

# Elektrokemijsko ponašanje nehrđajućih čelika u slanoj otopini fosfatnog pufera

---

Šimić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:991285>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE NEHRĐAJUĆIH  
ČELIKA U SLANOJ OTOPINI FOSFATNOG PUFERA**

**DIPLOMSKI RAD**

Kristina Šimić  
Matični broj: 327  
Split, rujan 2022.



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**MATERIJALI**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE NEHRĐAJUĆIH  
ČELIKA U SLANOJ OTOPINI FOSFATNOG PUFERA**

**DIPLOMSKI RAD**

Kristina Šimić  
Matični broj: 327  
Split, rujan 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
MATERIALS

CORROSION BEHAVIOR OF STAINLESS STEELS IN PHOSPHATE  
BUFFER SALINE SOLUTION

**DIPLOMA THESIS**

Kristina Šimić

Parent number: 327

Split, September 2022.

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Studij: Diplomski studij Kemijсka tehnologija

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada:** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj dana 18. ožujka 2022. godine.

**Mentor:** prof. dr. sc. Senka Gudić

## ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE NEHRĐAJUĆIH ČELIKA U SLANOJ OTOPINI FOSFATNOG PUFERA

Kristina Šimić, 327

### Sažetak:

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom linearne i cikličke polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je anodna i spontana korozija različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS) u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) pri 37 °C (tj. simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom organizmu). Nakon anodne i spontane korozije, površine ispitivanih uzoraka snimljene su pomoću svjetlosnog i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) uz EDS analizu. Utvrđeno je da otpornost materijala prema anodnoj koroziji raste redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Naime, istim se redom povećava mogućnost repaivacije i otpornost na lokalnu koroziju. Korozijska otpornost uzoraka čelika na potencijalu otvorenog strujnog kruga posljedica je formiranja prirodnog oksidnog filma dvoslojne strukture, koji se sastoji od unutarnjeg barijernog i vanjskog poroznog sloja. Unutarnji barijerni sloj je jako tanak velikog otpora, dok je vanjski porozni sloj deblji i znatno manjeg otpora. Koroziju uzoraka čelika sprječava unutarnji barijerni sloj i to redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205DSS. Svjetlosni mikroskop i SEM/EDS analiza nakon anodne i spontane korozije pokazuju oštećenja na AISI 304L i AISI 316L površini, dok je površina 2205 DSS čelika uglavnom neoštećena korozijom.

**Ključne riječi:** nehrđajući čelik, otopina fosfatnog pufera, pitting korozija, spontana korozija, oksidni film.

**Rad sadrži:** 64 stranice, 34 slike, 14 tablica, 45 literaturnih navoda.

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić	predsjednik
2. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član
3. prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

**Datum obrane:** 29. 9. 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Study:** Graduated Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 25., March 18, 2022.

**Mentor:** Ph.D. Senka Gudić, Full Professor

### CORROSION BEHAVIOR OF STAINLESS STEELS IN PHOSPHATE BUFFER SALINE SOLUTION

Kristina Šimić, 327

**Summary:**

Anodic and spontaneous corrosion of different types of stainless steel (AISI 304L, AISI 316L and 2205 DSS) in phosphate-buffered saline solution (PBS, pH = 7.4) at 37 °C (i.e., in simulated physiological solution in the human body) were examined using open circuit potential measurements, linear and cyclic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy methods. After the anodic and spontaneous corrosion, the surface of the tested samples was investigated by light and scanning electron microscopy (SEM) with EDS analysis. It has been established that the anodic corrosion resistance of the examined materials increases in the order: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Namely, the possibility of repassivation and the resistance to local corrosion increases in the same order. The corrosion resistance of steel samples at open circuit potential is a consequence of forming a natural oxide film with a bi-layer structure and consists of an inner barrier and an outer porous layers. The inner barrier layer has a small thickness and extremely high resistance, while the outer porous layer is much thicker but also has significantly lower resistance. The inner barrier layer mainly prevents corrosion of examined steel samples in order: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Light microscopy and SEM/EDS analysis after anodic and spontaneous corrosion showed damage on the AISI 304L and AISI 316L surface, while the surface of 2205 DSS was almost undamaged by corrosion.

**Keywords:** stainless steel, phosphate buffer solution, pitting corrosion, spontaneous corrosion, oxide film.

**Thesis contains:** 64 pages, 34 figures, 14 tables, 45 references.

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Nenad Kuzmanić, Full Professor     | chair person |
| 2. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | member       |
| 3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor        | supervisor   |

**Defence date:** 29. 9. 2022

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

*Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Senke Gudić u razdoblju od veljače do srpnja 2022. godine.*



### *ZAHVALA*

*Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Senki Gudić, na stručnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada kao i na savjetima, izdvojenom vremenu i strpljenju na moje mnogobrojne upite.*

*Posebno sam zahvalna svojim roditeljima, majci Marini i ocu Borislavu, na pruženoj ljubavi i podršci tijekom cijelog školovanja.*

*I na kraju, želim se zahvaliti prijateljima i kolegama s kojima sam dijelila klupe u učionicama, ali i klupe ispred studentskog doma.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Ispitati anodnu i spontanu koroziju različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS) u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) pri 37 °C.

1. Anodnu koroziju nehrđajućih čelika ispitati metodom cikličke polarizacije (CP). CP krivulje snimiti u širokom području potencijala, od -0.35 V u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) do 0.6 V i nazad do potencijala -0.35 V vs.  $E_{OC}$ . U slučaju 2205 DSS uzorka, gornju (anodnu) granicu polarizacije proširiti do potencijala od 1.2 V. Cikličke polarizacijske krivulje snimiti uz brzinu promjene potencijala od 1 mV s<sup>-1</sup>, nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanog uzorka na  $E_{OC}$ .
2. Proces spontane korozije uzoraka čelika odrediti mjerenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ), zatim mjerenjem polarizacijskog otpora ( $R_p$ ), kao i impedancije ( $Z$ ) granice faza ispitivani uzorak/PBS otopina kroz vremenski period od 10 dana. U tu svrhu, svaki pojedini uzorak čelika stabilizirati na potencijalu otvorenog strujnog kruga te svakog dana provoditi povezana mjerenja: očitavati vrijednosti potencijala, zatim provesti mjerenja linearne polarizacije, a nakon toga i mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).
  - Mjerenje linearne polarizacije provesti u području potencijala  $\pm 20$  mV vs.  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s<sup>-1</sup>.
  - EIS mjerenja provesti u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultate mjerenja prikazati u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te opisati ekvivalentnim električnim krugom.
3. Po završetku ispitivanja anodne korozije (tj. nakon dosezanja krajnje točke anodne polarizacije svakog pojedinog uzorka) te nakon ispitivanja spontane korozije, analizirati stanje površine optičkim mikroskopom te pretražnim elektronskim mikroskopom uz EDS analizu.

## SAŽETAK

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom linearne i cikličke polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je anodna i spontana korozija različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS) u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) pri 37 °C (tj. simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom organizmu). Nakon anodne i spontane korozije, površine ispitivanih uzoraka snimljene su pomoću svjetlosnog i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) uz EDS analizu. Utvrđeno je da otpornost materijala prema anodnoj koroziji raste redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Naime, istim se redom povećava mogućnost repaivacije i otpornost na lokalnu koroziju. Korozijska otpornost uzoraka čelika na potencijalu otvorenog strujnog kruga posljedica je formiranja prirodnog oksidnog filma dvoslojne strukture, koji se sastoji od unutarnjeg barijernog i vanjskog poroznog sloja. Unutarnji barijerni sloj je jako tanak velikog otpora, dok je vanjski porozni sloj deblji i znatno manjeg otpora. Koroziju uzoraka čelika sprječava unutarnji barijerni sloj i to redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205DSS. Svjetlosni mikroskop i SEM/EDS analiza nakon anodne i spontane korozije pokazuju oštećenja na AISI 304L i AISI 316L površini, dok je površina 2205 DSS čelika uglavnom neoštećena korozijom.

**Ključne riječi:** nehrđajući čelik, otopina fosfatnog pufera, pitting korozija, spontana korozija, oksidni film.

## SUMMARY

Anodic and spontaneous corrosion of different types of stainless steel (AISI 304L, AISI 316L and 2205 DSS) in phosphate-buffered saline solution (PBS, pH = 7.4) at 37 °C (i.e., in simulated physiological solution in the human body) were examined using open circuit potential measurements, linear and cyclic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy methods. After the anodic and spontaneous corrosion, the surface of the tested samples was investigated by light and scanning electron microscopy (SEM) with EDS analysis. It has been established that the corrosion resistance of the examined materials increases in the order: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Namely, the possibility of repassivation and the resistance to local corrosion increases in the same order. The corrosion resistance of steel samples at open circuit potential is a consequence of forming a natural oxide film with a bi-layer structure and consists of an inner barrier and an outer porous film. The inner barrier film has a small thickness and extremely high resistance, while the outer porous film is much thicker but also has significantly lower resistance. The inner barrier layer mainly prevents corrosion of examined steel samples in order: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Light microscopy and SEM/EDS analysis after anodic and spontaneous corrosion showed damage on the AISI 304L and AISI 316L surface, while the surface of 2205 DSS was almost undamaged by corrosion.

**Keywords:** stainless steel, phosphate buffer solution, pitting corrosion, spontaneous corrosion, oxide film.

# SADRŽAJ

## UVOD

<b>1.</b>	<b>OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
1.1.	Povijesni razvoj biomaterijala .....	2
1.2.	Podjela i svojstva biomaterijala .....	6
1.3.	Metali koji se najčešće koriste kao biomaterijali .....	7
1.4.	Interakcije stanica i tkiva s biomaterijalima .....	11
1.5.	Čelici .....	14
1.6.	Nehrđajući čelici .....	17
1.6.1.	Feritni čelici .....	18
1.6.2.	Martenzitni čelici .....	19
1.6.3.	Austenitni čelici .....	19
1.6.4.	Duplex čelici .....	20
1.7.	Utjecaj biološke sredine na koroziju metalnih biomaterijala .....	21
1.8.	Korozijska postojanost nehrđajućih čelika .....	23
1.8.1.	Rupičasta korozija .....	25
1.8.2.	Korozija u procijepu .....	27
1.8.3.	Interkristalna korozija .....	28
1.8.4.	Napetosna korozija .....	28
<b>2.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>29</b>
2.1.	Elektrokemijski reaktor .....	29
2.2.	Aparatura .....	31
2.3.	Metode mjerenja .....	32
<b>3.</b>	<b>REZULTATI</b> .....	<b>35</b>
3.1.	Rezultati ispitivanja anodne korozije nehrđajućih čelika u PBS otopini .....	35
3.2.	Rezultati ispitivanja spontane korozije nehrđajućih čelika u PBS otopini .....	37
<b>4.</b>	<b>RASPRAVA</b> .....	<b>46</b>
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČCI</b> .....	<b>60</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>61</b>

## UVOD

Tijekom ljudske povijesti brojne su vrste materijala korištene u različite medicinske svrhe, primjerice za tretiranje zadobivenih ozljeda, kao pomagala pri hodu i kretanju, ali i kao potpuna ili djelomična zamjena određenih udova, organa i drugih dijelova ljudskog tijela. Takvi materijali se nazivaju biomaterijalima, a njihova točna definicija glasi: „Biomaterijal je tvar načinjena tako da se sama ili kao dio kompleksnog sustava, u kontroliranoj interakciji s organizmom, može koristiti za regulaciju terapijske ili dijagnostičke procedure u medicini ili veterini.“<sup>1</sup> Iako su kroz ranu povijest zabilježeni brojni slučajevi uporabe raznih materijala u medicinske i stomatološke svrhe, oblast biomaterijala previše je mlada da bismo govorili o njezinoj povijesti u formalnom smislu.<sup>2</sup> Teško je odrediti odakle potječe pojam „biomaterijal“, ali ono što se sa sigurnošću zna jest da je taj pojam definiran 1976. na Sveučilištu Clemson (SAD) kao „sustavno i farmakološki inertna tvar dizajnirana za implantaciju unutar ili inkorporaciju za živim sustavima“.<sup>3</sup> Naravno, kako su se zahtjevi koji su se postavljali na biomaterijale mijenjali, tako se i njihova definicija mijenjala. Nove tehnologije i istraživanja danas su usmjerena ka razvoju i uporabi sintetičkih biomaterijala koje karakteriziraju točno određena svojstva za specifičnu uporabu.<sup>4</sup>

Najstarija te jedna od najvećih i najraznovrsnijih skupina biomaterijala svakako su metali. Jedna od bitnih skupina metalnih biomaterijala su nehrđajući čelici. Imaju dobra mehaničkih svojstava, veliku otpornost na koroziju i izvrsnu biokompatibilnost. Dobru otpornost na koroziju nehrđajući čelici postižu vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim filmom koji je gotovo uvijek prisutan na površini metala. Prirodni oksidni film nastaje spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenim otopinama, iznimno je tanak (reda veličine nekoliko nm) i ima dvoslojnu strukturu. Naime, dobro je poznato da se oksidni film na površini čelika sastoji od unutarnjeg kompaktnog sloja tj. barijernog sloja (uglavnom sastavljenog od kromovog(III) oksida uz male količine oksida željeza) i vanjskog poroznog sloja (sastavljenog od oksida i hidroksida željeza).<sup>5-7</sup>

Dugotrajna stabilnost oksidnih filmova na nehrđajućim čelicima ima odlučujuću ulogu pri korištenju ovih biokompatibilnih materijala za izradu različitih implantata u kliničkoj praksi. Stoga je u ovom radu promatrana anodna i spontana korozija različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS) u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) pri 37 °C (tj. simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom organizmu).

# 1. OPĆI DIO

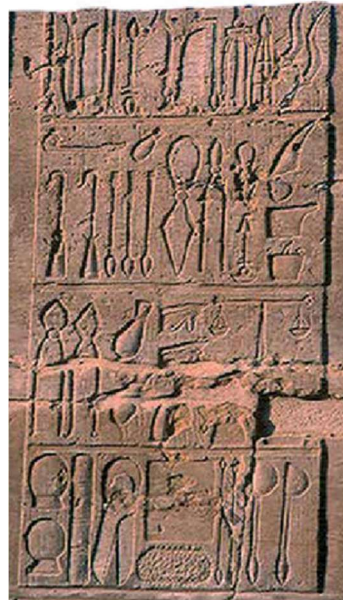
## 1.1. Povijesni razvoj biomaterijala

Povijest ljudskih bolesti započela je s pojavom prvih ljudi na našoj planeti. Osnovni oblici bolesti, koji su već na samome početku pred ljude postavili prve zdravstvene zahtjeve, jesu ozljede, infekcije, tumori te različite prirodene malformacije. Reakcije i odgovor čovjeka ili njegove okoline na bolest bili su spontani i, možemo reći, „primitivni“ jer je čovjek bolno mjesto trljao, pritiskao, gnječio, sisao kako bi olakšao bol.<sup>8</sup> S napretkom civilizacije napredovali su i ljudski odgovori na razne bolesti i stanja. Međutim, pojam „biomaterijal“ nije bio poznat sve do XX. stoljeća, a biomaterijali koje danas poznajemo i koristimo nisu postojali do prije samo 70 godina. Nije bilo ni proizvođača specijaliziranih medicinskih uređaja, pomagala i materijala (osim vanjske protetike kao što su pomagala za fiksaciju prijeloma, proteze koje se zamjenjivale udove, staklene oči, zubni ispuni...). Također, nije postojao ni pojam biokompatibilnosti, koji danas predstavlja jedan od osnovnih uvjeta koji se postavljaju na biomaterijale. Kako bi se lakše pratio tijek njihovog razvoja, zgodno je povijest razvoja biomaterijala podijeliti u četiri razdoblja: prapovijest, razdoblje heroja – kirurga, razdoblje konstruiranih biomaterijala i uređaja te suvremeno doba.<sup>9</sup>

Prisutnost egzogenih materijala u ljudskom organizmu datira već iz razdoblja prapovijesti. Jedan takav primjer jest tzv. „Čovjek iz Kennewicka“ čiji su ostaci, stari 9000 godina, pronađeni u saveznoj državi Washington u SAD-u. Arheolozi su ga opisali kao visoku, zdravu i aktivnu osobu te su u njegovom kuku pronašli ugrađen vrh koplja. Očito je ta rana zacijelila te mu nije stvarala poteškoće i ometala njegovu aktivnost. Ovaj nenamjerni implantat ilustrira sposobnost ljudskog organizma da se nosi s ugrađenim stranim tijelima.<sup>9</sup> Drugi primjer uvođenja stranih tijela u ljudski organizam je tetovaža, a star je 5000 godina. Za razliku od prethodno opisanog vrha koplja, zubni implantati su osmišljeni i korišteni kao implantati u ranoj povijesti. Jedan od dokaza jest čeljust koja potječe iz 600-te godine i pripada Majama iz Srednje Amerike. Naime, tri zuba u toj čeljusti su zamijenjena komadićima školjke te su postigli ono što se danas naziva oseointegracija (molekulska veza između zubnog usatka i kosti). Slična pojava uočena je i u Francuskoj. Pronađena je čeljust (iz 200-te godine) sa zubnim implantatima od kovanog željeza koji su također bili uspješno oseointegrirani. Iako iza

ovih postupaka nije postojala razvijena znanost o materijalima, biološko razumijevanje i medicina, njihov uspjeh je impresivan (na što ukazuje i njihova dugovječnost) te pokazuje prilagodljivost ljudskog tijela i nagon da se implantatima vrate izgubljene fiziološke/anatomske funkcije tijela.<sup>9</sup>

U drevnom Egiptu papirusi predstavljaju najstarije medicinske zapise. Tzv. „kirurški papirusi“ najviše su se bavili ozljedama. Detaljno su opisane ozljede glave i kralježnice, kao i upute za njihovo zbrinjavanje. Arheološki nalazi su pokazali kako su drevni Egipćani poznavali izvođenje operacija te da su imali razvijene kirurške instrumente. Isto tako, poznato je da su drevni Egipćani koristili lanene niti za šivanje kako bi se olakšalo i ubrzalo zacjeljivanje rana. Na osnovu ovih papirusa može se uočiti iznenađujuće visok stupanj civilizacije tog vremena.<sup>8</sup>



**Slika 1.1.** Egipatski reljef koji potječe iz hrama Kom Ombo i koji prikazuje u kamenu isklesan ormar za kirurške instrumente.<sup>10</sup>

Šivanje rana je vrlo zanimljivo jer postoje naznake da se ova metoda zacjeljivanja rana primjenjivala već u neolitiku. U Srednjem vijeku Europljani su koristili ketgut kao materijal za šivanje. Metalni šavovi prvi put se spominju u antičkoj Grčkoj kada je liječnik, kirurg i filozof Galen iz Pergama opisao korištenje zlatnih žica za podvezivanje. Philip Physic, profesor kirurgije sa sveučilišta u Pennsylvaniji je 1816. godine predložio korištenje olovne žice za šivanje pri čemu je uočio da dolazi do reakcije organizma na odabrani materijal, dok je J. Marion Sims iz Alabame izveo



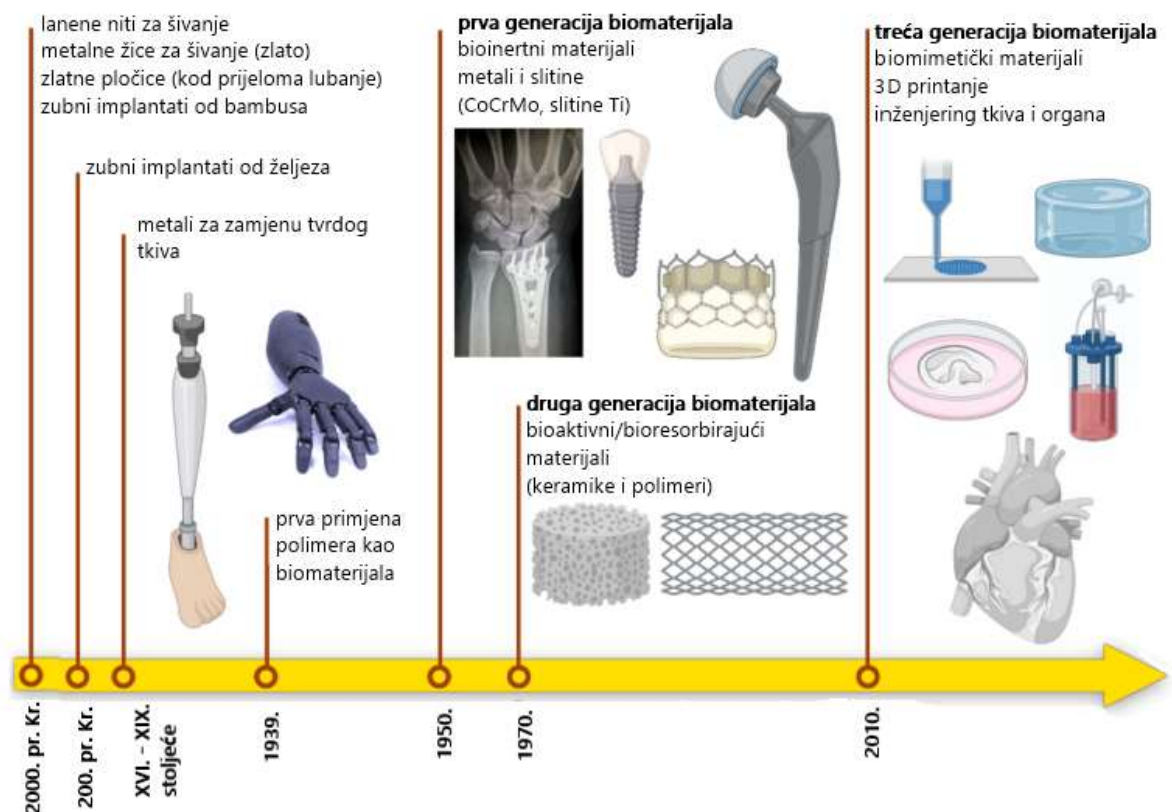
mного uspješnih operacija korištenjem žice od srebra kao materijala za šivanje. Zbog nepoznavanja sterilizacije, toksikologije, imunološke reakcije na strano tijelo, upale te biorazgradnje, kirurzi su se suočavali s velikim brojem komplikacija.<sup>9</sup>

Dva otkrića u drugoj polovici devetnaestog stoljeća ubrzala su uporabu sintetičkih materijala u ljudskom organizmu: otkriće X-zraka i uvođenje Listerovih antiseptičkih postupaka. Otkrićem X-zraka, odnosno primjenom RTG-a došlo se do zaključka kako konvencionalni vanjski tretmani nisu uvijek dovoljni te je potrebna primjena postupka unutarnje fiksacije. Drugo važno otkriće i doprinos u medicini jesu Listerovi antiseptički postupci koji su omogućili provedbu internih postupaka liječenja s minimalnim rizikom od infekcije. No, ipak u to vrijeme nisu bili dostupni prihvatljivi materijali ni prihvatljiv dizajn medicinskih uređaja. U prvoj polovici dvadesetog stoljeća kirurzi su napravili nekoliko pomaka u razvoju biomaterijala. Mnogi europski kirurzi su eksperimentirali s celuloidom, gumom, magnezijem, cinkom i drugim materijalima. A. Zierold je 1924. objavio studiju o reakciji tkiva na različite materijale. Svoja istraživanja provodio je na psima. Uočio je kako željezo i čelik korodiraju velikom brzinom što dovodi do resorpcije susjedne kosti. Bakar, magnezij, slitine aluminijska, cink i nikal su uzrokovali promjenu boje okolnog tkiva. Zlato, srebro, olovo i aluminij bili su najbolje „prihvaćeni“ u organizmu, ali su zbog nekih mehaničkih svojstava neprikladni. Inertnost nehrđajućeg čelika koji sadrži molibden uočena je 1926., dok je 1929. otkrivena slitina poznata pod nazivom vitalium (Cr-Co slitina) te je započeta njezina uspješna primjena u stomatologiji. Godine 1947., J. Cotton iz Ujedinjenog Kraljevstva raspravljao je o mogućnosti primjene titanija i njegovih legura za izradu implantata. Povijest primjene polimernih materijala za implantaciju ne seže toliko daleko u prošlost, kao recimo za metale, jednostavno iz razloga što su polimerni materijali otkriveni tek 40-ih godina prošlog stoljeća.<sup>11</sup>

Kada govorimo o razvoju biomaterijala potrebno je naglasiti kako su u posljednja tri desetljeća napravljeni ogromni pomaci. Veliki broj biorazgradivih polimera, razne vrste biokeramike te slitine metala otporne na habanje našli su široku primjenu u medicini, stomatologiji i biotehnologiji, čemu su prethodila brojna ispitivanja u laboratorijima. Nagli uspjeh kojeg su postigli inženjeri u razvoju materijala djelomično je zasjenio napore koje su ulagali kirurzi u razvoju biomaterijala. Do šezdesetih godina prošlog stoljeća na čelu istraživanja i iznalaženja materijala korištenih u medicinske svrhe bili su kirurzi. U nastojanju da riješe kongenitalne malformacije, traume i bolesti, kirurzi su

upotrebljavali predmete i materijale koji nisu bili namijenjeni za medicinsku primjenu. Ovakva rješenja danas se smatraju inicijalnim naporima u razvoju prvih biomaterijala. Možemo zaključiti kako je prva generacija biomaterijala (u pravom smislu te riječi) razvijena tek tijekom 60-tih i 70-tih godina prošlog stoljeća. Na njih su postavljeni osnovni uvjeti koji su morali biti zadovoljeni: biološka inertnost i mehanička svojstva slična svojstvima zamijenjenih tkiva. No, prva generacija biomaterijala bila je daleko od idealnih, stoga su istraživanja usmjerena na pronalaženje druge generacije materijala koji pokazuju bioaktivnost (sposobnost materijala da u kontaktu s tjelesnom tekućinom na svojoj površini potakne specifični biološki odgovor organizma, što rezultira stvaranjem veze s tkivom). Međutim, sintetički biomaterijali ne daju odgovor na promjene fiziološkog okruženja ili na biološki poticaj (dok živo tkivo daje odgovore na navedene promjene), stoga je vijek trajanja implantata ograničen na 10 do 25 godina. To je znak da istraživanja biomaterijala treba usmjeriti prema trećoj generaciji biomaterijala koji bi pomagali tkivu da se samo obnovi.<sup>4</sup>

Na slici 1.2. prikazana je povijest razvoja biomaterijala, od zamjene do regeneracije.



