

Toksičnost nakita od neplemenitih metala

Apalović, Uršula

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:283614>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Uršula Apalović

DIPLOMSKI RAD

Sisak, studeni 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Uršula Apalović

TOKSIČNOST NAKITA OD NEPLEMENITIH METALA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Komentor: prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak

Član: prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Član: prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Član: prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Član: prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Zamjenski član: doc.dr.sc. Ivana Ivanić

Sisak, studeni 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Uršula

PREZIME: Apalović

MATIČNI BROJ: 0124124033

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / **diplomski** / doktorski rad pod naslovom:

TOKSIČNOST NAKITA OD NEPLEMENITIH METALA

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 14. studenog 2022.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

TOKSIČNOST NAKITA OD NEPLEMENITIH METALA

SAŽETAK

Ugljični čelik je materijal koji zbog svojih svojstava i cijene ima mnogo različitih namjena. Nedostatak ovog materijala je taj što nema otpornost prema koroziji. Vrlo često se zbog toga na ugljični čelik nanose različite prevlake.

U ovom radu praćena je migracija iona kroma, nikla i bakra iz prevlaka na ugljičnom čeliku koji je korišten za izradu nakita. Nakit od čelika je stavljan u kontakt s modelnom otopinom znoja da bi se simulirali uvjeti koji nastaju prilikom nošenja nakita uslijed interakcije kože (znoja) i nakita. Dobiveni rezultati su pokazali da postoji značajna migracija navedenih iona u otopinu znoja. Koncentracija migriranih iona ovisi o vremenu kontakta nakita i otopine, ali i o debljini prevlake i eventualnim oštećenjima na nakitu. Za usporedbu rezultata provedena su identična istraživanja na nakitu koji je napravljen od nehrđajućeg čelika.

Ključne riječi: čelik, nakit, teški metali, migracija iona

TOXICITY OF NON-PRECIOUS METAL JEWELLERY

ABSTRACT

Carbon steel is a material that is widely used for various purposes due to its properties and price. However, it is not resistant to corrosion, which is one of the major drawbacks. Therefore, different coatings are often applied to carbon steel. In this graduate thesis, the migration of chromium, nickel and copper ions from coatings on carbon steel used for jewellery making was monitored. Steel jewellery was placed in contact with a model solution of sweat to simulate the conditions that occur during the interaction of jewellery and skin perspiration. The obtained results showed that there is a significant migration of these ions into the perspiration solution. The concentration of migrated ions depends on the contact time of the jewellery and the solution, but also on the thickness of the coating and possible damage on the jewellery. To compare the results, identical studies were performed on jewellery made of stainless steel.

Keywords: steel, jewellery, heavy metals, ion migration

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 ČELIK	2
2.1.1 VRSTE ČELIKA	5
2.1.2 KOROZIJSKA POSTOJANOST ČELIKA	10
2.1.3 POVRŠINSKA OBRADA ČELIKA	14
2.1.3.1 PREVLAKE NA ČELIKU	15
2.1.3.1.1 Metalne prevlake na čeliku	19
2.2 NAKIT OD ČELIKA	21
2.3 TOKSIČNOST NAKITA OD NEPLEMENITIH METALA	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1 MATERIJALI	25
3.2 METODE RADA	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	29
5. ZAKLJUČAK	40
6. LITERATURA	42
Životopis	44

1. UVOD

Pod pojmom nakita podrazumijevaju se predmeti izrađeni od metala (plemenitog ili neplemenitog), drveta, kamena, stakla, školjaka ili drugih materijala čija je svrha prvenstveno ukrašavanje tijela. Nakit u povijesti čovječanstva ima dugačku tradiciju. Prvi puta se spominje kod stanovnika Afrike, a kasnije se proširuje njegova primjena u sve zemlje svijeta. Danas se najčešće nakit izrađuje od plemenitih metala i legura kao što su zlato, srebro i platina. Međutim, cijene plemenitih metala su često vrlo visoke te se poseže i za drugim materijalima koji će imati jednaku ulogu i imati jednaki učinak.

Čelik i njegove legure su vrlo često korišteni za izradu nakita budući da su cijenom daleko pristupačniji od nakita od plemenitih metala. Nedostatak čelika (pogotovo niskougljičnog) je slaba korozijska postojanost. Da bi se to izbjeglo na nelegirani čelik se nanose prevlake.

Upravo metalne prevlake na nakitu od čelika predstavljaju potencijalnu opasnost sa stanovišta toksičnosti. Naime, prevlake su obično od nikla i/ili kroma koji su poznati kao kancerogeni elementi kada se u organizmu nalaze u povećanim koncentracijama. Uslijed kontakta nakita i kože, odnosno znoja postoji mogućnost migracije navedenih komponenti prevlake na kožu, a često i u organizam.

S obzirom na toksičnost prevlaka i korozijsku nepostojanost za izradu nakita može se koristiti i nešto skuplji čelik, a to je legirani čelik. Čelik legiran kromom i niklom ima dobru korozijsku postojanost i veliki sjaj što je vrlo važno za nakit. Međutim, za legiranje čelika se koriste krom i nikal koji i iz ovog materijala isto mogu migrirati u ljudski organizam ako se nose na tijelu kao nakit.

Stoga veliku pozornost treba obratiti na toksičnost nakita izrađenog od čelika (ugljičnog ili legiranog) te provoditi ispitivanja njegove toksičnosti.

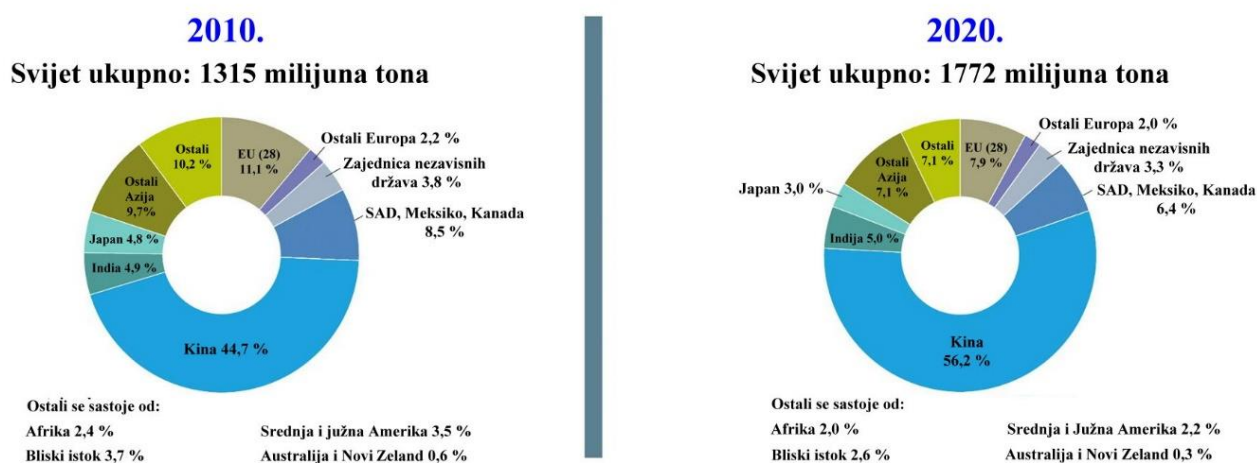
2. TEORIJSKI DIO

2.1 Čelik

Čelik predstavlja jedan od danas najviše korištenih materijala. Njegova definicija, način proizvodnje i svojstva mijenjala su se kroz povijest. Danas se čelikom smatra metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika ($\leq 2\%$) uz prisutnost tzv. pratioaca kao što su silicij i mangan, nečistoća kao što su sumpor i fosfor, ali i namjerno dodanih elemenata, tzv. legirajućih elemenata [1].

Ne zna se točno kada je započela proizvodnja čelika. Smatra se da je to bilo paralelno s proizvodnjom željeza. Prvo željezo proizvedeno je po uzoru na postupak proizvodnje bakra. Čovjek je primijetio da izgaranjem željezne rude i drvenog ugljen u pokrivenom plitkom ognjištu nastaje gnjecava i spužvasta željezna masa. Dobivena masa je moglo biti željezo ili čelik što tada još nije ovisilo o znanju i vještinama čovjeka već o kvaliteti rude, ali u tom povijesnom dobu i o slučajnim faktorima u procesu proizvodnje. Za današnje pojmove ovakav postupak dobivanja željeza i čelika smatra se vrlo primitivnim. Postupak proizvodnje se sa evolucijom čovjeka mijenjao i usavršavao. Narodi Azije su vrlo brzo nakon proizvodnje u ognjištu pronašli postupak proizvodnje u malim loncima. U XIV stoljeću konstruirane su visoke peći za proizvodnju sirovog željeza, a moderne metode proizvodnje čelika počinju izumom Henry Bessemera. Besemer je 1855. godine započeo proizvodnju čelika iz sirovog željeza u konvertorima. Proizvodnju čelika u elektrolučnim pećima, koja se uz neke preinake i modernizaciju koristi i danas uveo je 1853. godine Pichon patentirajući elektrolučnu peć čiju je konstrukciju izradio Wilhelm Siemens 1879. godine [2]. U novije vrijeme razvijeno je više modernih postupaka proizvodnje čelika, te se smatra da je danas čelik jedan od najviše proizvedenih i korištenih materijala. Na slici 1 prikazana je usporedba u potrošnji čelika u svijetu u 2010. i 2020. godini.

Potrošnja gotovih proizvoda od čelika u svijetu u 2010. i 2020. godini



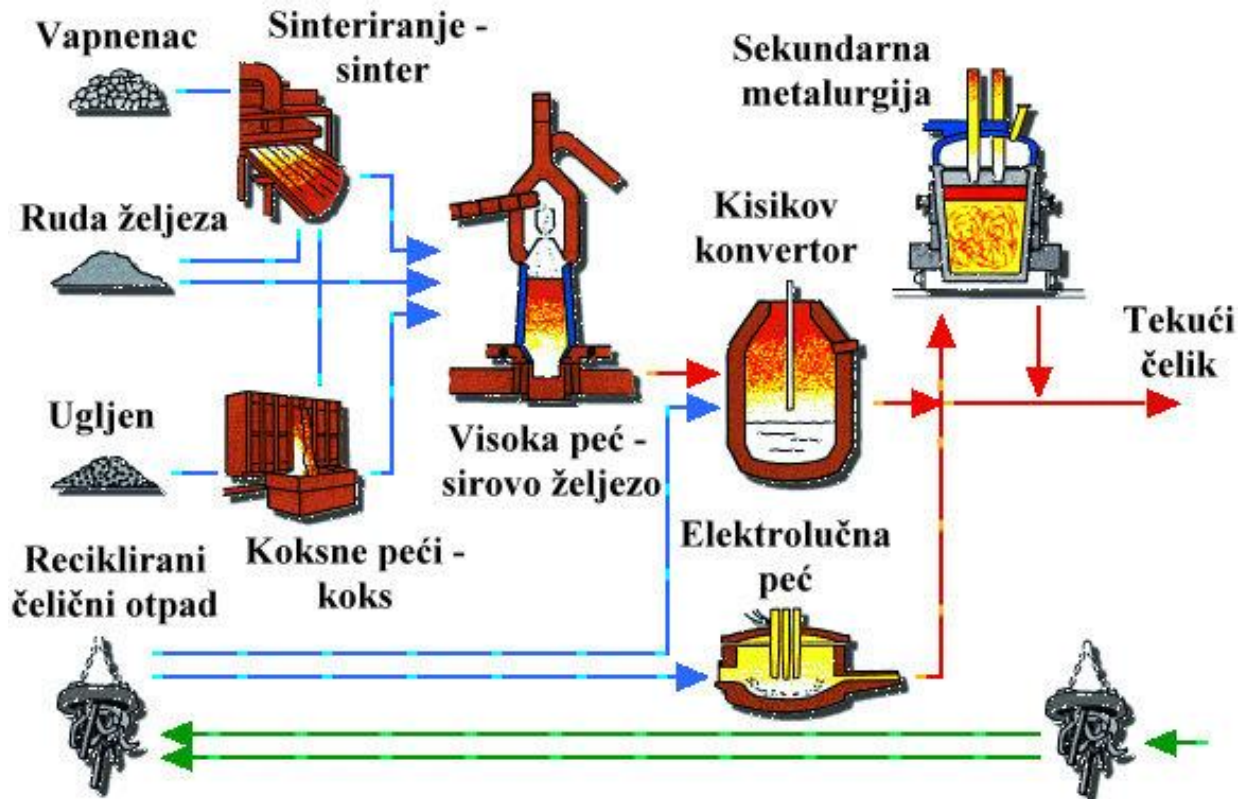
Slika 1. Potrošnja čelika u svijetu u 2010. i 2020. godini [3]

Danas se smatra da je čelik svestrani konstrukcijski materijal s velikim brojem svojstava koja se najčešće zovu metalna. Čvrst je, relativno lako se obrađuje, a njegova znatna i permanentna duktilnost (ili deformabilnost) je važan dobitak u dopuštenim malim iznosima popuštanja kod iznenadnih i opasnih preopterećenja. Čelik se gotovo svim postupcima (zavarivanje, lemljenje, lijepljenje i sl.) lako spaja s drugim metalima i legurama. Osnovni nedostatak mu je što lako korodira. Međutim dodatkom odgovarajućih elemenata (legiranjem) mogu se dobiti čelici postojani na djelovanje korozije [4].

