

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Војна академија Универзитета одбране у Београду

Назив студијског програма: Војноиндустријско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Предмет: Средства за погон и заштиту

Број индекса: 523/2015



Кристина Б. Стојановић

**Испитивање утицаја pH вредности водене средине на брзину
корозије метала**

Дипломски рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. мј ванр. проф. др Михаел Бучко – ментор
2. _____
3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____



Универзитет у Крагујевцу
Факултет инжењерских наука
Војна академија Универзитета
одбране у Београду



Основне студије: Војноиндустријско инжењерство

Студијско подручје (усмерење): Општи смер

Име и презиме: Кристина Стојановић

Број индекса: 523/2015

ПРИЈАВА ЗАВРШНОГ РАДА

Тема рада: Испитивање утицаја pH вредности водене средине на брзину корозије метала

Задатак: Први задатак у овом завршном раду је сачинити кратак преглед литературе о утицају pH вредности водене средине на брзину корозије различитих техничких метала и легура, након чега ће студент одабрати неколико легура и неколико врста водених раствора, како би експериментално проверио податке из литературе. Други задатак је експериментално развијање процедуре за мерење pH вредности раствора, што подразумева укључивање у рад и калибрацију инструмента за мерење pH вредности, марке Jenway. Трећи задатак је прављење различитих раствора са различитим вредностима pH и праћење корозије одабраних метала у тако направљеним растворима. Студент ће имати на располагању више метода за праћење брзине корозије: у случају да је брзина корозије мала, користиће се електрохемијска метода. У случају брзе корозије, користиће се визуелна метода и метода мерења промене масе метала. У дискусији резултата потребно је приказати дијаграме зависности брзина корозије - pH вредност и упоредити добијене резултате са литературним подацима.

Ментор:

Београд, 03.05.2019.

мј ванр. проф. др Михаел Бучко, дипл. инж.

Резиме

У оквиру овог рада описан је утицај рН вредности водене средине на брзину корозије метала, уређај Jenway 3510 који је у току рада калибрисан и помоћу кога је измерена рН вредност електролита. Такође, укратко је описано шта су пуфери, и методе мерења брзине корозије.

Испитан је утицај рН вредности електролита на брзину корозије, и резултати су приказани графички.

Abstract

The work describes influence of pH value of aqueous environment on the corrosion rate of metals, instrument Jenway 3510 that has been calibrated during operation, by which pH value of electrolyte was measured. It is also described what are the buffers, and the methods of measuring the corrosion rate.

The effect of the electrolyte pH value on corrosion rate was tested, and results were displayed graphically.

Садржај:

1.	Увод	5
2.	Теоријски део.....	6
2.1	Утицај рН-вредности на брзину корозије метала у води.....	6
2.2	Опис рН метра марке Jenway рН/mV (модел 3510)	7
2.2.1	Спецификација уређаја	7
2.2.2	Опис рН метра	9
2.2.3	Мерење рН вредности	11
2.2.4	Подешавање инструмента (калибрација)	11
2.2.5	Приказ резултата	16
2.3	Припрема пуфера	17
2.4	Мерење потенцијала отвореног кола	20
2.5	Поларизационо мерење.....	20
3.	Експериментални део	21
3.1	Коришћен прибор при испитивању.....	21
3.2	Припрема електролита.....	21
3.3	Припрема метала.....	21
3.4	Испитивање метала у воденој средини	22
3.5	Калибрисање рН-метра.....	22
3.6	Мерење рН вредности електролита.....	26
3.7	Мерење брзине корозије метала	29
4.	Резултати експеримента.....	31
4.1	Мерење потенцијала отвореног кола	31
4.2	Поларизационо мерење-Тафелова метода	33
5.	Закључак	37
6.	Литература.....	38

1. Увод

Корозија је хемијско-физичка појава која изазива постепено губљење својстава материјала услед дејства средине која га окружује. Појавом корозије материјали трпе мање или веће промене, што умањује њихове особине [1].

Електрохемијска корозија је сложен процес у којем учествују метал, као доносиоц електрона, и нека материја, као акцептор електрона. Процес електрохемијске корозије се састоји од истовремених реакција оксидације и редукције. На основу средине у којој се одвија електрохемијска корозија, разликују се: корозија у води, мору, земљи и атмосферска корозија. Вода према пореклу може бити атмосферска, површинска, подземна и отпадна. Корозији у води подлежу најчешће унутрашње површине цеви за проток воде, котловска постројења итд. [1].

На брзину корозије у воденој средини утиче низ фактора као што је рН-вредност, присуство гасова, присуство соли, температура и брзина кретања воде [1].

Вредност рН је мера активности водоникових јона (H^+) у раствору и на тај начин одређује да ли је дати раствор киселог или базног карактера. рН вредност је бездимензиона величина, и за поређење се користи рН логаритамска скала која обухвата вредности од 0 до 14. За киселе растворе рН вредност је мања од 7.00 ($pH < 7.00$), а за базне је већа од 7.00 ($pH > 7.00$). За неутралан раствор рН је 7.00. Вредност рН воде се креће од 6.00 до 8.00 [3].

Циљ испитивања корозије на разне метале, јесте тежња да се смање штете од губитака попут смањења масе материјала и смањења употребне вредности производа. Губици од корозије су већи уколико кородирају већ готове конструкције.

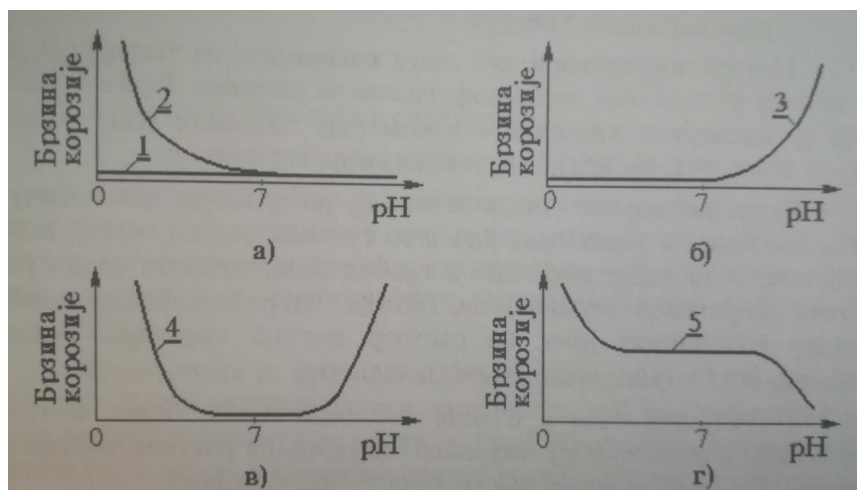
Овај дипломски рад има за циљ да измери утицај рН вредности водених раствора на брзину корозије техничких метала. У првом делу експерименталног рада, извршена је инсталација и калибрација рН метра марке Jenway. У другом делу рада је, помоћу наведеног уређаја, мерена рН вредност различитих раствора и праћен је процес корозије техничких метала у тим растворима.

2. Теоријски део

2.1 Утицај рН-вредности на брзину корозије метала у води

Један од најважнијих фактора корозије метала у електролитима је рН-вредност која утиче на брзину и карактер електрохемијског процеса. Снижењем рН-вредности, односно преласком из неутралног у кисело подручје раствора, на катодним површинама метала долази до издвајања гасовитог водоника и промене састава и особина продукта корозије. У растворима различите рН-вредности, технички метали се различито понашају. Неки метали имају могућност редукције водоничних јона, а други могућност редукције кисеоника. Тако се према корозионом понашању у електролитима, метали могу сврстати у пет група [1].