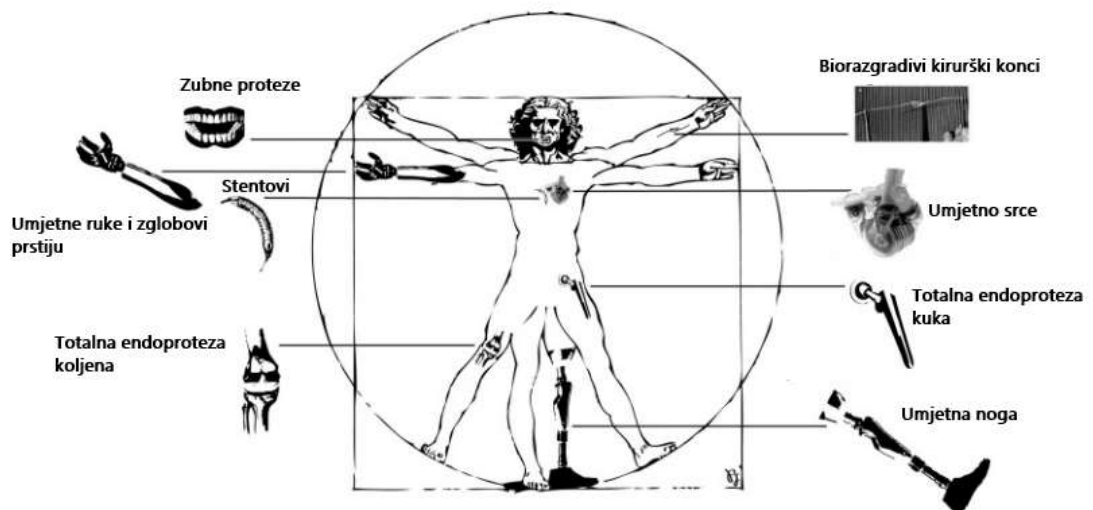
Slika 1.2. Povijest biomaterijala: od zamjene do regeneracije.<sup>12</sup>

## 1.2. Podjela i svojstva biomaterijala

Biomaterijali se mogu podijeliti u nekoliko skupina: metali, keramika i staklo, polimeri i hidrogelovi, prirodni materijali, kompoziti. Bez obzira na njihove različitosti, svojstvo koje svaki biomaterijal mora posjedovati jest biokompatibilnost. Odnosno, nijedan biomaterijal ne smije izazivati toksične, alergijske ili kancerogene reakcije u tijelu te je poželjno ukloniti ili umanjiti svaku vrstu imunološkog odgovora. Uz navedeno, biomaterijali moraju ispunjavati i druga svojstva kako bi bili prikladni za primjenu:

- mehanička svojstva – što sličnija svojstvima tkiva koje se zamjenjuje,
- bioaktivnost – za ubrzavanje rasta slomljene kosti, sprječavanje upalnih procesa...,
- biorazgradnja – kirurški konci, nosači za kontrolirano otpuštanje lijeka...,
- otpornost na infekcije – posebno na mjestima gdje naprava prodire kroz kožu,
- trombootpornost – za naprave koje dolaze u kontakt s krvlju,
- što niža cijena.

Važno je naglasiti kako implantati nisu izrađeni od samo jednog biomaterijala, već od njih nekoliko. Stoga postoje barem dva odvojena podsustava: materijal – biološko okruženje podsustav te materijal – materijal podsustav.



Slika 1.3. Ilustracija tipičnih modernih implantata koji se primjenjuju u medicini i stomatologiji.<sup>13</sup>

Budući da se implantat u organizmu nalazi u tekućem mediju potrebno je poznavati reakcije koje se odvijaju na međupovršini kruto/tekuće te svojstva kao što su topljivost, brzina topljivosti na granicama faza, otpuštanje i difuziju iona, promjenu strukture površine materijala kao i promjenu drugih svojstava materijala.<sup>4</sup>

### 1.3. Metali koji se najčešće koriste kao biomaterijali

Prvi biomaterijali korišteni u praksi su metali te predstavljaju jednu od najvećih i najraznovrsnijih skupina biomaterijala. Prva slitina metala proizvedena specijalno za upotrebu u medicini bila je vanadijski čelik, a korišten je za izradu ploča kod prijeloma kostiju. Nakon toga slitine metala doživljavaju širu primjenu u izradi medicinskih i stomatoloških implantata.<sup>14</sup> Glavni razlog tomu jesu izvanredna mehanička svojstva koja posjeduju. Velika čvrstoća i otpornost na lom, pod pretpostavkom pravilne obrade materijala, osiguravaju pouzdanost implantata u uvjetima opterećenja. Zbog lakoće izrade jednostavnih i složenih oblika široko dostupnim tehnikama (lijevanje, kovanje, strojna obrada), ovi materijali primarno se koriste u ortopediji i dentalnoj medicini. Slični razlozi osigurali su njihovu primjenu za izradu kardiovaskularnih uređaja, dok im je dobra električna provodnost omogućila primjenu u izradi uređaja za elektrostimulaciju – najbolji primjer jest pacemaker (srčani elektrostimulator), slika 1.4.



Slika 1.4. Izgled srčanog elektrostimulatora.<sup>15</sup>

U kliničkoj primjeni najčešće se koriste sljedeći metalni biomaterijali: nehrđajući čelik, vitalium (krom-kobalt legura), titanij i Ti legure, zlato, platina.

**Nehrdajući čelici** se najčešće koriste u obliku ploča (ravne, žljebaste, dinamičko-kompresivne, kutne, mini pločice), vijaka, žica, proteza i vanjskih fiksatora.<sup>16</sup> Prvi nehrđajući čelik šire upotrebljavan za izradu implantata bio je 18-8 (tip 302 prema modernoj klasifikaciji). Ima bolja mehanička svojstva te veću otpornost na koroziju u odnosu na vanadijski čelik (izbačen iz primjene zbog velike koroziju in vivo). Kasnije je uveden 18-8 Mo nehrđajući čelik (tip 316), gdje Mo dodan u malom postotku značajno povećava korozijsku otpornost. Kako bi se još više poboljšala otpornost na

koroziju, šezdesetih godina prošlog stoljeća smanjen je udio ugljika u nehrđajućem čeliku tipa 316 na max. 0.03 % (tip 316L). Čelik označen kao 316L spada u austenitne čelike i predstavlja najšire primjenjivan nehrđajući tip čelika u medicini. Primjena nehrđajućih čelika u medicini obuhvaća: artroplastiku (kirurški zahvat kojim se oblikuje zglob, radi se o oblikovanju traumatski, upalno ili degenerativno promijenjenog zgloba pomoću umjetnih zglobova<sup>1</sup>), izradu pločica za fiksaciju prijeloma kostiju, izradu srčanih zalizaka i elektroda...

**CoCr slitine** se najčešće koriste za izradu umjetnih zglobova, uključujući zglobove koljena i kuka, zbog visoke otpornosti na trošenje. Odlična biokompatibilnost s krvlju i mekim tkivima omogućila im je primjenu u proizvodnji stentova i drugih kirurških implantata. Koriste se i u dentalnoj medicini za izradu zubnih mostova i kruna jer imaju visok modul elastičnosti i otpornost na zamor materijala.<sup>1</sup> U medicini se u principu upotrebljavaju dva tipa CoCr slitina: CoCrMo slitina za oblikovanje (F75) te vruće kovana CoNiCrMo slitina (F562).<sup>14</sup> CoCrMo (F75) je kobalt-krom legura koja je u medicini poznata pod nazivom „vitalium“, odlikuje se velikom korozijskom postojanošću, a u kliničkoj je uporabi od 1938. godine. Najčešće se koristi u traumatologiji i kraniofacijalnoj kirurgiji te kirurgiji šake (mini pločice).<sup>16</sup> Kemijski sastav navedenih legura prikazan je u tablici 1.1 (udio Co je do 65 %).

**Tablica 1.1.** Kemijski sastav najčešće primjenjivanih CoCr - slitina u medicini.<sup>17</sup>

Element	CoCrMo (ASTM F75)		CoNiCrMo (ASTM F562)	
	min.	max.	min.	max.
Cr	27.0	30.0	19.0	21.0
Mo	5.0	7.0	9.0	10.5
Ni	-	1.0	33.0	37.0
Fe	-	0.75	-	1.0
C	-	0.35	-	0.025
Si	-	1.00	-	0.15
Mn	-	1.00	-	0.15
P	-	-	-	0.015
S	-	-	-	0.010
Ti	-	-	-	1.0
Co	ostalo	ostalo	ostalo	ostalo

**Titanij i njegove slitine** se odlikuju izrazitom čvrstoćom (Ti ima deset puta veću čvrstoću od kosti). Pored velike čvrstoće karakterizira ih i visoka otpornost na koroziju i infekciju, mala gustoća ( $4.5 \text{ g cm}^{-3}$ ) te velike mogućnosti oblikovanja. Visoka otpornost na koroziju povezana je s formiranjem tankog oksidnog filma ( $\text{TiO}_2$ ) koji prekriva

materijal. Za primjenu u medicini najčešće se primjenjuje čisti titanij (99.75 % Ti) te njegove slitine. Postoje četiri stupnja nelegiranog, komercijalno čistog Ti (cpTi) koji se koriste za izradu kirurških implantata. Međusobno se razlikuju po sadržaju nečistoća, pri čemu se O, Fe i N moraju strogo kontrolirati (tablica 1.2). Od slitina Ti najšire primjenjivana jest Ti6Al4V.<sup>14</sup> Ti i njegove slitine se često koriste za izradu metalnih kopči za zatvaranje rana, za izradu zubnih mostova i implantata...<sup>16</sup>

**Tablica 1.2.** Kemijski sastav cpTi i Ti-slitina.<sup>14</sup>

<b>Element</b>	cpTi (1)	cpTi (2)	cpTi (3)	cpTi (4)	Ti6Al4V
N	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05
C	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08
H	0.015	0.015	0.015	0.015	0.0125
Fe	0.20	0.30	0.30	0.50	0.25
O	0.18	0.25	0.35	0.40	0.13
Al	-	-	-	-	5.50-6.50
V	-	-	-	-	3.50-4.50
Ti	ostalo	ostalo	ostalo	ostalo	ostalo

**Au i njegove slitine** se često primjenjuju u stomatologiji zbog trajnosti, velike otpornosti prema koroziji i stabilnosti. Au slitine imaju daleko bolja mehanička svojstva od čistog Au, stoga se za izradu implantata češće koriste njegove slitine koje mogu biti različitog sastava. Mekše slitine sadrže više od 83 % Au te se koriste za izradu implantata koji neće biti izloženi velikom pritisku. Tvrđe legure sadrže manji udio Au pa su pogodnije za izradu krunica i navlaka u stomatologiji.

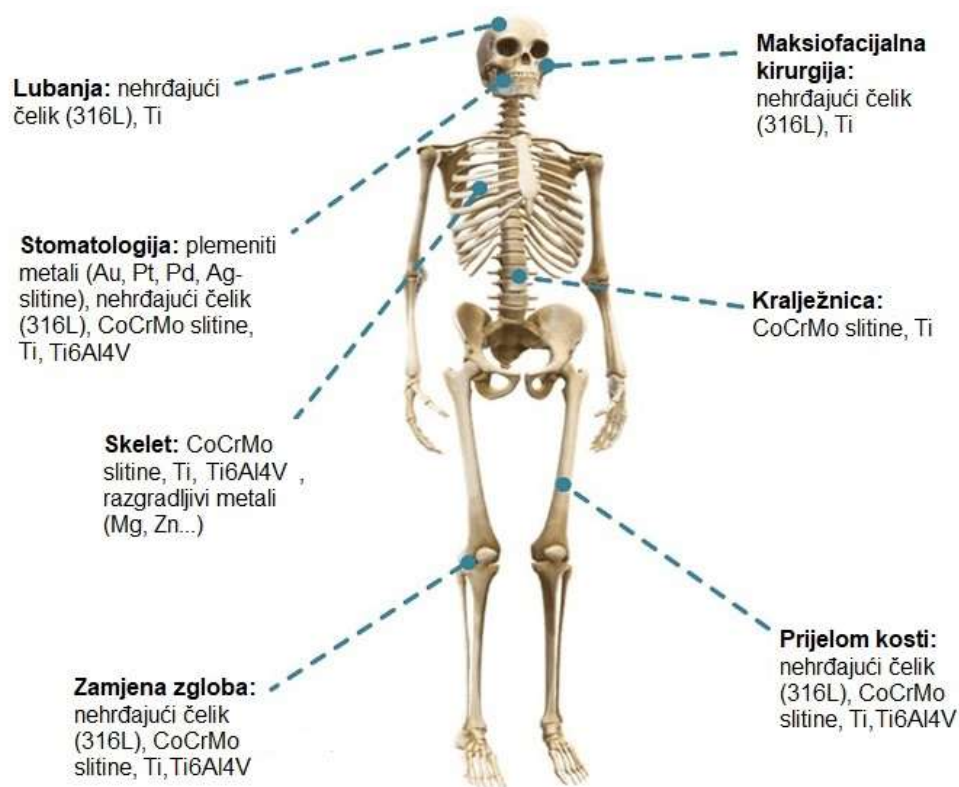
**Pt** i drugi plemeniti metali iz Pt-skupine izrazito su otporni na koroziju, ali imaju loša mehanička svojstva. Uglavnom se koriste za izradu elektroda (kontakti u pacemakeru).

**NiTi slitina** poznata pod nazivom „nitinol“, s tipični kemijskim sastavom navedenim u tablici 1.3. Riječ je o najpoznatijoj slitina s prisjetljivosti oblika sa superiornim termomehaničkim i termoelektričnim svojstvima. Slitine s prisjetljivosti oblika funkcionalni su “pametni” materijali s jedinstvenim svojstvom prisjetljivosti oblika, a karakterizira ih vraćanje slitine u oblik koji je imala prije deformacije.<sup>18</sup> Nitinol je zbog izvanrednih mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti pronašao primjenu u medicini (implantati). Najpoznatija NiTi slitina je Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>.<sup>18</sup>

Tablica 1.3. Tipičan sastav žice od nitinola.<sup>17</sup>

Element	Sastav (mas.%)
Ni	54.1
Co	0.64
Cr	0.76
Mn	0.64
Fe	0.66
Ti	Ostalo

Na slici 1.5 prikazana je klinička primjena najčešće korištenih metalnih biomaterijala.



Slika 1.6. Klinička primjena najčešće korištenih metalnih biomaterijala.<sup>19</sup>

#### 1.4. Interakcije stanica i tkiva s biomaterijalima

Aloplastični materijali su sintetski materijali koji zamjenjuju tkiva ili organe te obnavljaju oštećenu funkciju. Budući da se ugrađuju u organizam češće se koristi naziv implantat. Postupak postavljanja implantata naziva se implantacija. Implantati se u kirurgiji koriste za liječenje i rekonstrukciju u slučajevima urođenih anomalija, ozljeda ili kao zamjena za kirurški odstranjeno bolesno tkivo.<sup>16</sup> S obzirom da moraju biti biokompatibilni s organizmom u koji se ugrađuju, nazivaju se i biomaterijalima te će se taj naziv i koristiti u ovom radu.

Primijenjeni biomaterijali u većini slučajeva ostaju dugoročno u kontaktu s okolnim stanicama i tkivima na mjestu ugradnje te dolazi do njihove interakcije. Interakcije stanica i tkiva s biomaterijalima osnovni su preduvjet funkcije i opstanka određenog biomaterijala u ljudskom organizmu.<sup>20</sup> Što je veća tkivna podudarnost materijala, to je manje komplikacija. Komplikacije se mogu podijeliti prema uzrocima od strane biomaterijala (habanje, korozija, metaloza, alergija, kancerogenost), ili onima od strane tkiva domaćina (anemija, šećerna bolest...). Vrlo važna skupina uzroka vezana je uz sam kirurški postupak implantacije (nepoštivanje mjera asepse i antiseptičke, mehaničko rukovanje implantatom, loš anatomske položaj implantata, pogrešan odabir oblika, vrste i veličine implantata...). Neki od efekata interakcije biomaterijala s tkivima organizma manifestiraju se već tijekom ugradnje biomaterijala (hiperakutni), neki se manifestiraju tjednima kasnije (akutni), dok se neki manifestiraju tek nakon nekoliko mjeseci ili godina (kronični).<sup>21</sup>

Komplikacije uzrokovane primjenom određenog biomaterijala uglavnom proizlaze iz njegove stvarne i potencijalne toksičnosti. Materijal postaje toksičan kada dođe do njegovog oslobađanja (degradacije) u organizmu. Dakle, može se pretpostaviti da sve oslobođene komponente imaju određen toksični efekt na organizam i/ili mogu prouzrokovati neželjene imunološke reakcije.<sup>21</sup> Kod metala do oslobađanja dolazi uslijed procesa oksidacije (tj. korozije), dok je kod keramičkih materijala i polimera ta pojava uzrokovana biodegradacijom. Kao posljedica navedenih procesa može doći do kronične upalne reakcije. U razvoju opće toksičnosti ključni faktor je doza. Doza se definira kao količina tvari kojoj je organizam izložen, te se obično izražava u miligramima po kilogramu tjelesne mase. Međutim, nerijetko su štetni efekti stranih



supstanci rezultat stalne izloženosti malim dozama. Dugotrajna i konstantna izloženost manjim dozama može imati štetan utjecaj sličan većoj dozi u kraćem vremenskom periodu.

Habanje je mehaničko trošenje materijala uslijed trenja između dvaju čvrstih tijela. Posljedice habanja su smanjenje mase, dimenzija, promjena hrapavosti, kvarenje izgleda. Razlikujemo tri vrste habanja: adhezivno, abrazivno i habanje uslijed zamora materijala. Do adhezivnog habanja dolazi kada adhezivne sile na mjestu dodira površine dva različita materijala nadjačaju djelovanje kohezivne sile u njima, uslijed čega dolazi do promjene mase i dimenzija, povećanja hrapavosti te sprječavanja gibanja osobito na kliznim plohamama. Abrazivno habanje je mehaničko trošenje materijala do kojeg dolazi odvajanjem čestica s površina trenjem između dvaju materijala (tvrđi materijal struže mekši). Naposljetku, habanje uslijed zamora materijala se javlja pri dinamičkom naprezanju materijala. Materijal se umara, tj. smanjuje mu se čvrstoća, pa nakon određenog broja ciklusa naprezanja može doći do preopterećenja. Rezultat habanja metalnih biomaterijala je oštećenje pasivnog sloja te početak korozije.