Proizvodnja čelika započinje proizvodnjom željeza u visokoj peći redukcijom željezne rude (slika 2). Redukcija se provodi dodatkom koksa koji je nositelj ugljika. Koks osim kao nositelj ugljika služi i kao nositelj topline. Proizvod visoke peći je tzv. sirovo željezo, odnosno sivo ili bijelo sirovo željezo s relativno visokim udjelom ugljika koji iznosi najčešće od 2 do 4 % uz prisutnost većih udjela fosfora i sumpora, ali i ostalih primjesa. Sirovo željezo je tehnički neuporabljiv materijal jer ima visoku krhkost koja nastaje kao posljedica prisutnosti povišenih udjela ugljika i fosfora. Bijelo sirovo željezo je osnovna sirovina za proizvodnju čelika. Ono se dalje prerađuje oksidacijskim postupkom u kisikovim konvertorima ili elektrolučnim pećima. Svrha je smanjivanje udjela ugljika, fosfora i sumpora na razinu koja odgovara sastavu čelika. Smanjivanje udjela ugljika provodi se upuhivanjem tehničkog kisika u peć pri čemu dolazi do stvaranja CO ili CO₂ dok se ostali

DIPLOMSKI RAD

elementi vežu u okside koji se u većini slučajeva izdvajaju u troski. Neposredno prije lijevanja čelika moguće je u talinu dodavanje legirajućih elemenata te se na taj način dobiva čelik određenih svojstava [1].



Slika 2. Postupak proizvodnje sirovog željeza i čelika [5]

S obzirom na udio ugljika, kemijski sastav, mikrostrukturu, način primjene i sl. čelici se mogu podijeliti na sljedeći način [6]:

Prema udjelu ugljika dijele se na:

- niskougljične,
- srednjeugljične,
- visokougljične.

Prema kemijskom sastavu dijele se na :

- legirane,
- nelegirane.

Prema mikrostrukturi dijele se na:

- feritne,
- feritno-perlitne,
- perlitne,
- martenzitne,
- austenitne itd.

e) Prema primjeni dijele se na:

- konstrukcijske,
- alatne.

2.1.1 Vrste čelika

U običnom ugljičnom čeliku ugljik je glavni element koji je nositelj svojstava čelika, kao što su otpornost, krutost, žilavost, ali i uvjeti toplinske obrade.

Obični ugljični čelici uz ugljik sadrže još mnogo drugih elemenata, npr. silicij i mangan, u određenim udjelima koji mijenjaju njegova osnovna svojstva. Osim toga, u čeliku je prisutan sumpor i fosfor koji u većini slučajeva negativno utječu na svojstva čelika. Upravo zbog toga postoje propisani dozvoljeni udjeli sumpora i fosfora u čeliku.

Kao što je već navedeno čelici se prema udjelu ugljika dijele na niskougljične, srednjeugljične i visokougljične.

Niskougljični čelici su čelici u kojima je udio ugljika od 0,05 do 0,25 %. Predstavljaju čelike koji su najzastupljeniji na tržištu budući da imaju nisku cijenu. Niskougljični čelici imaju uglavnom feritnu mikrostrukturu. Prema svojstvima su najbliži čistom željezu. Kao najbolje

svojstvo ovog čelika ističe se dobra zavarljivost dok kao loše činjenica da se kaljenjem ne može postići visoka čvrstoća. S obzirom na svojstva najčešće se primjenjuju za izradu konstrukcija, te se i nazivaju konstrukcijski čelici. Između niskougljičnih čelika i srednjeugljičnih čelika ponekad se uvodi još jedna klasifikacija, a to su tzv. meki čelici, iako po sadržaju ugljika više odgovaraju niskougljičnim čelicima. Ovi čelici sadrže od 0,16 do 0,29 % ugljika. Također su jeftini i lako se obrađuju. Nemaju veliku vlačnu čvrstoću, nisu ni previše kruti ni previše žilavi.

Srednjeugljični čelici su čelici u kojima je udio ugljika od 0,25 do 0,60 %. Imaju miješanu, perlitno - feritnu strukturu. U usporedbi s niskougljičnim čelicima imaju veću tvrdoću i čvrstoću, ali manju istezljivost i žilavost. Teže se zavaruju od niskougljičnih čelika jer imaju više ugljika. Kao i niskougljični, i srednjeugljični čelici su svoju primjenu najviše pronašli kao konstrukcijski čelici. Srednjeugljični čelici u kojima je udio ugljika 0,5 do 0,6 % koriste se za dijelove otporne na trošenje kao i za izradu manjih strojnih dijelova.

Visokougljični čelici sadrže od 0,6 do 1,7 % ugljika. Imaju perlitno – cementitnu strukturu zbog koje imaju povećanu tvrdoću, ali nižu žilavost i istezljivost. Budući da imaju dobru kaljivost primjenu su našli u izradi alata i konstrukcija.

Osim uobičajene podjele čelika prema udjelu ugljika, ugljični čelici mogu se podijeliti na mekši niskougljični čelik, srednji ugljični čelik i otporniji ugljični čelik.

Mekšim niskougljičnim čelikom se definira čelik koji sadrži manje od 0,25 % ugljika. Obično se koristi za izradu okova, dijelova opreme i uređaja, ali i za izradu cijevi i zakovica. Srednjeugljični čelik sadrži od 0,3 do 0,4 % ugljika i koristi se za izradu profila, šipki i valjaka, odnosno primjenjuje se za izradu manje opterećenih dijelova i elemenata. Otporniji ugljični čelik sadrži preko 0,4 % ugljika. Koristi se manje od drugih vrsta čelika, obično za izradu kabela i žica [6].

S obzirom na nisku cijenu i zadovoljavajuća svojstva, globalno tržište ugljičnog čelika procijenjeno je na 939,8 milijardi američkih dolara u 2021., a predviđa se da će dostići 1.251,67 milijardi dolara do 2030. godine (slika 3) [7].



Slika 3. Potrošnja ugljičnih čelika procijenjena u milijardama američkih dolara u periodu od 2021. do 2030. godine [7]

Bez obzira radi li se o niskougljičnim, srednjeugljičnim ili visokougljičnim čelicima zajedničko negativno svojstvo je loša korozijska otpornost. Korozijska otpornost uvelike ovisi o pH vrijednosti. Pri niskim pH vrijednostima razvijanje vodika eliminira mogućnost stvaranja zaštitnog filma, dok u alkalnim otopinama razvijanje zaštitnog filma uvelike smanjuje brzinu korozije ugljičnog čelika [8]. U tablici 1 prikazani su uvjeti u kojima dolazi do korozije ugljičnih čelika.

Tablica 1. Uvjeti u kojima dolazi do korozije ugljičnih čelika [8]

UVJETI U KOJIMA DOLAZI DO KOROZIJE UGLJIČNOG ČELIKA
Izlaganje plinovima koji sadrže vodik ($T > 620 \text{ } ^\circ\text{C}$)
Vruće koncentrirane otopine jakih lužina
SO_2 , ZnSO_4 , MgSO_4 , H_2S , Na_2CO_3
Klorirana otapala, vlažan klor, KCl
Fluorovodična kiselina
Atmosfera, voda, soli koje nisu inhibitori, tlo

Jedna od glavnih prednosti čelika u odnosu na druge materijale je mogućnost promjene svojstava legiranjem. Dodavanjem jednog ili više legirajućih elementa dobivaju se željena svojstva. Legirani čelici su skuplji od nelegiranih zbog dodatka legirajućih elemenata i primjenjuju se kada se traže točno određena svojstva, odnosno svojstva koja nemaju nelegirani čelici, poput otpornosti na koroziju, trošenje, visoke temperature, ali i neka mehanička svojstva.

Međutim promjena svojstava se ne može točno definirati budući da legirajući elementi reagiraju međusobno, ali i s ugljikom iz čelika. Iz tog razloga se dodatkom legirajućih elemenata neka svojstva čelika mogu poboljšati, ali i pogoršati. Najčešći legirajući elementi koji se dodaju u čelik su krom, nikal, mangan, silicij, volfram, molibden i vanadij. Međutim mogu se dodati još i kobalt, titan, niobij i dr. što ovisi o svojstvima koja se žele postići. Također nisu svi čelici kojima su dodani određeni elementi legirani čelici. To ovisi i o masenom udjelu dodanih elemenata [1, 6].

Legirajući elementi u čeliku mogu biti otopljeni u prostorno centriranoj kubičnoj rešetci ili u plošno centriranoj kubičnoj rešetci. Osim toga, mogu međusobno tvoriti spojeve, ali i spojeve sa željezom i to u obliku intermetalnih spojeva i karbida. Legirajući elementi mogu tvoriti i nemetalne uključke sa kisikom, dušikom, sumporom i fosforom.

U tablici 2 prikazani su elementi koji se dodaju u čelik kao legirajući elementi. Ovisno o masenom udjelu navedenih elemenata čelik se kategorizira kao legirani ili nelegirani.

DIPLOMSKI RAD

Tablica 2. Granični maseni udjeli elemenata koji odjeljuju nelegirane čelike od legiranih
[1, 9]

LEGIRAJUĆI ELEMENT	GRANIČNI MASENI UDIO, %
Aluminij	0,10
Bor	0,0008
Krom	0,30
Kobalt	0,10
Bakar	0,40
Mangan	1,60
Molibden	0,08
Nikal	0,30
Niobij	0,05
Olovo	0,40
Selen, telur	0,10
Silicij	0,50
Titan	0,50
Volfram, vanadij	0,10
Cirkonij	0,05
Elementi rijetkih zemalja	0,05

Prema količini legirajućih elemenata, legirani čelici dijele se na:

- mikrolegirane,
- niskolegirane,
- legirane i
- visokolegirane.

Mikrolegirani čelici često se nazivaju sitnozrnati. Imaju nizak udio ugljika, a kao legirajuće elemente sadrže mangan (>1,5 %) te male količine drugih elemenata, kao što su bakar, aluminijski, vanadijski i niobij. Mikrolegirani čelici su otporniji na korozivno djelovanje od običnih ugljičnih čelika, ali se teško zakaljuju što je posljedica niskog sadržaja ugljika. Ovi čelici se najčešće koriste za rad na povišenim temperaturama kao i za izradu opruga i zavarenih konstrukcija.

Niskolegirani čelici kao legirajuće elemente sadrže krom i molibden (2 – 3 %). Mogu se dodati i manje količine vanadija, niobija i nikla. Općenito se može reći da niskolegirani čelici imaju do 5 % dodanih elemenata. Mogu biti visoke tvrdoće i čvrstoće, što ovisi o udjelu ugljika u ovoj vrsti čelika. Cijena im je veća u odnosu na mikrolegirane čelike zbog većeg udjela legirajućih elemenata. Upotrebljavaju se obično za izradu strojnih dijelova, a često i u zrakoplovnoj industriji.

Legirani čelici sadrže od 5 % do 10 % legirajućih elemenata. Za legiranje se najčešće koriste nikal, krom, titan, volfram, vanadijski, niobij i kobalt.

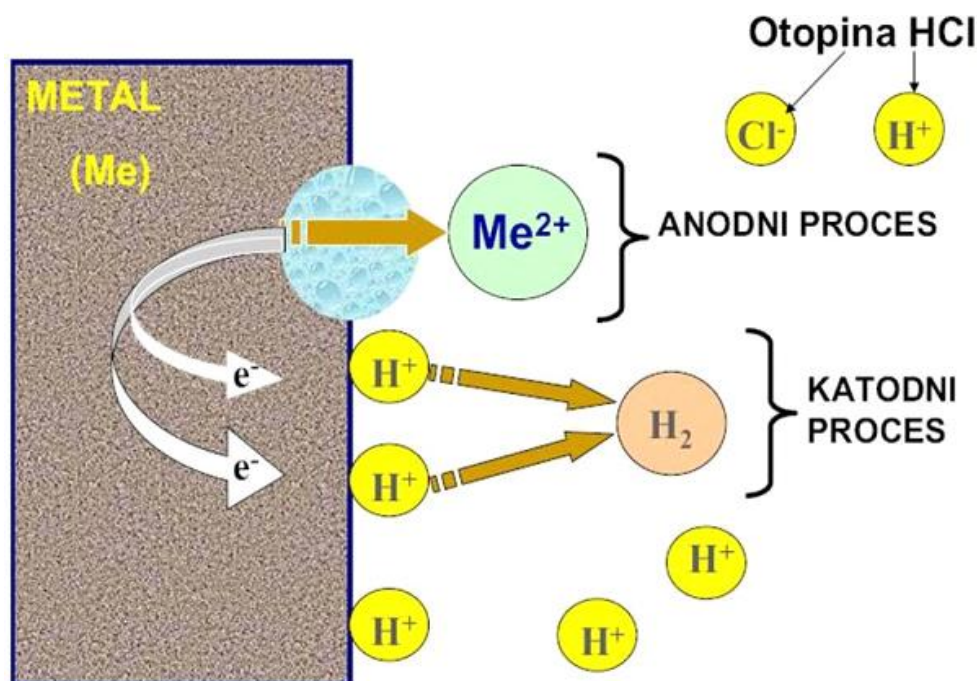
U skupinu visokolegiranih čelika svrstavaju se čelici koji su legirani niklom i kromom. Uz ova dva elementa moguća je prisutnost još nekih elemenata u manjim količinama. Cijena im je viša od mikro, nisko i legiranih čelika te se primjenjuju tamo gdje se postavljaju visoki zahtjevi s obzirom na svojstva. Obično se visokolegirani čelici koriste u zrakoplovnoj industriji [6].

2.1.2 Korozivna postojanost čelika

Kao što je već ranije spomenuto, jedno od važnih svojstava koje se traži od čelika je otpornost na koroziju. U pravilu su ugljični čelici korozivni dok se legirani čelici uz dodatak odgovarajućih legirajućih elemenata mogu proizvesti kao korozivni postojani.

