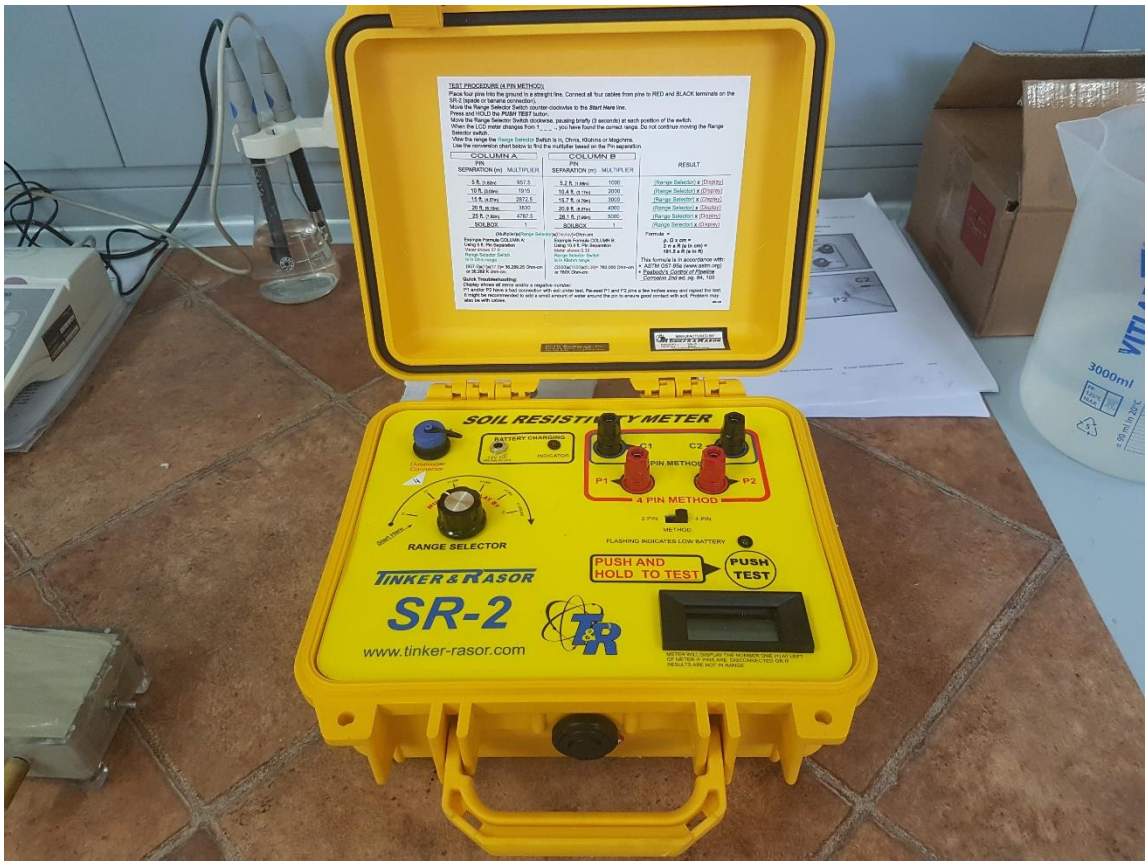
Razlog zbog kojeg u smjesi natrijeve bentonitne gline i vode nije korišten omjer 0,5: 1 je veća sorpcija natrijeve bentonitne gline i nemogućnost miješanja smjese u tom omjeru. Smjese ispitivanih uzoraka pripremljene su miješanjem odvagane mase bentonitne gline (slika 5-8) i destilirane vode do postizanja homogenosti smjese.



Slika 5-9. Analitička vaga s uzorkom

5.2. Mjerenje električne otpornosti

Mjerenje električne otpornosti uzoraka provedeno je prema standardu ASTM G 57 – 95a. Za mjerenja je korišten uređaj Tinker&Rasor model SR-2, koji koristi Wennerovu metodu sa 4 elektrode (slika 5-9) uz standardiziranu kutiju za uzorak .



Slika 5-10. Uređaj za mjerenje el. otpornosti (Tinker&Rasor model SR-2)

Uređaj za mjerenje električne otpornosti koristi Wennerovu 4-polnu metodu što znači da sadrži dvije strujne elektrode i dvije potencijalne. Strujne elektrode su vanjske i između njih se mjeri jakost struje, dok su potencijalne elektrode unutarnje i između njih se mjeri napon. Rezultat mjerenja je otpor, R, a otpornost ispitivane gline, ρ, računa se prema izrazu:

$$\rho = \frac{R*A}{a} \tag{5-19}$$

gdje su:

ρ – otpornost uzorka (Ω cm)

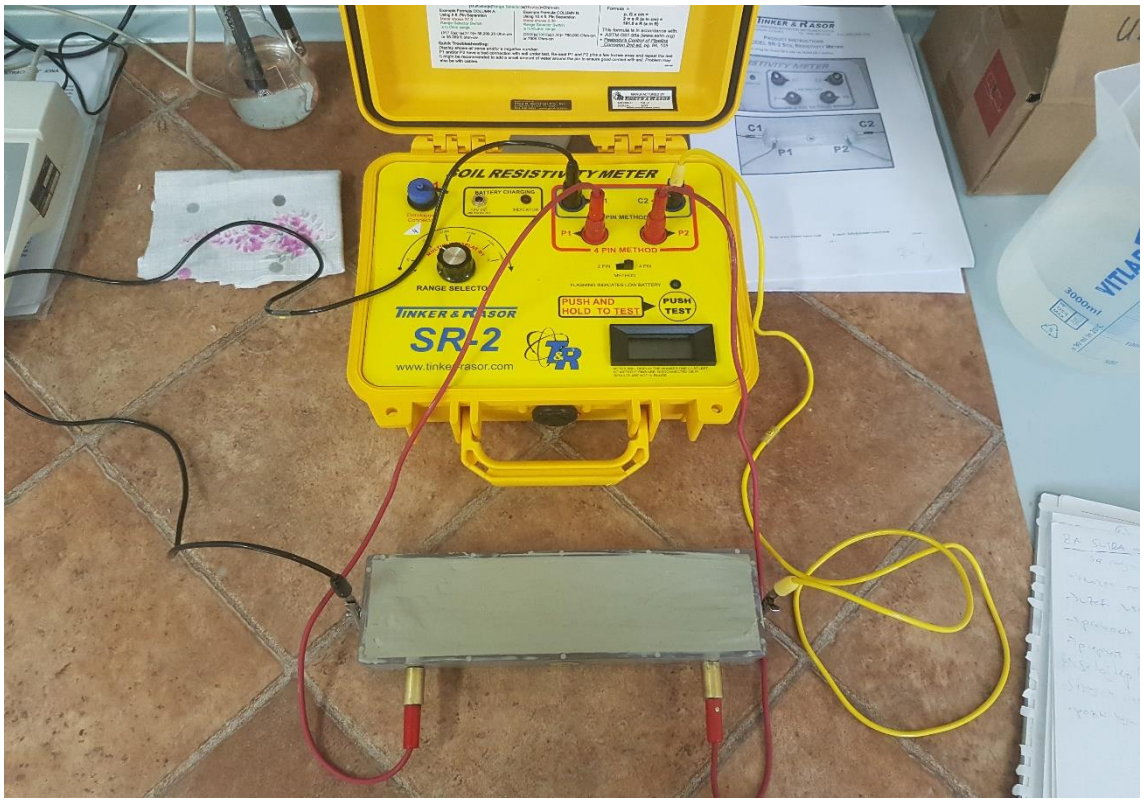
R – izmjereni otpor (Ω)