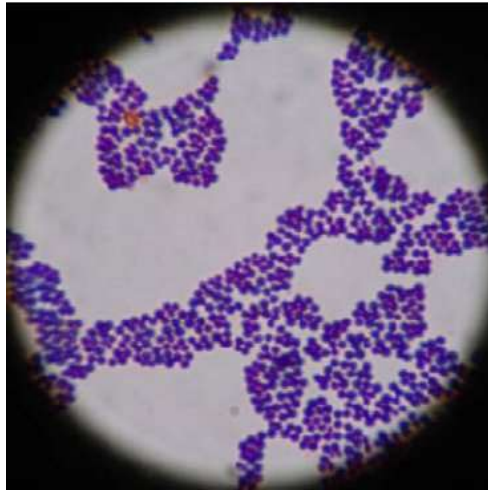
Prema definiciji, korozija predstavlja nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim agensima. Što je površina materijala homogenija i bolje obrađena to je postojanija prema koroziji. Pri primjeni metala i legura u medicini najčešće se javljaju sljedeći oblici korozijskog napada: točkasta korozija, galvanska korozija te korozija uslijed habanja. Za čelik je karakteristična točkasta korozija zbog prisutnih nehomogenosti na površini. Galvanska korozija se javlja na mjestu kontakta dva različita materijala, dok korozija habanja nastaje uslijed nestabilnosti osteosintetskog materijala (npr. vijci u odnosu na pločicu). Klinički se korozija očituje metalozom, lokaliziranom boli, crvenilom, infekcijom, nestajanjem (trošenjem, otapanjem) pa čak i pucanjem implantata. Metalozu je reakcija organizma na produkte korozije i habanja metala. Metalozu najčešće izazivaju ioni nikla, kroma i kobalta.<sup>16</sup>

Alergija je stanje koje nastaje kao rezultat prekomjerne reakcije imunološkog sustava na prisutnost strane supstance u organizmu. Alergije su često povezane s genetičkom predispozicijom i prethodnim izlaganjem određenoj supstanci (alergenu).<sup>21</sup> Alergijska reakcija na pojedine metale nije rijetkost te se potkožnim testiranjem, kao dokazom

kasne preosjetljivosti na metalne implantate, može se čak u 25 % bolesnika s umjetnim kukom dokazati alergijska reakcija na Co, Cr i Ni.<sup>16</sup>

Kancerogeneza je indukcija tumora do koje dolazi zbog prisutnosti biomaterijala u organizmu.<sup>16</sup> Mogućnost da implantirani materijali mogu prouzrokovati pojavu tumora već dugo zanima kliničare, a naročito onkologe i istraživače biomaterijala.<sup>21</sup> Istraživanja na pokusnim životinjama su pokazala kako pojedini materijali mogu izazivati tumor uz određene uvjete. Zanimljivo je da maksimalnu indukciju tumora izaziva glatka površina, dakle može se pretpostaviti kako nabori i porozna struktura smanjuju mogućnost tumorogeneze. Među metalima koji su potvrđeni kao kancerogeni agensi nalaze se Cr (uzrokuje tumor pluća) i Ni (izaziva tumor pluća i nazalnih sinusa).<sup>21</sup>

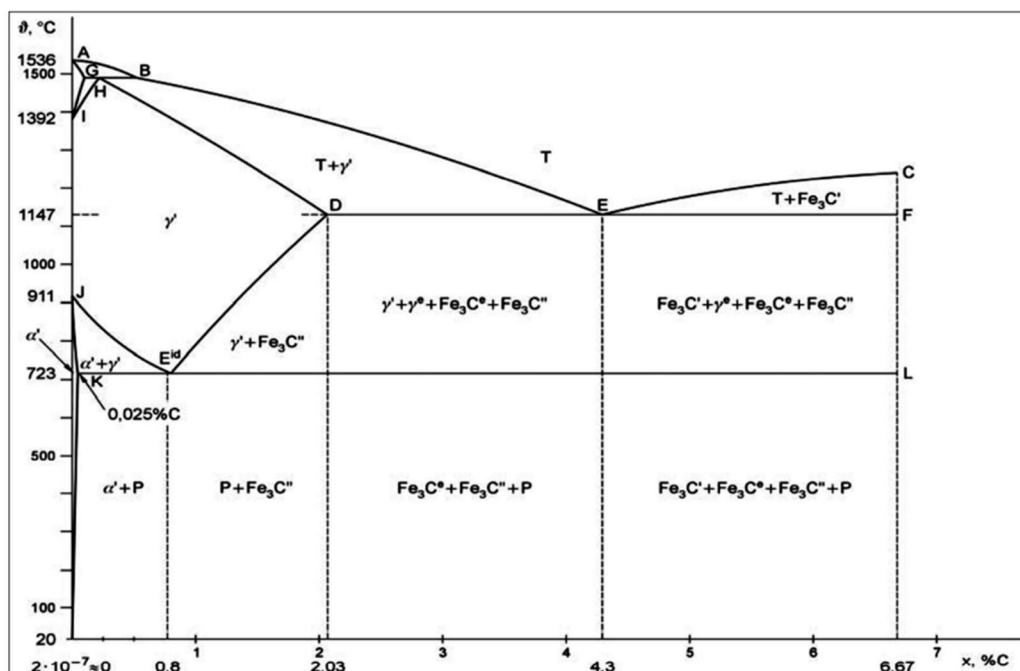
Normalna (mikro)flora sastavni je dio vanjske i unutrašnje površine tijela i ima vrlo važnu ulogu u organizmu domaćina (zaštita od kolonizacije patogenih mikroorganizama, pospješuje probavu hrane, sudjeluje u produkciji vitamina kao što je npr. vitamin K). Međutim svi mikroorganizmi, pa čak i pripadnici normalne flore mogu biti tzv. oportunistički patogeni, sposobni za razvoj infektivne bolesti (oportunističke infekcije). Oportunističke infekcije se razvijaju kada je imunološki sustav domaćina ugrožen nekom bolešću, operacijom ili terapijskim sredstvom. Upravo se to najčešće i događa kao komplikacija primjene biomaterijala.<sup>21</sup> Ukoliko je broj bakterija veći od  $10^6$  ispunjen je preduvjet za razvoj infekcije koja je definitivno nepoželjna u implantacijskoj kirurgiji. Zanimljiva je činjenica kako hrapavi materijali i uz manji broj bakterija mogu izazvati infekciju. Najčešći uzročnik infekcije uslijed primjene metalnih implantata jest *Staphylococcus aureus* (slika 1.6), dok je kod polimernih implantata *Staphylococcus epidermidis*. Za razvoj infekcije nužna je adhezija bakterija na implantirani materijal. Adhezija bakterija na biomaterijal može se objasniti reverzibilnom (fizikalno-kemijskom) interakcijom te ireverzibilnom (staničnom) interakcijom. Stanična interakcija je posebna jer ju karakterizira daljnja kolonizacija bakterija, odnosno formiranje biofilma. Jednom kada je bakterijski biofilm formiran, antibiotici ne mogu kroz njega prodrijeti i u tom slučaju je potrebna reoperacija, a ponekad i ekstrakcija implantata.<sup>16</sup>



Slika 1.7. Staphylococcus aureus ispod mikroskopa.<sup>22</sup>

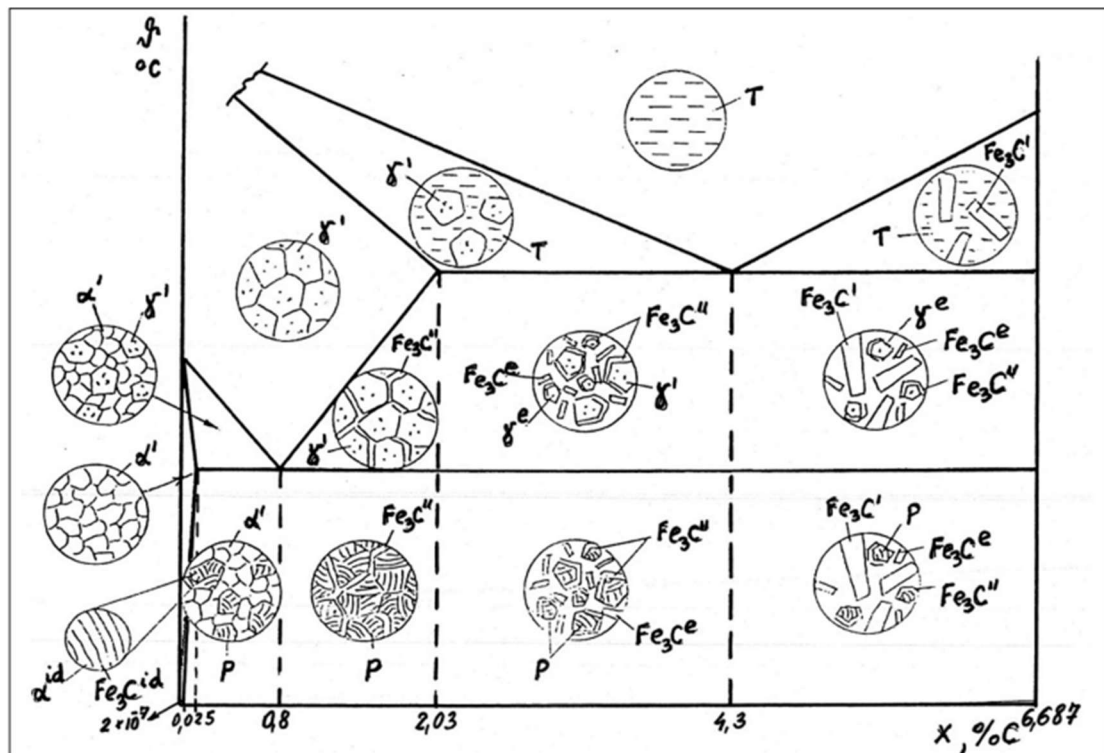
## 1.5. Čelici

Čelik je metastabilno kristalizirana slitina željeza i ugljika ( $\leq 2\%$  C), uz prisutne primjese (Si, Mn) i nečistoće (P, S i ostali) te uz eventualni dodatak jednog ili više legirnih elemenata. Na slici 1.7 prikazan je dijagram satnja Fe - C za metastabilnu kristalizaciju iz kojeg se vidi prisustvo pojedinih faza i konstituenata kod određene temperature i postotka ugljika.



Slika 1.8. Dijagram stanja Fe - C za metastabilnu kristalizaciju.<sup>23</sup>

Na ordinatu dijagrama nanjena je temperatura, a na apscisu postotak ugljika, koji se kreće u granicama od 0 do 6.67 %. Upravo toliko iznosi i koncentracija ugljika u željeznom karbidu ili cementitu ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).<sup>23</sup> Dok god postoji talina, promjene koje promatramo vezane su uz primarnu kristalizaciju. Nakon što se skrutne i posljednja kap taline, promatraju se promjene u čvrstom stanju koje svrstavamo u sekundarnu kristalizaciju. U Fe – C sustavu za metastabilnu kristalizaciju možemo uočiti prave faze i dvije „lažne faze“ (pseudofaze). U prave faze ubrajaju se: talina (T), austenit (A), Ferit (F), Karbid (K ili  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), a u pseudofaze: ledeburit (L) i perlit (P). Kako bi se bolje uočile pretvorbe u Fe – C dijagramu, na slici 1.8 shematski je prikazana struktura u pojedinim poljima dijagrama.



Slika 1.9. Shematski prikaz struktura u Fe - C dijagramu stanja za metastabilnu kristalizaciju.<sup>23</sup>

Iz dijagrama možemo vidjeti da eutektička legura ima 4.3 % C uz eutektičku temperaturu od 1147 °C. Legure koje imaju više od 4.3 % C su nadeutektičke legure, a legure s manje od 4.3 % C su podeutektičke legure. Eutektoidna legura ima 0.8 % C uz eutektoidnu temperaturu od 723 °C. Legure s manje od 0.8 % C su podeutektoidne legure, a one s više od 0.8 % C su nadeutektoidne legure.

Tablica 1.4. prikazuje podjelu čelika prema tehnologiji dobivanja, kemijskom sastavu, namjeni i mikrostrukтури.

Tablica 1.5. Podjela čelika prema tehnologiji dobivanja, kemijskom sastavu, namjeni i mikrostrukturi.<sup>24</sup>

<b>VRSTE ČELIKA</b>			
<b>TEHNOLOGIJA DOBIVANJA</b>	<b>KEMIJSKI SASTAV</b>	<b>NAMJENA</b>	<b>MIKROSTRUKTURA</b>
<b>1. Bessemerovi čelici</b>	<b>1. Ugljični čelici:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Meki (0.05-0.5 % C)</li> <li>• Tvrdi (0.5-1.7 % C)</li> </ul>	<b>1. Konstrukcijski čelici:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Negarantiranog kemijskog sastava</li> <li>• Garantiranog kemijskog sastava</li> <li>• Specijalni konstrukcijski čelici</li> </ul>	<b>1. Feritni čelici:</b> dobivaju se dodavanjem Al, Si, P, Ti, V, Cr, W, Mo. Feritna mikrostruktura se sastoji od kristala mješanaca s prostorno centriranom kubičnom rešetkom s vrlo malo difundiranog ugljika.
<b>2. Thomasovi čelici</b>	<b>2. Legirani čelici:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Niskolegirani čelici</li> <li>• Visokolegirani čelici</li> </ul>	<b>2. Alatni čelici:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ugljični</li> <li>• Legirani</li> </ul>	<b>2. Martenzitni čelici:</b> odlikuju se velikom tvrdoćom.
<b>3. Siemens-Martinovi čelici</b>			<b>3. Austenitni čelici:</b> dobivaju se dodavanjem Mn, Co i Ni.
<b>4. Elektročelici</b>			<b>4. Feritno-austenitni čelici:</b> poznati kao DUPLEX čelici. <b>5. Perlitni ili eutektoidni čelici:</b> sadrže 0.8 % C.

Čelici i čelični ljevovi imaju koncentraciju ugljika do 2.03 % (konstrukcijski čelici do 0.8 % C, a alatni od 0.8 % do 2.03 % C). Željezni ljevovi su legure s više od 2.03% C.

Podatak koji nam daje uvid u činjenicu koliko je čelik bitan jest da se potrošnjom čelika po glavi stanovnika mjeri i stupanj industrijskog razvoja pojedine zemlje. Poteškoće u primjeni čelika kao konstrukcijskog materijala čini korozija koja predstavlja termodinamički povoljan proces. Budući da se taj proces može usporiti ali ne i spriječiti, čelične konstrukcije se moraju štititi od korozije ili se za određene primjene moraju koristiti posebni čelici otporni na koroziju.

## 1.6. Nehrđajući čelici

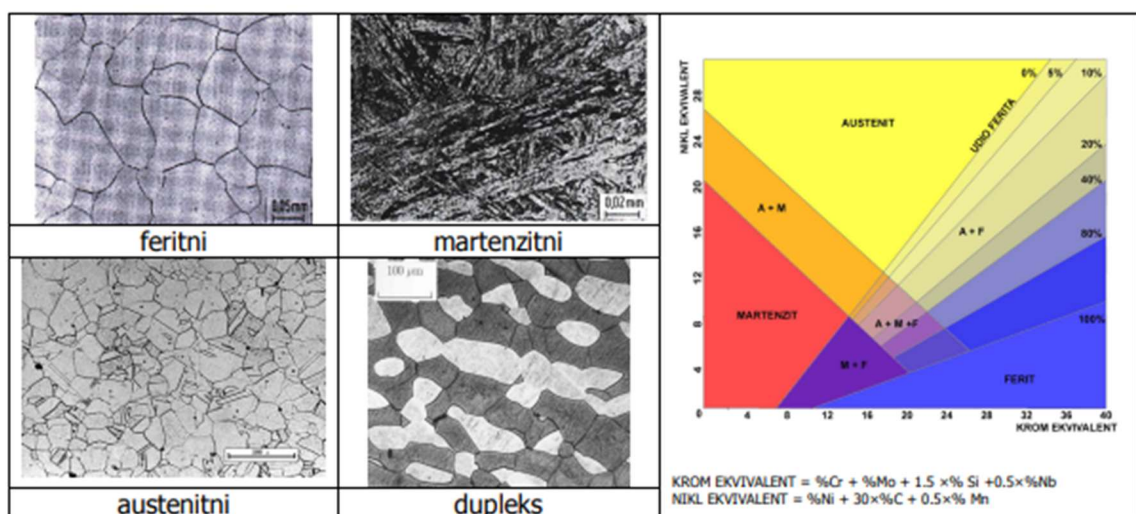
Nehrđajući čelik (eng. *stainless steel*) naziv je koji označava široki raspon različitih vrsta i kvaliteta slitina otpornih na koroziju. Glavni element je Fe, a obilježava ih minimalni udio kroma od 10.5 % te dodatak ostalih legirnih elemenata kao što su nikel, molibden, titanij, dušik i dr. Legirni elementi modificiraju strukturu, poboljšavaju korozijsku postojanost, obradivost, čvrstoću i druga svojstva koja su važna za njihovu specifičnu primjenu.

Nehrđajuće čelike možemo, u osnovi, klasificirati u četiri osnovne grupe:

- feritni,
- martenzitni,
- austenitni,
- dupleks (austenitno-feritni).

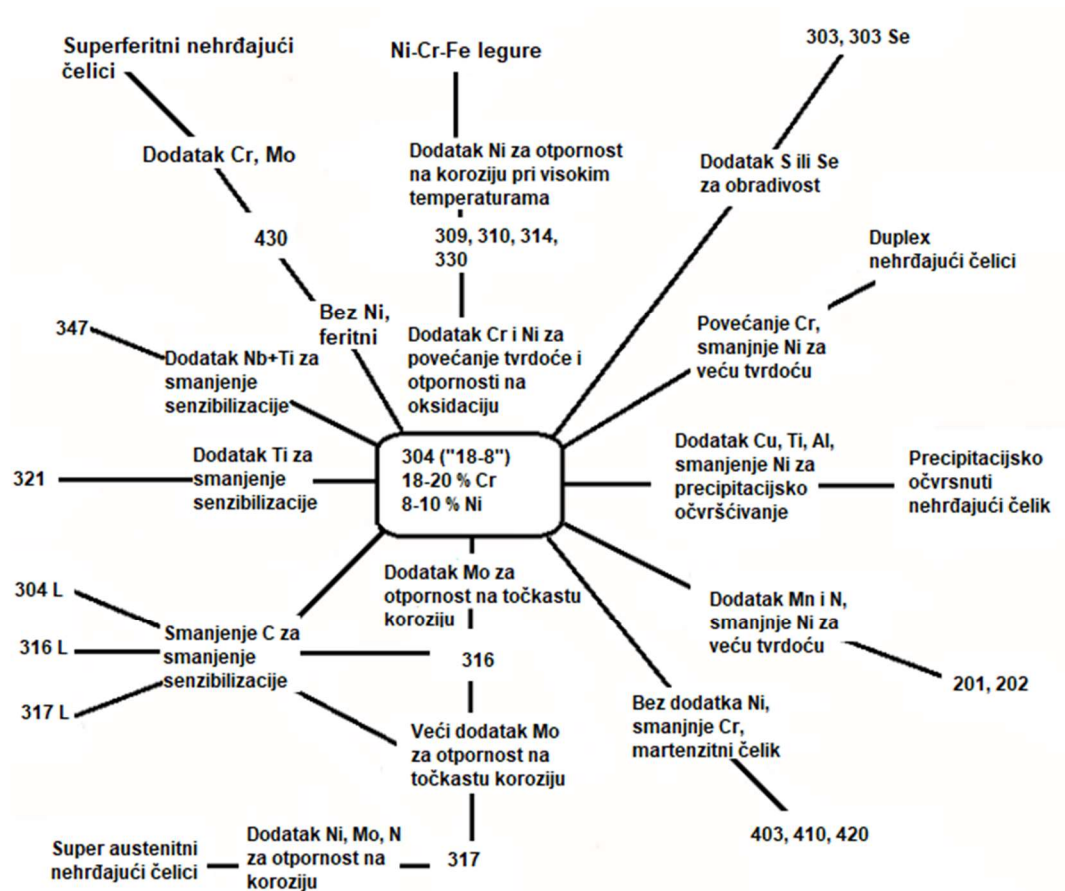
Navedena podjela se temelji na njihovim mikrostrukturnim obilježjima. Navedena podjela se može proširiti ako se u obzir uzme i mogućnost očvršćivanja, pa se tako uvodi i peta skupina nehrđajućih čelika, tzv. precipitacijski očvrstivi čelici.

Na slici 1.9 prikazane su karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika te Schaefflerov dijagram koji prikazuje ovisnost strukture čelika o omjeru kroma i nikla kao legirnih elemenata.



**Slika 1.10.** Karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika i Schaefflerov dijagram koji prikazuje ovisnost strukture nehrđajućih čelika o omjeru kroma i nikla kao legirnih elemenata.<sup>25</sup>

Na slici 1.11 je shematski prikazana podjele korozijski postojećih čelika.



Slika 1.12. Shematski prikaz podjele korozijski postojećih čelika.<sup>26</sup>

### 1.6.1. Feritni čelici

Feritni čelici sadrže 13-17 % Cr te manje od 0.1 % C. Sadržaj nikla je vrlo nizak ili uopće nije prisutan što omogućuje zadržavanje feritne mikrostrukture, ali isto tako čini ovu vrstu nehrđajućeg čelika cjenovno pristupačnijom u odnosu na ostale vrste nehrđajućih čelika (nikal je jedan od najskupljih legiranih elemenata). Pri sobnoj temperaturi feritni nehrđajući čelici imaju prostorno centriranu kubičnu rešetku (BCC). Feromagnetični su, mikrostrukturno potpuno feritni, ne očvršćuju toplinskom obradom te kao takvi nemaju visoku vlačnu čvrstoću (275-350 N/mm<sup>2</sup>). Na niskim temperaturama žilavost im brzo pada te se povećava opasnost od krhkog loma.

Relativno su meki i slabo zavarljivi. Njihova glavna prednost jest otpornost na napetosnu koroziju, otpornost na atmosfersku koroziju i niska cijena u odnosu na ostale nehrđajuće čelike (zbog manjeg udjela legirnih elemenata). Po sadržaju legirnih elemenata feritni čelici slični su martenzitnim čelicima, pri čemu udio ugljika čini najveću razliku između ove dvije vrste čelika. Dodatkom molibdena (0-2 %) feritnim nehrđajućim čelicima povećava se korozijska postojanost, dok se dodavanjem titanija i/ili niobija povećava zavarljivost.

Svojstva feritnih nehrđajućih čelika mogu se poboljšati povećanjem čistoće, primjenom suvremenih metoda rafinacije. Ovako dobiveni čelici označavaju se kao ELA čelici (eng. *Extra Low Additions*) ili superferitni čelici te imaju bolju zavarljivost, žilavost pri niskim temperaturama i bolju korozijsku postojanost.

### **1.6.2. Martenzitni čelici**

Martenzitni nehrđajući čelici su najmanja skupina nehrđajućih čelika. Prema sastavu su slični feritnim nehrđajućim čelicima, ali sadrže veći udio ugljika i niži sadržaj kroma, što omogućava očvršćivanje toplinskom obradom. Čvrstoća im se povećava većim udjelom ugljika i dušika, a obradivost dodatkom sumpora. Mogu sadržavati do 2.5 % nikla i 1.3 % molibdena. Feromagnetični su te se martenzitna struktura postiže modifikacijom austenita. Naime, martenzitni čelici kristaliziraju iz taline u  $\delta$ -ferit, a zatim pri hlađenju prelaze u austenit koji brzim hlađenjem prelazi u martenzit. Ova vrsta čelika se primjenjuje za izradu medicinskih instrumenata.

### **1.6.3. Austenitni čelici**

Među nehrđajućim čelicima najzastupljeniji su austenitni čelici zbog izvrsne korozijske otpornosti, dobre obradivosti, izvrsne zavarljivosti te dobrih mehaničkih i estetskih svojstava. Osim po ukupnoj proizvodnji, austenitni čelici su prvi i po broju različitih vrsta. Austenitni nehrđajući čelici uglavnom sadrže 0.02-0.15 % C, 15-20 % Cr, 7-20 % Ni uz moguće dodavanje određene količine molibdena, titanija, niobija, tantala i/ili dušika. Zbog visokog udjela legirnih elemenata ova vrsta čelika je skuplja od feritnih i



martenzitnih čelika. Korozijski su postojani u različitim medijima te zadržavaju svojstva pri visokim temperaturama (maksimalna temperatura primjene je oko 760 °C).

Prema američkom sustavu označavanja (AISI – American Iron and Steel Institute) austenitni nehrđajući čelici se mogu podijeliti u podskupine. Prva podskupina nehrđajućih austenitnih čelika pripada seriji 300, a čelici iz druge podskupine pripadaju seriji 200. Čelici iz serije 300 su najstariji te imaju najširu primjenu. Slovo L u oznaci čelika označava snižen sadržaj ugljika – manje od 0.03 % (304L i 316L). Čelici s manjim od 0.03 % C (eng. *Extra Low Carbon*) imaju bolju otpornost prema interkristalnoj koroziji (nema dovoljno ugljika za nastanak kritične količine karbida i pojavu interkristalne korozije). Osim toga, manji udio ugljika uvjetuje bolju zavarljivost i lakše oblikovanje. Smanjenjem udjela ugljika i nečistoća općenito, postiže se bolja otpornost prema točkastoj (pitting), napetosnoj i interkristalnoj koroziji. Čelici s oznakom H imaju povišen maseni udio ugljika na oko 0.1 % te ih karakterizira veća čvrstoća. U ovoj vrsti čelika dušik povoljno utječe na čvrstoću, otpornost na rupičastu koroziju i otpornost na adheziju. Titanij i niobij u austenitnim čelicima imaju ulogu stabilizirajućih elemenata.