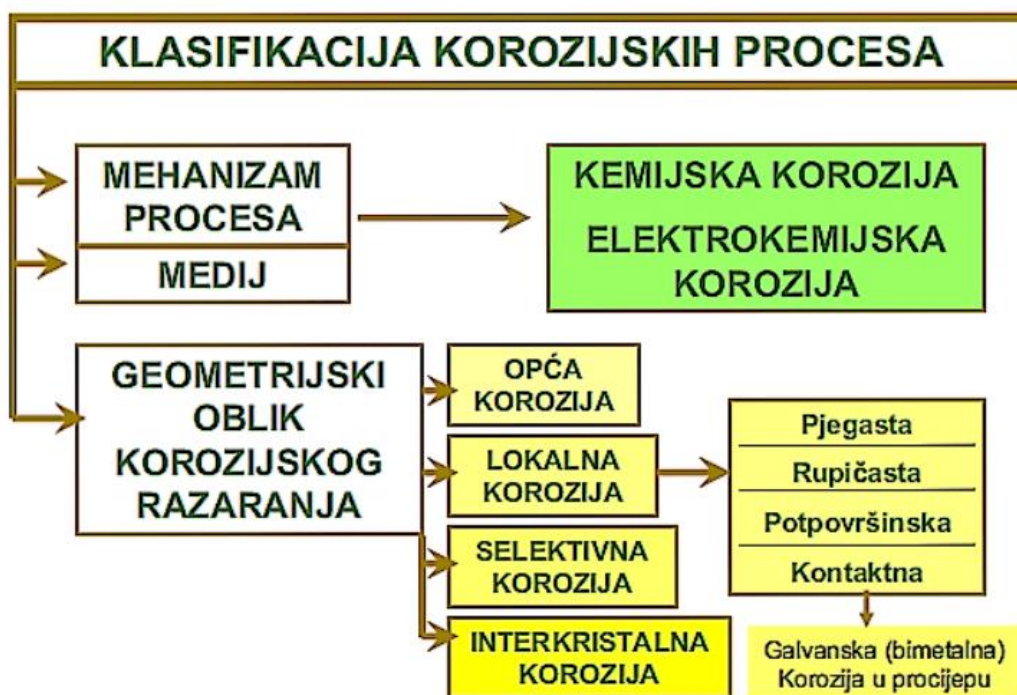
Korozija se može definirati kao spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija koji može biti krutina, kapljevina ili plin. Tijekom korozije događaju se elektrokemijski ili kemijski procesi. Elektrokemijski procesi (elektrokemijska korozija) će se odvijati kada je čelik u kontaktu sa elektrolitom, a to su obično vodljive kapljevine ili

vlažni plinovi. Tijekom elektrokemijske korozije uspostavlja se sustav u kojem je čelik anoda koji otpušta ione u okolni medij. Elektrokemijska korozija će nastati kad postoje dva različita metala u elektrolitu, ali i kada su prisutne nehomogenosti u strukturi metala [10]. Na slici 4 prikazana je elektrokemijska korozija.



Slika 4. Elektrokemijska korozija metala [11]

U slučaju kada se događaju kemijski procesi, korozija se naziva kemijska korozija. Obično se događa oksidacija uslijed djelovanja plinova ili neelektrolita na površinu čelika. Čelik se spaja (reagira) s kisikom ili njegovim spojevima iz agresivnog medija (plina ili neelektrolita). Na površini čelika nastaje oksid u obliku tvrdog sloja ili sloja koji se odvaja s površine. U slučaju da sloj čvrsto prijanja uz površinu čelika, daljnjom oksidacijom će postajati deblji i štititi će čelik od daljnje korozije. U slučaju kada se sloj odvaja s površine korozija će se neprekidno odvijati. Na slici 5 prikazana je detaljnija podjela korozijskih procesa.



Slika 5. Podjela korozijskih procesa [12]

Opća korozija se još naziva i jednolična. To je najrašireniji i najčešći oblik korozije. Ova vrsta korozije spada u najmanje opasan oblik. Jednoliko je raspoređena po cijeloj površini čelika.

Lokalna i selektivna korozija pojavljuju se djelomično na površini i šire se u unutrašnjost materijala. Osim toga, mogu nastati i u unutrašnjosti materijala bez vidljivih tragova na površini. Opasnije su od opće korozije jer se često ne mogu uočiti. Najčešće vrste lokalne korozije su točkasta (pjegasta), rupičasta, potpovršinska i kontaktna.

Točkasta korozija zahvaća samo neke dijelove materijala. Najrasprostranjeniji je oblik lokalne korozije. Rupičasta korozija će nastati na onim mjestima gdje je oštećen zaštitni sloj na čeliku. Spada u elektrokemijsku koroziju. Vrlo je opasna jer se na čeliku javljaju rupice koje se teško uočavaju. Potpovršinska korozija poznata je pod nazivom slojevita korozija. Javlja se u dubljim dijelovima čelika i djeluje u smjeru raslojavanja materijala. Vizualno se može uočiti po mjehurima na površini koji su nakupine korozijskih produkata. Kontaktna korozija može biti galvanska i procjepna. Galvanska korozija će nastati kad nastane

galvanski članak, odnosno onda kada će se dva različita materijala spojiti u električni kontakt i to uz prisutnost elektrolita. Procjepna korozija je slična rupičastoj. Međutim, razlika je u tome što se pri procjepnoj koroziji pojavljuje procjep umjesto rupica. Obično nastaje između konstrukcijskih elemenata zbog razlike u koncentraciji elektrolita.

Selektivna korozija će nastati dosta rijetko. Tijekom selektivne korozije doći će do otapanja manje plemenite komponente legure. Pojavljuje se na površini i širi se u unutrašnjost materijala. Ponekad može nastati i u unutrašnjosti materijala. Ovom tipu korozije su podložni nehrđajući čelici, austenitni i feritni Cr čelici, ali se ne događa kod martenzitnih čelika.

Interkristalna korozija predstavlja posebno opasan oblik korozije. Opasnost je u tome što je nevidljiva i napreduje po granicama zrna uslijed čega dolazi do razaranja metalne veze u mikrostrukturi čelika.

Također još postoje tipovi korozije koji su svrstani u skupinu ostali ili specifični oblici korozije. Tu se ubrajaju napetosna korozija, korozija u rasponu, erozija, kavitacija i sl.

U stvarnim uvjetima, odnosno u kontaktu čelika i agresivnog medija vrlo često se istovremeno pojavljuje više vrsta korozije. Obično to bude rupičasta korozija uz istovremenu pojavu opće ili pjegaste korozije. Osim toga, na različitim konstrukcijskim elementima i postrojenjima često se pojavljuju specifične korozijske pojave s djelovanjem mehaničkih, bioloških i električnih faktora (erozija, biokorozija i sl.) [13].

Na koji način će se odvijati korozija na čeliku i kolika će biti njena brzina utječe više faktora. To su [14]:

- kemijski sastav čelika,
- mikrostruktura čelika,
- čistoća i udio uključaka,
- raspodjela naprezanja u čeliku,
- vrsta i sastav korozivnog medija,
- temperatura,
- tlak korozivnog medija,
- brzina strujanja korozivnog medija i sl.

DIPLOMSKI RAD

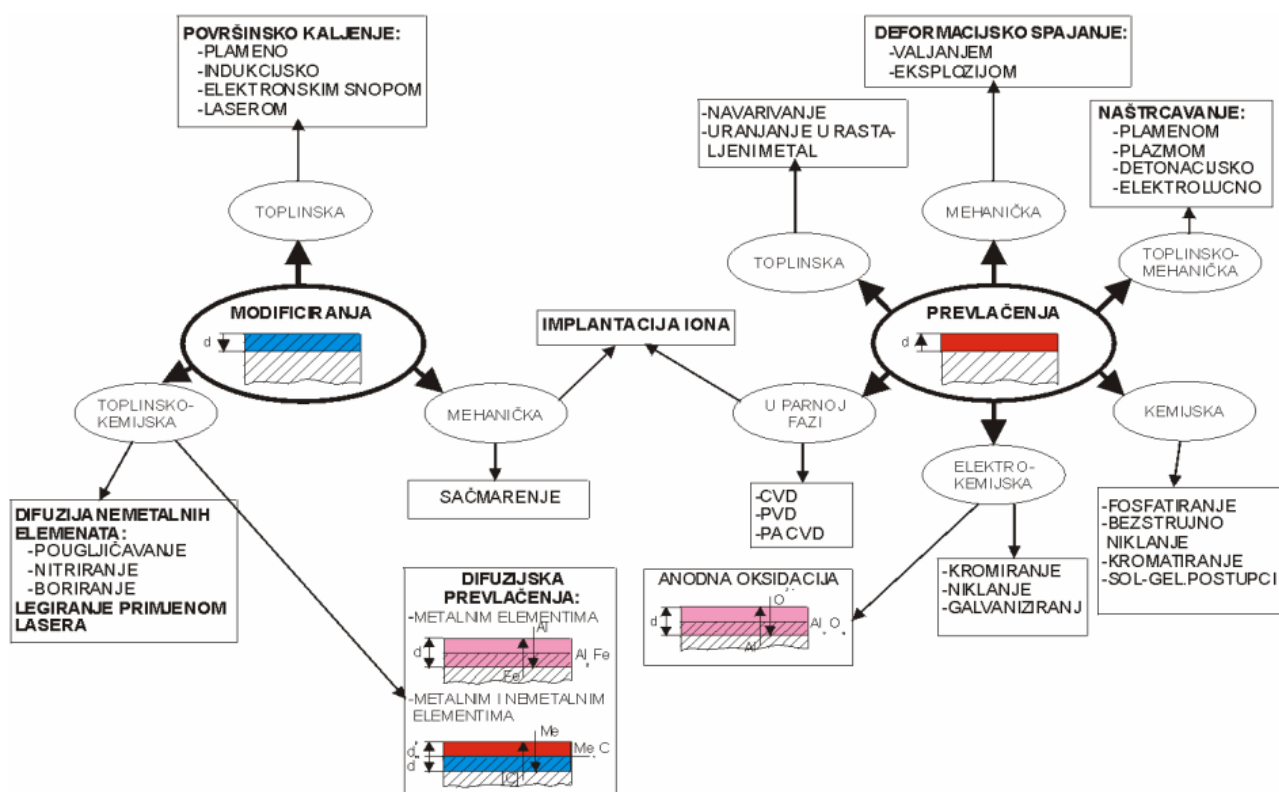
Proces korodiranja metala je povezan sa stvaranjem pasivnog sloja, tj. s pasiviziranjem. Stvaranjem tankog, kompaktnog sloja koji dobro prijanja na površinu čelika sprječava se izloženost čelika, odnosno dodir površine čelika sa korodirajućim tvarima. Na taj način se ujedno i usporava proces korozije [14]. Na slici 6 prikazan je nastanak pasivnog sloja na ugljičnom i nehrđajućem čeliku.



Slika 6. Nastanak pasivnog sloja na ugljičnom i nehrđajućem čeliku [15]

2.1.3 Površinska obrada čelika

Površina svakog materijala, pa tako i čelika u direktnom je kontaktu sa okolinom te je stoga podložna utjecaju okoline. Da bi se spriječio štetan utjecaj okoline na metal (zaštita od korozije), ali i postigla određena svojstva površine (otpornost na habanje, ukrašavanje i sl.) provodi se površinska obrada pod kojom se smatra postupak umjetnog oblikovanja sloja na površini metala koji se od osnovnog materijala razlikuje po kemijskim, fizikalnim i mehaničkim svojstvima. Kod metalnih materijala najčešće se koristi mehanička, kemijska i toplinska obrada [16]. Osnovna podjela postupaka koji se provode na površini metala je na postupke modificiranja i postupke prevlačenja površina (slika 7).



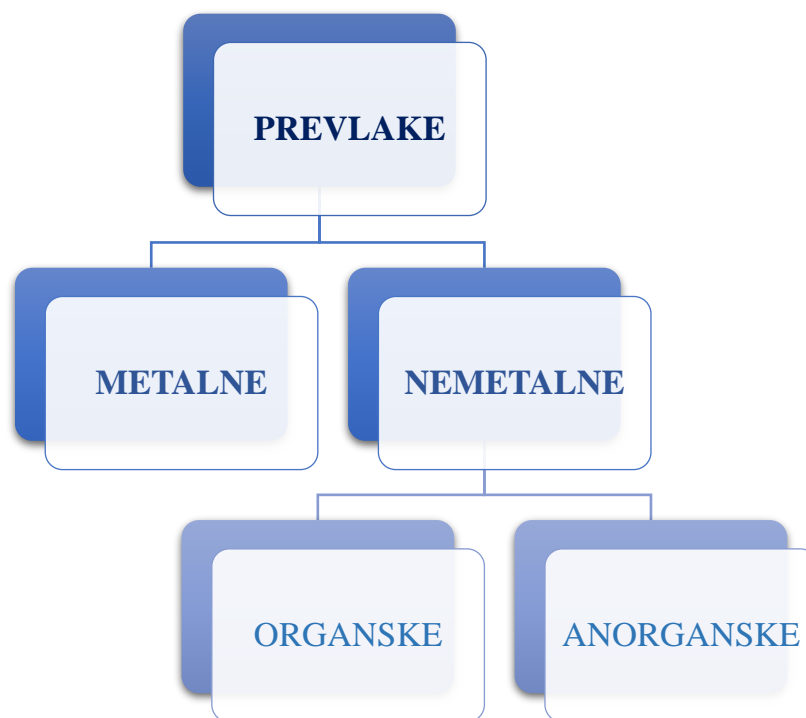
Slika 7. Podjela postupaka površinske obrade [17]

2.1.3.1 Prevlake na čeliku

Korozija na metalnim konstrukcijama uglavnom je nepoželjna te se koriste različite prevlake i zaštitni slojevi kako bi se spriječila njena pojava.

Od svih postupaka zaštite metala od korozije, najviše (gotovo 80 %) se koristi zaštita metala upotrebom različitih prevlaka. Prevlake služe kao barijera između metala i korozivnog medija. U odnosu na cijeli materijal prevlake čine vrlo mali udjel u ukupnom volumenu, ali imaju veliku ulogu u smislu dugotrajne zaštite različitih konstrukcija u širokom nizu korozijski agresivnih okoliša. Uloga prevlaka na materijalu može biti primarna i sekundarna. Primarna uloga je zaštita od korozije, dok je sekundarna povećanje dimenzija istrošenih dijelova, postizanje određenih fizikalnih svojstava, zaštita od trošenja, a nerijetko imaju i

estetsku ulogu, kao što je to kod nakita [18]. Na slici 8 prikazana je osnovna podjela prevlaka.