A–površina poprečnog presjeka ćelije za uzorak, okomita na tok struje (cm^2)

a – udaljenost između elektroda ćelije, mjerena između unutarnjih rubova elektroda (cm)

Budući da omjer A/a za korištenu ćeliju za uzorak iznosi 1 cm tada se dobiveni otpor množi s faktorom 1.

Pripremljena, homogenizirana smjesa gline i vode ravnomjerno se rasporedi uzduž ćelije. Ćelija se potom poveže s instrumentom koji mjeri električni otpor. Slika 5-10 prikazuje uređaj za mjerenje električne otpornosti povezan s standardiziranom ćelijom s pripremljenom smjesom.



Slika 5-11. Postupak mjerenja el. Otpornosti

5.3. Mjerenje pH vrijednosti

Mjerenje pH vrijednosti uzoraka je provedeno prema normi AASHTO T 289. Ova metoda se koristi za određivanje pH vrijednosti uzorka u laboratoriju. Svrha ovog mjerenja je nadopuna mjerenja otpornosti gline u svrhu utvrđivanja preciznijih uvjeta koji mogu utjecati na brzinu korozije ukopanih metala. Za određivanje pH vrijednosti korišten je WTW model pH 330 uređaj prikazan na slici 5-11.



Slika 5-12. Pribor za mjerenje pH (WTW model pH 330)

5.4. Elektrokemijska ispitivanja

5.4.1. Aparatura

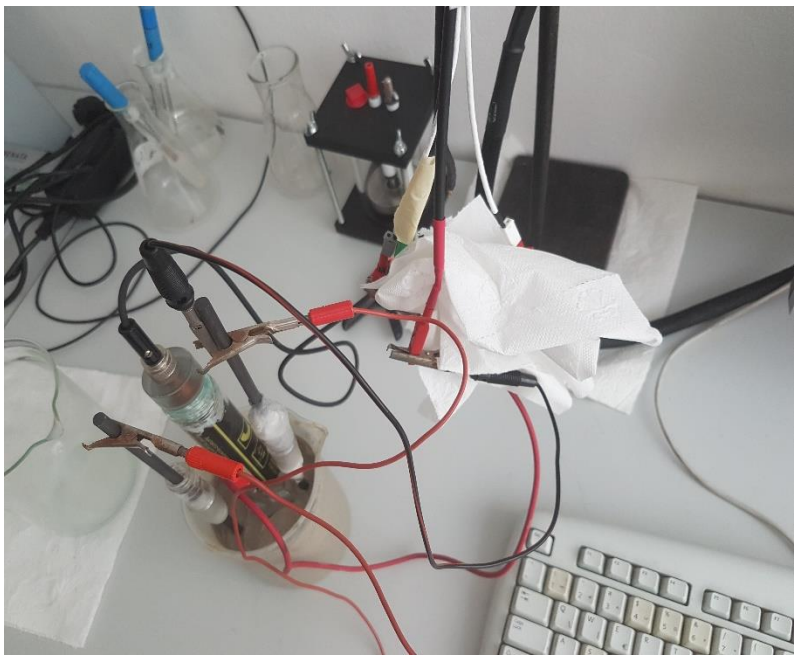
Elektrokemijska ispitivanja su provedena prema standardu ASTM G 5-94. Elektrokemijska ispitivanja su provedena na potenciostatu / galvanostatu Princeton Applied Research model VersaStat 3 uz VersaStudio program za analizu podataka.

Korištena je elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom. Kao referentna elektroda korištena je $Cu/CuSO_4$, kao protuelektrode korištena su dva grafitna štapića, a za radnu elektrodu uzeta su dva metala, cink i bakar. Elektrolit u kojem se provedena ispitivanja su smjese glina i vode dane u tablici 5-1. Na slici 5-12 prikazan je potenciostat Princeton Applied Research model VersaStat 3 s troelektrodnim sustavom (slika 5-13) pomoću kojih su provedena ispitivanja.



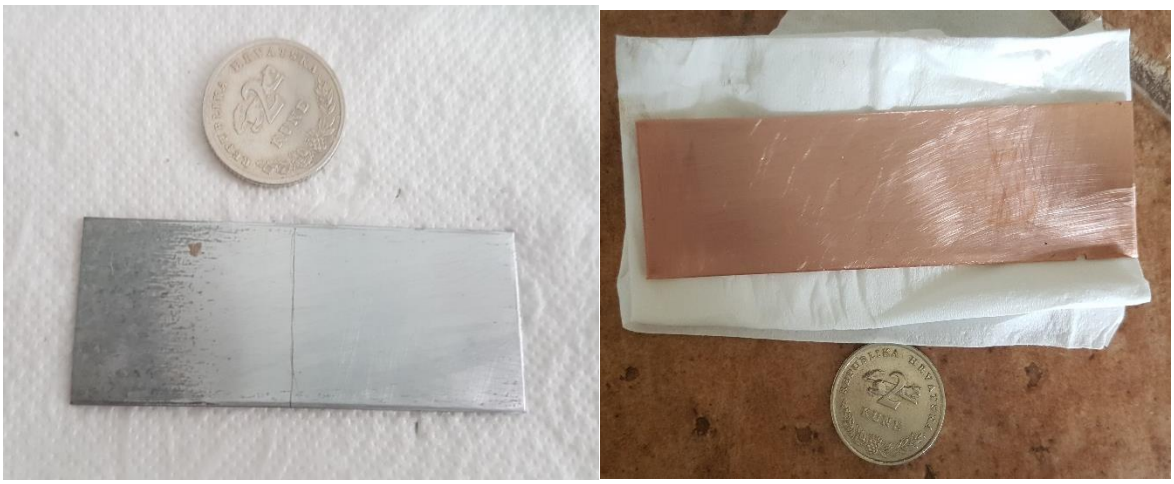
Slika 5-13. Potenciostat (Princeton Applied Research model VersaStat 3)

Od elektrokemijskih ispitivanja provedeni su mjerenje korozijskog potencijala i linearna polarizacija s Tafelovom ekstrapolacijom.