#### **1.6.4. Duplex čelici**

Duplex nehrđajući čelici su specifični jer nemaju monofaznu mikrostrukturu kao prethodno navedene vrste čelika, već se sastoji od feritnog i austenitnog dijela. Iako se odstupanjem od monofazne strukture „prekršio“ nužni uvjet postojanosti na opću koroziju, povećana je postojanost na napetosnu i rupičastu koroziju u kloridnom okruženju. Uobičajeno je da feritni dio varira od 40 % do 70 %. Međutim, novi duplex čelici s mikrostrukturuom od oko 50 % austenita i 50 % ferita pokazuju dobru otpornost prema napetosnoj i pitting koroziji u morskoj vodi. Zbog navedenih svojstava duplex čelici nalaze široku primjenu u gotovo svim granama industrije (petrokemija, kemijska industrija...).

## 1.7. Utjecaj biološke sredine na koroziju metalnih biomaterijala

Biološko okruženje se uobičajeno neprijateljski ponaša prema svakom stranom tijelu. Naime, organizam nastoji eliminirati i/ili neutralizirati strano tijelo što dovodi do ubrzanog ili postepenog razaranja velikog broja materijala. Degradacija biomaterijala uslijed korozije obično rezultira smanjenjem mase, narušavanjem mehaničkih i estetskih svojstava te funkcionalnosti. Nadalje, produkti korozije mogu imati značajan kontrolni utjecaj na tkivo. Proces korozije je vrlo važan posredni odgovor tkiva na materijale.<sup>27</sup>

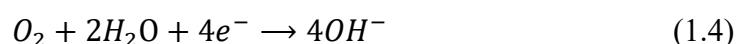
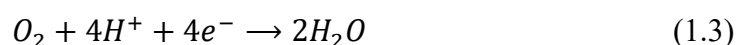
Okolina kojoj su metalni biomaterijali izloženi tijekom uporabe može se opisati kao vodeni medij koji sadrži različite anione ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), katione ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) te različite organske tvari, s pH vrijednošću od 7.35 do 7.45, a temperatura je između 36 i 37 °C. U ovakvoj sredini metali su podložni koroziji. Čak i najplemenitiji metali pokazuju određen stupanj interakcije u ovakvom okruženju.<sup>27</sup>

Budući da je okolina kojoj su metalni biomaterijali izloženi vodeni medij, navedeni slučaj možemo razmatrati kao sustav metal/elektrolit. Stoga je najizraženiji oblik korozije kod metalnih biomaterijala u ovakvom okruženju elektrokemijska korozija tj. oksidacijsko-redukcijski proces u kojem se paralelno odvijaju reakcija oksidacije i reakcija redukcije:

- Oksidacija metala (anodna reakcija):



- Redukcija (katodna reakcija) ovisi o prirodi elektrolita, a najvažnije su



Koroziju postojanost nekog materijala određuju tri glavne stavke. Prvo, teorijski, otpornost na koroziju može se predvidjeti pomoću standardnih elektrodnih potencijala metala (vodikov niz), tablica 1.5. Na negativnom kraju vodikovog niza nalaze se alkalni metali, što ukazuje na njihovu težnju da se otapaju u vodi. Dok se na suprotnom kraju ove skale nalaze plemeniti metali koji se zbog visoko pozitivnih potencijala u vodenim otopinama teško oksidiraju i prelaze u ionski oblik. Potrebno je naglasiti da predviđanje korozije na ovaj način nije pouzdano, jer se u praksi većinom upotrebljavaju slitine.

**Tablica 1.6.** Standardni elektrodni potencijali određenih metala pri temperaturi 25 °C.

<b>Elektroda</b>	<b>Elektrodna reakcija</b>	<b><math>E^{\circ}</math> (V)</b>
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3.845
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Rb	-2.925
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K	-2.924
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba	-2.900
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sr	-2.890
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2.870
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2.363
Be <sup>2+</sup> /Be	Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Be	-1.850
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1.663
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0.763
Ga <sup>3+</sup> /Ga	Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ga	-0.529
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0.440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0.402
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0.126
2H <sup>+</sup> (Pt)/H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	0.000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	+0.337
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg	+0.798
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag	+0.799
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pt	+1.200
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au	+1.498

Drugo, neovisno o standardnom elektrodnom potencijalu, otpornost na koroziju mnogih metala određuje njihova sposobnost pasiviranja (prevuku slojem oksida) koja štiti metal. Treće, na procese korozije u praksi utječu i varijacije u mikrostrukturnim svojstvima površine.

Prisutnost bioloških makromolekula ne mijenja mehanizam korozije, ali utječe na brzinu korozije (ometanjem anodne ili katodne reakcije) na različite načine. Prvo, biološke makromolekule mogu narušiti ravnotežu reakcija korozije trošenjem jednog od produkata anodne ili katodne reakcije. Proteini se mogu vezati npr. za ione metala i odnijeti ih dalje od površine metala (implantata). Time se narušava ravnoteža naboja u elektrokemijskom dvosloju te omogućava daljnje razlaganje metala. Drugo, stabilnost oksidnog sloja ovisi od potencijala metala i pH vrijednosti elektrolita. Proteini često imaju ulogu prenošenja elektron te utječu na potencijal metala, a bakterije mogu

izmijeniti pH vrijednost lokalne sredine. Nadalje, katodna reakcija često rezultira izlučivanjem vodika. U zatvorenoj sredini, nagomilavanje vodika sprječava katodnu reakciju i na taj način ograničava proces korozije. Uklanjanjem vodika, nastavlja se proces korozije. Bakterije u blizini implantata mogu iskoristiti vodik i tako igrati ključnu ulogu u procesu korozije. Dakle, proteini na različite načine utječu na brzinu korozije nekih metala. Korozija je termodinamički povoljan proces, stoga je njezino potpuno zaustavljanje nemoguće. Međutim, njezino usporavanje i svođenje na minimum glavni je prioritet pri upotrebi biomaterijala. Kako bi se navedeni prioritet ispunio ključna stavka jest odabir odgovarajućeg metala (biomaterijala) za izradu implantata. Naravno, odmah nam na prvu padaju na pamet plemeniti metali i njihove slitine (Au, Ag, metali iz platinske skupine). Međutim, zbog visoke cijene i relativno loših mehaničkih svojstava njihova primjena je ograničena. Bolji izbor predstavljaju tzv. pasivirajući metali kao što su titanij i njegove slitine te nehrđajući čelici.

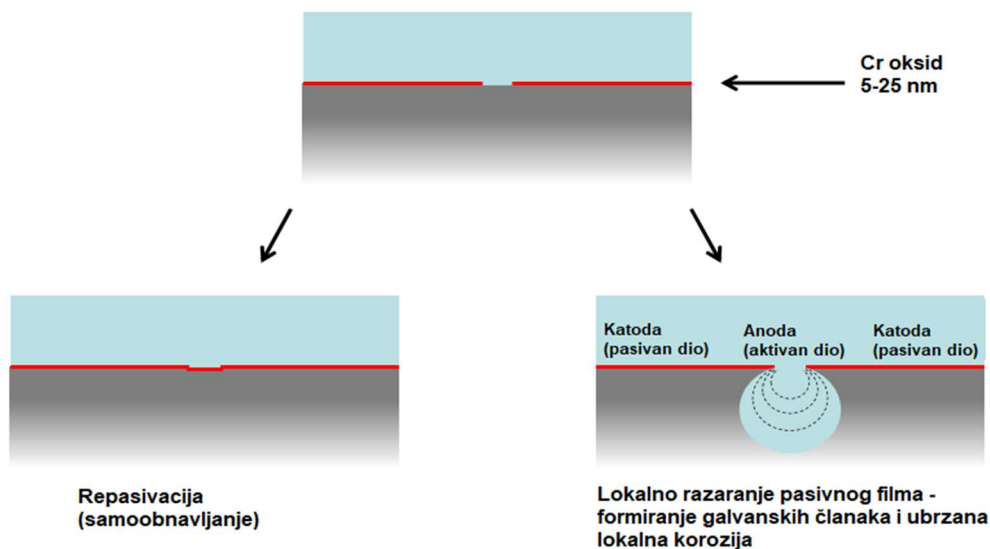
### **1.8. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika**

Kombinacija korozijske postojanosti, visokog stupnja obradivosti, razumne cijene te atraktivnog izgleda učinila je nehrđajuće čelike najčešće korištenim konstrukcijskim materijalima u velikom rasponu „kritičnih“ primjena. Usprkos svom obećavajućem nazivu, čak ni nehrđajući čelik nije 100 % siguran od korozije. Čelik pod određenim uvjetima ipak može korodirati, tj. materijal je uvjetno nehrđajući te se s njim treba pažljivo postupati kako bi zaista opravdao svoj naziv.<sup>28</sup> Dakle, određeni tip čelika mora biti odabran za odgovarajuću svrhu, mora se primijeniti odgovarajući način spajanja kao i odgovarajuće završne kemijske i mehaničke metode obrade. Korozijska otpornost nehrđajućih čelika posljedica je formiranja tankog, površinskog oksidnog filma bogatog kromom. Film na površini čelika nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama koje sadrže dovoljno kisika. Iako je debljina filma svega nekoliko nanometara (5-25 nm), čvrsto prianja na površinu, ima veliku gustoću i kemijski stabilan te pruža dobru izolaciju od okoline.<sup>5-7</sup> Obzirom na spontano formiranje, pasivni film kromovog oksida ima vrlo važno svojstvo samoobnavanja ili tzv. repasivacije. Dakle, ukoliko dođe do njegovog oštećenja, u sredinama s dovoljno kisika film će se gotovo trenutno sam obnoviti (slika 1.11).



**Slika 1.13.** Prikaz mehanizma repasivacije (samoobnavljanja) pasivnog filma kromovog oksida na površini materijala.<sup>25</sup>

Na pasivaciju nehrđajućih čelika najviše utječe maseni udio kroma (koji mora iznositi minimalno 10.2 %), ali i drugih legirnih elemenata poput nikla, molibdena, volframa, titanija i aluminija. Maseni udio ugljika također utječe na korozivsku postojanost te njegov maksimalno dopušten udio iznosi svega 1.2 %. Razlog tomu jest formiranje karbida, posebno kromovih, uslijed čega dolazi do osiromašenja čvrste otopine na legirnim elementima.<sup>26</sup> Ukoliko navedeni uvjeti nisu zadovoljeni, prilikom oštećenja oksidnog sloja može doći do pojave korozivskih procesa (slika 1.12).



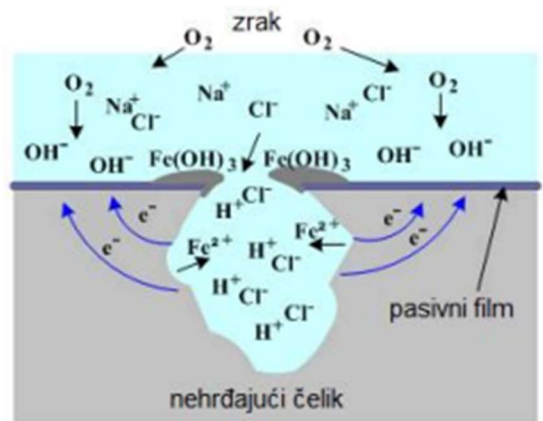
**Slika 1.14.** Ukoliko nisu zadovoljeni uvjeti, prilikom oštećenja pasivnog filma umjesto samoobnavljanja može doći do pojave korozivskih procesa.<sup>29</sup>

Najčešći oblici korozije koji se susreću kod biomaterijala izrađenih od nehrđajućeg čelika u praksi su: jamičasta korozija (rupičasta, točkasta, odnosno engl. *pitting*), pukotinska korozija (engl. *crevice corrosion*), interkristalna korozija (engl. *intergranular corrosion*), napetosna korozija (engl. *stress corrosion cracking*).

### 1.8.1. Rupičasta korozija

Najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovan lokalnom depasivacijom metala (koji uobičajeno dolaze u pasivnom stanju nehrđajućih čelika) je rupičasta korozija (engl *pitting corrosion*). Rupičasta korozija nastaje uslijed lokalne nehomogenosti i diskontinuiteta u strukturi ili kemijskom sastavu zaštitnog sloja ili osnovnog materijala, gdje mala površina s aktivnom korozijom postaje anoda, a cijela preostala površina katoda.

Nehrđajući čelik se, kako je već ranije navedeno, u prisustvu kisika prekriva tankim oksidnim filmom. Međutim, pokazalo se da u sredini poput fiziološke otopine pokretačka sila za ponovnu pasivaciju površine nije visoka. Prema tome, ukoliko se pasivni film ošteti, površina se neće ponovo obnoviti te može doći do aktivne korozije.<sup>27</sup> Rupičasta korozija se smatra autokatalitičkim procesom, što znači jednom kad pit nastane i pokrene se korozijski proces koji je usko lokaliziran, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar pita.<sup>25</sup> Medij postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima te se unutar pita znatno snižava pH vrijednost. Nastali medij je agresivan, sprječava pasivaciju te potiče daljnju propagaciju pita. Mehanizam nastanka rupičaste korozije prikazan je na slici 1.13.

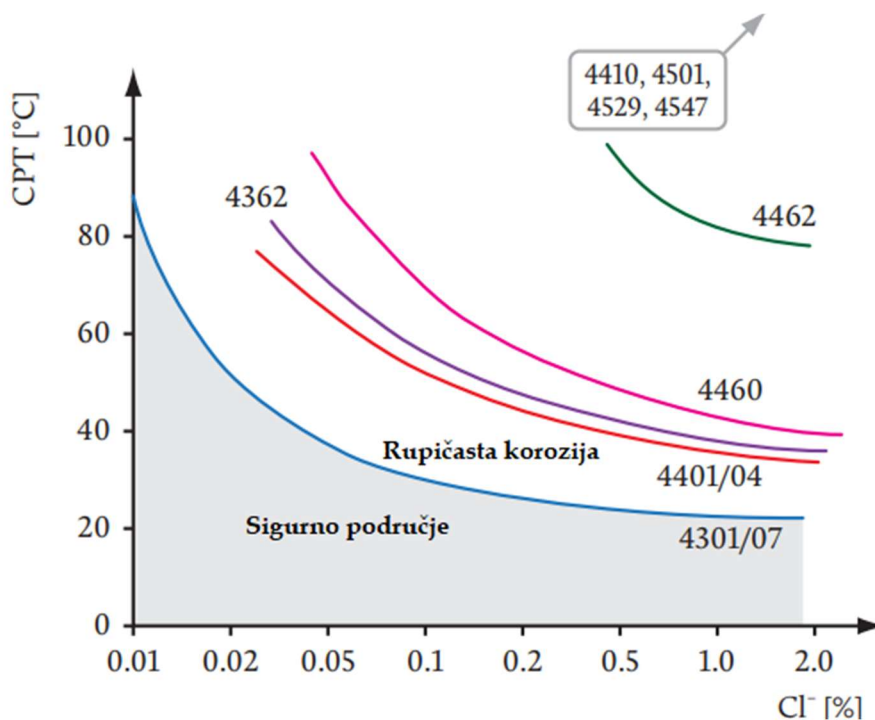


Slika 1.15. Mehanizam nastanka rupičaste korozije.<sup>30</sup>

Kao specifični agresivni čimbenici koji često uzrokuju koroziju navode se kloridi ( $\text{Cl}^-$ ), međutim i ostali halogenidi poput bromida ( $\text{Br}^-$ ) i fluorida ( $\text{F}^-$ ) također pokazuju negativno djelovanje na takve materijale. Nadalje, kloridi su relativno mali ioni s velikom moći difuzije, što ometa pasivaciju. Općenito, rizik od rupičaste korozije raste:

- s povećanjem koncentracije kloridnih iona,
- s povećanjem temperature,
- s porastom korozijskog potencijala,
- sa smanjenjem pH vrijednosti.

Odnos između koncentracije kloridnih iona i temperature može se izmjeriti i opisati pomoću tzv. kritične pitting temperature (engl. *critical pitting temperature*, CPT). Za određeni tip čelika CPT je temperatura iznad koje dolazi do pojave pitting korozije. U praksi se CPT određuje izlaganjem čelične elektrode određenom mediju uz postepeno povećavanje temperature.<sup>29</sup> Na slici 1.14. prikazana je ovisnost CPT o sadržaju kloridnih iona za različite vrste nehrđajućih čelika. Može se vidjeti da je kritična pitting temperatura (CPT) veća što koncentracija Cl<sup>-</sup> iona manja. U praksi to znači da što je veća koncentracija klorida, to je niža temperatura kojoj oprema od nehrđajućeg čelika može biti izložena, bez obzira na vrstu čelika.<sup>29</sup>



**Slika 1.16.** Laboratorijska mjerenja kritične pitting temperature (CPT) za različite tipove nehrđajućih čelika (prikazanih prema DIN/EN normi) u ovisnosti o različitom sadržaju kloridnih iona. Mjerenja su provedena u uvjetima ekvivalentnim dobro aeriranoj, pH neutralnoj vodi iz slavine. Za svaki tip čelika medij je bio isti, jedino se povećavala temperatura do pojave rupičaste korozije.<sup>28</sup>

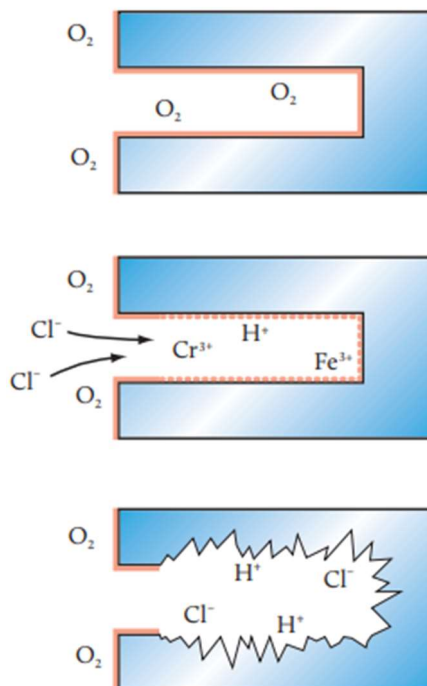
**Tablica 1.7.** Usporedna tablica označavanja nehrđajućih čelika.

AISI	EN/DIN
304 (austenitni)	1.4301 X5CrNi18-10
304L (austenitni)	1.4307 X2CrNi18-9
316 (austenitni)	1.4401 X5CrNiMo17-12-2
316L (austenitni)	1.4404 X2CrNiMo17-12-2
(duplex 2304)	1.4362 X2CrNiN23-4
329 (duplex)	1.4460 X3CrNiMoN27-5-2
(duplex 2205)	1.4462 X2CrNiMoN22-5-3
F53 (super duplex)	1.4410 X2CrNiMoN25-7-4
F55 (super duplex)	1.4501 X2CrNiMoCuWN25-7-4
926 (super-austenitni)	1.4529 X1NiCrMoCuN25-20-7
254SMO (super-austenitni)	1.4547 X1NiCrMoCuN20-18-7

### 1.8.2. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu (pukotinska korozija) vrlo je slična pitting koroziji te se često zajednički nazivaju lokalnom korozijom. Razlika je u tome što pitting korozija napada „slobodnu površinu“, dok se pukotinska korozija javlja u blizini pukotina, procijepa i ostalih suženih dijelova gdje nema konvekcije i gdje medij miruje. Korozijom se otpuštaju metalni ioni koji unutar procjepa dovode do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje uzrokuju difuziju i nagomilavanje agresivnih kloridnih iona unutar pukotina (slika 1.15). Budući da je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma nužna prisutnost kisika, svaki procijep nastao kao posljedica konstrukcijskih rješenja, pregrubo obrađene površine ili nakupljanja organskih onečišćenja može dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika. Dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procijepa) i katodnih (izvan procjepa) površina dolazi do ubrzanog razaranja, stoga nije ni čudno što pojedini autori ovaj oblik korozije nazivaju ekstremnim oblikom pittinga.<sup>25</sup>





Slika 1.17. Mehanizam nastanka pukotinske korozije.<sup>28</sup>

### 1.8.3. Interkristalna korozija

Formiranje karbida na granicama kristala može uzrokovati osiromašenje slitine na kromu što u konačnici rezultira ugrožavanjem pasivnosti materijala. Problem se može riješiti toplinskom obradom slitina. Ovaj oblik korozije se često primjećuje na izvađenim implantatima, a uzrokuje brojne probleme (frakturu implantata, difuziju produkata korozije u okolno tkivo). Interkristalna korozija jedan je od najopasnijih oblika korozije jer dugo može ostati neprimjećena, naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala.

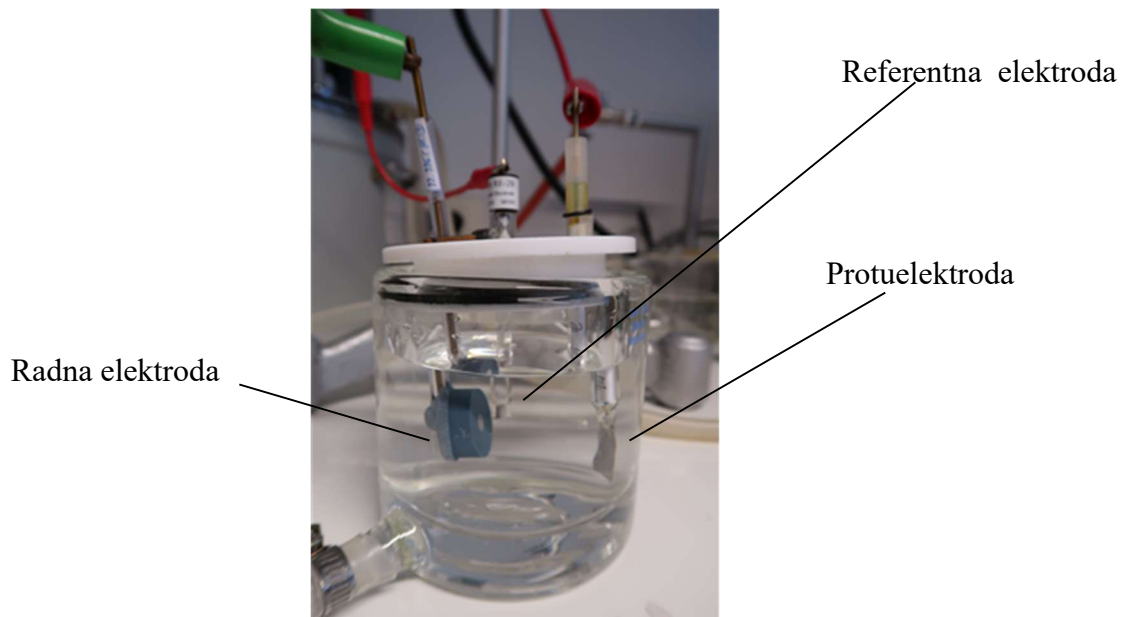
### 1.8.4. Napetosna korozija

Sinergija vlačnih naprezanja, osjetljivosti materijala i korozivne sredine može dovesti do oštećenja konstrukcijskog materijala u uvjetima pri kojima navedeni čimbenici zasebno ne bi predstavljali problem. Napetosna korozija problematična je za predviđanje iz razloga što prije pojave pukotina na konstrukciji nema nikakvih naznaka da je došlo do njezinog iniciranja.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Elektrokemijski reaktor

Mjerenja su izvedena u elektrokemijskom reaktoru troelektrodnog tipa (slika 2.1). Reaktor čini posudica koja je napunjena otopinom elektrolita. Duplom stijenkom reaktora omogućeno je termostatiranje otopine elektrolita. U elektrolit su uronjene elektrode: radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda.



Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor.

#### Radna elektroda

Ispitivanja su provedena na AISI 304L i AISI 3016L austenitnim nehrđajućim čelicima te na 2205 dupleks nehrđajućem čeliku (2205 DSS), čiji su kemijski sastavi naveden u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka nehrđajućeg čelika.