Злато, сребро, платина и други племенити метали постојани су и у киселим и у базним растворима и стога спадају у прву групу метала. У другу групу спадају никал, кобалт, кадмијум, нерђајући челици и феросилицијум. Они кородирају у веома киселим срединама, док у слабо киселим, неутралним и базним растворима стварају слој нерастворних оксида или хидроксида. Овој групи у киселим срединама, према постојаности, припадају бакар и легуре бакра. Тантал, волфрам и молибден припадају трећој групи. Постојани су у киселим, а непостојани у базним растворима. Четврту групу метала чине алуминијум, калај, цинк и олово. Подложни су интензивној корозији у киселим растворима. Брзина корозије се смањује повећањем рН-вредности раствора. Гвожђе, челик, магнезијум и манган су представници пете групе метала. Такође, порастом рН-вредности брзина корозије тих метала се смањује [1].



Слика 1. Утицај промене рН-вредности раствора на брзину корозије метала [1]

Вредност рН водених раствора зависи од концентрације киселине (HCl , H_2SO_4) и базе (NaOH , KOH), као и од присуства соли, температуре раствора, апсорбованих гасова из атмосфере и рада корозионог спрега.

Неутрални раствори често постају кисели због апсорпције гасова из околине. Гасови са водом дају киселине ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$).

Соли које су растворене у води не мењају рН-вредност ако су настале од јаких киселина и јаких база (NaCl , KNO_3). Соли јаких киселина и слабих база повећавају концентрацију водоничних јона, па раствор постаје киселији (NH_4Cl , FeCl_2). Соли јаких база и слабих киселина повећавају концентрацију хидроксилних јона па је зато раствор алкалнији (Na_2CO_3 , KCN).

Промена температуре такође утиче на промену рН-вредности. Равнотежа јонизације воде и водених раствора слабих електролита помера се надесно приликом повећања температуре. Процес корозије такође утиче на рН-вредност раствора. Мења се рН-вредност раствора у подручју аноде и катоде. Услед водоничне и кисеоничне деполаризације раствор у близини катоде је алкалнији, док је раствор у близини аноде киселији [1].

2.2 Опис рН метра марке Jenway рН/mV (модел 3510)

2.2.1 Спецификација уређаја

Модел Jenway 3510 је рН метар опште намене, који поред наведене функције мери температуру и електродни потенцијал. Подржава 1, 2 или 3 тачке рН калибрације за било који ручно унети пуфер, или аутоматску калибрацију у односу на температуру према DIN, IIS и NIST стандардима. Пуфери (раствори) су испоручени са инструментом. Модел 3510 поседује 32 јединице меморије за читање [2].

Спецификација уређаја:

Табела 1. Спецификација рН метра-мерење рН вредности [2]

рН (1, 2 или 3 тачке калибрације)	
Распон	-2.000 до 19.999 рН
Резолуција	0.001/0.01/0.1 рН
Тачност	± 0.003 рН

Табела 2. Спецификација pH метра-мерење електродног потенцијала [2]

mV (апсолутна или релативна вредност)	
Распон	-1999 до +1999 mV
Резолуција	0.1 mV
Тачност	±0.2 mV
Улазна импеданса	> 10 ¹² Ω

Табела 3. Спецификација pH метра-мерење температуре [2]

Мерење температуре	
Распон	-10 до +105 °C / 14 до 221 °F
Резолуција	0.1 °C / 1 °F
Тачност	±0.5 °C / ±1°F

Табела 4. Одабир пуфера [2]

Аутоматски одабир пуфера	
Jenway	(2.00, 4.00, 7.00, 9.20 и 10.00)
DIN	(3.06, 4.65, 6.79, 9.23, 12.75)
NIST	(1.68, 4.01, 6.87, 9.18, 12.45)
JIS	(1.68, 4.01, 6.87, 9.18, 12.45)

*или ручно унети пуфери.

Габарити овог модела су: 275 x 240 x 150mm, а тежина је 850 g.

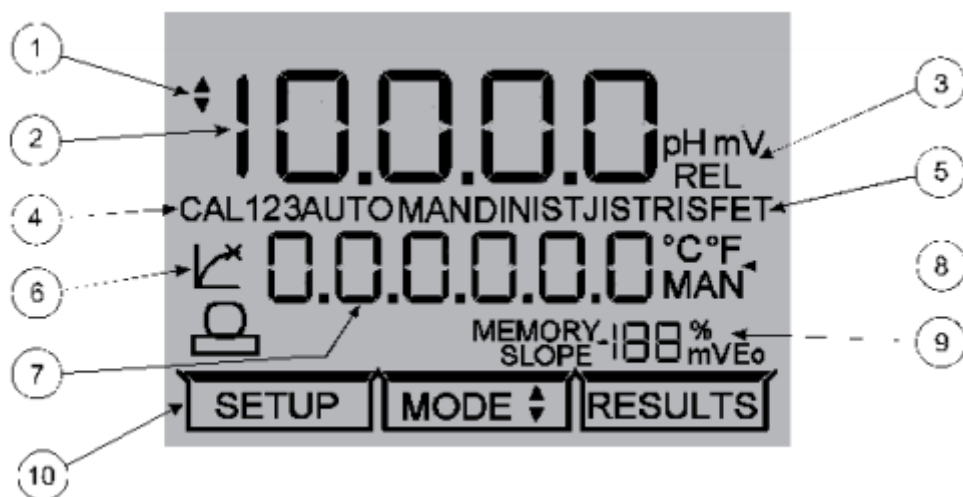
Да би инсталација уређаја била успешна, неопходно је проверити да пакет 3510 садржи следеће делове:

- модел 3510
- стаклена комбинована pH електрода
- АТС сонда
- држач електрода
- 4, 7 и 10 pH пуферске врећице
- BNC кратки утикач
- напајање
- упутство за употребу [2].

Важно је уређај поставити на равну површину при почетку манипулације, да не би дошло до вибрација и протицања ваздуха кроз уређај [2].

2.2.2 Опис рН метра

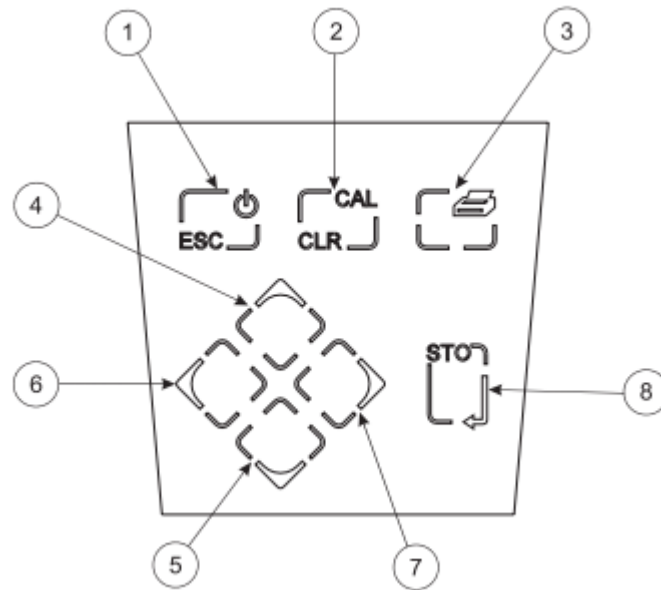
Приказ екрана рН метра:



Слика 2. Приказ екрана уређаја [2]

1. Симбол који се приказује током подешавања параметара инструмента.
2. Примарни приказ-омогућава директно читавање рН и mV узорака.
3. Режим сигналног уређаја-приказује који је режим одабран рН или mV (апсолутни или релативни).
4. Тачка калибрације - показује 1, 2 или 3 тачке у зависности од нивоа калибрације одабраног од стране корисника.
5. Избор пуфера-показује да ли инструмент користи ручно унесени или аутоматски избор пуфера.
6. Симбол крајње тачке - симбол се приказује када се рН промени за мање од 0.005 рН током периода од 5 секунди. Једном када је откривена крајња тачка, читање се мора променити за више од 0.005 рН да би се избрисала крајња тачка.
7. Секундарни приказ - омогућава директно читавање аутоматске или ручно унете температуре. Приказују се информације о изабраним параметрима у режиму подешавања.
8. Режим уређаја - показује температуру у °C или °F било да су мерења ручно или аутоматски компензована помоћу температуре.
9. Екран стања - приказује нагиб електроде, вредност mV и резултат меморије.
10. Ознаке режима - свака ознака је означена при одабиру: подешавање, режим и резултати [2].