Slika 5-14. Elektrolitska ćelija s troelektrodnim sustavom

Prije svih ispitivanja površina radnih elektroda je obrađena brusnim papirom finoće 600, odmašćena alkoholom i isprana destiliranom vodom. Na slici 5-14 prikazane su radne elektrode cinka i bakra.



Slika 5-15. Zn radna elektroda (lijevo) i Cu radna elektroda (desno)

5.4.2. Mjerne tehnike

Istraživanje brzine korozije cinka i bakra u bentonitnoj glini provedeno je sljedećim elektrokemijskim tehnikama:

- linearna potenciostatička polarizacija (metoda Tafel-ove ekstrapolacije) provedena je polarizacijom radne elektrode od potencijala otvorenog kruga, Eok, ± 250 mV brzinom promjene potencijala 0,1 mV s^{-1}. Mjerenja su provedena nakon stabilizacije radne elektrode na E_{ok} 0,5 h.

- linearna polarizacija u uskom području potencijala provedena je polarizacijom u području potencija E_{ok} ± 20 mV, brzinom promjene potencijala 0,1 mV s^{-1}. Mjerenja su provedena nakon stabilizacije radne elektrode na E_{ok} 0,5 h.

Sva ispitivanja provedena su pri sobnoj temperaturi.

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Električne otpornosti i pH vrijednosti ispitivanih glina

Tablice 6-2. i 6-3. prikazuju rezultate mjerenja električne otpornosti prema standardu ASTM G 57 – 95a, te pH vrijednosti prema standardu AASHTO T 289 za različite omjere smjesa Ca i Na bentonitne gline i vode.

Tablica 6-2. Električne otpornosti i pH vrijednosti s pripadajućim temperaturama ispitivanih smjesa Ca bentonita i vode

H_2O:glina	**0,5 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
ρ (Ω cm)	200,6	377,1	406
pH	7,07	7,67	7,84
T (˚C)	22,5	27,5	26,8

Tablica 6-3. Električne otpornosti i pH vrijednosti s pripadajućim temperaturama ispitivanih smjesa Na bentonita i vode

H_2O:glina	**0,7 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
ρ (Ω cm)	58,3	73,8	100,6
pH	9,23	9,89	9,44
T (˚C)	26,2	25,2	27

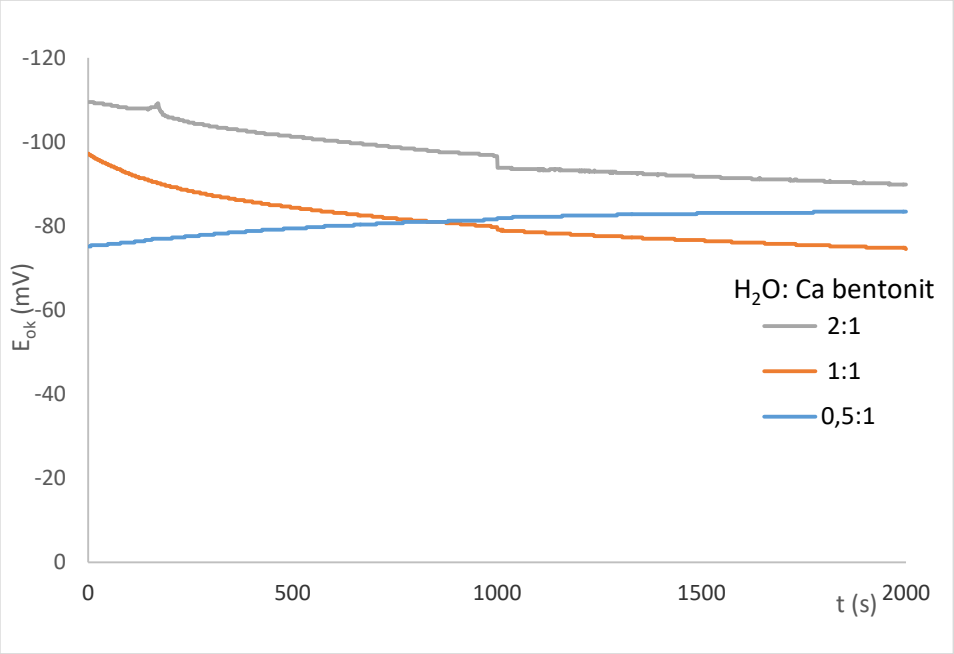
Dobiveni rezultati pokazuju da Ca bentonitna glina ima veće vrijednosti električne otpornosti u usporedbi s Na bentonitnom glinom, odnosno rizik od korozije ukopane metalne konstrukcije je manji u Ca bentonitnoj glini. Također rezultati ukazuju na porast otpornosti s porastom sadržaja vode. Najveću otpornost pokazala je smjesa vode i Ca bentonitne gline u omjeru 2 : 1, a najmanju smjesa vode i Na bentonitne gline omjeru 0,7 : 1.

Rezultati izmjerenih pH vrijednosti ukazuju da smjese Ca bentonitne gline imaju niže vrijednosti pH od smjesa Na bentonitne gline, međutim sve izmjerene pH vrijednosti su visoke. To ukazuje da ne postoji rizik od kiselinske korozije metalne konstrukcije ukopane u ispitivane smjese Na i Ca bentonitne gline.