Slika 8. Podjela prevlaka

Metalne prevlake se na površinu metala nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiniranja. Vrsta postupka ovisi o tome događaju li se prilikom prevlačenja fizikalne promjene ili su prevlake produkti kemijskih reakcija. Kao metalne prevlake najčešće se koriste prevlake nikla, zlata, cinka, kroma i sl., a mogu se nanositi kemijskim ili mehaničkim postupcima. U slučaju da se prevlake nanose mehaničkim postupcima slabije će prijanjati za površinu. Kao nemetalne anorganske prevlake najčešće se koriste keramičke prevlake, emajl, anodizacijske prevlake, betonske prevlake i sl. Boje i lakovi kao i polimerne prevlake su prevlake organskog porijekla.

Prema sastavu i obliku, prevlake se mogu podijeliti na [16]:

- jednokomponentne prevlake (sadrže jednu strukturnu fazu),
- višekomponentne prevlake (sadrže dvije ili više komponenata u obliku zrna, čestica ili vlakna),
- stupnjevite prevlake (sastav im se mijenja od jednog sloja do drugog),
- višeslojne prevlake (sadrže više slojeva različitog sastava),
- kompozitne prevlake (jedna faza je raspršena u kontinuiranoj matrici),
- višefazne prevlake (obje faze su podjednako zastupljene).

Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o čvrstoći prijanjanja za površinu, ali i o debljini i vrsti prevlake. Zaštitno djelovanje, ali i dugotrajnost i kvaliteta prevlake također znatno ovise o postupku nanošenja, pripremljenosti (predobradi) površine na koju se prevlaka nanosi kao i o završnoj obradi prevlake (ako je to potrebno).

Postupci pripreme površine prije zaštitnog prevlačenja su [8]:

- odmašćivanje,
- mehanički,
- kemijski,
- elektrokemijski.

Odmašćivanje je postupak pripreme površine koji je neophodan prije nanošenja prevlaka. Nakon što je provedeno odmašćivanje prevlaka će dobro prijanjati za površinu metala. Osnovna svrha odmašćivanja je uklanjanje masnih tvari s površine metala. Provodi se primjenom organskih otapala ili lužnatih otopina. Odmašćivanje se može provoditi i elektrokemijski, ali i ultrazvukom. Ako se odmašćivanje provodi organskim otapalima, površina metala se prska ili uranja u organsko otapalo. Može se provoditi i izlaganje pari organskih otapala. Obično se za tu svrhu koriste derivati nafte, benzin, petrolej, trikloretin i tetraklorugljik. Odmašćivanje lužnatim otopinama podrazumijeva prskanje vrućom lužnatom otopinom ili upotrebom industrijskih deterdženata. Elektrokemijsko odmašćivanje se provodi u kadi s lužnatom otopinom elektrolita u kojoj su metalni materijali koje treba

odmastiti spojeni na katode te se naziva katodno elektrokemijsko odmašćivanje. Može biti i anodno, odnosno da kisik koji se tim postupkom izdvaja na anodi uklanja masnoću s površine. Odmašćivanje ultrazvukom je završni korak nakon grubog odmašćivanja. Ova metoda se najčešće koristi za odmašćivanje sitnih predmeta. Nedostatak joj je visoka cijena, a prednost velika djelotvornost.

Mehanička priprema površine se provodi da bi se uklonili produkti korozije. Obično se provodi grubo i fino brušenje, poliranje, obrada u bubnjevima, četkanje, pjeskarenje i sačmarenje. Postupci mehaničke obrade mogu se provoditi zasebno ili u kombinaciji.

Kemijska priprema podrazumijeva tretiranje metalnih predmeta otopinama kiselina ili lužina. Ovaj postupak se još naziva i dekapiranje. Svrha mu je, kao i kod mehaničke pripreme, uklanjanje korozije, ali i uklanjanje anorganskih onečišćenja s površine metala na koji će se nanositi prevlaka. Prilikom tretiranja s kiselinama obično se za čelične materijale koristi sumporna ili klorovodična kiselina, a za bakrene materijale dušična kiselina. Kao lužina se koristi otopina natrijevog hidroksida. Prilikom dekapiranja postoji mogućnost otapanja metala te se u svrhu sprječavanja otapanja dodaju odgovarajući inhibitori. Elektrokemijska obrada uključuje elektrokemijsko nagrivanje i elektrokemijsko poliranje. Elektrokemijskim nagrivanjem se uz djelovanje istosmjerne struje s površine metala koji je uronjen u elektrolit uklanjaju produkti korozije. Provodi se katodno i anodno. Kod katodnog nagrivanja metal se nalazi u otopini kiseline i predstavlja katodu, a kod anodnog je metal spojen kao anoda. Prilikom katodnog nagrivanja na površini metala se razvija vodik koji uklanja produkte korozije. Prednost ovog načina pripreme površine je ta što nema nagrivanja metala i ne dolazi do promjene strukture metala. Međutim, postoji mogućnost stvaranja vodikove krhkosti te se zbog toga preporučuje kombinacija anodnog i katodnog nagrivanja [16, 19].

2.1.3.1.1 Metalne prevlake na čeliku

Metalne prevlake se nanose radi zaštite metala od korozije, ali i kad je uz antikorozivnu zaštitu potrebno osigurati čvrstoću i tvrdoću površine, otpornosti prema habanju, toplinsku ili električnu vodljivost i sl. Metalne podloge su i dekorativne prirode pa se nanose na predmete kod kojih se osim kemijske postojanosti zahtjeva i estetska uloga.

Prema zaštitnim svojstvima metalne prevlake mogu se podijeliti na katodne i anodne. Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. U katodne prevlake se ubrajaju prevlake zlata, srebra, nikla, kroma, olova i kositra i najčešće se nanose na površinu ugljičnog i niskolegiranog čelika. Anodne prevlake imaju negativniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Razlika ovih prevlaka je u načinu zaštite metala. Katodne prevlake štite metal mehanički, odvajajući ga od agresivne sredine, a anodne mehanički i elektrokemijski.

Postoji nekoliko različitih tehnika nanošenja metalnih prevlaka, kao što su [16, 19]:

- vruće uranjanje,
- difuzijska metalizacija,
- metalizacija prskanjem,
- metode oblaganja (platiranje),
- galvanizacija i sl.

Vruće uranjanje se provodi uranjanjem osnovnog metala u talinu pokrivnog metala. Ovakav način nanošenja prevlaka moguć je jedino kada su zadovoljeni sljedeći uvjeti: osnovni metal mora imati mnogo više talište od pokrivnoga te se metali međusobno moraju legirati. Hlađenjem prevlake (nakon uranjanja), prevlaka se sastoji od površinskog sloja koji je po sastavu isti kao talina u koju se predmet uranjao i međusloja legure u kojoj se udio osnovnog metala povećava s udaljenošću od površine prevučenog predmeta. Ovim postupkom se najčešće nanose prevlake cinka, kositra i olova na čelik i lijevano željezo.

Difuzijska se metalizacija zasniva na visokotemperaturnom spontanom miješanju nekoga kemijskog elementa koji se koristi za prevlaku s metalom podloge pri čemu nastaju legure u

kojima udio elemenata koji čini prevlaku opada s udaljenošću od površine metalnog predmeta. Razlikuje se šerardiranje, alitiranje, inkromiranje, siliciranje, boriranje, te nanošenje "miješanih" prevlaka kombinacijom navedenih postupaka.

Postupak nanošenja prevlaka prskanjem provodi se prskanjem rastaljenog metala na podlogu, a još se zove i šopiranje. Sloj se nanosi udaranjem kapljica prevlake na površinu metala, kapljice se hlade i skrućuju u sloj debljine do 0,1 mm. Na ovako formirani sloj nanose se nove kapljice tvoreći prevlaku djelomično zavarivanjem, djelomično sidrenjem. Prskanjem se mogu nanijeti svi metali.

Ako se za metalizaciju metala primjenjuje plastična deformacija, postupak se naziva platiranje. Provodi se pod utjecajem visokog tlaka uslijed kojeg dolazi do tečenja metala prevlake, a eventualno i podloge. Najčešće se tom metodom nanose postojaniji metali na jeftinije i/ili čvršće podloge, a platiranje se provodi hladnim ili vrućim valjanjem, te vrućim prešanjem [20].

Galvanska tehnika poznata je još pod nazivima galvanostegija, galvanizacija i elektroplatiranje. Ovo je najrašireniji postupak nanošenja metalnih prevlaka na metalne materijale. Temelji se na katodnoj redukciji iona metala iz elektrolita pomoću električne struje. Provodi se na način da se predmeti na koje se nanosi prevlaka uranjaju u elektrolit koji sadrži ione prevlake i spajaju s negativnim polom (katodom) izvora istosmjerne struje niskog napona (obično 4 – 10 V). Anoda je metal koji se nanosi kao prevlaka, a spojena je s pozitivnim polom izvora istosmjerne struje. Anoda se tijekom galvanizacije otapa ili oksidira. Galvanskom tehnikom je moguće nanijeti jednoslojne, ali i višeslojne prevlake metala, legura i kompozita. Najčešće se koristi za nanošenje prevlaka na čelike i bakar i bakrene legure. Najčešći galvanski postupci su: pobakrivanje, niklanje, pocinčavanje, kromiranje, kadmiranje, kositrenje, poolovljavanje, posrebrivanje i pozlaćivanje [19].

2.2 Nakit od čelika

Brojna arheološka istraživanja ukazuju na to da su ljudi koristili i voljeli nakit još od najstarijih vremena i smatra se najstarijim oblikom ukrašavanja tijela. Prvi nakit pojavio se još prije 75 000 godina kod stanovnika današnje Afrike, a sastojao se od nanizanih školjki. Kromanjonski čovjek je za izradu nakita koristio kosti, zube, bobice i kamenje. Smatralo se da nakit daje moć i snagu i prihvaćen je kao religijski simbol. Iako prava proizvodnja nakita od metala, točnije zlata započinje u Egiptu još prije 3000 – 5000 godina, smatra se da je Indija zemlja s najdužom kontinuiranom tradicijom izrade nakita, više od 5000 godina, a po nekima do 8000 godina [21].

Kroz povijest pa sve do danas nisu se značajno mijenjali uloga nakita, materijali koji se koriste za njegovu izradu kao ni načini izrade. Danas se nakit koristi isključivo u dekorativne svrhe, iako može imati i praktičnu namjenu (u obliku ukosnica i kopči). Nerijetko se i danas koristi za isticanje bogatstva. Materijali od kojih se danas izrađuje nakit su plemeniti metali i njihove legure (zlato, srebro, platina, paladij) upotpunjeni različitim draguljima (slika 9a), neplemeniti metali i legure (ugljični i nehrđajući čelik, bakar), ali i staklo, keramika, drvo, polimerne mase i sl. (slika 9b). Nakit koji nije izrađen od plemenitih metala i dragulja poznat je pod nazivom „bižuterija“.



a)



b)

Slika 9. Nakit od različitih materijala: a) plemeniti metali i legure, b) „bižuterija“ [22]

Tehnike izrade nakita razlikuju se ovisno o materijalu od kojeg se izrađuje. Izrada nakita od metala može se provoditi lijevanjem, sinteriranjem, strojnom obradom, tzv. kemijskom elektrolizom, odnosno elektroformiranjem itd.

Lijevanje je najčešće korištena tehnika za izradu nakita od metala. Sinteriranje se provodi također kod izrade metalnog nakita (od plemenitih metala). Ovaj proces je najbliži 3D printanju pri čemu se metalni prah tali i u tankom sloju nanosi na 3D model u nekoliko slojeva. Sinterirani se mogu samo zlato, titan i platina. Strojna obrada podrazumijeva rezanje silueta u tankim limovima metala, savijanje, glodanje, CNC obradu i slično. Može se koristiti velik broj tehnika i strojeva. Na ovaj način se vrlo lako izrađuje nakit. Najčešće se koristi za izradu nakita od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika. Elektroformiranje je novija tehnika izrade nakita koja omogućuje stvaranje većih, laganih, kvalitetnih komada bez potrebe za lemljenjem. Postupkom kemijske elektrolize čestice plemenitog metala se talože na podlogu, koja se uklanja nakon što je komad nakita gotov. Koristi se samo za izradu nakita od zlata i srebra.

Izrada nakita od plemenitih metala obično ne zahtjeva posebnu obradu nakon proizvodnje. Najčešće je to samo spajanje određenih dijelova (mehaničko ili lemljenje) i poliranje. Dodatna obrada nakita koji se izrađuje od čelika ovisi o tome izrađuje li se nakit od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika. Obje vrste nakita se izrađuju strojnom obradom (uglavnom izrezivanjem iz lima) i naknadnim oblikovanjem (obično brušenjem). Nakit od nehrđajućeg čelika je dovoljno još ispolirati. Nakit napravljen od ugljičnog čelika je podložan korodiranju te se na njega nanose odgovarajuće prevlake koje ga štite od korozije, ali i daju metalni sjaj što mu osigurava lijep izgled. Prevlake se nanose obično galvanizacijom. Na ovaj način najčešće se na ugljični čelik nanosi srebro, zlato (žuto i ružičasto), rodij, ali i znatno jeftiniji, ali i dalje estetski primamljivi krom i nikal. Vrlo često se prije nanošenja nikla i kroma nanosi bakar koji osigurava bolje prijanjanje navedenih metala [21, 23-25].