Тастатура:



Слика 3. Тастатура уређаја [2]

1. ESC се користи за укључивање уређаја, довођење инструмента у режим рада, такође и за искључивање.
2. CAL / CLR се користи за избор и извођење секвенце калибрације. Дугме се користи за брисање читања из меморије, и одабир Abs / Rel у mV режиму.
3. Тастер за штампање се користи за покретање штампања.
4. Стрелица „горе“ се користи за подешавање, померање резултата и пребацивање између mV и pH режима.
5. Стрелица „доле“ се користи за подешавање, померање резултата и пребацивање између mV и pH режима.
6. Стрелица „лево“ се користи за подешавање и пребацивање ознака режима.
7. Стрелица „десно“ се користи за подешавање и пребацивање ознака режима.
8. STO се користи за прихватање унете вредности у режиму подешавања. Такође, може се користити као CAL тастер током калибрације [2].

2.2.3 Мерење рН вредности

За рН мерење се препоручује мерач високе импедансе, заједно са рН мерном електродом и референтном електродом, где су:

- а) рН мерач - појачивач високог отпора које се користи за прецизно мерење електродног потенцијала, чим га електрода региструје
- б) рН електрода - стаклена електрода осетљива на јоне водоника
- с) референтна електрода - ове ћелије се састоје од унутрашњег елемента, обично електролита сребра [2].

Уобичајено је да се референтна електрода угради у рН электроду, и то се назива комбинована електрода. Уређај 3510 се испоручује са комбинованом електродом [2].

Од суштинске важности је да се систем калибрише коришћењем раствора са познатом и константном рН вредношћу. Такве супстанце називају се пуфери. Приликом припреме пуферских раствора, треба бити пажљив и поштовати упутства произвођача. Користи се тачна количина дестиловане или дејонизоване воде [2].

Вредност пуферских раствора варира у зависности од температуре раствора. За тачну калибрацију, потребно је измерити температуру раствора. Произвођачи пуфера и прахова прилажу табелу вредности на различитим температурама, за њихове пуфере [2].

Напомена: Растворе складишtimo у непропусној амбалажи, а након коришћења се одбацују. Најбоље резултате даје свеж раствор, припремљен пре калибрације [2].

2.2.4 Подешавање инструмента (калибрација)

Подешавање редоследа операција изводи се на следећи начин: уласком у SETUP, коришћењем STO тастера за одабир жељеног параметра у било ком тренутку. За излазак се користи дугме ESC које враћа инструмент у мени MODE. Параметар који није сачуван, остаће као подразумевана вредност или упамћен по претходно подешеној поставци [2].

Уношење калибрационих тачака:

Ради уношења 1, 2 или 3 калибрационе тачке бира се режим SETUP на екрану помоћу тастера са стрелицом лево (слика 4.).



Слика 4. Калибрација тачака [2]

На секундарном екрану ће се појавити CALPTS, и након 10 секунди се креира жељени број тачака калибрације унетих помоћу тастера горе/доле. Притисне се тастер STO ради прихватања броја тачака. Подешавање тачака се сачува, и након тога се појављује нова опција за наредно подешавање [2].



Слика 5. Унос типа пуфера [2]

Након 10 секунди, стрелицом горе/доле подешавамо раствор у зависности од извора (аутоматски-раствор који је допремљен уз уређај; мануелни-раствор ручно унесен): AUTO, MAN, JIS, NIST или DIN [2].

Притисне се тастер STO ради прихватања унесеног типа раствора. Подешавање тачака се сачува, и након тога се појављује нова опција за наредно подешавање [2].

Уколико се одабере опција на екрану MANUAL, на екрану ће се приказати SAVED, а затим ће се екран ажурирати на следеће:



Слика 6. Екран након одабране опције MANUAL [2]

Стрелицама горе/доле се може подесити цифра на екрану. Када је опција подешена на тачну вредност, притисне се тастер STO. Уколико је калибрација готова (са једном тачком) приказ екрана ће се ажурирати, и приказаће се наредно подешавање. Уколико калибрација није завршена, поступак се понавља [2].

Напомена: подешавање pH резолуције ће утицати на резолуцију главног екрана инструмента. Ручно унесени пуфер се увек приказује са 3 децимална места (слика 7.).



Слика 7. Резолуција pH [2]

На секундарном екрану даље следи подешавање резолуције. Одабере се жељена резолуција из опсега: 0.001, 0.01 или 0.1 помоћу стрелица горе/доле. Командом STO се прихвата одабрана резолуција, и чува се [2].



Слика 8. Јединице за температуру [2]

Након 10 секунди, на секундарном екрану тастером горе/доле бирамо јединицу за температуру: °C или °F (слика 8.). Такође, као и у претходним подешавању користимо тастер STO и чува се одабрана јединица [2].

Уколико АТС сонда није повезана на уређај, на екрану ће се приказати:



Слика 9. Мануелна температура [2]

Потребно је да се измери температура раствора који се користе, и подесити приказане вредности. Када је очитавање прилагођено вредности са екрана, притисне се тастер за прихватање [2].

На секундарном екрану ће се приказати следеће:



Слика 10. Брзина преноса података [2]

Помоћу тастера горе/доле бира се потребна брзина преноса (9 600 или 1 200). Тастером STO се прихвата одабрана брзина преноса [2].

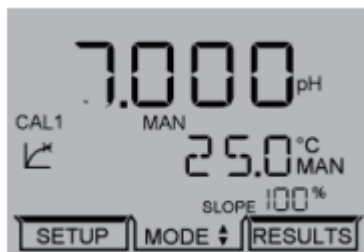
Калибрација са ручно унетим подацима о температури:

Напомена: У овом случају није прикључена сонда за аутоматско уношење температуре у уређај (АТС сонда), а температура се мери и уноси при подешавању [2].

Бира се режим мерења рН, уз стрелице горе/доле. Притисне се CAL тастер. Наредно приказивање је врста пуфера који се користи. На секундарном екрану се бирају јединице за температуру: °C или °F. Када је уређај у режиму ручног уношења

температуре, на статусном екрану се бира MAN. На екрану ће бити приказана вредност нагиба (слика 11.) [2].

Следећи корак обухвата електроду која се урони у први раствор, где се уређај остави да би се стабилизовао. Када се током 5 секунди не утврди промена pH мања од 0.005 pH, појави се симбол „крајња тачка“. Након тога, притисне се CAL или STO тастер [2].



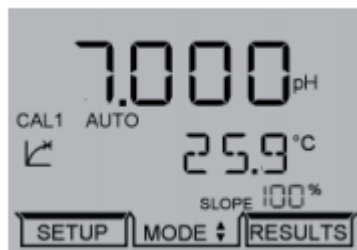
Слика 11. Калибрација уређаја без сонде [2]

Уколико је извршена успешна калибрација, екран ће приказати CAL OK. На екрану ће се приказати наредни део калибрације уколико постоји 2. или 3. тачка калибрације. Уколико постоји само једна тачка калибрације, уређај ће се вратити у главни мени. Уколико постоји више, поступак се понавља за сваку тачку калибрације, а електроде се испирају у дејонизованој води [2].