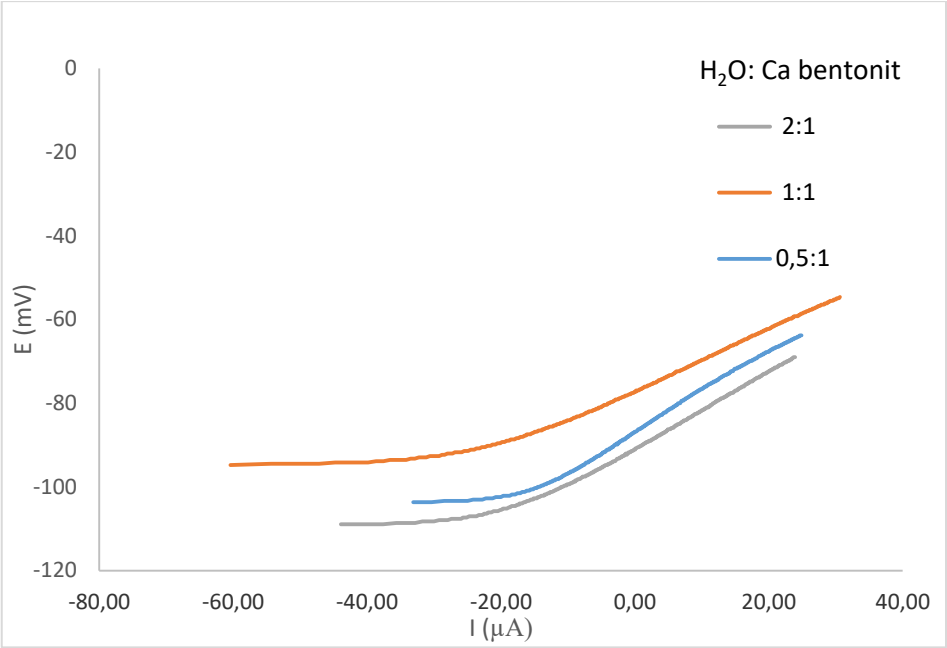
6.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

6.2.1. Ispitivanja na Cu elektrodi u Ca bentonitnoj glini

Na slici 6-16 je prikazana stabilizacija korozijskog potencijala Cu elektrode u Ca bentonitnoj glini.



Slika 6-16. Stabilizacija korozijskog potencijala Cu elektrode u Ca bentonitoj glini

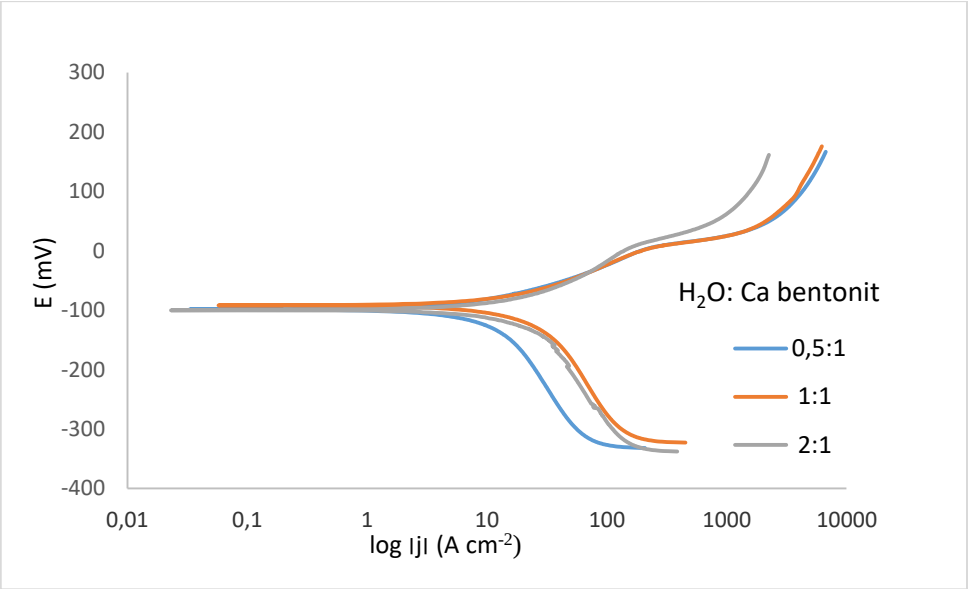


Slika 6-17. Linearna polarizacija Cu elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini

Tablica 6-4. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Cu elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini.

H_2O : glina	**0,5 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
R_p (Ω)	966,94	688,48	858,06

Polarizacijske krivulje snimljene na Cu u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini i polarizacijski otpori određeni iz njih ukazuju na porast otpora prema koroziji što je manji sadržaj vode u smjesi. Najveći polarizacijski otpor pokazao je bakar u smjesi vode i gline u omjeru 0,5 : 1.



Slika 6-18. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Cu elektrodi u Ca bentonitnoj glini

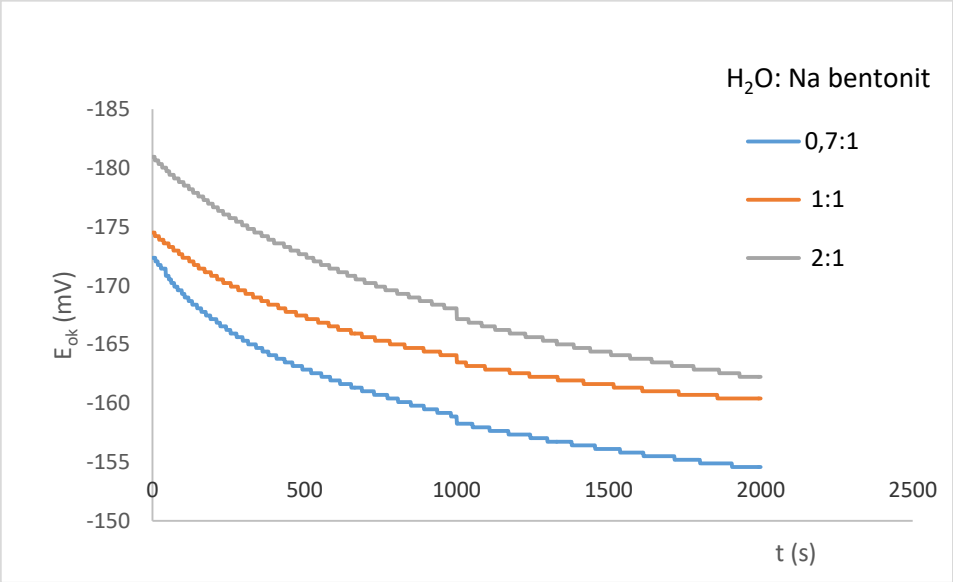
Tablica 6-5. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Cu elektrodi u Ca bentonitnoj glini