Kemijski sastav (wt. %)										
Uzorak	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Nb	Cu	V	C	Fe
AISI 304L	16.76	8.66	2.23	0.11	0.52	-	0.38	-	0.03	71.58
AISI 316L	16.47	10.54	1.16	2.53	0.47	-	0.27	-	0.002	68.55
2205 DSS	22.21	5.47	1.52	3.14	0.33	0.012	0.26	0.035	0.012	67.00

Ispitivani uzorci čelika su proizvod firme Ronsco, China, a dostavljeni su u obliku šipke dužine 15 cm i promjera 6 mm. Od čeličnih šipki izrezana su po dva komada valjkastog oblika duljine 1.5 cm te su od njih izrađene elektrode. Električni kontakt je ostvaren utiskivanjem izolirane bakrene žice u čelični valjak (u obliku navoja). Uzorak je sa svih strana, osim jedne (površine 0.282 cm<sup>2</sup>), zaštićen epoksi smolom. Nezaštićena površina elektrode je bila u kontaktu s elektrolitom.

Radna površina elektroda je prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obrađivana. Mehanička obrada provedena je uz vodeno brušenje i poliranje, pri čemu je površina elektrode sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće, od P180 do P2000. Potom je slijedilo poliranje elektrodne površine suspenzijom aluminijevog(III) oksida, česticama finoće 0.3 μm (Presi, Francuska). Kompletna mehanička obrada je provedena na uređaju za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V (slika 2.2). Pri kemijskoj obradi AISI 304L, AISI 3016L i 2205 DSS elektrode su ultrazvučno odmašćene u etanolu kroz vrijeme od 5 minuta te ispirane u deioniziranoj vodi.



**Slika 2.2.** Priprema radne površine AISI 304L, AISI 3016L i 2205 DSS na uređaju Metkon Forcipol 1V.

### **Protuelektroda i referentna elektroda**

Pri mjerenju je korištena protuelektroda izrađena od platinskog lima, koja je u reaktor postavljena nasuprot radnoj elektrodi čime je postignuto simetrično električno polje. Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Iznosi potencijala navedeni u radu odnose se na ZKE elektrodu.

## Otopina elektrolita

Elektrokemijsko i korozijsko ponašanje AISI 304L, AISI 3016L i 2205 DSS ispitano je u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS), pH = 7.4. Sastav najčešće korištene PBS otopine naveden je u tablici 2.2.

**Tablica 2.2.** Sastav najčešće korištene otopini slanog fosfatnog pufera (PBS).

Sol	Koncentracija (mmol L <sup>-1</sup> )	Koncentracija (g L <sup>-1</sup> )
<u>NaCl</u>	137	8.0
<u>KCl</u>	2.7	0.2
<u>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></u>	10	1.42
<u>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></u>	1.8	0.24

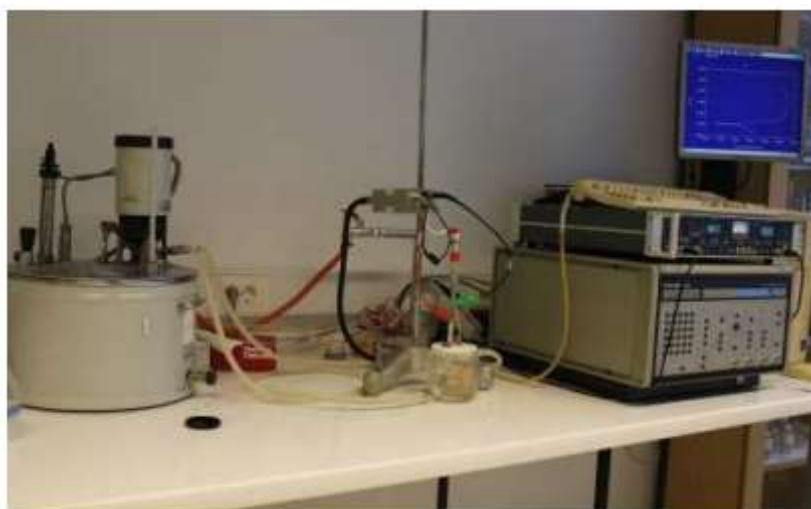
Otopina PBS-a pripravljena je otapanjem izvaganih masa krutih soli (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) u ioniziranoj vodi, a pH vrijednost je podešena na 7.4. Korištene soli bile su čistoće p.a. Sva mjerenja su provedena na temperaturi od 37 °C.

## 2.2. Aparatura

Pri ispitivanju korozijskog ponašanja AISI 304L, AISI 3016L i 2205 DSS u PBS otopini (37 °C) korištena je aparatura sastavljena od:

- elektrokemijskog reaktora,
- potencijostata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- fazno osjetljivo pojačala (analizator frekvencija) EG&G PAR M 5210,
- termostatske kupelji.

Mjerenje kao i pohranjivanje podataka, rađeno je korištenjem odgovarajućih računalnih programa dobivenih uz aparaturu (PAR M352/252 Corrosion Analysis Software za polarizacijska mjerenja te PAR M398 Electrochemical Impedance Software za mjerenje impedancije). Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja prikazana je na slici 2.3.



Slika 2.3. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.

### 2.3. Metode mjerenja

Mjerenja u ovom radu su provedena u dva osnovna smjera. Na samom početku, promatrano je korozijsko ponašanje AISI 304L, AISI 3016L i 2205 DSS uzoraka pri viskom anodnim potencijalima (anodna korozija), a potom i proces spontane korozije na potencijalu otvorenog strujnog kruga,  $E_{OC}$ .

- Anodna korozija uzoraka čelika ispitana je metodom cikličke polarizacije (CP). CP krivulje snimane su u širokom području potencijala, od  $-0.35$  V u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) do  $0.6$  V i nazad do potencijala  $-0.35$  V vs.  $E_{OC}$ . U slučaju 2205 DSS uzorka, gornja granica anodne polarizacije je proširena do potencijala od  $1.2$  V. Cikličke polarizacijske krivulje snimljene su uz brzinu promjene potencijala od  $1$  mV s<sup>-1</sup>, nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanog uzorka na  $E_{OC}$ -u.
- Proces spontane korozije čeličnih uzoraka praćen je mjerenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga,  $E_{OC}$ , zatim promjene polarizacijskog otpora,  $R_p$ , kao i impedancije,  $Z$ , granice faza ispitivani uzorak/PBS otopina kroz vremenski period od 10 dana. U tu svrhu, svaki pojedini uzorak čelika je stabiliziran na potencijalu otvorenog strujnog kruga te se svakog dana provodio isti set mjerenja: očitavale su se vrijednosti potencijala,

zatim su se provodila mjerenja linearne polarizacije, a nakon toga i mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

- Mjerenje linearnom polarizacijom je izvedeno u području potencijala  $\pm 20$  mV vs.  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od  $0.2 \text{ mV s}^{-1}$ .
- EIS mjerenja su provedena u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te su opisani ekvivalentnim električnim krugom. Usklađivanje dobivenih rezultata s ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, pri čemu su određeni iznosi pojedinih elementa u ekvivalentnom krugu.

Po završetku ispitivanja anodne korozije (tj. nakon dosezanja krajnje točke anodne polarizacije svakog pojedinog uzorka) te nakon ispitivanja spontane korozije, pojedine elektrode su isprane deioniziranom vodom, osušene u eksikatoru te im je površina snimljena optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 2.4), uz uvećanje od 200 puta, dok je detaljna analiza stanja površine napravljena pretražnim elektronskim mikroskopom Quattro ESEM (slika 2.5). Također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se ustanovi udio pojedinih elemenata na površini. Uređaju za SEM/EDS nalazi se na Zavodu za materijale i metalurgiju Prirodoslovno tehničkog fakulteta Sveučilišta u Ljubljani.



**Slika 2.4.** Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

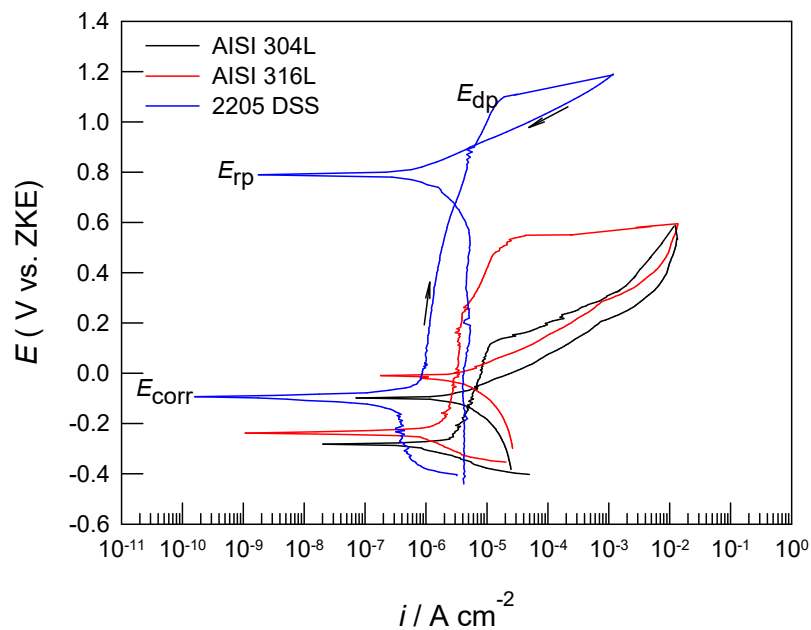


**Slika 2.5.** Pretražni elektronski mikroskop Quattro ESEM firme Termo Fisher Scientific.

### 3. REZULTATI

#### 3.1. Rezultati ispitivanja anodne korozije nehrđajućih čelika u PBS otopini

Na slici 3.1 prikazane su cikličke polarizacijske krivulje snimljene na AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS uzorcima u PBS otopini, pri čemu strelice pokazuju smjer promjene potencijala. Na slici su istaknuti i karakteristični potencijali.



Slika 3.1. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje ispitivanih uzoraka u PBS otopini ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

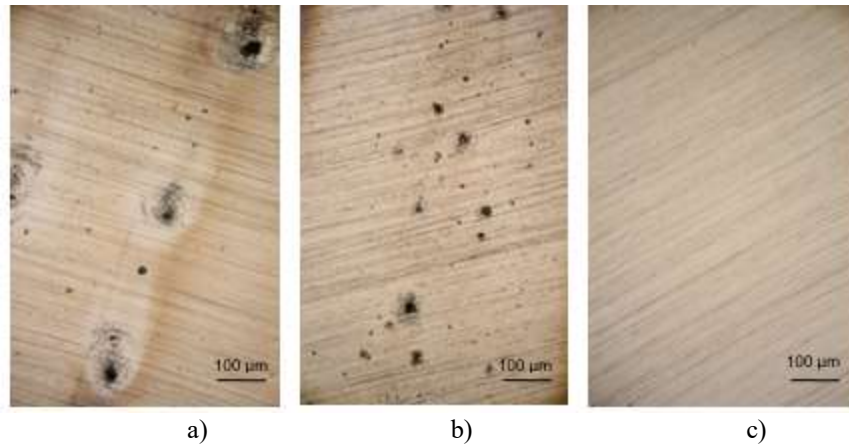
Analizom rezultata polarizacijskih mjerenja određeni su korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), korozijska struja ( $i_{kor}$ ), potencijal pasivacije ( $E_p$ ), struja pasivacije ( $i_p$ ), potencijal depasivacije ( $E_{dp}$ ), potencijal repasivacije ( $E_{rp}$ ) te su izračunate razlike potencijala  $E_{dp} - E_{kor}$ ,  $E_{rp} - E_{kor}$ ,  $E_{dp} - E_{rp}$ , a dobivene vrijednosti su navedene u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Korozijski parametri za AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS u PBS otopini.

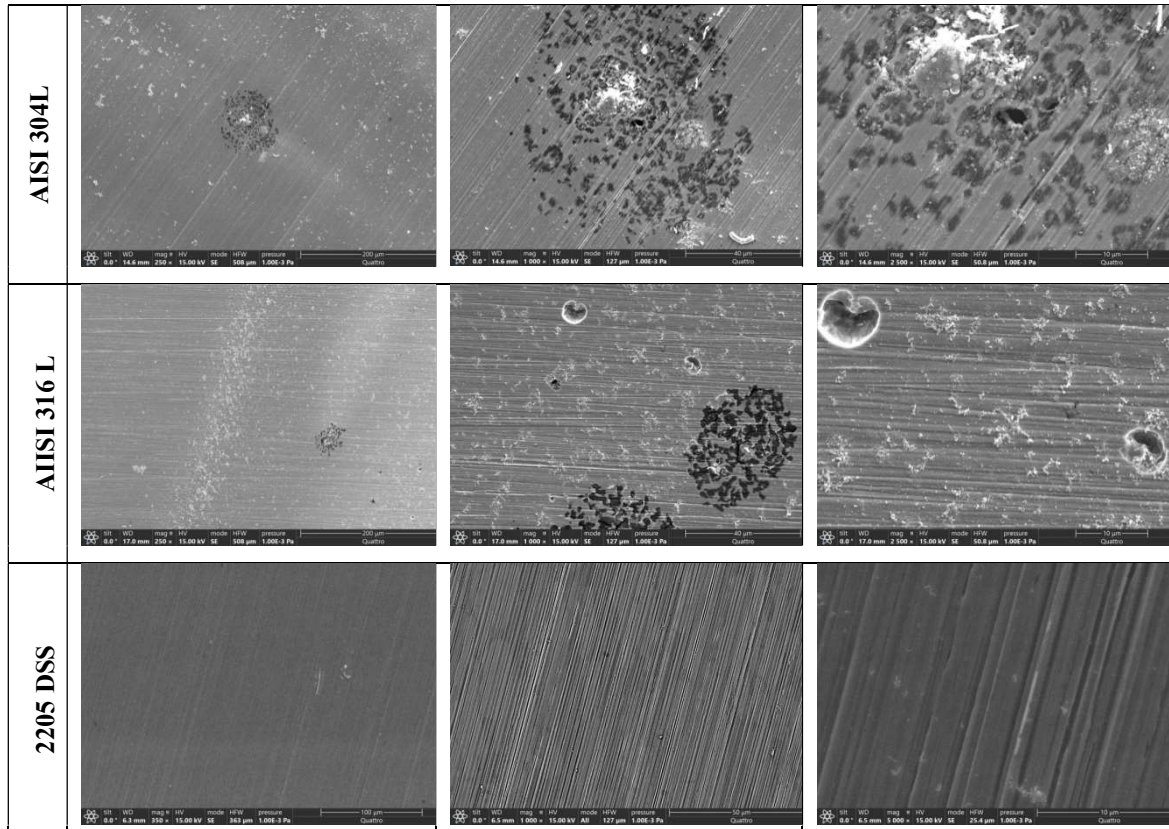
Uzorak	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$i_p$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$E_{dp}$ (V)	$E_{rp}$ (V)	$E_{dp} - E_{kor}$ (V)	$E_{rp} - E_{kor}$ (V)	$E_{dp} - E_{rp}$ (V)
AISI 304L	-0.286	1.312	8.43	0.208	-0.098	0.494	0.188	0.306
AISI 316L	-0.238	0.880	2.61	0.559	-0.011	0.797	0.227	0.570
2205 DSS	-0.108	0.328	1.35	1.120	0.790	1.228	0.898	0.330



Nakon doseganja gornje granice anodne polarizacije (koja je za AISI 304L i AISI 316L iznosila 0.6 V, a za 2205 DSS 1.2 V), površine uzoraka su snimljene svjetlosnim mikroskopom uz uvećanje od 200 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.2, dok je morfologija površine svih uzoraka dobivena uz veća uvećanja primjenom SEM analize prikazana na slici 3.3.



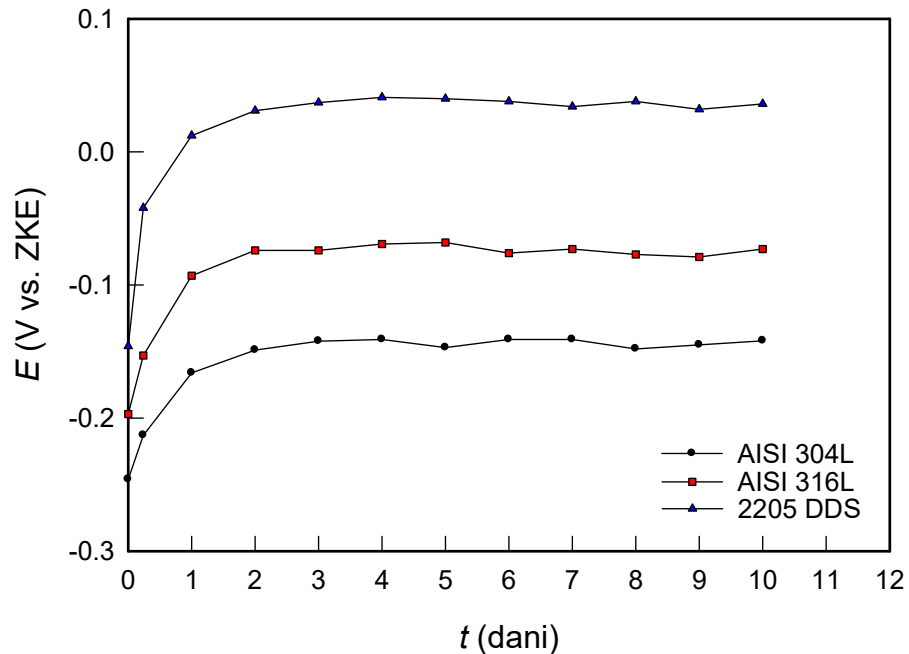
**Slika 3.2.** Snimke površina ispitivanih uzoraka nakon potenciodinamičkih mjerenja u PBS otopini dobivene optičkim mikroskopom: a) AISI 304L, b) AISI 316L i c) 2205 DSS.



**Slika 3.3.** SEM snimke AISI 304L, AISI 316L and 2205 DSS uzoraka nakon potenciodinamičkih mjerenja u PBS otopini.

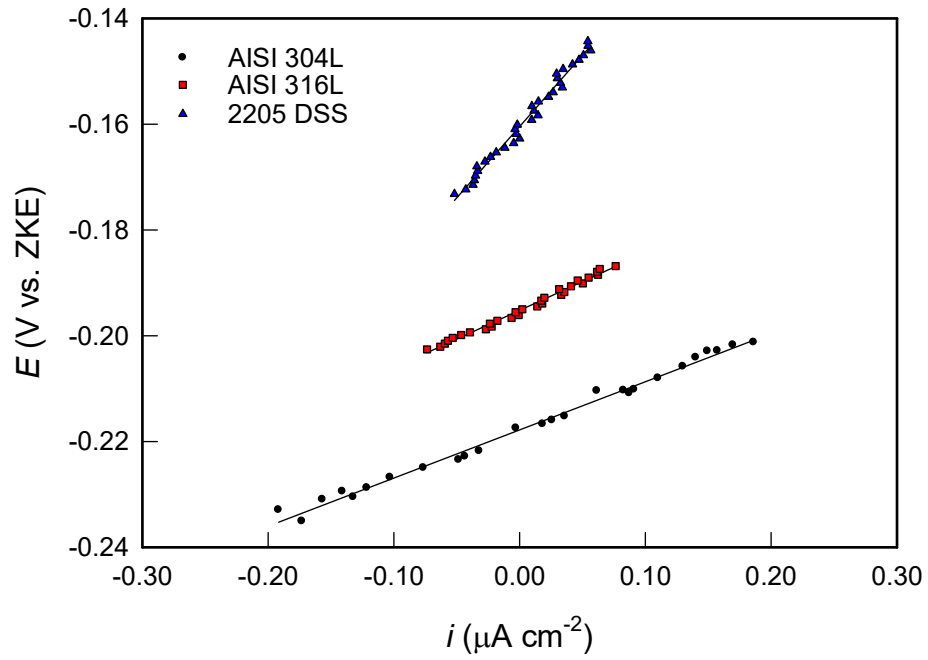
### 3.2. Rezultati ispitivanja spontane korozije nehrđajućih čelika u PBS otopini

Na slici 3.4 prikazana je vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS uzoraka u PBS otopini.



Slika 3.4. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga ispitivanih uzoraka u PBS otopini.

Slika 3.5 prikazuje rezultate mjerenja metodom linearne polarizacije za AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS uzorke nakon 60 minutne stabilizacije u PBS otopini, dok su vrijednosti polarizacijskog otpora za sve uzorke u funkciji vremena stabilizacije navedene u tablici 3.2.

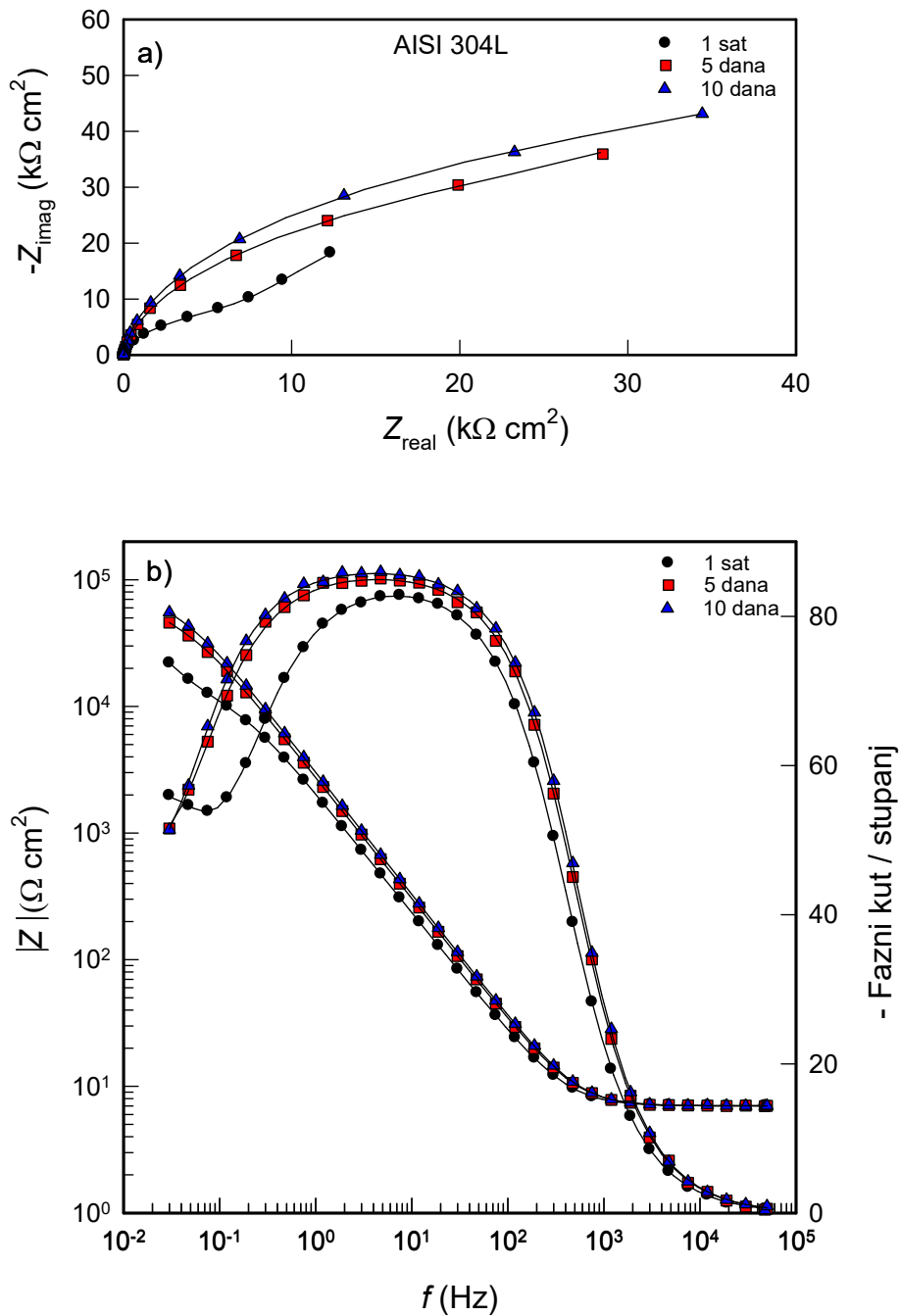


Slika 3.5. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja ispitivanih uzoraka u PBS otopini nakon stabilizacije od 1 sata na  $E_{OC}$ -u.