Калибрација са аутоматским уносом температуре (ATC):

При одабиру режима мерења, притисне се CAL тастер. На секундарном екрану појављује се температура у °C или °F (слика 12.).

Електрода се потопи у раствор и оставља како би се стабилизовало стање инструмента. После 5 секунди, уколико нема промене, приказаће се симбол крајње тачке. Након тога, притисне се CAL или STO тастер [2].



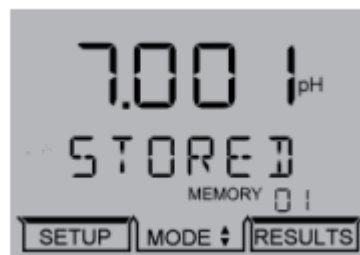
Слика 12. Калибрација уређаја са сондом [2]

Уколико је извршена успешна калибрација, екран ће приказати CAL OK. На екрану ће се приказати наредни део калибрације уколико постоји 2. или 3. тачка калибрације. Уколико постоји само једна тачка калибрације, уређај ће се вратити у главни мени, а уколико постоји више, електрода се испира у дејонизованој води и поступак се понавља за сваку тачку калибрације [2].

2.2.5 Приказ резултата

Да би се сачували тренутни резултати, потребно је притиснути тастер STO. На секундарном екрану ће се појавити STORED (слика 13.), а место чувања резултата ће такође бити приказано на екрану [2].

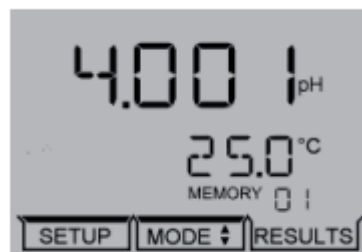
Може се сачувати до 32 резултата. Сваки резултат ће бити сачуван на наредној доступној меморијској локацији уређаја [2].



Слика 13. Приказ резултата [2]

Инструмент приказује: примарна читавања pH или mV, читавања температуре и мерне јединице, MAN уколико се ручно мери температура, симбол крајње тачке [2].

Одабиром на RESULTS приказују се читавања са меморије уређаја (слика 14.):



Слика 14. Приказ резултата на екрану [2]

Стрелица према горе повећава индекс меморије, стрелица надолу смањује. Стрелица налево излази на главни приказ мерења. Стрелица CAL / CLR брише тренутну локацију меморије. Сва читавања се могу избрисати држањем CAL / CLR све док се на екрану не

прикаже да је избрисано. Уколико нема сачуваних читавања, секундарни екран ће приказати EMPTY. Како би се изашло из режима, притисне се тастер ESC. Ако је меморија уређаја пуна, секундарни екран ће приказати упозорење [2].

2.3 Припрема пуфера

Припрема пуферских раствора уобичајен је задатак у лабораторији, посебно у хемијским наукама. Пуфер је раствор који одолева промени рН вредности јер садржи честице (јони, атоми, молекули) у раствору са којима може реаговати било која додата киселина или база, према принципима равнотеже [4].

Пуфери, у општем смислу, представљају растворе у којима се у смеси налазе слаба киселина и њена коњугована база или слаба база и њена коњугована киселина. Основна особина пуфера је да регулишу киселост раствора (рН вредност) и одржавају је константном [5].

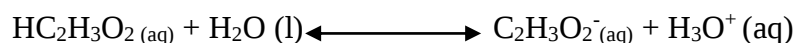
Хендерсон – Хеселбахова једначина, која се лако може извести из равнотежних једначина, користи се за израчунавање рН вредности пуферског раствора:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{A^*}{HA}\right)$$

где је pK_a експериментално пронађена константа за киселину HA , $[HA]$ је концентрација киселине и $[A^*]$ је концентрација коњуговане базе [4].

Ово је кисела верзија једначине, а постоји и одговарајућа базна варијанта [4].

Пуфер који се обично припрема у лабораторијским условима, је пуфер направљен помоћу сирћетне киселине ($HC_2H_3O_2$) ($pK_a = 4,756$) и натријум ацетата ($NaC_2H_3O_2$), односно натријумова со коњуговане базе. Однос киселине и коњуговане базе је дат хемијском формулом:



Прво се направи 100 ml пуфера са $pH = 5.00$ користећи 5ml 0.3 M раствора сирћетне киселине. Користећи Хендерсон – Хеселбахову једначину, рачунамо масу натријум ацетата потребну да се направи пуфер. Долази се до податка од 0.216 g [4].

Следеће, прави се 100 ml пуфера такође са $pH = 5.00$, али са већим капацитетом пуфера, користећи 5 ml 0.5 M раствора сирћетне киселине [4].

Иако се пуфер може одупрети промени рН вредности, евентуално се може додати довољно киселине или базе који ће га уништити. Количина киселине или базе потребна за промену рН вредности пуфера позната је као „капацитет пуфера“ [4].

Процедура припреме пуфера:

А. рН = 5.00, пуфер А

1. Дода се око 50 ml дестиловане воде у чашу од 100 ml
2. Помоћу волуметријске пипете дода се у чашу 5.0 ml 0.3 М сирћетне киселине
3. Прецизно се измери мала чаша, дода око 0.3 g натријум ацетата и чаша се измери поново
4. У чашу се урони претходно калибрисани рН метар
5. Додаје се по мало натријум ацетата уз мешање стакленом шипком да се натријум ацетат растопи све док рН не буде 5.00. У теорији, за то ће бити потребно 0.216 g натријум ацетата
6. Измери се чаша са преосталим натријум ацетатом
7. Квантитативно се пренесе раствор пуфера у волуметријску флашицу од 100 ml
8. Дода се дестилована вода до ознаке, затвори се и промућка флашица два пута [4].

Б. рН = 5.00, пуфер Б

1. Израчуна се маса натријум ацетата која се мора додати да би се направило 100 ml сирћетна киселина / ацетат пуфера при рН = 5.00, обзиром да ће се користити 5.00 ml 5.0 М сирћетне киселине
2. Пуфер се припрема на сличан начин као што је то описано у пуферу А, само што ће сада једначина за количину натријум ацетата показати да је потребно више натријум ацетата за припрему [4].

Стандардни пуфери су:

- За рН = 7.00

Дода се 29.1 ml 0.1М натријум хидроксида NaOH у 50 ml 0.1М монокалијум фосфата KH_2PO_4 .

Алтернативно:

Раствори се 1.2 g мононатријум фосфата NaH_2PO_4 и 0.885 g динатријум фосфата Na_2HPO_4 у једном литру дестиловане воде [6].

- За рН = 4.00

Дода се 0.1 ml 0.1 М натријум хидроксида NaOH у 50 ml 0.1 М калијум хидроген фталата C₈H₅KO₄.

Алтернативно:

Раствори се 8.954 g динатријум фосфата Na₂HPO₄, 12 H₂O и 3.4023 g монокалијум фосфата KH₂PO₄ у једном литру дестиловане воде [6].

Постоји још мноштво различитих пуфера који се користе:

Раствор пуфера од 100 mM фосфорне киселине има pH = 2.10:

- Натријум дихидроген фосфат дихидрат $\text{H}_6\text{NaO}_6\text{P}$ 50 mmol (7,8g)
- Фосфорна киселина H₃PO₄ (85%, 14,7 mol/L) 50 mmol (3,4 mL)
- Дода се вода да раствор буде до 1 литра [7].

Раствор пуфера од 10 mM помоћу винске киселине има pH = 2.90

- Винска киселина C₄H₆O₆ 7,5 mmol (1,13 g)
- Натријум тартарат C₄H₄O₆Na₂ 2,5 mmol (0,58 g)
- Дода се вода да раствор буде до 1 литра [7].