H_2O : glina	**0,5 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
v_{kor} (mm/god)	0,009	0,010	0,012
E_{kor} (mV)	-85,44	-79,74	-89,87
I_{kor} (µA)	12,75	27,32	27,12
β_A	80,41	101,71	121,88
β_K	319,18	314,41	328,86

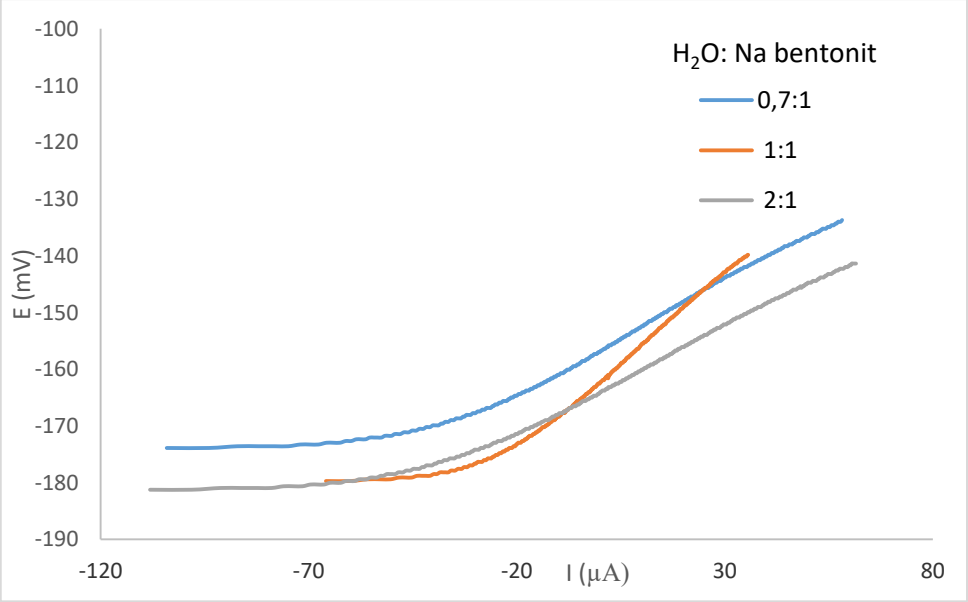
Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Cu u području potencijala E_{OK} ± 250 mV ukazuju na porast korozijske struje, a time i brzine korozije bakra s porastom sadržaja vode u smjesi s glinom. Vrijednosti korozijskih brzina vrlo su niske za sve ispitane smjese, dok najnižu brzinu korozije, v_{kor} = 0,009 mm god^{-1} pokazao je bakar u smjesi vode i Ca gline u omjeru 0,5 : 1.

6.2.2. Ispitivanja na Cu elektrodi u Na bentonitnoj glini

Na slici 6-19 je prikazana stabilizacija korozijskog potencijala Cu elektrode u Na bentonitnoj glini.



Slika 6-19. Stabilizacija korozijskog potencijala Cu elektrode u Na bentonitoj glini

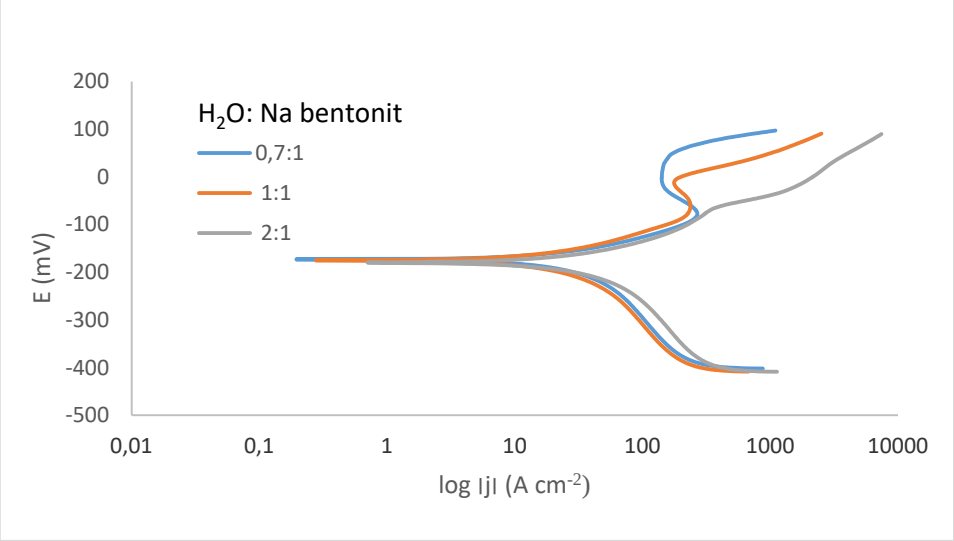


Slika 6-20. Linearna polarizacija Cu elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini

Tablica 6-6. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Cu elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini.

H_2O : glina	**0,7 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
R_p (Ω)	380,11	577,52	358,45

Najveću vrijednost polarizacijskog otpora u smjesi Na bentonitne gline i vode na bakru ostvaren je za omjer vode i gline 1:1. Vrijednosti polarizacijskih otpora na bakru u Na bentonitnoj glini znatno su niže nego za smjese Ca bentonitne gline, odnosno otpor koroziji bakra veći je u smjesama Ca bentonitne gline.



Slika 6-21. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Cu elektrodi u Na bentonitnoj glini

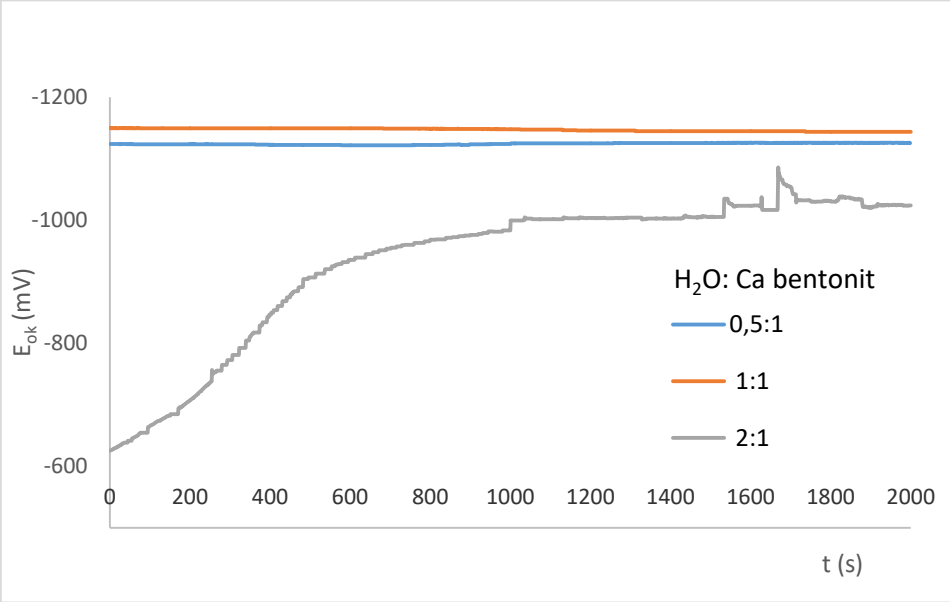
Tablica 6-7. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Cu elektrodi u Na bentonitnoj glini