2.3 Toksičnost nakita od neplemenitih metala

Nehrđajući čelik je moderan i popularan materijal koji se koristi za proizvodnju nakita. Cijenom je daleko prihvatljiviji od nakita napravljenog od plemenitih materijala. Osim toga tvrdi je od srebra te se ne može lako oštetiti. Često se koristi za izradu nakita zato što je korozijski postojan i ne mijenja boju. Po svom sastavu je čelik koji je legiran kromom i niklom. Upravo u legirajućim elementima se krije njegova opasnost za ljudsko zdravlje.

Nakit napravljen od ugljičnog čelika je također vrlo popularan. Izgledom podsjeća na nakit od srebra ili bijelog zlata budući da je presvučen prevlakama koje su obično na bazi kroma i/ili nikla. Navedene prevlake ga štite od korozije, ali mu daju i estetsku ulogu. Nedostatak je u tome što su prevlake tanke i lako se oštećuju. Osim toga, navedene prevlake reagiraju u kontaktu s ljudskom kožom, odnosno znojem što može stvoriti ozbiljne zdravstvene probleme. Tijekom kontakta ovakvog nakita sa znojem iz kože prevlake oksidiraju, a krom i nikal prelaze na kožu i najčešće izazivaju alergijske reakcije (slika 10).



Slika 10. Alergijska reakcija na nakit od neplemenitih metala [26]

Prva ozbiljna istraživanja o utjecaju nikla i kroma iz nakita provedena su prije 40 do 50 godina [21]. Ustanovljeno je da je čak 10 % žena i 1 % muškaraca preosjetljivo na nikal, što se pripisalo tome da ženska populacija više nosi nakit [27].

Iako je nikal esencijalni element za ljudsko tijelo, u povećanim količinama ima vrlo visoku toksičnost, tj. može imati ozbiljne nuspojave na zdravlje. Nikal se smatra najalergenijim metalom. Njegov negativan utjecaj na ljudsko tijelo najčešće se manifestira kao alergijska reakcija na koži. Obično se javlja 12 do 48 sati nakon što je koža bila u kontaktu s predmetima izrađenim od nikla (nakit, satovi, kopče, gumbi, implantati itd.). Nikal prodire u kožu i aktivira epitelne stanice, proizvodeći citokine ili kemokine.

Svjetska zdravstvena organizacija (World Health Organization, WHO) [28, 29] klasificirala je spojeve s niklom (soli) u prvu grupu kancerogena tj. kao ljudski kancerogen, dok je u metalnom obliku klasificiran u drugu B skupinu kao mogući kancerogen za ljudsku populaciju.

Krom je također esencijalni element. Ima samo jednu, ali važnu ulogu u organizmu koja je povezana s inzulinom (odnosno regulacijom šećera u krvi). Krom se u prirodi pojavljuje u tri oblika, tj. kao elementni, trovalentni i šesterovalentni. Šesterovalentni krom je izrazito toksičan. Preko pora na koži i sluznice vrlo lako prodire u ljudsko tijelo te na koži izaziva dermatitis. Zbog svojih mutagenih svojstava, Cr (VI) je Međunarodna agencija za istraživanje raka (International Agency for Research on Cancer, IARC) [30] kategorizirala kao kancerogen grupe 1 [31]. Istraživanja su pokazala da je kod osoba koje su bile dermalno izložene spojevima kroma zabilježena njegova prisutnost u srcu, želucu, krvi, mišićima i bubrezima. Navedeno ukazuje da krom koji je u kontaktu s kožom ne ostaje samo na koži već ima mogućnost prodiranja kroz nju i taloženja u određenim organima [32].

Bakar kao još jedan od esencijalnih elemenata može uslijed okolišne i profesionalne izloženosti rezultirati povišenim koncentracijama u ljudskom organizmu te u tom slučaju postaje toksičan. Blaži simptomi su obično dermatitis, ali kod većeg unosa bakra u organizam javlja se mučnina, povraćanje i proljev [33].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada izrađen je na Metalurškom fakultetu u Sisku i u Zavodu za ispitivanje kvalitete u Sisku.

Cilj rada bio je odrediti migraciju nikla, kroma i bakra iz nakita od ugljičnog čelika i nikla i kroma iz nakita od nehrđajućeg čelika, te na osnovu dobivenih rezultata procijeniti kolika je zaštitna uloga prevlaka na ugljičnom čeliku kao i sigurnost nošenja navedenog nakita.

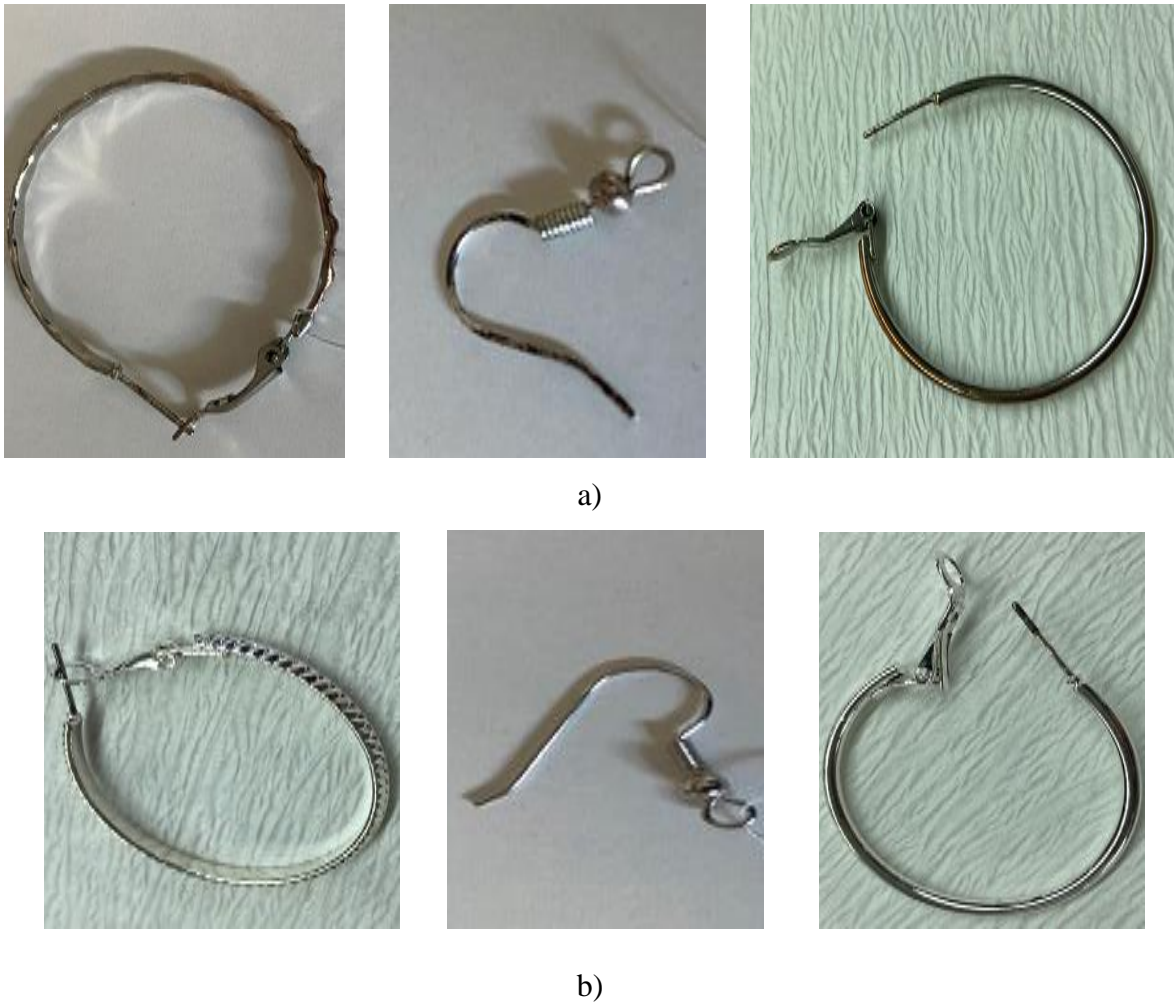
3.1 Materijali

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su slijedeće kemikalije, instrumenti i laboratorijski pribor:

- ultra čista voda,
- modelna otopina znoja,
- standardne otopine bakra, kroma i nikla, Merck,
- 5 % otopina nitala,
- uređaj za proizvodnju ultra čiste vode, Smart2pure, TKA,
- spektrometar s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), Optima 2100 DV, Perkin Elmer,
- sušionik, Instrumentarija,
- analitička vaga, Mettler Toledo,
- pH/konduktometar, LeV 1,
- optički mikroskop, Olympus GX51
- odmjerne tikvice,
- čaše,
- pipete,
- menzure.

3.2 Metode rada

U ovom radu je kao uzorak korišten nakit izrađen od ugljičnog čelika presvučen slojevima bakra, nikla i kroma i nakit od nehrđajućeg čelika. Obje vrste nakita su stavljane u kontakt s modelnom otopinom znoja. Radi usporedbe rezultata ispitivanja su provedena na prethodno korištenom i nekorištenom nakitu. Osim toga, praćeno je ponašanje nakita koji je bio stalno u kontaktu s kožom (kukice na kojima više naušnice) i nakita kod kojeg je dio stalno, a dio djelomično u kontaktu s kožom (okrugle naušnice), odnosno znojem. Na slikama 11 i 12 prikazani su korišteni uzorci.



Slika 11. Naušnice od ugljičnog čelika: a) prethodno korištene, b) nekorištene

DIPLOMSKI RAD



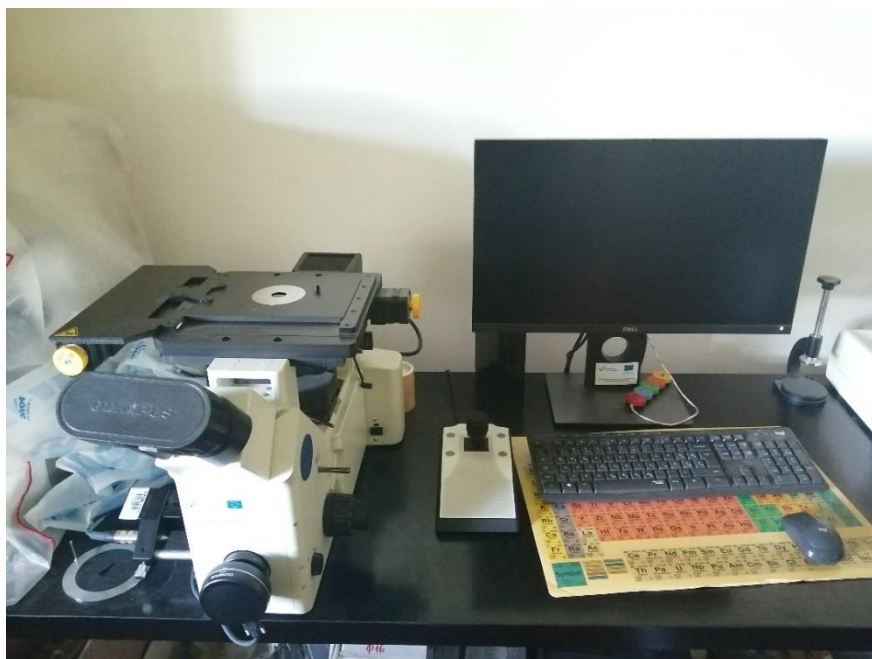
a)



b)

Slika 12. Narukvica od nehrđajućeg čelika: a) prethodno korištena, b) nekorištena

Uzorcima je prije provođenja eksperimenta određen kemijski sastav spektrometrijom s induktivno spregnutom plazmom. Također je provedena i metalografska analiza uzoraka od ugljičnog čelika u izvornom i nagrizenom stanju upotrebom optičkog mikroskopa (slika 13). Uzorci su pripremljeni brušenjem i poliranjem, a nagrivanje je provedeno otopinom nitala.



Slika 13. Optički mikroskop GX51

DIPLOMSKI RAD

Kao modelna otopina korištena je otopina umjetnog znoja sljedećeg sastava: 4,5 g/l NaCl, 0,3 g/l KCl, 0,3 g/l Na₂SO₄, 0,4 g/l NH₄Cl, 0,2 g/l CH₄N₂O i 3 g/l C₂H₅OH. Za pripremu modelne otopine korištena je ultračista voda.

Eksperiment je proveden na način da su uzorci stavljeni u kontakt sa modelnom otopinom 2, 5 i 24 sata. Na taj način su simulirani uvjeti koji se događaju prilikom nošenja nakita, odnosno interakcije s kožom. Nakon isteka navedenog vremena, u otopini nakon kontakta s uzorcima određivana je koncentracija bakra, nikla i kroma za uzorke od ugljičnog čelika, te nikla i kroma za uzorke od nehrđajućeg čelika primjenom spektrometra s induktivno spregnutom plazmom (slika 14). Sva ispitivanja su provedena pri 22±2 °C i pri pH vrijednosti modelne otopine od 2,97.

Svi uzorci su prije i nakon kontakta s modelnom otopinom pregledani vizualno da bi se uočila eventualna oštećenja.



Slika 14. Spektrometar s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)

4. REZULTATI I RASPRAVA

U tablicama 3 i 4 prikazan je kemijski sastav ispitivanih uzoraka.

Tablica 3. Kemijski sastav uzoraka naušnica od ugljičnog čelika s prevlakom

Element	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Al
mas. %	0,08	0,33	0,30	0,002	0,015	0,12	0,63	6,30	0,025

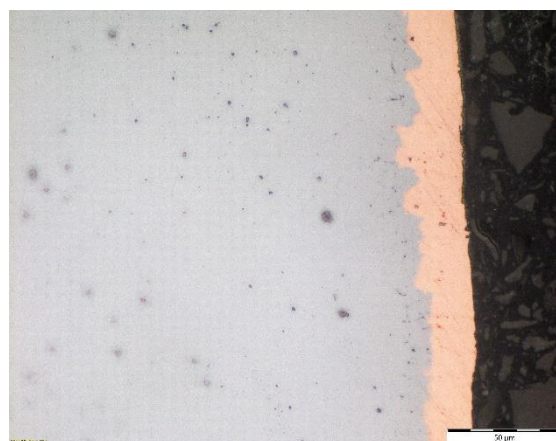
Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka od nehrđajućeg čelika (narukvica)

Element	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
mas. %	0,05	1,00	0,30	0,026	0,018	17,20	11,6	2,00

Na slikama 15 i 16 prikazana je mikrostruktura uzoraka od ugljičnog čelika (naušnica).