Раствор пуфера од 100 mM помоћу сирћетне киселине (натријум) pH = 4,7

- Сирћетна киселина C₆H₈O₇ (ледена сирћетна киселина 99,5 %, 17,4 mol/L) 50 mmol (2,87mL)
- Натријум ацетат трихидрат C₂H₃NaO₅ 50 mmol (6,80g)
- Дода се вода да раствор буде до 1 литра [7].

Раствор пуфера од 100 mM помоћу фосфорне киселине (натријум) pH = 6,8

- Натријум дихидроген фосфат дихидрат $\text{H}_6\text{NaO}_6\text{P}$ 50 mmol (7,8 g)
- Натријум дихидроген фосфат 12-хидрат H₂₅Na₂O₁₆P 50 mmol (17,9 g)
- Дода се вода да раствор буде до 1 литра [7].

Раствор пуфера од 100 mM помоћу борне киселине (натријум) pH = 9,1

- Борна киселина H₃BO₃ 100 mmol (6,18 g)
- Натријум хидроксид NaOH 50 mmol (2,00 g)
- Дода се вода да раствор буде до 1 литра [7].

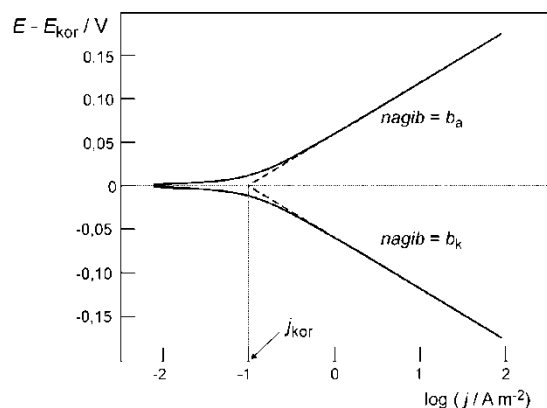
2.4 Мерење потенцијала отвореног кола

Метода подразумева праћење промене потенцијала отвореног кола (корозионог спрега) са временом дејства корозионог агенса. Када се испитује корозиона постојаност превлака, корозиони потенцијал се мери све док се не достигне вредност корозионог потенцијала супстрата, што означава да је превлака изгубила своја заштитна својства и да почиње корозија супстрата [8].

2.5 Поларизационо мерење

Поларизационо мерење се користи за одређивање густине струје корозије, j_{kor} . Мерење представља методу линеарне волтаметрије, пошто се потенцијал електроде, то јест узорка чија корозиона постојаност се испитује, помера од катодног потенцијала E_1 према анодном потенцијалу E_2 , малом брзином, обично 0.2 mV s^{-1} [9].

Густина струје корозије се одређује из пресека екстраполираних линеарних делова анодне и катодне Тафелове криве. На слици 15 је приказана зависност катодне и анодне поларизације електроде ($E-E_{kor}$) од логаритма густине струје (пуне линије), каква се често добија при корозионим испитивањима. При већим вредностима поларизације та зависност прелази у праволинијску (тзв. Тафелове праве), тако да је њиховом екстраполацијом до корозионог потенцијала (испрекидане линије), могуће одредити вредност j_{kor} [8].



Слика 15. Екстраполација Тафелових правих и одређивање густине струје корозије [8]

3. Експериментални део

У експерименталном делу овог рада испитивана је брзина корозије челика у зависности од електролита у којем се плочица од челика налазила. Поступак је обухватао: калибрацију рН-метра JENWAY 3510, прављење електролита (водене средине) где ће се потапати челична плочица, мерење рН вредности електролита и мерење брзине корозије коришћењем инструмента *CH Instruments* и одговарајућег софтвера.

3.1 Коришћен прибор при испитивању

При реализацији експеримената коришћен је следећи прибор:

- рН-метар JENWAY 3510 са додатном опремом (електроде, АТС сонда, пуфер)
- 5 стаклених посуда
- папир за полирање
- потенциостат *CH Instruments*
- деми вода и електролити: азотна киселина, борна киселина, кишница, натријум-хидроксид, натријум хлорид
- сребро/сребро-хлоридна електрода, златна електрода, ампер клешта.

3.2 Припрема електролита

Током овог експеримента, коришћено је 5 раствора (електролита) направљених непосредно пре експеримента.

- 1.електролит: 1g NaCl, 10g/l HNO₃, деми вода
- 2.електролит: 1g NaCl, 10g/l H₃BO₃, деми вода
- 3.електролит: пуфер рН вредности 7,00 (стандардни)
- 4.електролит: кишница из олука инфраструктурног објекта
- 5.електролит: 1g NaCl, 10g/l NaOH, деми вода

3.3 Припрема метала

Пре ураћања плочица у течности, потребно је плочице механички исполирати папиром за полирање. Плочице метала су димензија 5 x 1 x 0,5 cm.

3.4 Испитивање метала у воденој средини

Испитивање метала је извршено у стакленим посудама. Металне плочице су уроњене у течност 80% своје површине. Раствори су смештени на собној температури и испитивање метала у воденој средини је трајало 30 минута. Посуде су биле отворене.

3.5 Калибрисање рН-метра

Уређај за мерење рН вредности је прикључен као на слици 16, а чине га главни уређај са тастатуром и екраном, сталак за температурну сонду и електроду, сонда и електрода. Прикључен је на струју и постављен на равну површину.



Слика 16. Повезивање уређаја

Након тога, следи калибрација уређаја. Стисне се тастер ESC у горњем левом углу и појави се следеће:



Слика 17. Укључивање уређаја

Након тога следи подешавање уређаја. Прво што следи је подешавање калибрационих тачака и бира се режим SETUP на екрану, помоћу тастера са стрелицом лево. Стрелицом горе/доле бирамо 1 калибрацијску тачку. Притисне се тастер STO ради прихватања броја тачака. Подешавање се чува.



Слика 18. Уношење тачака калибрације

Следеће подешавање обухвата уношење типа пуфера. Након 10 секунди, стрелицом горе/доле подешавамо раствор у зависности од извора. Бира се опција MAN. Притисне се тастер STO ради прихватања унесеног типа раствора. Подешавање тачака се сачува, и након тога се појављује нова опција за наредно подешавање.



Слика 19. Подешавање избора пуфера

Уколико се одабере опција на екрану MANUAL, на екрану ће се приказати SAVED, а затим ће се екран ажурирати на следеће:



Слика 20. Подешавање цифара

Стрелицама горе/доле се може подесити цифра на екрану. Када је опција подешена на тачну вредност, притисне се тастер STO.

Даље следи подешавање резолуције. Одабере се жељена резолуција из опсега: 0.001, 0.01 или 0.1 помоћу стрелица горе/доле. Командом STO се прихвата одабрана резолуција, и чува се.

Температурна јединица се бира на сличан начин, и директно се очитава зато што је прикључена сонда. Тиме је калибрација уређаја завршена и може се започети експеримент.

Приликом рада користили смо пуфер који је ишао уз уређај и изгледао као на слици:



Слика 21. Пуфери

Уследило је мерење рН вредности пуфера, који има већ познату вредност. Одабран је пуфер вредности 7,00.



Слика 22. Калибрисање уређаја помоћу пуфера

Приликом ураћања електроде и сонде у пуфер, директно се приказују резултати на екрану. Потребно је сачекати неко време, док се не појави симбол крајње тачке, који подразумева да је рН вредност тог раствора стабилна.



Слика 23. Очитавање вредности пуфера на екрану

Приликом приказа стабилне вредности, притисне се тастер STO и тиме је извршена комплетна калибрација према пуферу.