H_2O : glina	**0,7 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
v_{kor} (mm/god)	0,021	0,075	0,017
E_{kor} (mV)	-155,58	-160,41	-163,25
I_{kor} (µA)	53,81	163,95	56,06
β_A	123,78	456,91	118,31
β_K	398,27	178,00	292,40

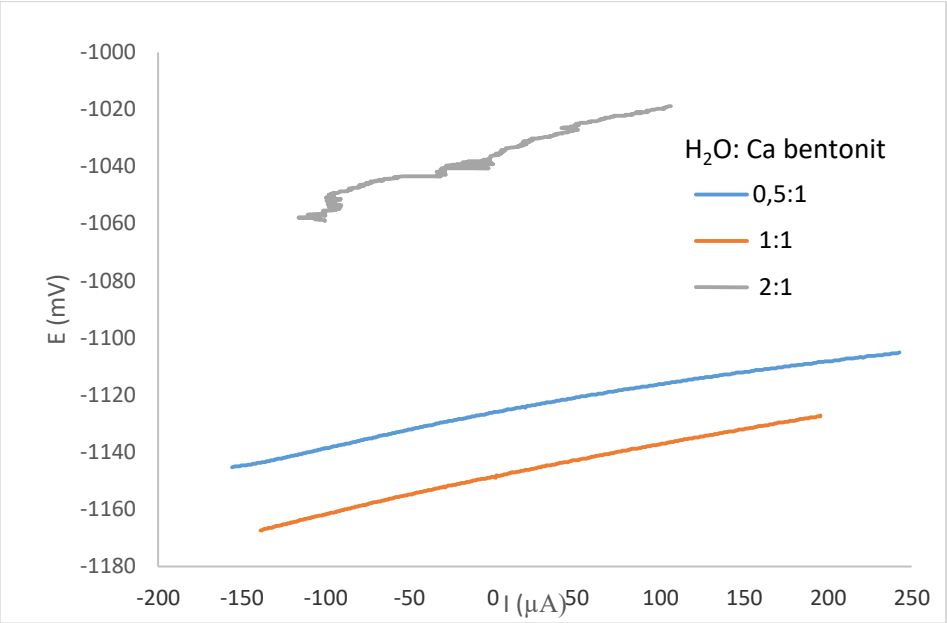
Rezultati polarizacije bakra u smjesama Na bentonitne gline pokazuju više korozijske struje i brzine korozije u usporedbi s barkom u Ca bentonitnoj glini, međutim korozijske brzine su i dalje vrlo niske.

6.2.3. Ispitivanja na Zn elektrodi u Ca bentonitnoj glini

Stabilizacija korozijskog potencijala Zn elektrode u Ca bentonitnoj glini prikazana je na slici 6-22.



Slika 6-22. Stabilizacija korozijskog potencijala Zn elektrode u Ca bentonitoj glini

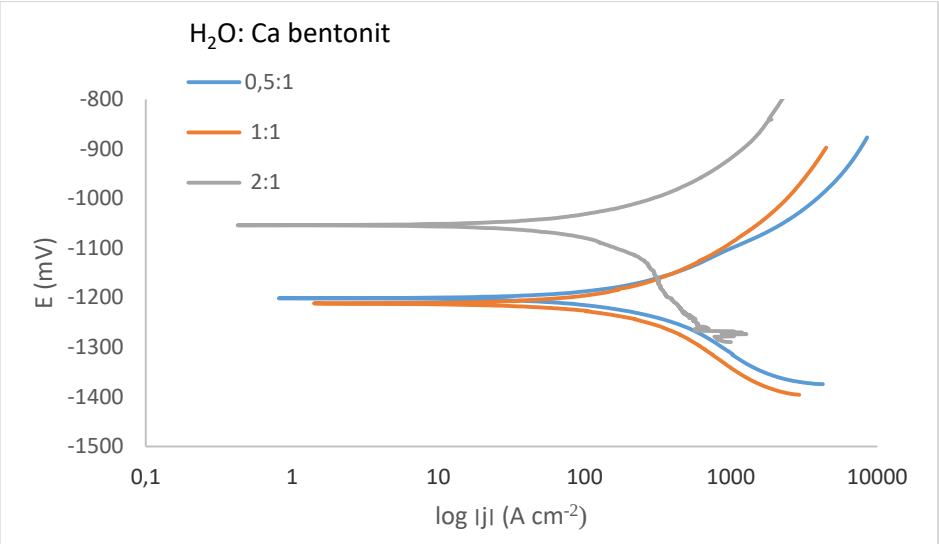


Slika 6-23. Linearna polarizacija Zn elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini

Tablica 6-8. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Zn elektrode u uskom području potencijala u Ca bentonitnoj glini.

H_2O : glina	**0,5 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
R_p (Ω)	106,50	121,33	169,23

Vrijednosti polarizacijskih otpora za sustav cinkove elektrode u Ca bentonitnoj glini ukazuju na znatno manju otpornost prema koroziji u usporedbi s bakrom za istu glinu. Najveći otpor polarizaciji, R_p = 169,23 Ω, pokazao je cink za smjesu vode i gline u omjeru 2:1.