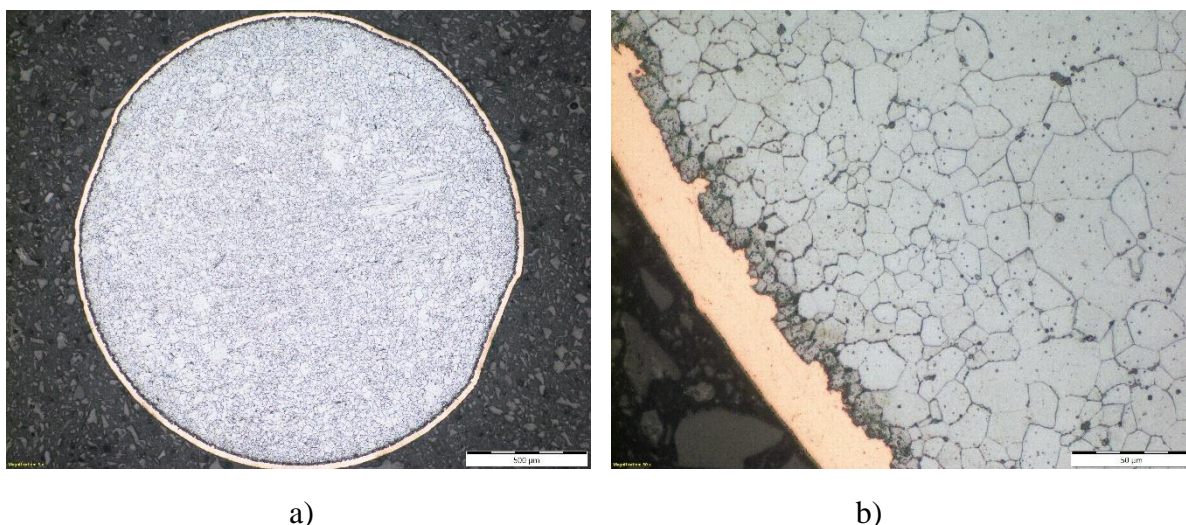


a)



b)

Slika 15. Mikrostruktura naušnica u nenegriženom stanju:
a) povećanje 50x, b) povećanje 500 x



Slika 16. Mikrostruktura naušnica u nakon nagrizanja u nitalu:
a) povećanje 50x, b) povećanje 500 x

Iz tablica 3 i 4 vidljivo je da su uzorci koji su korišteni za ispitivanja napravljeni od niskougljičnog i nehrđajućeg čelika. Povišen udio bakra u naušnicama (tablica 3) potječe iz prevlake od bakra koja se nanosi prije završne prevlake od kroma i nikla radi njihovog boljeg prijanjanja. Povišen udio nikla i kroma potječe od završne prevlake od kroma i nikla. Kemijski sastav narukvice (tablica 4) je tipičan za nehrđajući čelik (visoki Ni i Cr).

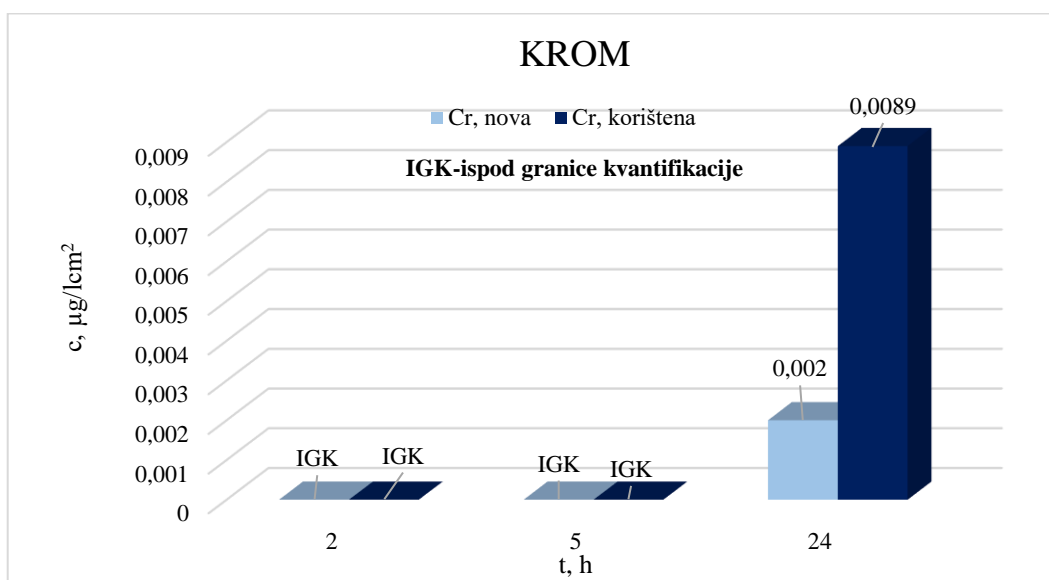
Vizualnom analizom prethodno korištenih naušnica uočeno je da se na mjestima nazire crvenkasto obojenje karakteristično za bakar te je iz tog razloga napravljena metalografska analiza (slike 15 i 16). Rezultati ove analize potvrdili su da se na ugljičnom čeliku nalazi sloj bakra koji je izmjereno i njegova debljina iznosi 18,41-21,44 μm . Vizualnom analizom također je uočeno da se na sloju bakra nalaze ostaci još jednog ili više srebrnih slojeva. Navedeni sloj(evi) nisu uočeni mikroskopskim pregledom uzoraka jer se nalaze samo na pojedinim mjestima zbog istrošenosti, te se pretpostavlja da su vrlo tanki. Upravo tome se i pripisuje činjenica da se srebrni sloj oštećuje prilikom vrlo kratkog nošenja naušnica.

Metalografska analiza je provedena i da bi se potvrdila pretpostavka da su uzorci naušnica napravljeni od ugljičnog čelika na kojem se nalazi prevlaka koja ga štiti od korozije. Analiza je potvrdila da je udio bakra koji je dobiven analizom kemijskog sastava manjim dijelom iz

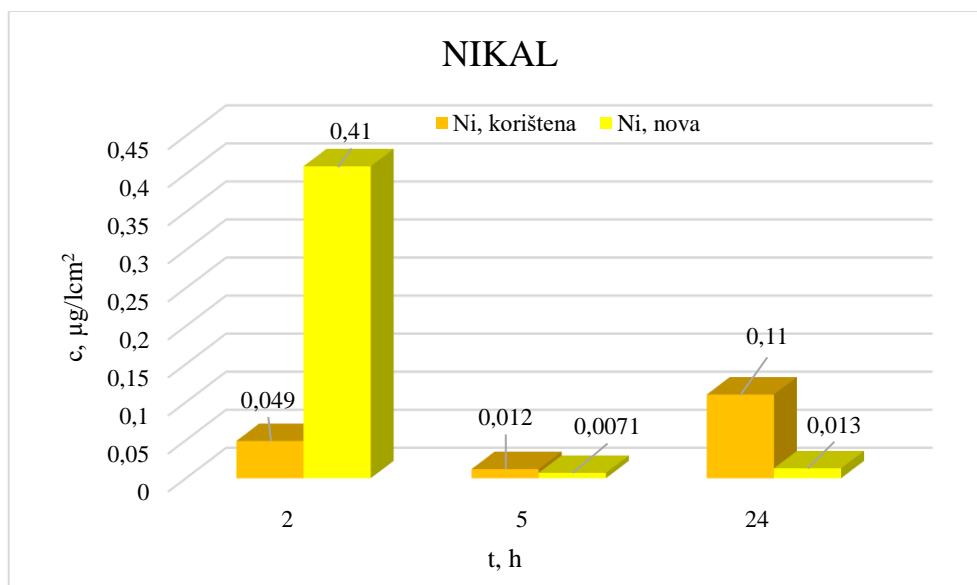
ugljičnog čelika, a većim dijelom iz prevlake. Iz gore spomenutog razloga isto se nije moglo potvrditi za nikel i krom, te se samo pretpostavlja da je vidljivi srebrni sloj nanešen na ugljični čelik kao prevlaka kroma i nikla. Do navedene pretpostavke došlo se na osnovi kemijskog sastava uzoraka, ali i literaturnih podataka. Prema literaturi [27] upravo se kromiranje i niklanje najviše provodi pri izradi nakita od neplemenitih metala kako bi se takav nakit zaštitio od korozijskog djelovanja.

Glavni cilj eksperimenta bio je utvrditi otpuštaju li se iz nakita od neplemenitih metala toksični ioni. Budući da se gornjim analizama, ali i uvidom u literaturu utvrdilo da se na nakitu od ugljičnog čelika kao prevlaka koristio bakar, krom i nikel, navedeni metali su se određivali nakon kontakta s modelnom otopinom. Na nakit izrađen od nehrđajućeg čelika se tijekom izrade ne nanose nikakve prevlake, stoga se nakon kontakta navedenih uzoraka s modelnom otopinom ispitivala samo migracija nikla i kroma kao potencijalnih toksičnih elemenata.

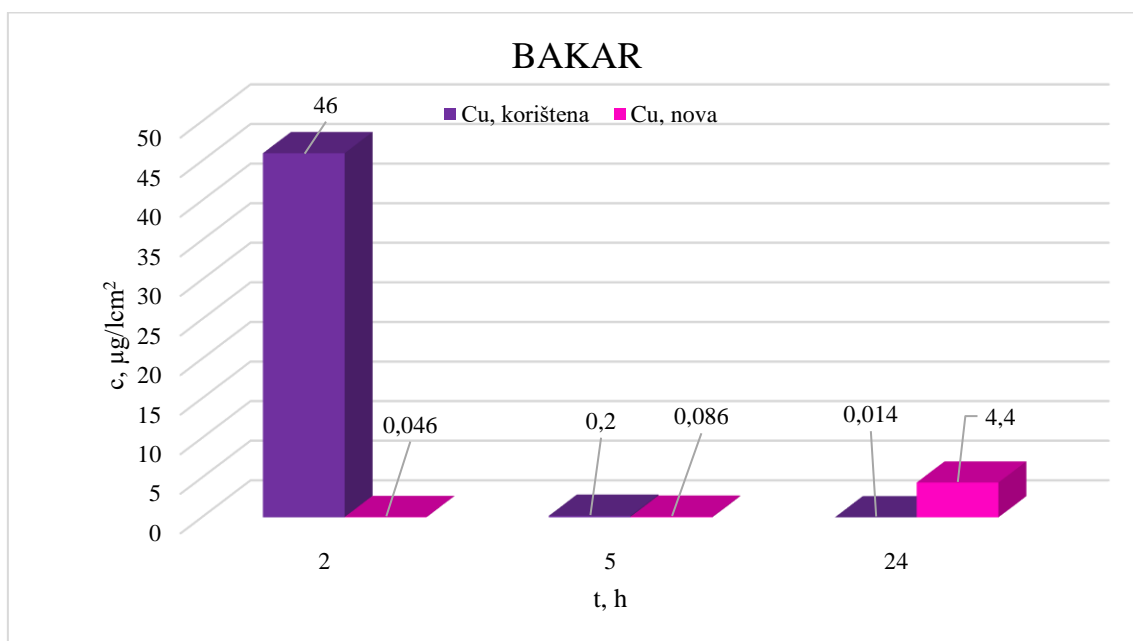
Na slikama 17-19 su prikazani rezultati migracije bakra, nikla i kroma nakon kontakta naušnica (dijela koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontaktu s kožom) s modelnom otopinom.



Slika 17. Ovisnost migracije kroma o vremenu kontakta s modelnom otopinom (nova i korištena naušnica - dio koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontakt s kožom)



Slika 18. Ovisnost migracije nikla o vremenu kontakta s modelnom otopinom (nova i korištena naušnica – dio koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontakt s kožom)



Slika 19. Ovisnost migracije bakra o vremenu kontakta s modelnom otopinom (nova i korištena naušnica – dio koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontakt s kožom)

Iz slika 17-19 vidljivo je da iz dijela naušnica koje su za vrijeme nošenja stalno u kontaktu s kožom (kukice), u znoj migriraju sva tri ispitivana iona. Može se primijetiti da se krom otpušta samo nakon kontakta od 24 sata i to više iz naušnica koje su već prethodno bile korištene, odnosno nošene. Migracija kroma unutar 2 odnosno 5 h je ispod granica kvantifikacije instrumenta, što znači da je vrlo mala ili uopće ne dolazi do migracije. Nikal iz novih naušnica značajnije migrira nakon kontakta od 2 sata, dok iz korištenih nakon 24 sata. Ovaj zaključak proizlazi iz činjenice da je na novim naušnicama sloj nikla neoštećen te može doći do njegove migracije vrlo brzo nakon kontakta sa znojem.