Слика 24. Крај калибрације уређаја

3.6 Мерење рН вредности електролита

Започето је мерење рН вредности азотне киселине, као најкиселије варијанте електролита који је направљен за овај експеримент. Електрода и сонда су на исти начин, као и код пуфера, уроњени у раствор.



Слика 25. Мерење рН вредности азотне киселине

Резултати мерења се директно читавају на екрану, као на слици 26.



Слика 26. *pH* вредност азотне киселине

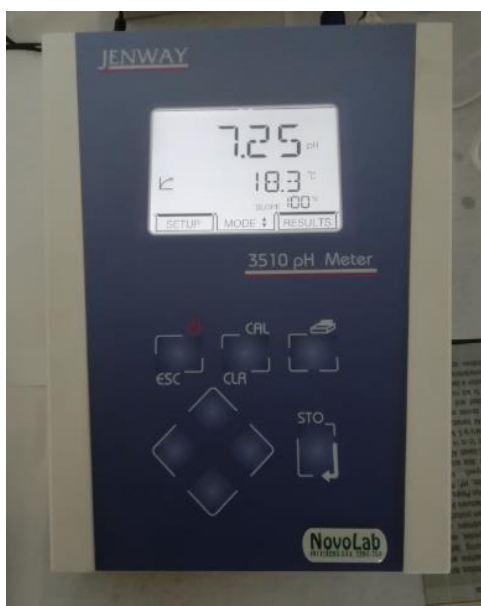
Након завршеног мерења, електрода се испере дејонизованом водом како би се мерење осталих електролита наставило. Овај поступак се понавља након сваког извршеног мерења, како би се приказали тачни резултати.

Следеће чије се мерење вршило, јесте мерење борне киселине. Резултати борне киселине приказани су на екрану.



Слика 27. *pH* вредност борне киселине

На екрану са слике 28. је приказана рН вредност кишнице.



Слика 28. *рН вредност кишнице*

На наредној слици приказани су резултати мерења базног раствора натријум-хидроксида.



Слика 29. *рН вредност базног раствора*

3.7 Мерење брзине корозије метала

Приликом мерења брзине корозије, коришћен је уређај са слике 30.



Слика 30. *CH instruments уређај*

Следећи корак у овом експерименту је да се сребро/сребро-хлоридна електрода утопи у раствор, као и златна електрода. Ампер клешта су повезана на метал и на тај начин су затворила струјно коло.



Слика 31. *Мерење брзине корозије*

Резултати на металним плочицама приказани су на слици 32. Визуелно, само плочица из азотне киселине на својој површини има трагове корозије након 30 минута у електролиту.



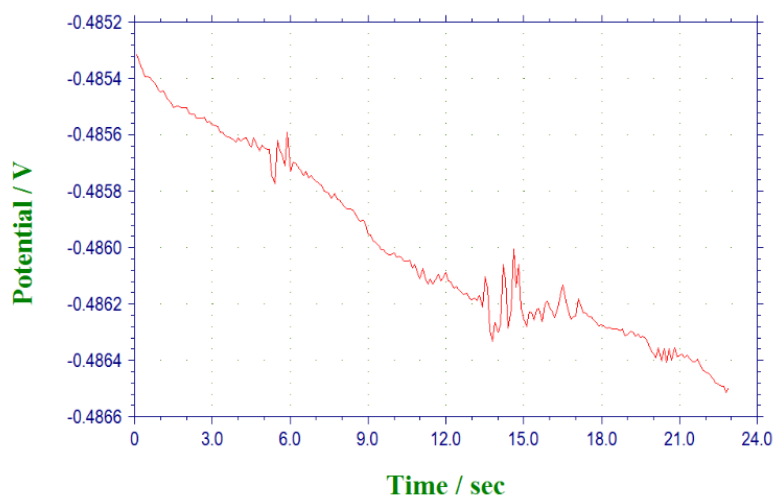
Слика 32. Металне плочице након 30 минута у електролиту, с лева на десно: азотна киселина; борна киселина; пуфер; кишница; натријум-хидроксид

4. Резултати експеримента

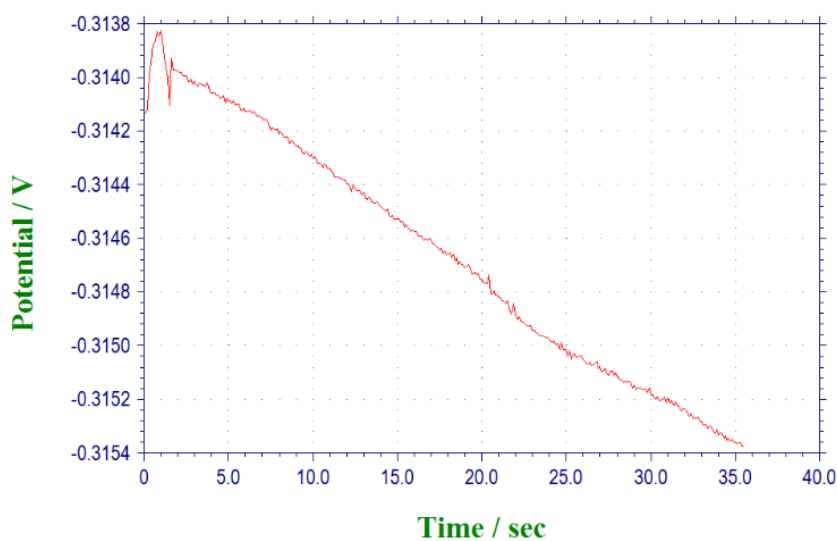
Резултати експеримента обрађени су у оквиру софтвера *IC Instruments* и приказани су графички. Брзина корозије метала у електролиту измерена је на два начина: методом отвореног кола и методом поларизације-Тафеловом методом.

4.1 Мерење потенцијала отвореног кола

На слици 33 се може уочити мала промена потенцијала током времена у свим електролитима, што значи да се сачекало довољно да се успостави стабилан процес корозије.