Slika 6-24. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Zn elektrodi u Ca bentonitnoj glini

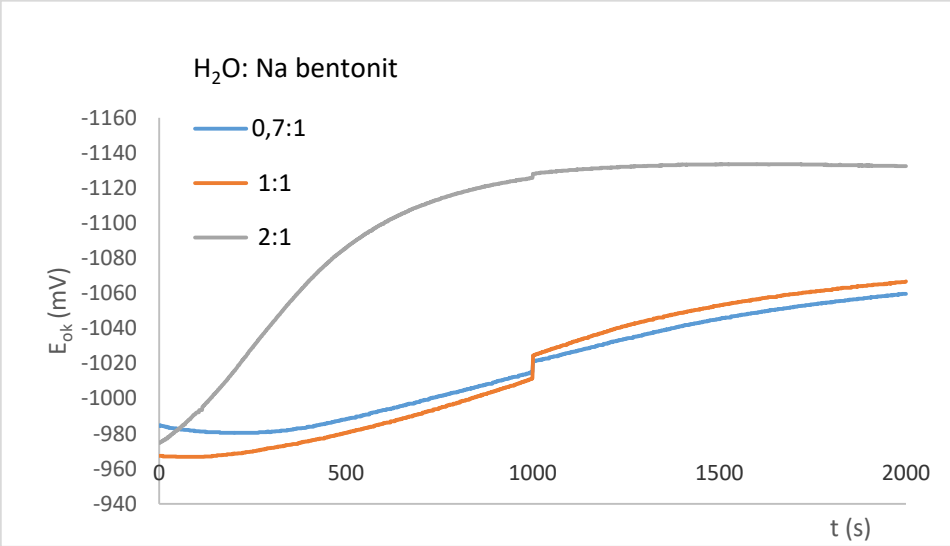
Tablica 6-9. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Zn elektrodi u Ca bentonitnoj glini

H_2O : glina	**0,5 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
v_{kor} (mm/god)	0,151	0,212	0,637
E_{kor} (mV)	-1125,92	-1143,80	-1024,4
I_{kor} (µA)	286,17	312,41	437,04
β_A	169,87	227,66	270,20
β_K	189,56	231,04	203,8

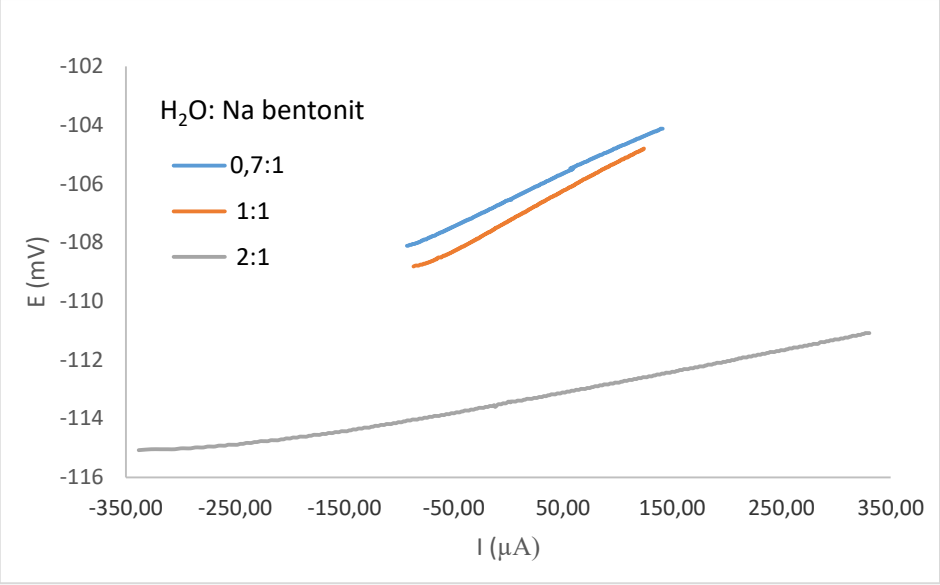
Korozijske struje i brzine korozije cinka u Ca bentonitnoj glini više su usporedbi s bakrom za iste smjese Ca bentonitne gline, a korozijski potencijali znatno negativniji. Brzine korozije rastu s porastom sadržaja vode u smjesi. Najmanju brzinu korozije, v_{kor} = 0,151 mm/god, cink je ostvario za smjesu vode i Ca bentonitne gline u omjeru 0,5 : 1.

6.2.4. Ispitivanja na Zn elektrodi u Na bentonitnoj glini

Na slici 6-25 je prikazana stablizacija korozijskog potencijala Zn elektrode u Na bentonitnoj glini.



Slika 6-25. Stabilizacija korozijskog potencijala Zn elektrode u Na bentonitoj glini

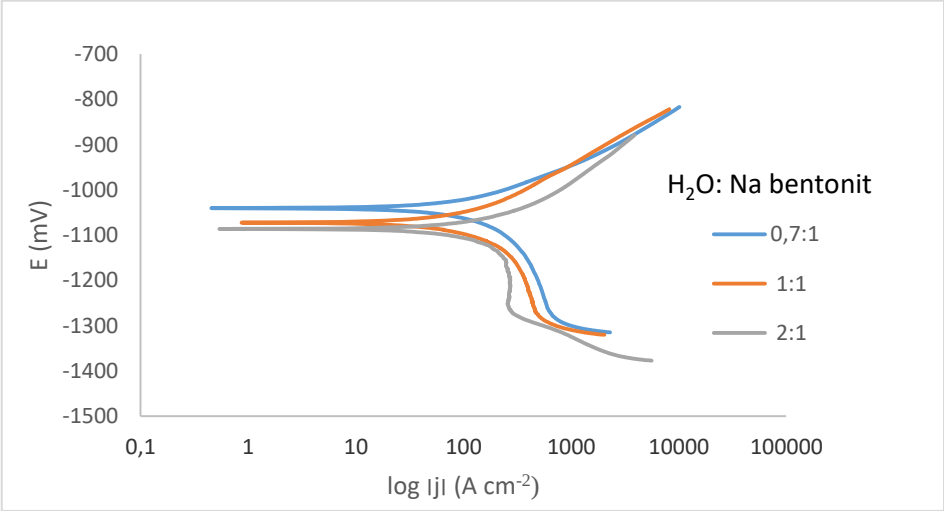


Slika 6-26. Linearna polarizacija Zn elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini

Tablica 6-10. Polarizacijski otpori određeni linearnom polarizacijom Zn elektrode u uskom području potencijala u Na bentonitnoj glini.

H_2O : glina	**0,7 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
R_p (Ω)	179,30	202,96	67,72

Polarizacijski otpori ne pokazuju veliko odstupanje za cinkovu elektrodu u Ca i Na bentonitne gline, ali pokazuju odstupanje u usporedbi s bakrom u Na bentonitnoj glini.