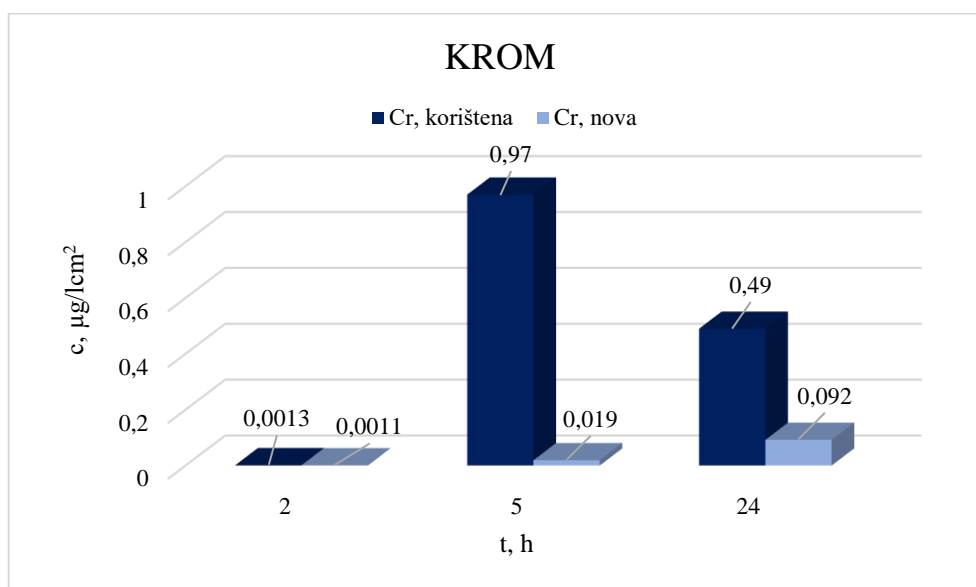
Migracija nikla iz korištenih naušnica je nešto veće tek nakon 24 sata. Ovakvo stanje se može pripisati činjenici da prevlaka nikla nije jednako oštećena po cijeloj površini naušnice. Na nekim dijelovima još uvijek ima prevlake nikla te ioni mogu migrirati u znoj, ali u manjoj koncentraciji u odnosu na nove naušnice. Bakar znatnije migrira nakon 2 sata i to samo kod naušnica koje su prethodno korištene. Nakon 5 sati migracija je vrlo mala i kod novih i kod korištenih naušnica dok je nakon 24 sata nešto veća, ali samo kod novih naušnica. Ovo se može pripisati činjenici da je sloj kroma i nikla koji se nalazi na sloju bakra kod korištenih naušnica tijekom nošenja skinut te bakar nesmetano migrira u znoj. Migracija se nakon 5 sati smanjuje vjerojatno zbog stvaranja zaštitnog sloja koji se uslijed kontakta sa znojem formira na površini naušnice i onemogućava daljnju migraciju. Nove naušnice otpuštaju bakar tek nakon kontakta od 24 h. Razlog tome bi mogao biti u činjenici da je na novim naušnicama još uvijek sloj nikla i kroma neoštećen te prilikom kontakta od 2 i 5 sati prvo migriraju ioni kroma i nikla, a tek onda ioni bakra. Navedeno je u skladu s rezultatima koji su prikazani na slikama 17 i 18. Unatoč činjenici da svi ispitivani ioni migriraju u znoj ovisno o debljini prevlake i vremenu kontakta, njihove koncentracije u znoju su vrlo niske (krom od $0,0089 \mu\text{g}/\text{lcm}^2$ do ispod granice kvantifikacije (IGK), nikal od $0,071$ do $0,41 \mu\text{g}/\text{lcm}^2$, a bakar od $0,014$ do $46 \mu\text{g}/\text{lcm}^2$). Navedeni rezultati, ali i zaključci su u skladu sa zaključcima koji su dobiveni vizualnim pregledom kukica na kojima vise naušnice nakon što su bile u kontaktu s modelnom otopinom (slika 20). Iz slike 20 vidljivo je da se nakit već nakon kontakta s modelnom otopinom u vremenu od 2 značajno promijenio.

DIPLOMSKI RAD

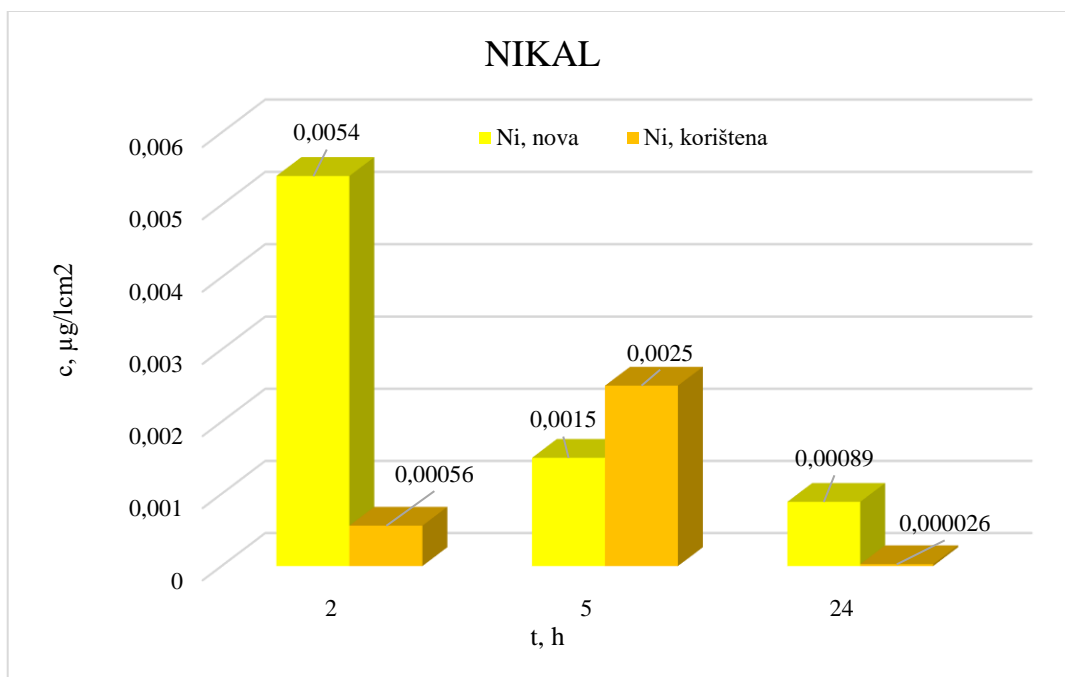


Slika 20. Izgled nakita (kukica na kojima vise naušnice) koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontaktu s kožom: a) prije kontakta s modelnom otopinom, b) nakon 2 sata kontakta s modelnom otopinom

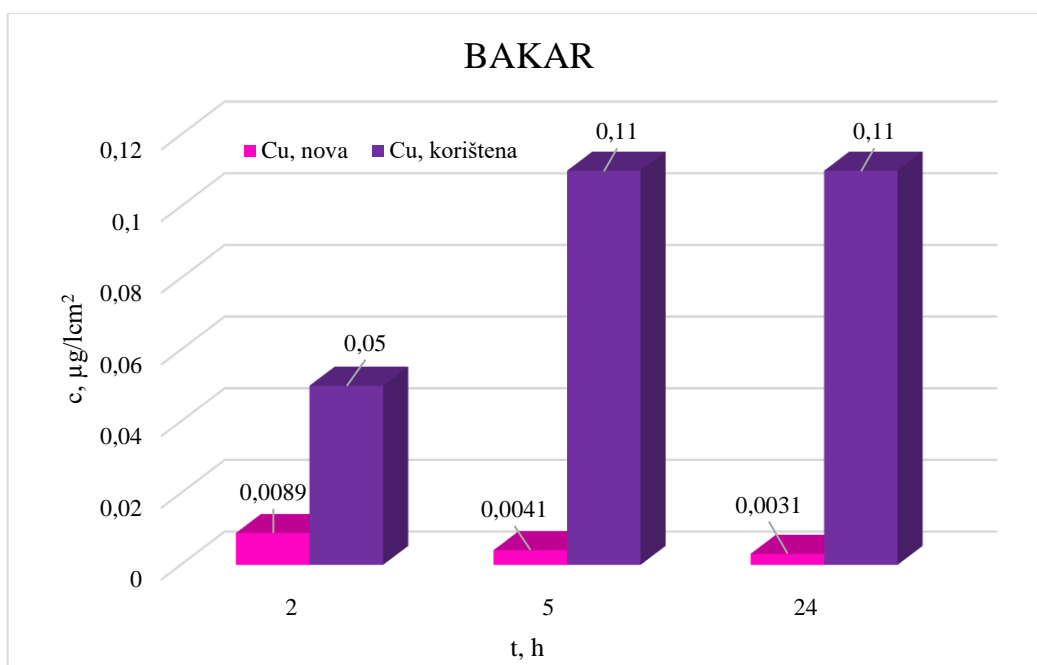
Na slikama 21-23 su prikazani rezultati migracije bakra, nikla i kroma nakon kontakta naušnica (koje su tijekom nošenja dijelom površine u kontaktu s kožom) s modelnom otopinom.



Slika 21. Ovisnost migracije kroma o vremenu kontakta s modelnom otopinom (nova i korištena naušnica koja je tijekom nošenja dijelom površine u kontakt s kožom)



Slika 22. Ovisnost migracije nikla o vremenu kontakta s modelnom otopinom (nova i korištena naušnica koja je tijekom nošenja dijelom površine u kontakt s kožom)



Slika 23. Ovisnost migracije bakra o vremenu kontakta s modelnom otopinom (nova i korištena naušnica koja je tijekom nošenja dijelom površine u kontakt s kožom)

DIPLOMSKI RAD

Iz slika 21-23 vidljivo je da iz naušnica koje su za vrijeme nošenja dijelom površine u kontaktu s kožom, u znoj migriraju sva tri ispitivana iona. Nakon kontakta od 2 sata dolazi do određenog migriranja nikla i bakra. Migracija kroma je neznatna. Nakon kontakta s modelnom otopinom od 5 sati povećava se migracija kroma i nikla iz korištenih naušnica, dok se istovremeno smanjuje kod novih naušnica. Nakon kontakta od 24 sata koncentracija kroma u modelnoj otopini znoja se smanjuje za korištene naušnice, a raste za nove naušnice. Koncentracija nikla se smanjuje i u slučaju korištenih i u slučaju novih naušnica u odnosu na kontakt od 2 i 5 sati. Migracija bakra s vremenom konstantno raste kod korištenih naušnica i smanjuje se kod novih naušnica. Ove pojave se mogu pripisati tome da se na početku otapaju prevlake nikla i kroma s novih naušnica. Migracija bakra se povećava s vremenom kod korištenih naušnica, dok se kod novih smanjuje. Razlog tome mogu biti oštećenja na korištenim naušnicama koja su primijećena kod vizualnog pregleda (slika 24).



a)

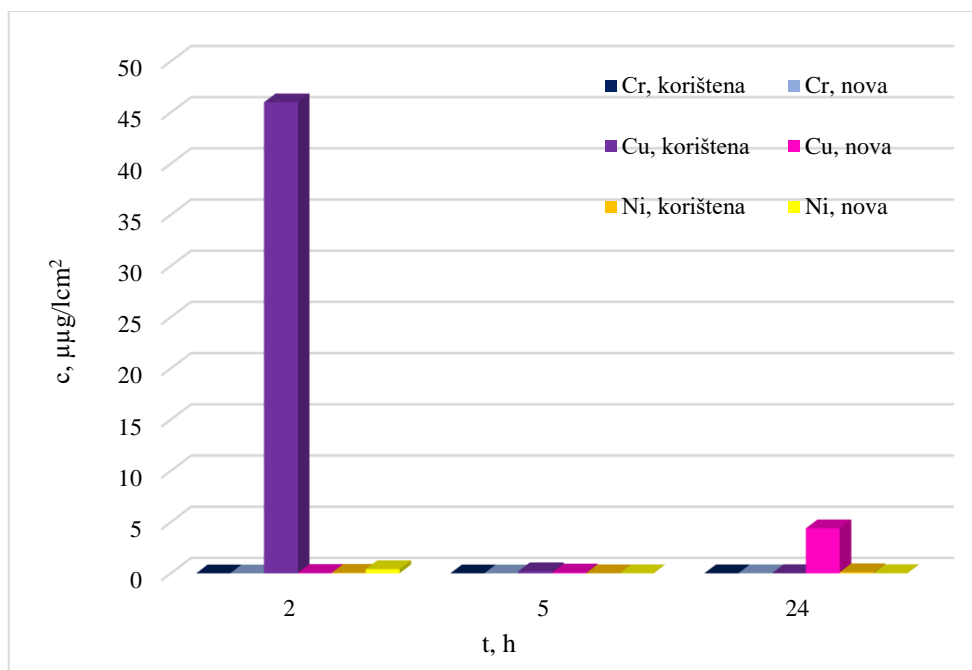


b)

Slika 24. Izgled nakita koji je tijekom nošenja dijelom površine u kontaktu s kožom:

a) prije kontakta s modelnom otopinom, b) nakon 2 sata kontakta s modelnom otopinom

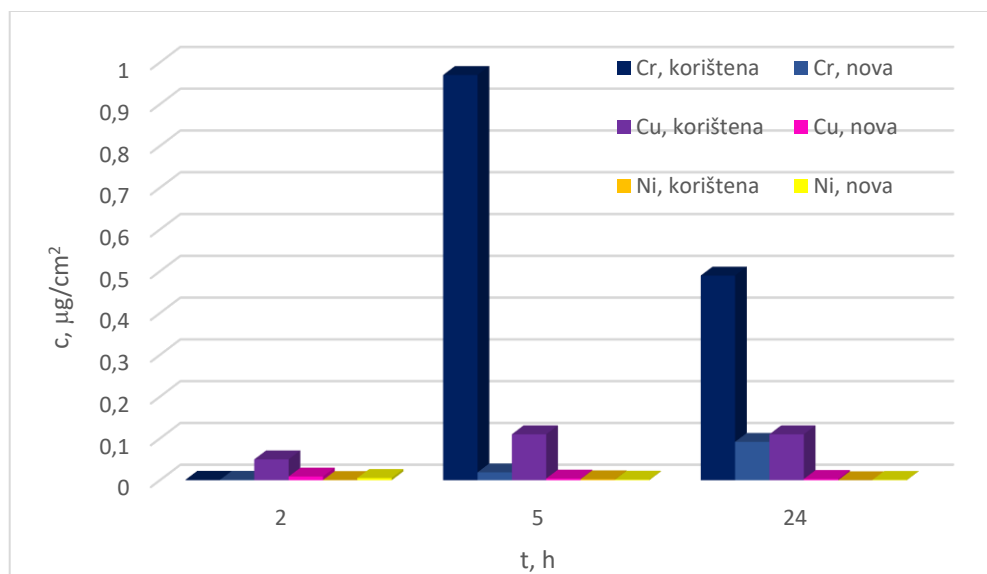
Na slici 25 prikazana je usporedba migracije svih ispitivanih iona o vremenu za nakit koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontaktu s kožom.