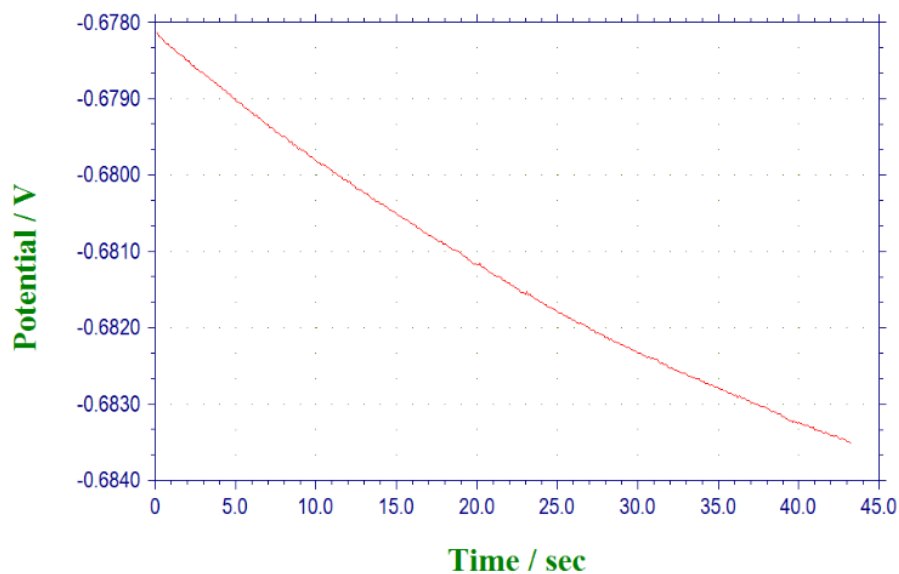


Слика 33. Потенцијал отвореног кола-азотна киселина

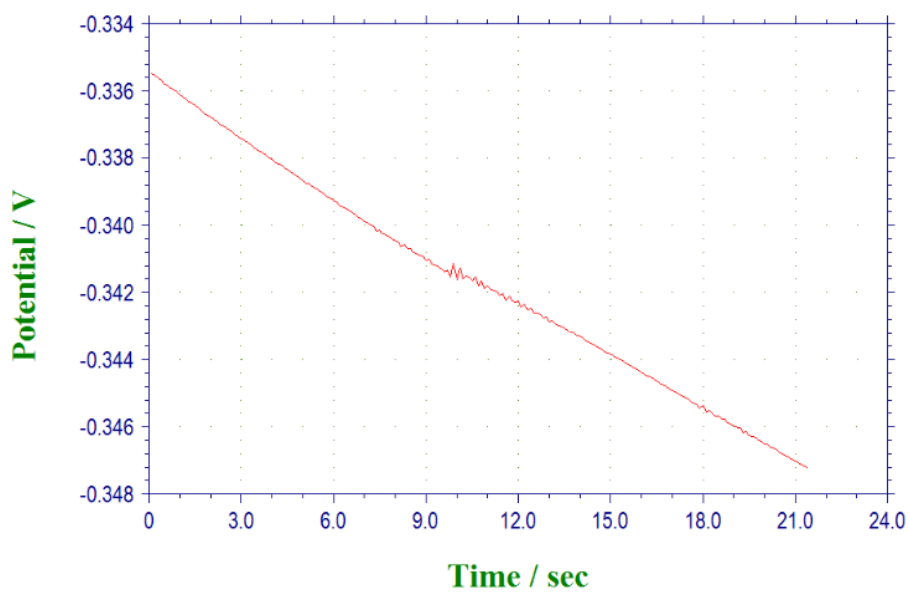


Слика 34. Потенцијал отвореног кола -борна киселина

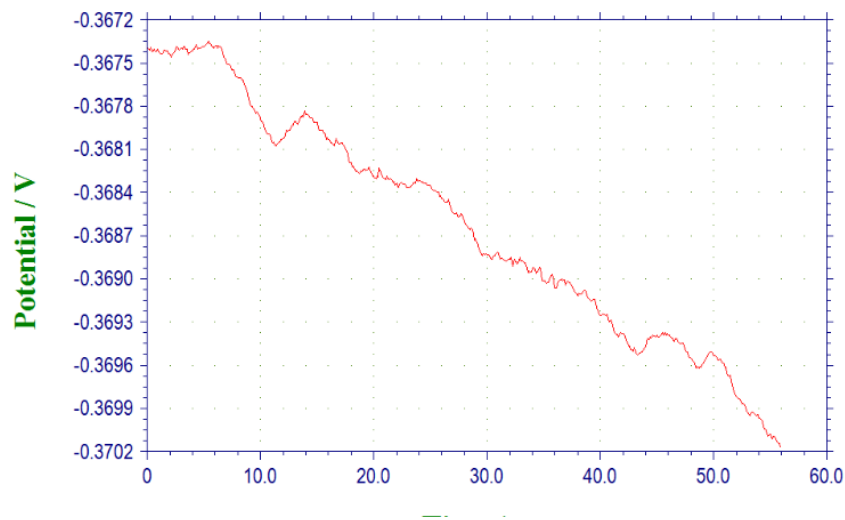
Пуфер, који је рН неутралан, показује да метал мења потенцијал још споријим темпом од претходна два случаја.



Слика 35. Потенцијал отвореног кола -пуфер



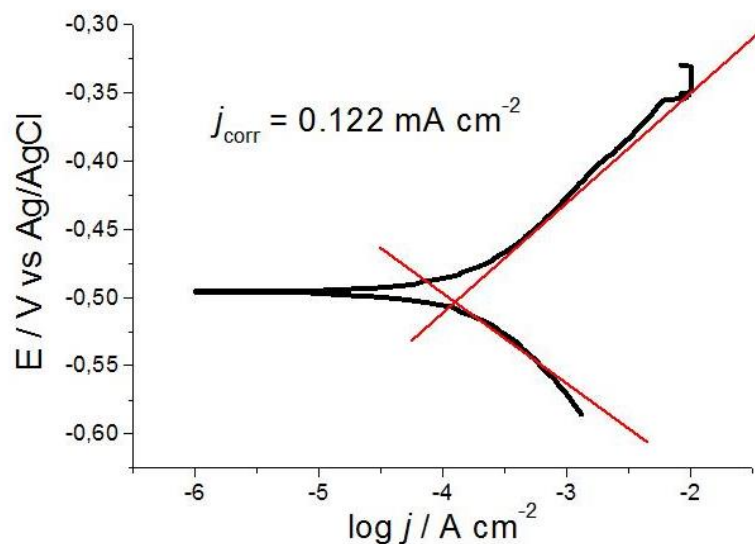
Слика 36. Потенцијал отвореног кола -кишница



Слика 37. Потенцијал отвореног кола -натријум-хидроксид

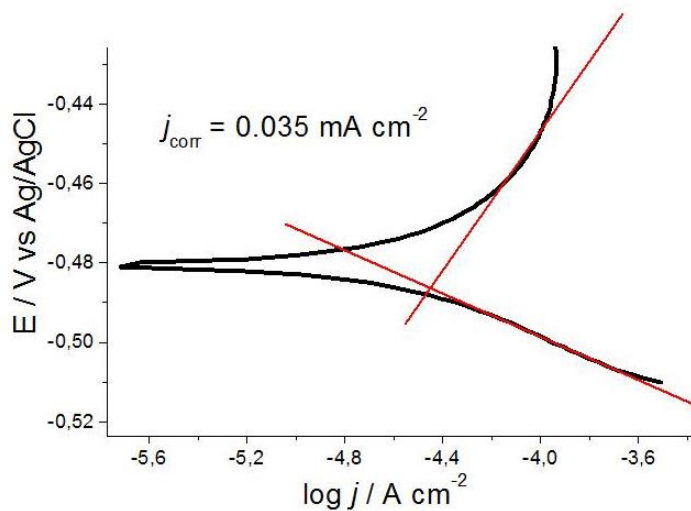
4.2 Поларизационо мерење-Тaufелова метода

Густина струје корозије се одређује из пресека екстраполираних линеарних делова анодне и катодне Таufелове криве. На графику је приказана зависност катодне и анодне поларизације електроде ($E-E_{kor}$) од логаритма густине струје. Могуће је одредити вредност j_{kor} , тако што пресек двеју тангенти даје густину струје (црвене линије на слици 38). Вредност густине струје за челичну плочицу урођену у азотну киселину износи 0.122 mA cm^{-2} .



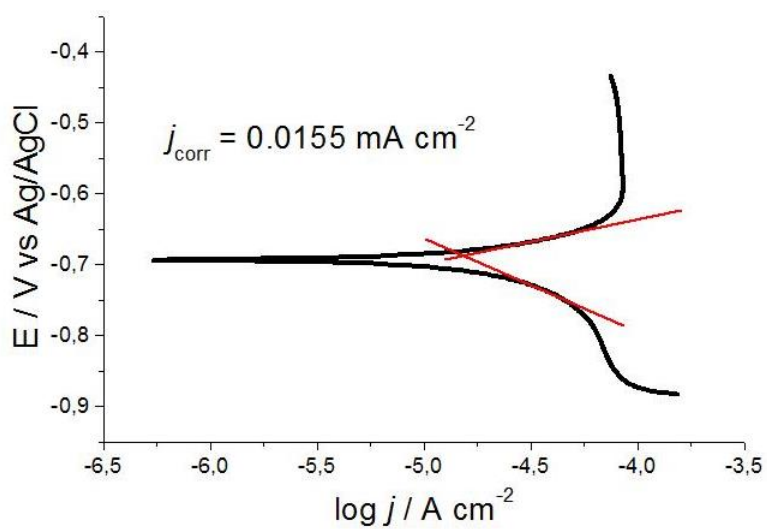
Слика 38. Таufелова метода-азотна киселина

По Тафеловој методи, густина струје за челичну плочицу у борној киселини износи $0,035 \text{ mA cm}^{-2}$.