Slika 6-27. Polarizacijske krivulje snimljene u širokom području potencijala na Zn elektrodi u Na bentonitnoj glini

Tablica 6-11. Elektrokemijski parametri određeni Tafelovom ekstrapolacijom iz polarizacijskih krivulja snimljenih na Zn elektrodi u Na bentonitnoj glini

H_2O : glina	**0,7 : 1**	**1 : 1**	**2 : 1**
v_{kor} (mm/god)	0,152	0,191	0,277
E_{kor} (mV)	-1059,67	-1066,73	-1132,36
I_{kor} (µA)	167,61	229,53	353,48
β_A	119,23	179,01	171,75
β_K	359,33	516,93	683,00

Brzine korozija i korozijski potencijali cinka u Na bentonitnoj glini pokazuju bliske vrijednosti kao i u Ca bentonitnoj glini. Brzine korozija cinka znatno su više nego za bakar u Na bentonitnoj glini. Korozijske brzine cinka rastu s porastom sadržaja vode u smjesi. Najnižu brzinu korozije pokazao je cink za smjesu vode i Na bentonitne gline u omjeru 0,7 : 1.

U obje ispitivane gline kao i u svim omjerima smjesa vode i gline bakar je pokazao bolju korozijsku otpornost od cinka. Najnižu korozijsku brzinu, v_{kor} = 0,009 mm/god, pokazao je bakar u Ca bentonitnoj glini u smjesi vode i gline omjera 0,5 : 1.

7. ZAKLJUČAK

Zbog svojih dobrih sorpcijskih svojstava bentonitne gline vrlo često koriste se sa svrhom poboljšanja uzemljenja. U tom slučaju važno je provesti ispitivanja njezine korozivnosti. Budući da ne postoji jedinstven parametar koji bi upućivao na rizik korozije ukopane konstrukcije, provodi se ispitivanje različitih parametara i ocjena korozivnosti iz izmjerenih vrijednosti.

U ovom radu ispitani su otpornosti i pH vrijednosti smjesa Ca i Na bentonitnih glina sa vodom u različitim omjerima. Dobiveni rezultati pokazuju da Ca bentonitna glina ima veće vrijednosti električne otpornosti u usporedbi s Na bentonitnom glinom, odnosno rizik od korozije ukopane metane konstrukcije je manji u Ca bentonitnoj glini. Najveću otpornost, ρ = 406 Ω cm, pokazala je smjesa vode i Ca bentonitne gline u omjeru 2 : 1. Izmjerene pH vrijednosti za obje ispitivane gline i sve omjere miješanja vode i gline su visoke, što ukazuje da ne postoji rizik od kiselinske korozije metalne konstrukcije ukopane u ispitivane smjese Na i Ca bentonitne gline.

Uzemljivači koji su ukopani u bentonitne gline, kao dio gromobranske instalacije, najčešće su od bakara i cinka i to zbog dobre električne vodljivosti. Važan kriterij koji bentonitne gline trebaju ispuniti je mala korozivnost prema elektrodama koje se koriste kao uzemljivači. U svrhu određivanja brzina korozije bakra i cinka u glinama provedene su elektrokemijske metode ispitivanja brzine korozije.

Vrijednosti korozijskih struja i korozijskih brzina određene su elektrokemijskim metodama, te pokazuju bolju korozijsku otpornost bakra od cinka u obje ispitivane gline i u svim omjerima smjesa vode i gline. Najnižu korozijsku brzinu, v_{kor} = 0,009 mm/god, pokazao je bakar u Ca glini u smjesi vode i gline omjera 0,5 : 1.

8. LITERATURA

Brlek, P., 2011. Laboratorijsko ispitivanje koeficijenta propusnosti bentonitne gline. Zagreb: Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Boling, R.D., 2014. Requirements for earthing enhancement compaunds. Erico Solon, Oh

Domitrović, D., 2012. Utjecaj bubrenja bentonitne gline na njezina mehanička svojstva. Zagreb: Doktorski rad Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Domitrović, D., Vučenović, H., Kovačević Zelić, B., 2012. Ispitivanje svojstava bentonita kao inženjerske barijere u odlagalištima radioaktivnog otpada. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet zbornik., vol. 24, 2012, 19-26 str.

Ećimović, P., 2007. Korozija i talozi u rafinerijskim postrojenjima. Zagreb: INA industrija nafte d.d.

Grim, R.E., Guven, N., 1978. Bentonites geology, minerology, properties and uses: developments in sedimentology 24. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company.

Herbert Murray, H., 2007. Applied clay minerology: Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite and common clays. Volume 2. Amsterdam; Elsevier.

Jadrejčić, D., 2013. Tlo kao korozivni medij. Zagreb: Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Jarić, B., Rešetić, A., 2013. Korozija: Elektrokemijske osnove i katodna zaštita. 2. izdanje Zagreb: Korexpert.

Jović, A., 2009. Ispitivanje posmične čvrstoće bentonitne gline. Zagreb: Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Kvasnička, P., Domitrović, D., 2007. Mehanika tla: interna skripta. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Marković, S., 2002. Hrvatske mineralne sirovine. Zagreb : Institut za geološka istraživanja

Mladenović, S., Stanojević, D., G. Pavlović, M., 2012. Korozija i zaštita materijala. Zvornik: Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet.

Pustaj, G., 2014. Istraživanje korozije čelika u naftnoj industriji i njihova zaštita ekstraktom lista masline. Zagreb: Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Slovenec, D., 2002. Sistematska mineralogija. Zagreb: Skripta Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Slovenec, D., 2011. Opća minerologija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Slovenec, D. i Bermanec, V., 2003. Sistematska mineralogija-mineralogija silikata Zagreb: Udžbenici sveučilišta u Zagrebu

Stupnišek-Lisac, E., 2007. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Šumanovac, F., 2012. Osnove geofizičkih istraživanja. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Vrkljan, M., 2001. Mineralogija i petrologija osnove i primjena. Zagreb: Udžbenici sveučilišta u Zagrebu

POPIS INTERNET IZVORA

URL: http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/ (31.08.2016)

URL: http://www.hmicronpowder.com/industries/mineral/kaolin (31.08.2016)

URL:http://www.mineralicon.de/epages/63696637.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/63696637/Products/Fund106 (25.02.2017)

URL: https://www.mindat.org/min-2821.html (25.02.2017)

URL: https://www.humboldtmfg.com/soil-box.html (1.02.2017)

URL: https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKA_POSTOJANOST.pdf (7.09.2017)

URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zn-pourbaix-diagram.svg (7.09.2017)