Tablica 3.2. Polarizacijski otpora ispitivanih uzoraka u funkciji vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u.

$t$ (dani)	$R_p$ ( $k\Omega\text{ cm}^2$ )		
	ALSI 304L	AISI 316L	2205 DSS
0	36.46	51.36	87.39
0.24	67.41	115.41	273.11
1	97.120	260.82	448.76
2	125.59	329.95	492.30
3	138.30	418.69	633.60
4	156.84	486.63	731.63
5	161.00	471.05	739.91
6	164.25	493.14	799.62
7	185.75	487.19	779.04
8	194.80	500.86	783.63
9	184.62	489.67	799.32
10	204.97	503.01	804.29

Slike 3.6 - 3.8 prikazuju utjecaj vremena stabilizacije (do 10 dana) ispitivanih uzoraka u PBS otopini na  $E_{OC}$ -u na odziv u kompleksnim ravninama impedancije. Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug (slika 4.1b, u raspravi) određeni su parametri granice faza (AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS)/PBS otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablicama 3.3-3.5.

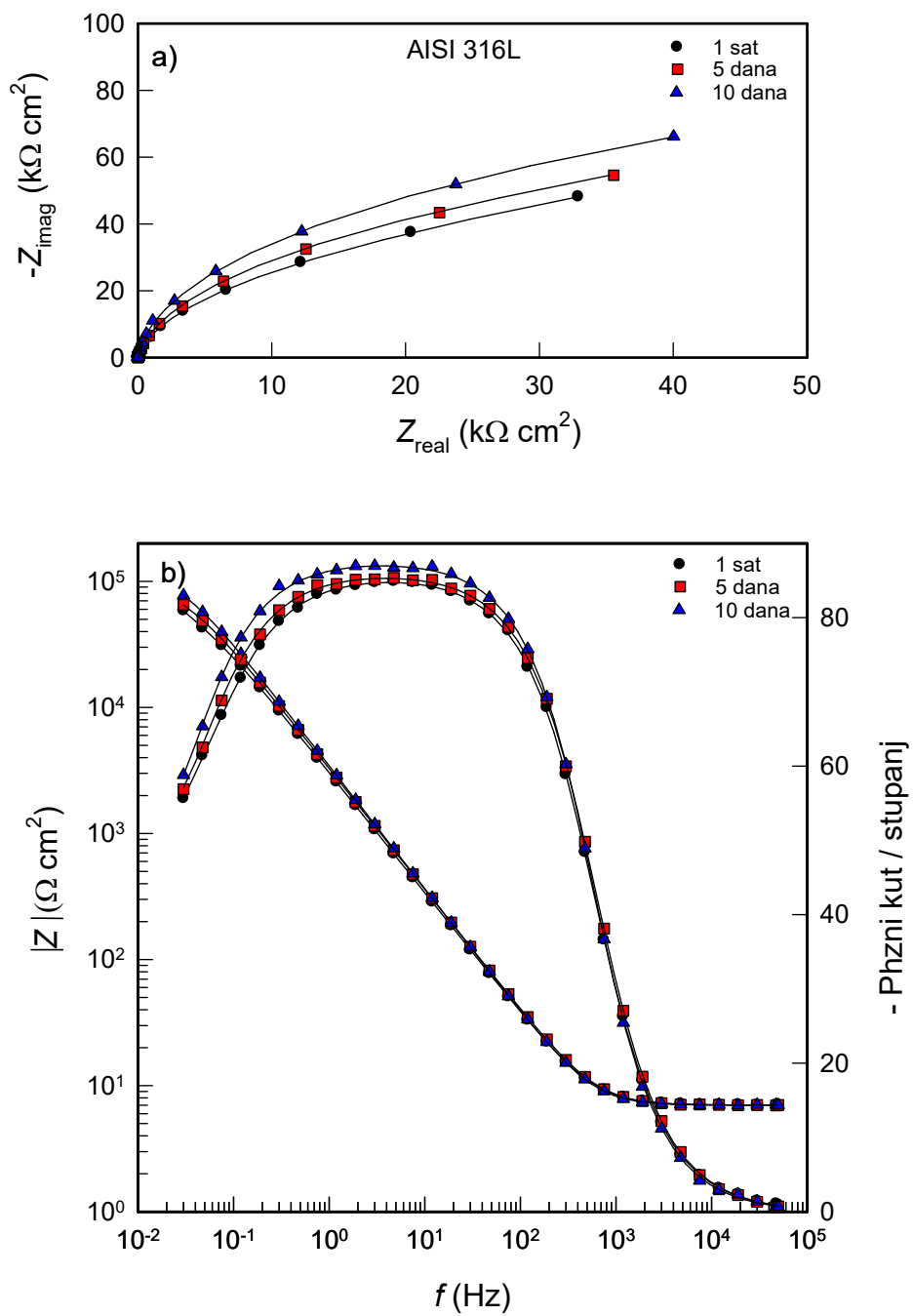


**Slika 3.6.** a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami snimljeni na elektrodi od AISI 304L u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37^\circ\text{C}$ ).

**Tablica 3.3.** Rezultati impedancijskih mjerenja za elektrodu od AISI 304L u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

$t$ (dani)	$Q_p \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_p$	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_b \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_b$	$R_b$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
0	156.78	0.93	3.91	299.96	0.94	29.51
0.24	121.99	0.94	8.05	275.14	0.96	81.05
1	102.89	0.94	12.57	256.52	0.95	121.96
2	94.74	0.93	21.79	247.04	0.95	160.92
3	90.32	0.94	25.96	240.59	0.96	147.44
4	86.05	0.95	35.52	237.85	0.97	160.92
5	84.83	0.95	35.64	235.64	0.98	188.72
6	81.49	0.96	40.80	234.34	0.97	164.79
7	79.41	0.95	40.23	233.71	0.96	192.48
8	77.82	0.96	44.31	232.87	0.96	199.67
9	75.17	0.96	44.06	231.38	0.97	189.16
10	74.16	0.96	47.83	231.17	0.98	200.48

\* $R_{el} \approx 5 \Omega \text{cm}^2$

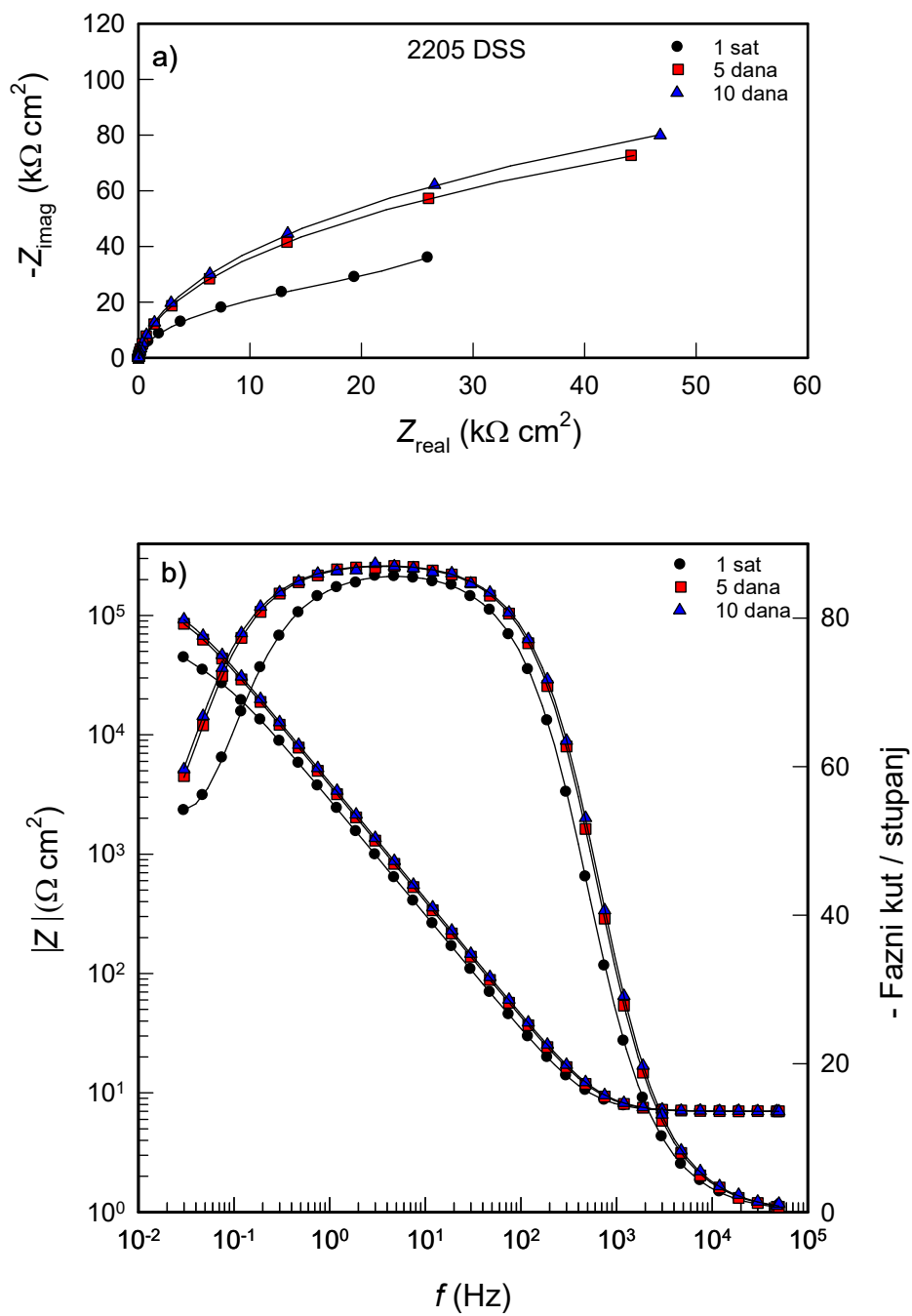


**Slika 3.7.** a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami snimljeni na AISI 316L u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Tablica 3.4.** Rezultati impedancijskih mjerenja za elektrodu od AISI 316L u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

$t$ (dani)	$Q_p \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_p$	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_b \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_b$	$R_b$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
0	128.14	0.94	8.74	245.48	0.95	49.79
0.24	107.18	0.94	24.40	220.88	0.97	131.76
1	90.61	0.94	42.28	208.96	0.98	260.63
2	81.01	0.95	49.21	201.83	0.97	344.34
3	75.72	0.95	52.87	192.28	0.96	429.08
4	73.49	0.95	59.81	186.61	0.98	494.77
5	72.95	0.95	58.86	184.99	0.98	517.67
6	72.06	0.94	67.66	182.62	0.98	506.64
7	70.25	0.97	70.06	180.51	0.98	520.32
8	68.87	0.95	68.26	179.25	0.97	528.74
9	67.24	0.96	73.37	176.38	0.97	521.42
10	66.57	0.97	76.36	175.10	0.99	530.14

\* $R_{el} \approx 5 \Omega \text{cm}^2$



Slika 3.8. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami snimljeni na 2205 DSS u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{\text{OC}}$ -u ( $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

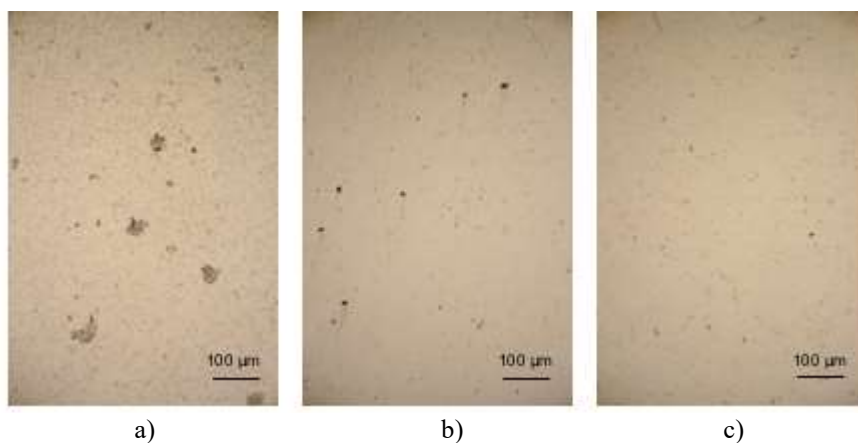


**Tablica 3.5.** Rezultati impedancijskih mjerenja za elektrodu od 2205 DSS u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

$t$ (dani)	$Q_p \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_p$	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	$Q_b \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$n_b$	$R_b$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )
0	109.84	0.95	10.30	212.38	0.97	65.61
0.24	85.02	0.96	27.27	194.09	0.98	222.93
1	72.04	0.96	50.09	179.25	0.98	381.95
2	64.02	0.96	64.65	172.03	0.97	470.39
3	63.53	0.95	71.27	168.39	0.99	634.18
4	62.44	0.96	83.01	163.86	0.98	690.96
5	59.24	0.97	88.20	162.89	0.99	721.51
6	58.61	0.97	91.88	160.81	0.99	761.70
7	58.32	0.97	93.31	158.95	0.98	751.10
8	57.39	0.97	95.51	157.84	0.99	769.41
9	56.64	0.98	96.73	157.61	0.98	761.70
10	56.62	0.97	98.72	157.25	0.99	765.47

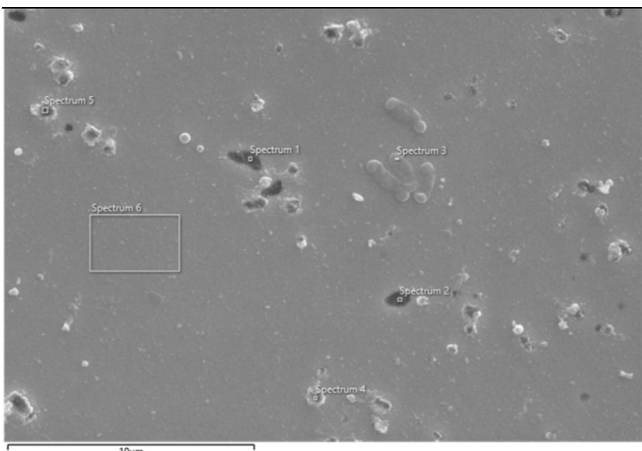
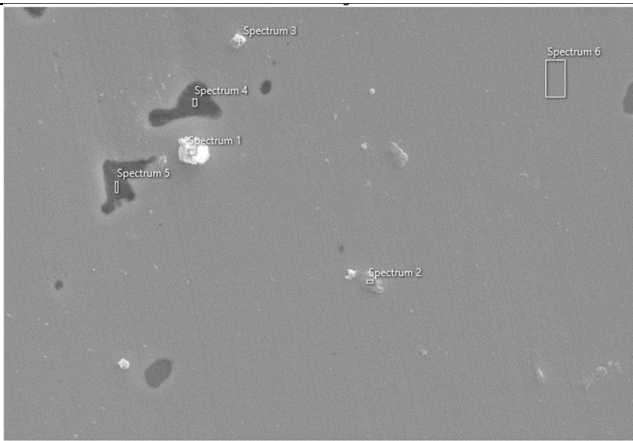
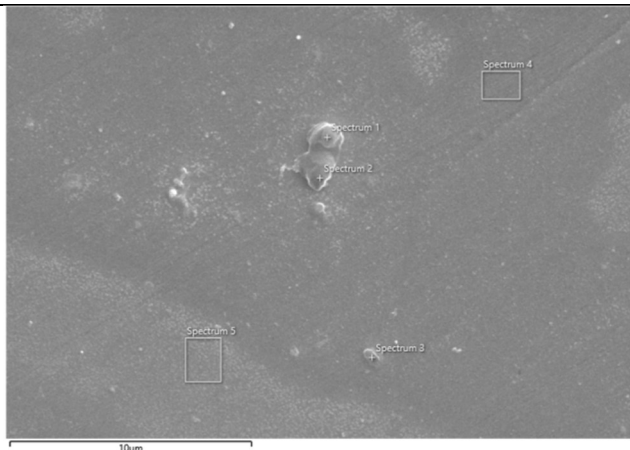
\* $R_{el} \approx 5\ \Omega \text{cm}^2$

Nakon impedancijskim mjerenja, stanje površine uzoraka čelika je također provjereno svjetlosnim mikroskopom (uz uvećanje od 200 puta) i SEM analizom, dok je elementarni sastav na pojedinim pozicijama površine određen EDS analizom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.9 i tablici 3.6.



**Slika 3.9.** Mikroskopske snimke površine ispitivanih uzoraka nakon impedancijskih mjerenja u PBS otopini pri  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  za: a) AISI 304L, b) AISI 316L i c) 2205 DSS.

**Tablica 3.6.** SEM snimke i elementarni sastav (na označenim pozicijama) AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS površina nakon impedancijskih mjerenja u PBS otopini.

AISI 304L		Spektar					
		Element	1	2	3	4	5
	O	10.26	7.15	1.46	2.76	2.77	0.64
	Si	0.18	0.23	0.31	0.37	0.37	0.35
	P	4.24	3.25		1.08	1.05	
	Cl	0.91	0.67		0.29	0.73	
	Cr	16.37	16.96	18.05	16.80	17.25	18.54
	Mn	18.28	14.35	1.89	1.60	1.89	1.82
	Fe	42.06	46.79	70.97	65.77	63.55	70.73
	Ni	3.84	4.75	7.32	7.50	8.04	7.91
	Cu	3.86	6.00		3.83	4.34	
	Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
AISI 316L		Spektar					
		Element	1	2	3	4	5
	O	11.62	1.07	0.68	4.41	0.82	0.68
	Na	4.84					
	Si	1.24	0.33	0.42	0.53	0.44	0.43
	P	0.40	0.11		0.14	0.06	
	Cl	2.68	0.15	0.05	0.65		
	Cr	13.23	17.28	17.01	17.30	17.32	17.68
	Mn	0.86	0.95	1.19	1.04	1.38	1.23
	Fe	56.07	69.74	68.48	65.17	67.39	66.75
	Ni	7.04	8.54	10.08	8.62	10.26	10.67
	Mo	2.02	1.82	2.08	2.14	2.33	2.55
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
2205 DSS		Spektar					
		Element	1	2	3	4	5
	O	4.90	1.86	1.80	0.66	0.74	
	Na	1.41	0.93	1.08			
	Si	0.53	0.42	0.36	0.25	0.28	
	P	0.14	0.12	0.35	0.07	0.02	
	Cl	0.40		0.07			
	Cr	22.55	23.66	23.63	24.32	21.13	
	Mn	1.01	1.26	1.57	1.37	1.56	
	Fe	61.51	63.88	63.00	66.05	67.58	
	Ni	3.69	3.88	3.83	3.41	6.22	
	Mo	3.87	3.60	4.11	3.83	2.32	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		

## 4. RASPRAVA

U ovom radu je mjerenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda (cikličke i linearne polarizacije) te elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavano ponašanje različitih vrsta nehrđajućeg čelika (AISI 304L, AISI 316L te 2205 DSS) kao biokompatibilnih materijala u PBS otopini pri 37 °C, tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu.

Mjerenja su podijeljena u dva glavna pravca. Na samom početku, razmatrano je korozijsko ponašanje uzoraka pri viskim anodnim potencijalima (anodna korozija), a potom i proces spontane korozije na potencijalu otvorenog strujnog kruga,  $E_{OC}$ .

### 4.1. Anodna korozija nehrđajućih čelika u PBS otopini

Anodno ponašanje AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS u PBS otopini ispitano je primjenom cikličke polarizacije (CP) u širokom području potencijala (od -0.35 V vs.  $E_{OC}$  do 0.6 V i nazad do -0.35 mV vs.  $E_{OC}$ ; u slučaju 2205 DSS gornja granica polarizacije je proširena do 1.2 V). Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na  $E_{OC}$ -u, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.1.

Svrha ovih mjerenja je bila određivanje karakterističnih korozijskih parametara te predviđanja anodnog ponašanja ispitivanih sustava (uz procjena mogućnosti pasivacije i repasivacije ispitivanih uzoraka u PBS otopini).

Uočavaju se značajne razlike u korozijskom ponašanju AISI 304L i AISI 316L u usporedbi s 2205 duplex čelikom. Polazna točka u analizi CP krivulja je korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , koji određuje energija potrebna za reakciju korozije.<sup>31</sup> Naime, što je  $E_{kor}$  dotičnog materijala pozitivniji, proces korozije bi se u pravilu trebao odvijati sporije jer je za njega potrebna veća energija.<sup>31</sup> Na potencijalima negativnijim od  $E_{kor}$  (katodni potencijali) polarizacijska krivulja najvjerojatnije oslikava reakciju izlučivanja vodika.

Međutim, ovakva mjerenja su interesantnija u svrhu ispitivanja anodnog ponašanja korodirajućeg sustava (potencijali pozitivniji od  $E_{kor}$ ). Potencijal uzorka se sporo mijenja u pozitivnom smjeru, pri čemu on djeluje kao anoda te korodira ili se pak na njemu

formira oksidni film. Na anodnoj grani polarizacijskih krivulja uočavaju se tri područja potencijala: aktivno, pasivno i područje depasivacije metala. U aktivnom području potencijala uzorak se otapa, ioni metala odlaze u otopinu, a struja eksponencijalno raste s porastom potencijala (odnosno, na polarizacijskoj krivulji uočava se linearni porast logaritma anodne gustoće struje s potencijalom).

U vodenoj otopini elektrolita ioni metala stupaju u kontakt s  $\text{OH}^-$  ionima (nastalim ionizacijom otopine) te formiraju hidrokside koji prekrivaju površinu metala, što usporava daljnji proces otapanja metala. Procesom dehidracije hidroksid metala prelazi u odgovarajući oksid.

Pri daljnjoj anodnoj polarizaciji na potencijalu pasivacije ( $E_p$ ) postiže se granična struja pasivacije ( $i_p$ ), a brzina otapanja metala se izjednačava s brzinom formiranja oksidnog filma. Daljnjim povećanjem potencijala, brzinu otapanja metala značajno usporava proces formiranja oksidnog filma. U konačnici je površina metala u potpunosti prekrivena oksidnim filmom, a struja postaje neovisna o promjeni potencijala te se na polarizacijskoj krivulji uspostavljenja više-manje definiran „strujni plato“. Naime, neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta („strujni plato“) povezana je s rastom (podebljavanjem) oksidnog filma ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja.<sup>32</sup> Ovisno o vrsti nehrđajućeg čelika, strujni se plato proteže do različitih anodnih potencijala.

Daljnjom anodnom polarizacijom postiže se potencijal depasivacije ili pitting potencijal ( $E_{dp}$ ), koji za AISI 304L iznosi 0.208 V, za AISI 316L 0.559 V, a za 2205 DSS čak 1.120 V. Na potencijalu depasivacije oksidni sloj se razara te dolazi do lokalnog otapanja metala, pri čemu se na polarizacijskoj krivulji primjećuje nagli porast struje.