Slika 25. Usporedba migracije iona uslijed kontakta s modelnom otopinom (za naušnice koje su tijekom nošenja u potpunosti u kontaktu s kožom)

Iz slike 25 vidljivo je da je kod nakita koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontaktu s kožom najveća migracija bakra nakon kontakta s model otopinom u vremenu od 2 sata. Nešto veća migracija je i nakon 24 sata ali u novom nakitu. Kao što je već rečeno, razlog ovoj pojavi je vjerojatno u tome što je tijekom nošenja nakita došlo do uklanjanja prevlake od nikla i kroma. Tijekom kontakta od 5 sati smanjuje se migracija svih ispitivanih iona. Ovakvo ponašanje uzoraka pripisuje se stvaranju zaštitnog sloja (najvjerojatnije oksida) koji sprječava daljnju migraciju iona.

Na slici 26 prikazana je usporedba migracije svih ispitivanih iona o vremenu za nakit koji je tijekom nošenja dijelom površine u kontaktu s kožom.



Slika 26. Usporedba migracije iona uslijed kontakta s modelnom otopinom (za naušnice koje su tijekom nošenja dijelom površine u kontaktu s kožom)

Iz slike 26 vidljivo je da je kod korištenog nakita koji je tijekom nošenja dijelom površine u kontaktu s kožom najveća migracija kroma i to nakon kontakta s modelnom otopinom u vremenu od 5 i 24 sata. Nešto je povećana i migracija bakra u istom vremenu ispitivanja. Ovi rezultati ukazuju na to da se tijekom nošenja nakita koji je samo dijelom površine u kontaktu s kožom znatno više uklanja kroma nego nikla te nakon toga dolazi do migracije bakra. Sumarno se može zaključiti da je prevlaka nikla i kroma nanesa u vrlo tankom sloju na što upućuju rezultati metalografske analize pri kojoj se navedeni slojevi nisu ni mogli detektirati. Osim toga, postoji mogućnost da je do migracije iona došlo i uslijed nejednolike debljine prevlaka i njezine slabe mikroraspodjele, te uslijed mehaničkog uklanjanja (do kojeg dolazi prilikom pomicanja naušnica uslijed kretanja osoba koje ih nose). Navedeno je i u skladu s istraživanjem različitih autora koji su provodili slična ispitivanja [21, 27, 34] kao i u skladu sa istraživanjima koja su općenito proučavala prevlake na ugljičnim čelicima [20]. Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje [35] propisano je da predmeti i proizvodi koji pri uporabi dolaze u neposredan dodir s kožom ili sluznicom, u koje pripada i nakit, ne smiju otpuštati nikal u količini većoj od $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{tjedan}$. Rezultati ispitivanja nakita (naušnica) od ugljičnog čelika pokazali su da već tijekom 2 sata kontakta s modelnim otopinom, posebno kod nakita koji je u potpunosti u kontaktu s kožom, dolazi

DIPLOMSKI RAD

do migriranja nikla i do $0,41 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Stoga prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje treba obratiti posebnu pažnju i izbjegavati upotrebu ovakvog nakita. U zakonskim propisima u Republici Hrvatskoj nisu definirane migracije bakra i kroma iz nakita. S obzirom na činjenicu da su migracije navedenih iona u ovom ispitivanju ipak postoje, iako su vrlo male, a u nekim slučajevima se ne mogu detektirati, može se zaključiti da je upotreba ispitivanog nakita sa stanovišta migracije bakra i kroma prihvatljiva uz odgovarajući oprez i smanjenje vremena kontakta nakita s kožom. U tablici 5 prikazani su rezultati migracije kroma i nikla iz nakita od nehrđajućeg čelika (narukvica) koji je bio u kontaktu s model otopinom.

Tablica 5. Rezultati migracije kroma i nikla iz nakita od nehrđajućeg čelika (narukvica) koji je bio u kontaktu s model otopinom

VRIJEME, h	ELEMENT			
	novi nakit		korišteni nakit	
	Ni, mg/cm^2	Cr, mg/cm^2	Ni, mg/cm^2	Cr, mg/cm^2
2	ispod granice kvantifikacije	ispod granice kvantifikacije	ispod granice kvantifikacije	ispod granice kvantifikacije
5	ispod granice kvantifikacije	ispod granice kvantifikacije	ispod granice kvantifikacije	ispod granice kvantifikacije
24	0,00018	0,00019	0,0031	0,0031

Iz tablice 5 može se vidjeti da je prilikom kraćeg kontakta (2 i 5 sati) nakita od nehrđajućeg čelika i modelne otopine migracija nikla i kroma je vrlo niska ili je nema budući da je ispod granice kvantifikacije i u slučaju novog i korištenog nakita. Nakon kontakta od 24 sata migracija se povećava i kod novog i kod korištenog nakita, ali je još uvijek vrlo niska. Iz tog razloga se smatra da je nakit prihvatljiv za nošenje. Dobiveni rezultati vezano uz migraciju nikla (nakon 2 i 5 sati kontakta) u skladu su s Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje [35]. Međutim, treba imati na umu da tijekom duljeg nošenja (24 sata) nakita od nehrđajućeg čelika ipak dolazi do migracije iona nikla i kroma, što upućuje na činjenicu da bi se trebalo ograničiti nošenje ovakvog nakita na kraći vremenski period.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi rezultata dobivenih u ovom istraživanju može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati dobiveni provedenom kemijskom i metalografskom analizom upućuju na to da je ispitivani nakit izrađen od dvije vrste čelika: ugljičnog i nehrđajućeg čelika. Dobiveni rezultati ukazuju da je na nakit od ugljičnog čelika nanescena prevlaka od bakra, te nakon toga prevlaka od nikla i kroma.
- Rezultati dobiveni ispitivanjem migracije iona bakra, nikla i kroma u nakitu od oba materijala ukazuju da dolazi do migracije svih ispitivanih iona.
- Migracija iona iz nakita ovisi o vremenu kontakta nakita s modelnom otopinom.
- Kod nakita koji je tijekom nošenja u potpunosti u kontaktu s kožom najveća je migracija iona bakra iz korištenog nakita nakon kontakta s model otopinom u vremenu od 2 sata
- Kod nakita koji je samo dijelom površine u kontaktu s kožom najveća je migracija kroma iz korištenog nakita i to nakon kontakta s modelnom otopinom u vremenu od 5 i 24 sata. Nakon kontakta od 24 sata koncentracija kroma u modelnoj otopini znatno se smanjuje za korištene naušnice, a raste za nove naušnice. Migracija bakra se povećava s vremenom kod novih naušnica, dok se kod korištenih smanjuje. Koncentracija nikla se smanjuje i u slučaju korištenih i u slučaju novih naušnica u odnosu na kontakt od 2 i 5 sati.

- Razlog različitih migracija u ispitivanim uzorcima od ugljičnog čelika s prevlakom (naušnicama) vjerojatno je zbog toga što su prevlake nikla i kroma nanese u vrlo tankom sloju na što upućuju rezultati metalografske analize pri kojoj se navedeni slojevi nisu ni mogli detektirati. Osim toga postoji mogućnost da je do migracije iona došlo i uslijed nejednolike debljine prevlaka i njezine slabe mikroraspodjele, te uslijed mehaničkog uklanjanja (do kojeg dolazi prilikom pomicanja naušnica uslijed kretanja osoba koje ih nose).
- Rezultati ispitivanja nakita od ugljičnog čelika s prevlakom (naušnica) su pokazali da već tijekom 2 sata kontakta s modelnim otopinom, posebno kod nakita koji je u potpunosti u kontaktu s kožom, dolazi do migriranja nikla i do $0,41 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Zbog toga, prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje koji propisuje da dozvoljena migracija iona nikla ne smije biti u količini većoj od $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{tjedan}$, treba obratiti posebnu pažnju i izbjegavati upotrebu ovakvog nakita.
- Prilikom kraćeg kontakta (2 i 5 sati) nakita od nehrđajućeg čelika i modelne otopine migracija iona nikla i kroma je vrlo niska ili je nema budući da je ispod granice kvantifikacije korištenog instrumenta i u slučaju novog i korištenog nakita. Nakon kontakta od 24 sata migracija se povećava i kod novog i kod korištenog nakita, ali je još uvijek vrlo niska. Tijekom duljeg nošenja (24 sata) nakita od nehrđajućeg čelika dolazi do migracije iona nikla i kroma, što upućuje na zaključak da bi se trebalo ograničiti nošenje ovakvog nakita na kraći vremenski period.
- Iako u zakonskim propisima u Republici Hrvatskoj nisu definirane migracije bakra i kroma iz nakita, a s obzirom na činjenicu da migracije navedenih iona u ovom ispitivanju ipak postoje, iako su vrlo male, može se zaključiti da je upotreba ispitivanog nakita sa stanovišta migracije bakra, kroma i nikla prihvatljiva uz odgovarajući oprez i racionalno vrijeme kontakta nakita s kožom.

6. LITERATURA

- [1] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [2] Čelik. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021.
- [3] <https://worldsteel.org/>, 25.7.2022.
- [4] M. Oruč, R. Sunulahpašić, Suvremeni materijali, Fakultet za metalurgiju i materijale Zenica Univerzitet u Zenici, Zenica, 2005.
- [5] <https://www.mepl-mmw.com/Steel-Manufacturing-Process.php>, 25.7.2022.
- [6] J. R. Davis, Stainless Steels, ASM International, Ohio, 1994.
- [7] <https://www.precedenceresearch.com/carbon-steel-market>, 9.8.2022.
- [8] E. Stupnišek – Lisac Ema: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [9] HRN EN 10020:2008
- [10] T. A. Adler, M .K. A. Flitton, V. S. Agarwala, T. N. Andryushchenko, P. J. Arps, D. Aylor, R. Baboian, C. C. Berndt, M. L. Berndt, B. P. Boffardi , S. Bond, A. Bray, M. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM International, Ohio 2003.
- [11] <https://slideplayer.gr/slide/14170625/>, 9.8.2022.
- [12] <https://www.slideserve.com/verda/klasifikacija-korozije>, 14.8.2022.
- [13] A. Alar, V. Šimunović, I. Juraga, Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2011.
- [14] S. D. Cramer, B. S. Covino, ASM Handbook, Volume 13C ,Corrosion: Environments and Industries, ASM International, Ohio, 2006.
- [15] <https://www.yumpu.com/xx/document/view/34640695/potpovrainska-korozija/5>, 14.8.2022.
- [16] D. R. Gabe, Principles of Metal Surface Treatment and Protection, Pergamon Press, Oxford, 2014.

DIPLOMSKI RAD

- [17] <http://www.feliksmetal.hr/download/literature1.pdf>, 14.8.2022.
- [18] I. Juraga, V. Šimunović, Polimerne prevlake: osvrt na mnogobrojne mogućnosti i način primjene, Polimeri, 1(2005), 12-17.
- [19] I. Rose, C. Whittington, Nickel plating Handbook, Nickel Institute, Brussels, 2014.
- [20] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [21] C. Philips, Jewelry: From Antiquity to the Present, Thames&Hudson, London, 1996.
- [22] <https://www.keanihawaii.com/>, 14.8.2022.
- [23] <https://www.tous.com/us-en/wsj/production-techniques>, 14.8.2022.
- [24] <https://make.works/blog/guide-to-jewellery>, 14.8.2022.
- [25] <https://www.smartmomjewelry.com/jewelry-plating/>, 14.8.2022.
- [26] <https://hr.puntomarinero.com/allergy-to-metal-possible-causes/>, 14.8.2022.
- [27] I. Duarte, K. L. Korkeš, M. F. S. Hafner, R. F. Mendonça, R. Lazzarini, Nickel, chromium and cobalt: the relevant allergens in allergic contact dermatitis. Comparative study between two periods: 1995-2002 and 2003-2015, Anais Brasileiros de Dermatologia, 93(2018)1, 59-62.
- [28] J. J. Hostynek, H. I. Maibach, Nickel and the skin, CRC Press, London, 2002.
- [29] <https://www.who.int/>, 14.8.2022.
- [30] <https://www.iarc.who.int/>, 14.8.2022.
- [31] A. D. Dayan, A. J. Paine, Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000, Human and Experimental Toxicology 20(2001)9, 439-51.
- [32] W. S. Abadin, M. Fay, Toxicological Profile for Chromium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2012.
- [33] A. Royer, T. Sharman, Copper Toxicity, StatPearls Publishing, Orlando, 2022.
- [34] G. U. Adie, Preliminary Study of Heavy Metals in Low-Cost Jewelry Items Available in Nigerian Markets, Journal of Health & Pollution, 10(2020)28, 1-7.
- [35] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje, Narodne novine 125/2009.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Uršula Apalović
Datum i mjesto rođenja: 16. lipnja 1996., Sisak
Telefon: 0981317550
E-mail: apalovicursula@gmail.com

OBRAZOVANJE:

Osnovna škola: Osnovna škola „Braća Ribar“, Sisak
Srednja škola: Ekonomska škola, Sisak,
Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija,
smjer Industrijska ekologija
Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija,
usmjerenje Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD
Strani jezik: Engleski
Vozački ispit – B kategorija