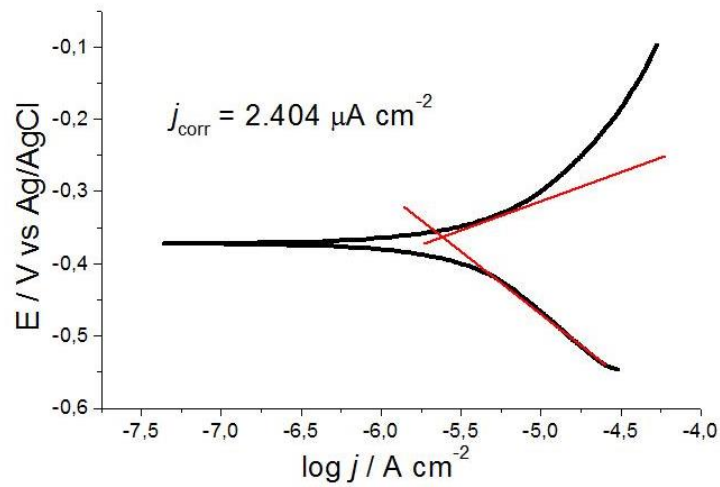
Слика 39. Тафелова метода-борна киселина

Вредност j_{corr} измерена на плочици уроњеној у стандардни пуфер износи $0,0155 \text{ mA cm}^{-2}$.



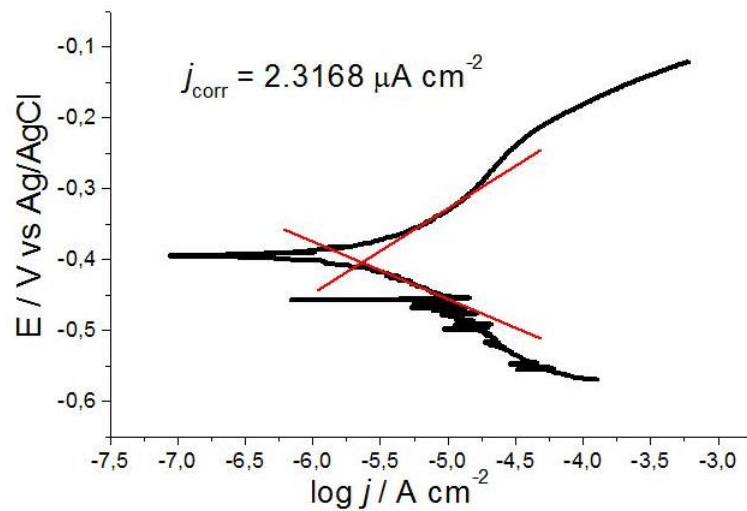
Слика 40. Тафелова метода-пуфер

Мерења показују да густина струје измерена на плочици у кишници има вредност $2,404 \mu\text{A cm}^{-2}$. У поређењу са претходним мерењима, густина струје је мање вредности.



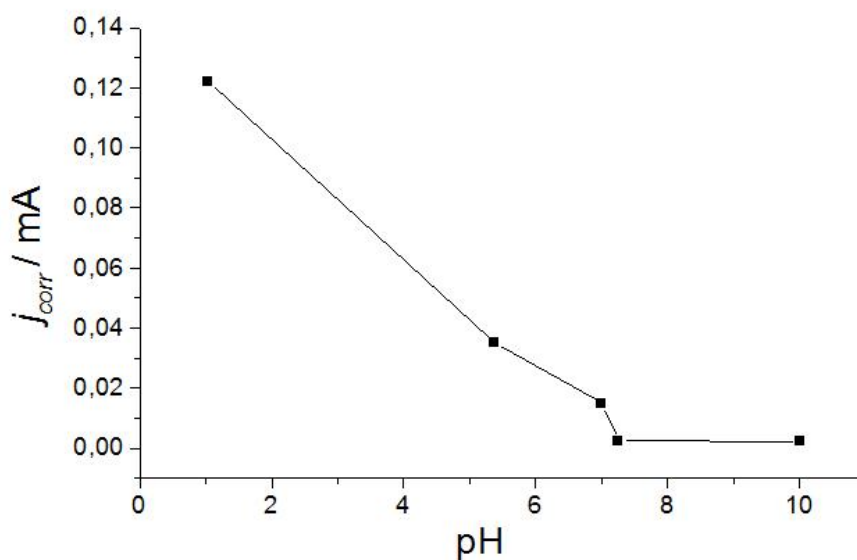
Слика 41. Тафелова метода-кишница

Вредност густине струје у базном раствору, као што се види на слици 42, је $2,317 \mu\text{A cm}^{-2}$.



Слика 42. Тафелова метода-натријум-хидроксид

Ради јасније слике и самог закључка о експерименту, изведен је дијаграм густине струје у зависности од рН вредности електролита. Уколико је раствор киселији, то је густина струје веће вредности. Зависност густине струје од рН вредности електролита је приказана на наредној слици.



Слика 43. Поређење густина струје / рН

5. Закључак

У овом раду кроз експеримент испитиван је челик у 5 различитих течности, различите рН вредности. Помоћу две методе, праћена су понашања челичне плочице након 30 минута проведених у воденој средини. Циљ је био да се одреди брзина корозије метала у односу на рН вредност водене средине.

Дошло се до закључка да је корозија најспоријег деловања на плочицу која се налазила у базном раствору, рН вредности 10,00. Продукти корозије су се већ након 30 минута појавили на челичној плочици уроњеној у азотној киселини, што говори да постоји зависност рН вредности средине у коју је утопљен метал. Дакле, што је водена средина киселија, продукти корозије ће се брже појавити. Супротно томе, уколико је електролит базног карактера, корозија је спорија.

Да би се реализовао овај експеримент, било је важно калибрисати рН-метар, припремити пуфер, металне плочице и електролите.

6. Литература

1. Вујичић, В.: *Корозија и технологија заштите метала*, ВИЗ Београд 2002.
2. [http://www.jenway.com/adminimages/3510_pH_meter_rev_C\(2\).pdf](http://www.jenway.com/adminimages/3510_pH_meter_rev_C(2).pdf), приступљено септембра 2019.
3. Рајковић, М. Б.; et al. *Аналитичка хемија*. Београд: Савремена администрација, 1993.
4. Experiment 7: Preparation of a Buffer CH2250: Techniques in Laboratory Chemistry: created by Jeremiah Duncan and Wavell Fogleman, Department of Atmospheric Science and Chemistry, Plymouth State University, London
5. https://www.chem.bg.ac.rs/studorg/promocija/Puferi--sastav_hemijska_svojstva_i_znacaj.pdf, приступљено септембра 2019.
6. <http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html#acetate>, приступљено септембра 2019.
7. https://www.shimadzu.com/an/hplc/support/lib/lctalk/38/38lab.html?fbclid=IwAR2uRggOBM1HqM0f7ZD0HQpIqRB4W8kvtZ_3XQaimSqtD_skaBqNGv95GvA, приступљено септембра 2019.
8. Бајат Б. Јелена: *Корозиона стабилност епоксидних катафоретских превлака на хемијски и електрохемијски модификованим површинама челика*, Докторска дисертација, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, 2002.
9. Гојковић, С.: *Предавања из електрохемијске кинетике, II део*, Интерна скрипта, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 2002.