Nakon postizanja krajnje točke anodne polarizacije, potencijal elektrode je vraćen na početnu vrijednost, a ispitivani uzorci pokazuju značajne razlike u ponašanju. Tako se kod 2205 DSS primjećuje odziv s negativnom strujnom petljom, dok se kod AISI 304L i AISI 316L uzoraka uočava pozitivna strujna petlja.

Negativna petlja se javlja u slučaju kada je struja pri povratnoj promjeni potencijala manja nego pri početnoj, uzlaznoj promjeni potencijala. Pozitivna petlja se javlja u slučaju kada je struja pri povratnoj promjeni potencijala veća nego pri uzlaznoj promjeni potencijala.

Kao što je već rečeno, pri uzlaznoj promjeni potencijala na  $E_{dp}$  struja naglo raste zbog razaranja oksidnog filma, lokalnog otapanja metala i stvaranja sitnih jamica ili pitova. Postoji sada mogućnost da se u povratnoj promjeni potencijala (na potencijalu repasivacije ( $E_{rp}$ )) oksidni film obnovi, a sitni pitovi na metalu repasiviraju ili pak da ostane trajno razoren, što ukazuje na činjenicu da je metal sklon lokalnom otapanju ili pitting koroziji. Dakle, negativna petlja ukazuje na činjenicu da se oštećenja u pasivnom filmu popravljaju, a metal lakše repasivira. Nasuprot tome, pozitivna petlja se pojavljuje u slučaju kada se oštećenja pasivnog filma ne popravljaju te je dotični metal sklon lokalnoj ili pitting koroziji.<sup>33</sup>

Bolji uvid u sklonost materijala prema lokalnoj koroziji pruža analiza odnosa karakterističnih potencijala,  $E_{kor}$ ,  $E_{dp}$ ,  $E_{rp}$ .<sup>34,35</sup>

- Razlika potencijala depasivacije i korozijskog potencijala,  $E_{dp} - E_{kor}$ , ukazuje na brzinu pojave pitting korozije. Što je razlika ovih dvaju potencijala veća to je sklonost materijala prema lokalnoj koroziji manja.
- Razlika potencijala repasivacije i korozijskog potencijala,  $E_{rp} - E_{kor}$ , opisuje mogućnost repasivacije materijala (pitovi neće više rasti). Što je razlika ovih potencijala pozitivnija metal će se lakše repasivirati.
- Razlika potencijala depasivacije i repasivacije,  $E_{dp} - E_{rp}$ , ukazuje na otpornost materijala prema pojavi lokalne korozije. Što je razlika ovih potencijala manja, materijal je otporniji prema lokalnoj koroziji.

Analizom CP krivulja određeni su: korozijska struja,  $i_{kor}$ , struja pasivacije,  $i_p$ , karakteristični potencijali,  $E_{kor}$ ,  $E_p$ ,  $E_{dp}$ ,  $E_{rp}$  te su izračunate razlike potencijala  $E_{dp} - E_{kor}$ ,  $E_{rp} - E_{kor}$ ,  $E_{dp} - E_{rp}$ , a dobivene vrijednosti su navedene u tablici 3.1.

Vidljivo je da najmanju  $i_{kor}$  i napozitivniju vrijednost  $E_{kor}$  ima 2205 DSS. Kod njega je uočeno i najšire područje pasivacije, što ukazuje na dobru korozijsku stabilnost ovog materijala (slika 3.1, tablica 4.1). Općenito, prema navedenim podacima,  $i_{kor}$  i  $i_p$  se smanjuju, a  $E_{kor}$ ,  $E_p$ ,  $E_{dp}$  i  $E_{rp}$  rastu (imaju pozitivnije vrijednosti) redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Istim redom se smanjuje sklonost materijala prema lokalnoj koroziji (veća razlika  $E_{dp} - E_{kor}$ ), povećava mogućnost repasivacije (pozitivnija razlika  $E_{rp} - E_{kor}$ ) te se povećava otpornost prema lokalnoj koroziji (manja razlika  $E_{dp} - E_{rp}$ ).

Nakon dosezanja gornje granice anodne polarizacije (koja je za AISI 304L i AISI 316L iznosila 0.6 V, a za 2205 DSS 1.2 V), površine uzoraka su snimljene svjetlosnim

mikroskopom uz uvećanje od 200 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.2. Anodna polarizacija izazvala je različite promjene na ispitivanim uzorcima čelika. Na površinama AISI 304L i AISI 316L čelika vidljive su lokalne nakupine korozivskih produkata koje prekrivaju oštećenja na površini (u obliku sitnih, ali dubokih pittinga). Nakupine korozivskih produkata, a i sama oštećenja, su manja na površini AISI 316L uzorka. Na površini 2205 DSS uzorka nisu primijećene značajnije promjene.

Morfologija površine svih uzoraka dobivena uz veća uvećanja primjenom SEM analize prikazana je na slici 3.3. Kao što se može vidjeti, kod iste razine uvećanja, oštećenja na površini AISI 304L izazvana anodnom polarizacijom su veća nego na AISI 316L uzorku. Na površinama AISI 304L i AISI 316L se također mogu uočiti sitni pittingi koji su uglavnom prekriveni slojem korozivskih produkata. Međutim, površina 2205 DSS uzorka je i kod najvećeg uvećanja i dalje glatka i ravna, gotovo bez vidljivih znakova korozivskog procesa. Postotak ravne i glatke površine (bez korozivskih produkata) ispitivanih uzoraka raste redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS.

#### **4.2. Spontana korozija nehrđajućih čelika u PBS otopini**

Biokompatibilni materijali, implantati (Ti, Ti legure, određene vrste nehrđajućeg čelika), nakon ugradnje u ljudsko tijelo podliježu procesu spontane korozije, koja je određena gustoćom korozivske struje i uspostavljenim korozivskim potencijalom.

Stoga je u ovom radu posebna pažnja posvećena ponašanju AISI 304L, AISI 316L i 2205 DSS u PBS otopini na 37 °C kroz duži vremenski period. Za svaki uzorak zasebno, praćena je promjena  $E_{OC}$ -a, zatim promjena polarizacijskog otpora ( $R_p$ ), kao i impedancija ( $Z$ ) granice faza ispitivani uzorak/PBS otopina kroz vremenski period od 10 dana.

Svrha ispitivanja je bila utvrditi fizikalno-kemijska i elektrokemijska svojstva oksidnih filmova i njihovu stabilnost u biološkoj sredini. Naime, dugotrajna stabilnost oksidnih filmova na biokompatibilnim materijalima ima odlučujuću ulogu pri njihovom korištenju u izradi različitih medicinskih i dentalnih implantata.

Na slici 3.4 prikazana je promjena  $E_{OC}$ -a ispitivanih uzoraka u PBS otopini. Potencijal otvorenog strujnog kruga je karakteristična veličina za svaki pojedini elektrokemijski

sustav, a nastaje kao posljedica strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja anodnih i katodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina.

Vidljivo je da ispitivani uzorci nehrđajućeg čelika tijekom desetodnevnog izlaganja PBS otopini pokazuju slično ponašanje. Naime, odmah po uranjanju u otopinu uočava se pomak  $E_{OC}$ -a prema pozitivnijim vrijednostima zbog formiranja i rasta oksidnog filma na svakom pojedinom uzorku. Nakon početnog rasta, potencijal svih uzoraka uspostavlja više-manje stabilnu vrijednost.

Uspostavljena vrijednost  $E_{OC}$ -a ovisi o kemijskom sastavu uzoraka, a nakon višednevnog izlaganja PBS otopini iznosi:

- -0.142 V za AISI 304L,
- -0.073 V za AISI 316L,
- 0.036 V for 2205 DSS.

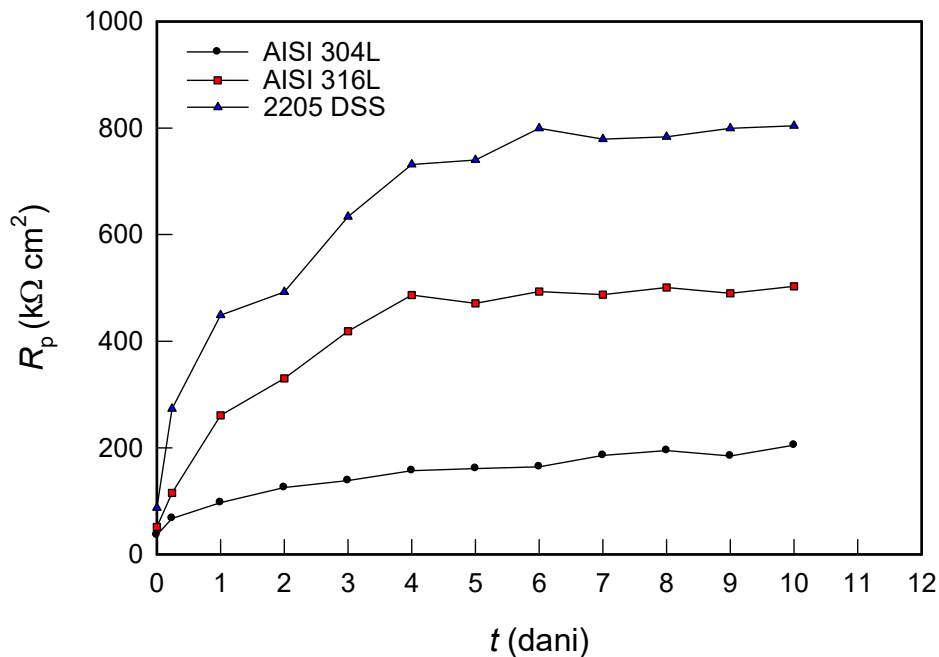
Uspostavljena vrijednost  $E_{OC}$ -a predstavlja balans između formiranja i otapanja površinskog oksidnog filma tijekom izlaganja uzorka otopini elektrolita.<sup>36</sup> Stoga, duplex čelik s najvećom vrijednošću  $E_{OC}$ -a predstavlja najstabilniji materijal u uvjetima spontane korozije. U literaturi je zabilježeno slično ponašanje različitih vrsta čelika u PBS i drugim korozivnim sredinama u ljudskom tijelu.<sup>37</sup>

Velika prednost metode linearne polarizacije, u odnosu na klasične potenciodinamičke metode, je u tome što se mjerenje provodi u uskom području potencijala u blizini  $E_{OC}$ -a ( $\pm 20$  mV vs.  $E_{OC}$ ), tako da je ona u potpunosti nedestruktivna metoda. Mjerenje se može ponavljati na istom uzorku, dozvoljavajući uspješnu primjenu ove metode u svrhu korozivnog monitora, određivanja točke početka stacionarne korozije metala i drugih osobina sustava koji se mijenjaju s vremenom.

U ovom redu su se, na svakom uzorku zasebno, svaki dan (kroz vremenski period od 10 dana) ponavljala mjerenja metodom linearne polarizacije. Slika 3.5 prikazuje rezultate dobivene nakon jednog sata. U svim promatranim slučajevima uočava se linearni odnos između primijenjenog potencijala i strujnog odziva (linearna  $i$ - $E$  ovisnost). Ovisno o ispitivanom uzorku i vremenu izlaganja PBS otopini mijenja se nagib linearnih ovisnosti. Nagib  $i$ - $E$  ovisnosti, kao promjena potencijala,  $\Delta E$ , s promjenom struje,  $\Delta i$ , definira polarizacijski otpor ispitivanog sustava,  $R_p$ :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (4.1)$$

Dakle, povećanje nagiba u  $i$ - $E$  dijagramu ukazuje na povećanje vrijednosti  $R_p$ -a. Sa slike 4.1 vidljivo je da svi uzorci čelika pokazuju sličnu vremensku ovisnost  $R_p$ -a u PBS otopini. Kroz prva tri dana,  $R_p$  naglo raste te doseže maksimalnu vrijednost, koju uglavnom zadržava kod prolongiranih izlaganja. Isto tako, kod svih vremena izlaganja  $R_p$  raste redom AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS.



Slika 4.1. Vremenska ovisnost  $R_p$  ispitivanih uzoraka u PBS otopini.

Električna svojstva granice faza ispitivani uzorak/PBS otopina kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u određena su primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), a rezultati mjerenja su prikazani u kompleksnim ravninama impedancije (Nyquist i Bode ravninama).

U Nyquist kompleksnoj ravnini (slike 3.6a-3.8a) ispitivani sustavi u cijelom području frekvencija pokazuju odziv nedovršenog kapacitivnog polukruga, koji za svaki uzorak zasebno raste s vremenom izlaganja PBS otopini. Kapacitivni polukrug dovodi se u vezu s dielektričnim svojstvima prirodno formiranog oksidnog filma izuzetno visokog otpora, tj. impedancije.

Bode kompleksna ravnina (slike 3.6b-3.8b) prikazuje ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o frekvenciji ( $\log |Z| - \log f$ ; fazni pomak -  $\log f$ ). U području visokih frekvencija ( $f > 1$  kHz) u ukupnoj impedanciji primijećen je samo



utjecaj otpora elektrolita  $R_{el}$ , uz fazni pomak od  $\approx 0^\circ$ . Područje srednjih i niskih frekvencija ( $f < 1$  kHz) određeno je kapacitivnim ponašanjem ispitivanih uzoraka, tj. dielektričnim svojstvima njihovih spontano formiranih oksidnih filmova. Također, u ovom području frekvencija uočava se fazni pomaka između struje i napona od  $\approx 85^\circ$  (razvučeni ili prošireni pik faznog pomaka) te Bodeov pravac s nagibom od  $\approx -1$ . Ovakav odziv u Bodeovom dijagramu ukazuje na preklapanje dviju vremenskih konstanti te na činjenicu da oksidni film na ispitivanim uzorcima najvjerojatnije ima dvoslojnu strukturu. Potrebno je naglasiti da svaki pojedini uzorak ima izuzetno visoku impedanciju, koja se dodatno povećava s vremenom izlaganja PBS otopini. U usporedbi s ostalim uzorcima, 2205 DSS ima najveću impedanciju.

Dobiveni rezultati slažu se s podacima u literaturi, gdje prevladava mišljenje da je oksidni film na površini nehrđajućeg čelika iznimno tanak (reda veličine nekoliko nm<sup>5</sup>) te da ima dvoslojnu strukturu. Naime, dobro je poznato da se oksidni film na površini čelika sastoji od unutarnjeg kompaktnog sloja tj. barijernog sloja (uglavnom sastavljenog od kromovog(III) oksida uz male količine oksida željeza) i vanjskog poroznog sloja (sastavljenog od oksida i hidroksida željeza). Unutarnji (barijerni) sloj ima izuzetno visoku impedanciju, dok je impedancija vanjskog (poroznog) sloja znatno manja.<sup>5-7, 38-41</sup> Ustanovljeno je da se ovakav oksidni film dvoslojne strukture formira na površini nehrđajućeg čelika pri produljenom izlaganju različitim simuliranim tjelesnim tekućinama.<sup>6,7,38-41</sup> Na slici 4.2a shematski je prikazana struktura oksidnog filma koji se formira na površini čelika.

Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da je nagib Bodeovog pravca različit od -1. Fizikalno objašnjenje za ovakvo ponašanje dovodi se u vezu s nehomogenostima unutar oksidnog filma, kao i činjenicom da elektrodna površina nije glatka i ravna.<sup>42</sup> Stoga se, za promatrano područje frekvencija, elektrodna impedancija,  $Z$ , može preciznije opisati konstantno faznim elementom (KFE), čija je impedancija,  $Z_{KFE}$ , dana izrazom:<sup>42</sup>

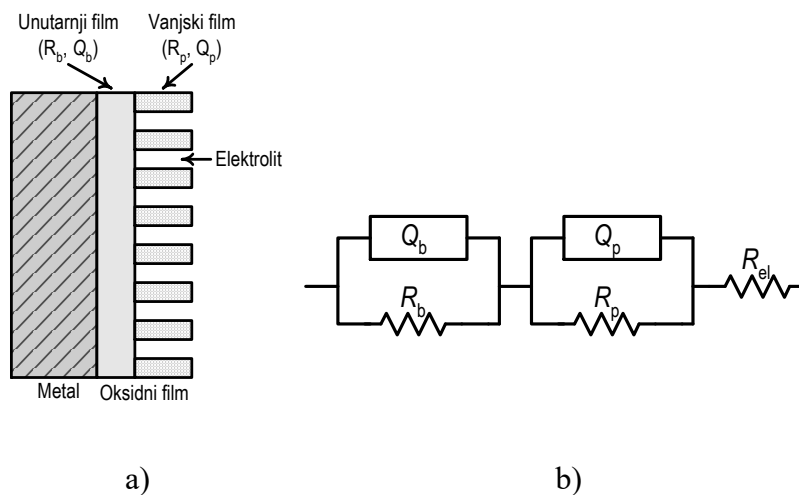
$$Z_{KFE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (4.2)$$

U gornjoj jednadžbi  $j$  je imaginarni broj ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $\omega$  kružna frekvencija signala pobude ( $\omega = 2\pi f$ ).  $Q$  je konstanta (ne ovisi o frekvenciji), a određena je stanjem površine. Parametar  $n$  je također konstanta, a vrijednosti mu se kreće u granicama od -1

do +1. Sukladno iznosu parametra  $n$ , jednačba (4.2) opisuje različite fizikalne veličine granice faza. Tako, kada je  $n = 0$  jednačba opisuje ohmski otpor, kada je  $n = -1$  induktivni otpor, a kada je  $n = 1$  kapacitivni otpor. Za difuzijski kontrolirane procese veličina  $n$  iznosi 0.5.<sup>42</sup>

Dobiveni rezultati se najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom (EK) prikazanim na slici 4.2b u kojem je otpor elektrolita,  $R_{el}$  ( $\approx 5 \Omega \text{ cm}^2$ ), serijski povezan s dvije vremenske konstante. Prva i druga vremenska konstanta određene su paralelnim spojem konstantno faznog elementa i otpora; prva s ( $Q_p R_p$ ), a druga s ( $Q_b R_b$ ).

U prikazanom EK veličine  $Q_p$  i  $Q_b$ , sukladno parametrima  $n_p$  ( $\approx 0.95 - 0.97$ ) i  $n_b$  ( $\approx 0.97 - 0.99$ ) predstavljaju kapacitete  $C_p$  i  $C_b$  oksidnog filma. Vremenska konstanta zabilježena u području visokih frekvencija,  $Q_p R_p$ , određuje porozni dio oksidnog filma, pri čemu  $R_p$  predstavlja otpor poroznog sloja (odnosno otpor elektrolita u porama), a  $Q_p$  kapacitet poroznog sloja. Vremenska konstanta uočena kod niskih frekvencija opisuje unutarnji barijerni dio oksidnog filma, uz naznaku da je  $Q_b$  kapacitet, a  $R_b$  otpor barijernog sloja.

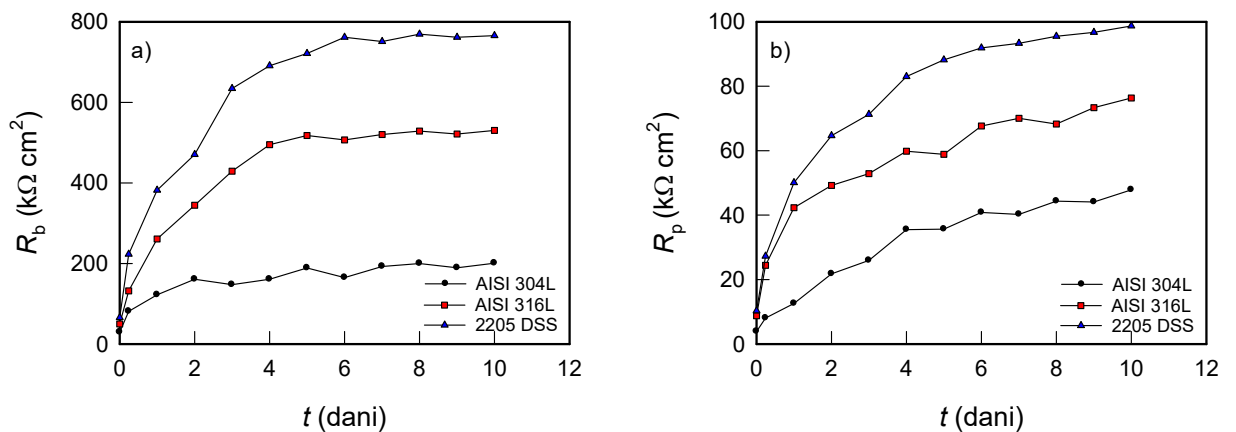


Slika 4.2. a) Shematski prikaz oksidnog sloja na površini uzorka, b) primijenjeni ekvivalentni krug.

Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug određene su karakteristične veličine granice faza ispitivani uzorci/PBS otopina, a dobivene vrijednosti su navedene u tablicama 3.2-3.4.

Za bolje razumijevanje situacije, zasebno su promatrane vremenske ovisnosti parametara koji oslikavaju barijeri i porozni sloj na ispitivanim uzorcima (slike 4.3 i 4.4). Općenito, dobiveni rezultati pokazuju da su pojedinačni otpori slojeva pasivnog filma,  $R_p$  i  $R_b$ , uvijek reda veličine  $k\Omega\text{ cm}^2$  te da rastu s vremenom izlaganja PBS otopini (slika 4.3). Isto tako, za sve uzorke čelika kod svih vremena, otpor unutarnjeg zapornog sloja ( $R_b$ ) je mnogo veći od otpora vanjskog poroznog sloja ( $R_p$ ) (u nekim slučajevima čak za cijeli red veličine).

Tako je, kao što se može vidjeti sa slike 4.3a, otpor barijernog sloja na 2205 DSS uzorku iznimno visok i raste s vremenom izlaganja, naročito u prvih 3-4 dana, gdje je zabilježen porast od  $\approx 65\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$  (neposredno po uranjanju u otopinu) do  $\approx 700\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$  (nakon 4 dana). Daljnjim izlaganjem uzorka PBS otopini uočava se laganiji porast  $R_b$ , koji nakon 10 dana iznosi  $\approx 750\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ .



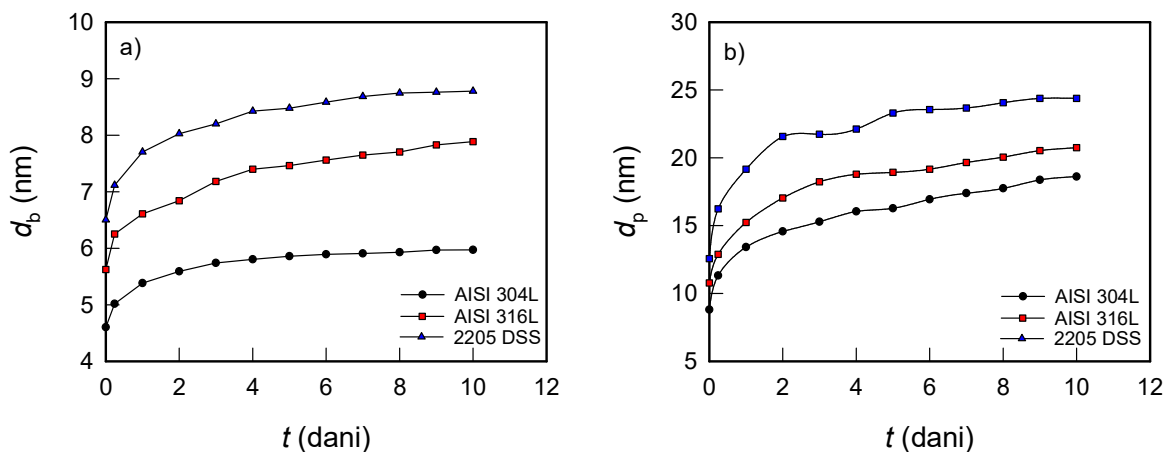
**Slika 4.3.** Ovisnost otpora (a) barijernog sloja i (b) poroznog sloja o vremenu stabilizacije nehrđajućih čelika u PBS otopini.

S druge strane, otpor poroznog sloja na 2205 DSS (slika 4.3b) značajno je manja, ali također raste s vremenom (otprilike od 10 do  $98\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ ), što ukazuje na činjenicu da pore oksidnog sloja vremenom najvjerojatnije bivaju ispunjene otopinom elektrolita.<sup>37</sup> Paralelno s navedenim (tablice 3.2-3.4), primjećuje se da je kapacitet barijernog sloja ( $n_b \approx 1$ ;  $Q_b \approx C_b$ ) kod svih uzoraka veći od kapaciteta poroznog sloja ( $n_p \approx 1$ ;  $Q_p \approx C_p$ ). Nadalje, kapaciteti obaju slojeva (barijernog i poroznog) lagano opadaju s vremenom izlaganja pojedinog uzorka PBS otopini (u prva 3 dana nešto brže) te nakon 10 dana postiže stacionarnu vrijednost.

Po modelu pločastog kondenzatora kapacitet je obrnuto proporcionalan debljini,  $d$ :

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 / d \quad (4.3)$$

gdje je  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ), a  $\varepsilon$  dielektrična konstanta oksidnog filma. U skladu s literaturom za dielektričnu konstantu oksidnog filma na austenitnim nehrđajućim čelicima najčešće se uzima vrijednost od  $15.6^{43}$ , što je opravdano budući da se pojedinačne dielektrične konstante oksida koji sačinjavaju pasivni oksidni film na nehrđajućem čeliku ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) kreću u granicama od 10 do 20.<sup>44</sup> Korištenjem izraza 4.3 (uz pretpostavku  $Q = C$  i  $\varepsilon = 15.6$ ) izračunate su debljine unutarnjeg zapornog,  $d_b$  i vanjskog poroznog sloja,  $d_p$ , a dobivene vrijednosti su, za sve uzorke tijekom izlaganja PBS otopini, prikazane su na slici 4.4.



**Slika 4.4.** Ovisnost debljine (a) barijernog sloja i (b) poroznog sloja o vremenu stabilizacije nehrđajućih čelika u PBS otopini.

Može se vidjeti da su u svim slučajevima (različiti uzorci, različita vremena izlaganja PBS otopini) debljine barijernog i poroznog sloja reda veličine nm te da debljina obaju slojeva lagano rast s vremenom. Nadalje, kod svih uzorka unutarnji zaporni sloj je otprilike tri puta tanji od vanjskog poroznog sloja. Na primjer, debljina barijernog sloja na 2205 DSS nakon 10 dana iznosi  $\approx 8$  nm, dok je pri istim uvjetima debljina poroznog filma  $\approx 25$  nm.

Prikazani rezultati pokazuju da otpor barijernog i poroznog sloja raste redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Istim redom se povećava i debljina oksidnih filmova, odnosno smanjuju odgovarajući kapaciteti, što dodatno ukazuje na bolja zaštitna

svojstva površinskog filma na 2205 DSS u odnosu na druge legure. Na temelju navedenog, možemo reći da koroziju ispitivanih nehrđajućih čelika uglavnom sprječena unutarnji barijerni sloj velikog otpora. Naime, za sve ispitivane uzorke je ustanovljeno da debljina i otpor barijernog dijela oksidnog sloja naglo rastu u prvih nekoliko dana izlaganja PBS otopini, nakon čega debljina ostaje približno konstantna, a otpor filma se dodatno povećava naknadnim sređivanjem strukture.

Nakon impedancijskim mjerenja, stanje površine uzoraka čelika je također provjereno svjetlosnim mikroskopom (uz uvećanje od 200 puta) i SEM analizom, dok je elementarni sastav na pojedinim pozicijama površine određen EDS analizom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 3.9 i tablici 3.6.

Rezultati svjetlosne mikroskopije (slika 3.9) pokazuju jasne razlike u količini oštećenja i pojavi korozijskih produkata na ispitivanim legurama. Na površinama AISI 304L i AISI 316L korozijski produkti (pa i oštećena mjesta površine, ispod njih) su ravnomjerno raspoređeni po cijeloj površini, s naglaskom da je iznos korozijskih produkata na površini AISI 316L manji. Površina 2205 DSS gotovo je čista i nepromijenjena, bez znakova korozijskih oštećenja. Ova zapažanja potvrđena su SEM/EDS analizom (tablica 3.6). Pri velikim povećanjima površina duplex čelika je i dalje glatka i ravna, bez gotovo ikakvih znakova promjene.

Potrebno je istaknuti da je debljina prirodnog oksidnog filma na nehrđajućem čeliku vrlo mala, reda veličine nm, dok X-zrake koje se koriste za EDS analizu ulaze u mnogo dublja područja materijala, najčešće na dubini do 1-3  $\mu\text{m}$ , što opet ovisi o naponu ubrzanja primarnog elektronskog snopa i prosječnoj gustoći ispitivanog materijala. Stoga, promjene u elementarnom sastavu legure prije (tablica 2.1) i nakon izlaganja PBS otopini (tablica 3.6) mogu indirektno ukazati na pojavu lokalnog otapanja uzorka.

EDS analiza najoštećenijih dijelova površine (pozicije 1 i 2 za AISI 304L i AISI 316L te pozicija 1 za 2205 DSS) ukazuje na značajne promjene u elementarnom sastavu, naročito u željezu, čiji je iznos (na dubini analiziranja) zbog otapanja znatno manji. Sastav na ravnim dijelovima svakog pojedinog uzorka približno je jednak početnom, što ukazuje na zaključak da na ravnim dijelovima površine nije došlo do lokalnog otapanja. Promjene u sastavu su najveće na oštećenim dijelovima AISI 304L uzorka. Točnije, ustanovljeno je da postotak oštećenih dijelova površine, kao i promjene u elementarnom sastavu uzorka rastu redom: 2205 DSS < AISI 316L < AISI 304L.

Oksidacijom čelika na njihovoj površini se formiraju oksidni filmovi. Svojstva formiranih oksidnih filmova prvenstveno ovise o kemijskom sastavu osnovnog metala, tj. o sadržaju pojedinih legiranih elemenata u ispitivanim uzorcima (tablica 2.1). Ako legirani element pozitivno utječe na pasivaciju čelika, svojstva oksidnog filma će biti bolja, što će u konačnici rezultirati većom korozivskom postojanošću metala u agresivnom mediju.

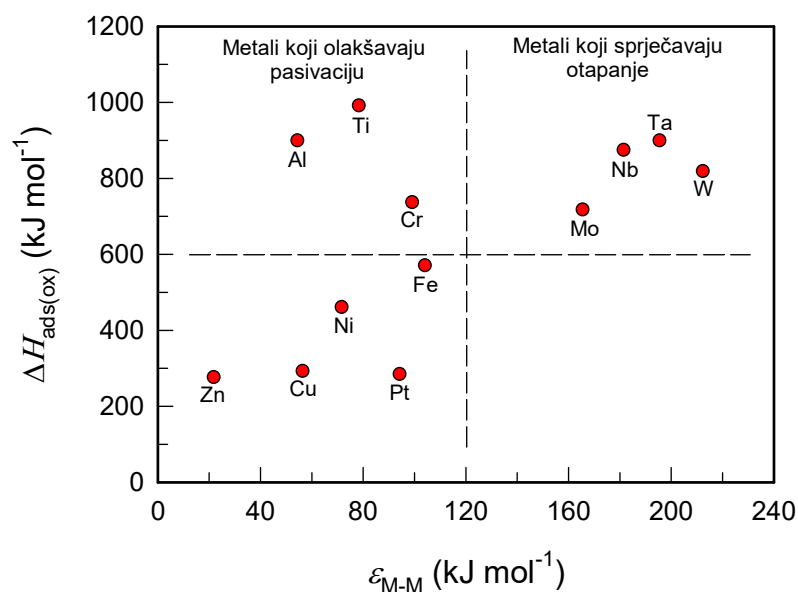
Uloga legiranih elemenata pri pasivaciji metala može se objasniti preko modela kojeg je 1994. godine u literaturi predložio Marcus.<sup>45</sup> Model se temelji na svojstvima metala kao što su:

- jakost veze metal-kisik,  $\varepsilon_{M-O}$ , (izražena preko topline adsorpcije kisika,  $\Delta H_{ads(ox)}$ );
- mogućnost pretvorbe monosloja kisika (1D) u višeslojni (3D) oksid, pri čemu odlučujuću ulogu ima jakost veze metal-metal,  $\varepsilon_{M-M}$ .<sup>45</sup>

Pasivacija obično započinje adsorpcijom kisika ili hidroksilnih iona iz otopine, nakon čega slijedi nukleacija i rast oksida. Metali s visokom toplinom adsorpcije kisika će se lako pasivirati. Međutim, pri stvaranju pasivnih filmova potrebno je savladati dodatnu barijeru za pretvorbu monosloja kisika, odnosno 1D oksida u 3D oksid, a ovaj proces dovodi do pucanja veze metal-metal. Što je energija veze metal-metal manja, manja je i aktivacijska barijera za pretvorbu u 3D oksid.<sup>45</sup>

Kod metala na kojima se kisik (ili OH<sup>-</sup>) jako adsorbira i kod kojih veza metal-metal lako puca, oksidni film će se lakše formirati. Dakle, legirajući elementi s visokom energijom adsorpcije za kisik, i malom energijom veze metal-metal, pojačati će pasivaciju osnovnog metala. Međutim, mali iznos energije veze metal-metal olakšava otapanje metala. Stoga fino balansiranje između iznosa energije veze metal-metal i topline adsorpcije kisika postaje odlučujući faktor kod određivanja utjecaja legirajućih elemenata na pasivaciju metala. Na osnovu ovakvih razmatranja moguće je definirati legirajuće elemente koji olakšavaju pasivaciju i elemente koji priječe otapanje legure. Da bi iznesene ideje bile jasnije konstruiran je dijagram  $\Delta H_{ads(ox)} - \varepsilon_{M-M}$  (slika 4.5).<sup>45</sup>

Na dijagramu se uočavaju dvije grupe legirajućih elemenata. U gornjem lijevom kvadratu dijagrama smješteni su elementi s visokim iznosom  $\Delta H_{ads(ox)}$  i relativno malim iznosom  $\varepsilon_{M-M}$ : Cr, Al, Ti. Ovo područje dijagrama odgovara promotorima pasivacije, odnosno legirajućim elementima koji olakšavaju pasivaciju slitine.



**Slika 4.5.** Legirajući elementi koji olakšavaju pasivaciju te elementi koji priječe otapanje metala na osnovu ovisnosti  $\Delta H_{ads(ox)}$  o  $\epsilon_{M-M}$ .<sup>45</sup>

U gornjem desnom kvadratu dijagrama nalaze se elementi s visokim iznosima  $\Delta H_{ads(ox)}$  i  $\epsilon_{M-M}$  (Mo, Nb, Ta i W). Visoka vrijednost  $\epsilon_{M-M}$  ukazuje na teško kidanje veze metal-metal, pa stoga ovi elementi smanjuju brzinu otapanja legure. Oni mogu sudjelovati u pasivaciji te se ugraditi u površinski oksidni sloj baznog metala.

Međutim, kod metala na kojima se kisik (ili  $OH^-$ ) slabije adsorbira i kod kojih veza metal-metal lako puca, oksidni film će se teže formirati. Stoga će legirajući elementi s niskom energijom adsorpcije za kisik i malom energijom veze metal-metal, smanjiti pasivaciju osnovnog metala. Osim toga, mali iznos energije veze metal-metal može ubrzati otapanje metala. Ovakvi metali nalaze se u donjem lijevom kvadratu dijagrama (Ni, Fe, Cu, Zn).

Na temelju iznesenih ideja, zanimljivo je usporedi ulogu ključnih legirajući elementa, kao što su Cr, Mo i Nb na pasivaciju čelika, a čiji sadržaj u legurama uglavnom raste redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Specifična uloga Cr i Mo (ili Nb) može se dobro razumjeti u okvirima predloženog modela. Naime, ponašanje ovih elemenata u početnom stupnju pasivacije čelika je potpuno različito. Iako je toplina adsorpcije kisika na Cr, Mo i Nb sličnog iznosa, energija veze Cr-Cr je znatno manja od energije veze Mo-Mo i Nb-Nb.

Velika toplina pri adsorpciji kisika na Cr može izazvati lakše pucanje Cr-Cr veze te na taj način dovesti do nukleacije oksida, čak i u slučaju kada se na površini legure nije u potpunosti adsorbirao monosloj oksida, čime se povećava mogućnost otapanja legure (površina se nije u potpunosti prekrila slojem oksida). S druge strane, Mo i Nb imaju visoku energiju veze  $\epsilon_{M-M}$  koja sprječava otapanje uzorka u agresivnim otopinama. Energetska barijera za pretvorbu monosloja kisika u višeslojni oksidni film je ovim smanjena, pa se očekuje da fizikalna svojstva oksidnih filmova (debljina, otpor) rastu redom AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Ovakav utjecaj legirajućih elemenata u osnovnoj masi željeza u konačnici je doveo da toga da i korozivna otpornost ispitivanih uzoraka raste istim redom. Sadržaj ostalih elementa u pojedinim uzorcima također pogoduje porastu korozivne otpornosti u skladu s navedenim nizom.



## 5. ZAKLJUČCI

U ovom radu je proučavano korozijsko ponašanje AISI 304L, AISI 316L te 2205 DSS nehrđajućih čelika kao biokompatibilnih materijala u PBS otopini pri 37 °C, tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu. Mjerenja su podijeljena u dva osnovna pravca. Na samom početku, razmotreno je korozijsko ponašanje uzoraka pri viskom anodnim potencijalima (anodna korozija), a potom i proces spontane korozije na potencijalu otvorenog strujnog kruga,  $E_{OC}$ .

Anodnom polarizacijom svih uzoraka u PBS otopini dolazi do razaranja prirodnog oksidnog filma i pojave lokalne (mjestimične) aktivacije površine uz stvaranja sitnih rupica, pitova. U usporedbi s drugim uzorcima, duplex čelik ima sposobnost obnavljanja površinskog oksidnog filma. Nadalje, 2205 DSS ima najmanju  $i_{kor}$  i  $i_p$  te najšire područje pasivacije, što ukazuju na njegovu dobru korozijsku stabilnost. Općenito, otpornost materijala prema koroziji raste redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS. Istim redom se smanjuje sklonost materijala prema lokalnoj koroziji (veća razlika  $E_{dp} - E_{kor}$ ), povećava mogućnost repaivacije (pozitivnija razlika  $E_{rp} - E_{kor}$ ) te se povećava otpornost prema lokalnoj koroziji (manja razlika  $E_{dp} - E_{rp}$ ).

Korozijska otpornost ispitivanih uzoraka čelika na potencijalu otvorenog strujnog kruga posljedica je formiranja prirodnog oksidnog filma koji ima dvoslojnu strukturu, a sastoji od unutarnjeg barijernog i vanjskog poroznog sloja. Unutarnji barijerni sloj je jako tanak i velikog otpora, dok je vanjski porozni sloj deblji i znatno manjeg otpora. Koroziju uzoraka čelika sprječava unutarnji barijerni sloj, čija debljina i otpor naglo rastu u prvih nekoliko dana izlaganja PBS otopini, nakon čega sloja poprima približno konstantnu vrijednost, dok mu se otpor dodatno povećava naknadnim sređivanjem strukture i to redom: AISI 304L < AISI 316L < 2205 DSS.

Ključnu ulogu na korozijsku otpornost ispitivanih legura imaju legirajući elementi kao što su Cr, Mo i Nb. Cr pripada grupi promotora pasivacije, a Mo i Nb grupi koja priječi otapanje osnovnog metala.

## 6. LITERATURA

1. *M. Androlić*, Izrada vodilja za sintezu biomaterijala u medicinskim konstrukcijama, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
2. *D. Raković, D. Uskoković*, Uvod, u *D. Raković, D. Uskoković* (ur.), Biomaterijali, Institut tehničkih nauka srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010, 13-23.
3. *V. Hasirci*, N. Hasirci, Fundamentals of Biomaterials, Springer, New York, 2018, 8-14.
4. *A. Moguš-Milanković*, Tri generacije biomaterijala, Kem. Ind. 54 (2005) 131.
5. *M. D. Asaduzzaman, C. Mohammad Mustafa, M. Islam*, Effect of concentration of sodium chloride solution on the pitting corrosion behavior of AISI 304L austenitic stainless steel, CICEQ 17 (2011) 477.
6. *H.-Y. Ha, T.-H. Lee, J.-H. Bae, D. W. Chun*, Molybdenum effects on pitting corrosion resistance of FeCrMnMoNC austenitic stainless steel, Metals 8 (2018) 653.
7. *Z. Wang, F. Di-Franco, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, P. Marcus*, Passivation-induced physicochemical alterations of the native surface oxide film on 316L austenitic stainless steel, J. Electrochem. Soc. (2019) 166.
8. *V. Bilić*, Povijest kirurgije, u *I. Povrzanović* (ur.), Medicinska naklada-Zagreb, Hrvatska donorska mreža - Pula, Zagreb, 2009, 5-46.
9. *B. D. Ratner, G. Zhang*, A History of Biomaterials, u *W. Wagner, S. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, M. Yaszemski* (ur.), Biomaterials Science, Academic Press, London, 2020, 21-34.
10. *D. Dobanovački, Lj. Milovanović, A. Slavković, M. Tatić, S. Skeledžija Mišković, S. Škorić-Jokić, M. Pećanac*, Surgery before common era (B.C.E.), Arch. Oncol. 20 (2012) 28.
11. *R. Narayan*, A Historical Perspective on the Development of Biomedical Materials, u *R. Narayan* (ur.), Biomedical Materials, University of North Carolina, Chapel Hill, 2009.
12. *S. Todros, M. Todesco, A. Bagno*, Biomaterials and Their Biomedical Applications: From Replacement to Regeneration, Processes 9 (2021) 1949.

13. *L. A. Pruitt, A. M. Chakravartula*, Mechanics of Biomaterials, Cambridge University Press, New York, 2011, 3-25.
14. *D. Raković, M. Pavlović*, Metalni biomaterijali, u. *D. Raković, D. Uskoković* (ur.), Biomaterijali, Institut tehničkih nauka srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010, 483-512.
15. *D. Puljević*, Elektrostimulacija srca u svjetlu novih smjernica, *Medicus* 12 (2003) 109.
16. *Ž. Sutlić, Z. Stanec*, Transplantati i implantati, u *T. Šoša i suradnici* (ur.), Kirurgija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2007, 240-246.
17. *I. Gotman*, Characteristics of Metals Used in Implants, *J. Endourol.* 11 (1997) 383.
18. *I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh*, Slitine s prisjetljivosti oblika (II. dio): podjela, proizvodnja i primjena, *Kem. Ind.* 63 (2014) 331.
19. *L. Bai, W. Chen, C. Gong, Y. Sun*, Additive Manufacturing of Customized Metallic Orthopedic Implants: Materials, Structures, and Surface Modifications, *Metals* 9 (2019) 1004.
20. *D. Dorđević*, Interakcije ćelija i tkiva sa biomaterijalima, u. *D. Raković, D. Uskoković* (ur.), Biomaterijali, Institut tehničkih nauka srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010, 67-96.
21. *D. Dorđević*, Sistemska toksičnost i hipersenzitivnost, tumorogeneza, infekcije, u. *D. Raković, D. Uskoković* (ur.), Biomaterijali, Institut tehničkih nauka srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010, 188-220.
22. *L. R. Joshi, A. Tiwari, S. P. Devkota, S. Khatiwada, S. Paudyal, K. R. Pande*, Prevalence of Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus (MRSA) in Dairy Farms of Pokhara, *Inter. J. Vet. Sci.* 3 (2014) 87.
23. *T. Kostadin*, Čelici i željezni ljevovi, Interna skripta, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2017, 15-50.
24. *L. Vrsalović*, Konstrukcijski materijali, Podloga za predavanja, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020, Nerecenzirani materijali.
25. *I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović*, Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Seminar, Pula, 2007.
26. *K. Pavičić*, Utjecaj vremena žarenja na svojstva austenitnog nehrđajućeg čelika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zagreb, 2019.

27. *D. Dorđević, D. Raković*, Degradacija biomaterijala u biološkom okruženju, u. *D. Raković, D. Uskoković (ur.)*, Biomaterijali, Institut tehničkih nauka srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010, 261-308.
28. *C. Qvist Jessen*, Stainless Steel and Corrosion, Damstahl, Denmark, 2011, 73-106.
29. *C. Qvist Jessen*, Surface Cleaning After Welding, MTech kongres, 2021.
30. *M. Zrinušić*, Utjecaj kemijske obrade površine nehrđajućih čelika na eluciju metalnih iona, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
31. *L. Chen, J. Huang, C. Lin, C. Pan, S. Chen, T. Yang, D. Lin, H. Lin, J. Jang*, Anisotropic response of Ti-6Al-4V alloy fabricated by 3D printing selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A* 682 (2017) 389.
32. *D. E. Williams, G. A. Wright*, Nucleation and growth of anodic oxide films on bismuth-I, Cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 1009.
33. *W. S. Tait*, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Pair O Docks Publications, St. Clair. Racine, Wisconsin, USA, 1994, 65-67.
34. *B. E. Wilde*, Critical appraisal of some popular laboratory electrochemical tests for predicting the localized corrosion resistance of stainless alloys in sea water, *Corros.* 28 (1972) 283.
35. *D. C. Silverman*, Electrochemical techniques - simple tests for complex predictions in the chemical process industries, *Corros. Rev.* 10 (1992) 31.
36. *P. Quin, Y. Lui, T. B. Sercombe, Y. Li, C. Zhang, C. Cao, H. Sun, L. C. Zhang*, Improved corrosion resistance on selective laser melting procedure Ti-5Cu alloy after heat treatment, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4 (2018) 2633.
37. *F. El-Taib Heakal, O. S. Shehata, N. S. Tantawy*, Integrity of metallic medical implants in physiological solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1986.
38. *Z. Wang, E.-M. Paschalidou, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, P. Marcus*, Mechanisms of Cr and Mo enrichments in the passive oxide film on 316L austenitic stainless steel, *Front. Mater.* 6 (2019) 232.
39. *A. Antunes, M. C. L. De Oliveira, I. Costa*, Study of the correlation between corrosion resistance and semi-conducting properties of the passive film of AISI 316L stainless steel in physiological solution. *Mater. Corros.* 63 (2012) 586.

40. *C. Valerp Vidal, A. Igual Munoz*, Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1618.
41. *G. Rondelli, P. Torricelli, M. Giardino*, In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic. Applications. *Biomater* 26 ( 2005) 739.
42. *J. R. Macdonald, D. R. Franceschetti*, Pshysical and electrochemical models, u *J. R. Macdonald (ur.)*, Impedance spectroscopy, J. Wiley & Sons, New York, 1987, 84-127.
43. *A. E. Tudose, I. Demetrescu, F. Golgovici, M. Fulger*, Oxidation behavior of an austenitic steel (Fe, Cr and Ni), the 310 H, in a deaerated supercritical water static system, *Metals* 11 (2021) 571.
44. *M. Boudalia, A. Guenbour, A. Bellaouchou, R. M. Fernandez-Domene, J. Garcia-Anton*, Corrosion behaviour of a highly alloyed austenitic Alloy UB6 in contaminated phosphoric acid, *Int. J. Corros.* ID 363826 (2013) 1-9. <https://doi.org/10.1155/2013/363826>
45. *P. Marcus*, On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys, *Coros. Sci.* 36 (1994) 2155.