

Mjerenje polarizacijskog potencijala katodne zaštite na čeličnim kuponima

Baća, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:233458>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mia Baća

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Mia Baća

Predala je izrađen diplomski rad dana: 08. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. Dr. sc. Andrej Vidak, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dr. sc. Dajana Mikić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 11. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mia Baća

MJERENJE POLARIZACIJSKOG POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE NA ČELIČNIM
KUPONIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, srpanj 2024.

SAŽETAK

Različiti metali se primjenjuju svakodnevno u izgradnji cjevovoda i drugih konstrukcija te stoga ne čudi pridavanje velikog zanimanja njihovoj zaštiti od vanjskih utjecaja, tj. utjecaja okoline koji dovode do njihove korozije. U današnje vrijeme postoje razni načini za zaštitu materijala od korozije, ali ako se razmatraju cjevovodi, onda je najčešći način njihove zaštite, uz korištenje organskih premaza, katodna zaštita.

Ovaj diplomski rad bavi se kontrolom katodne zaštite na šticenoj konstrukciji, odnosno određivanjem potencijala šticene konstrukcije, kao glavnim kriterijem djelotvornosti katodne zaštite. U tu svrhu ispitivani su kuponi bez *IR* pada napona (engl. *IR-free*) koji se upotrebljavaju za mjerenje uključno-isključnog (*ON-OFF*) potencijala na način da svojom konstrukcijom uklanjaju dodatnu komponentu pada potencijala u elektrolitu (*IR* komponentu). Za provođenje ispitivanja izrađen je *IR-free* kupon na temelju postojećih komercijalnih kupona. Tijekom mjerenja se, osim načina ostvarivanja katodne zaštite na konstrukciji, mijenjala i ispuna Lugginove kapilare (vodovodna voda, zemlja i smjesa bentonita i kvarca u vodovodnoj vodi), koja je bila dio konstrukcije *IR-free* kupona te elektrolit u kojem se eksperiment provodio. Nadalje, parametri čiji se utjecaj na veličinu dodatnog pada potencijala u elektrolitu pratio su bili duljina Lugginove kapilare i promjer njezina dna. Konačna ideja samoga rada je, dakle, bila ispitati uklanjaju li stvarno *IR-free* kuponi u potpunosti dodatni pad potencijala u elektrolitu i ako ne u kojoj ga mjeri smanjuju. Pritom je kupon bio izrađen od konstrukcijskog čelika, a referentna elektroda je bila Cu/CuSO₄ referentna elektroda. Na kraju istraživanja provedena je karakterizacija komercijalnih kupona.

Ključne riječi: korozija, katodna zaštita, *IR-free* kuponi, uključno-isključni potencijal, Lugginova kapilara

ABSTRACT

Different metals are used every day in the construction of pipelines and other structures, and therefore it is not surprising that there is a great interest in their protection from external influences, i.e. environmental influences that lead to their corrosion. Nowadays, there are various ways to protect materials from corrosion, but if pipelines are considered, then the most common way to protect them, along with the use of organic coatings, is cathodic protection.

This diploma work deals with controlling the cathodic protection on the protected structure, that is, determining the potential of the protected structure, as the main criterion for the effectiveness of the cathodic protection. For this purpose, *IR-free* coupons were tested, which are used to measure the structure *ON-OFF* potential, in such a way that their design removes the potential drop component in the electrolyte (*IR* component). An *IR-free* coupon based on existing commercial coupons was created. During the measurement, in addition to the method of cathodic protection, the filling of the Luggin capillary (tap water, soil and a mixture of bentonite and quartz in the tap water), which was part of the construction of the *IR-free* coupon, and the electrolyte in which the experiment was conducted, was examined. Furthermore, the influence of length of the Luggin capillary and the diameter of its bottom on the size of the additional potential drop in the electrolyte was studied. The final idea of the work was to examine whether *IR-free* coupons completely remove the additional potential drop in the electrolyte and, if not, to what extent they reduce it. The coupon was made of structural steel, and the reference electrode was a Cu/CuSO₄ electrode. At the end of the research, the characterization of commercial coupons was carried out.

Key words: corrosion, cathodic protection, *IR-free* coupons, on-off potential, Luggin capillary

Zahvala

Najveća hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na svim uputama i pomoći pri izradi ovoga diplomskoga rada. Također, velika hvala i tvrtci PA-EL te posebice Krešimiru Kekezu na pomoći pri izradi ovoga diplomskog rada u obliku savjeta te mogućnosti da koristim njihovu opremu. Nadalje, želim zahvaliti svojoj obitelji na podršci kroz sve godine studiranja.

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	3
2.1	KOROZIJA.....	3
2.2	POLARIZACIJSKI POTENCIJAL.....	4
2.3	ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE.....	5
2.4	KATODNA ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE	5
2.5	KATODNA ZAŠTITA METALA ŽRTVOVANOM ANODOM (PROTEKTOROM)..	7
2.6	KATODNA ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE VANJSKIM IZVOROM STRUJE .	9
2.7	KRITERIJI POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE	10
2.8	MJERENJE POTENCIJALA	10
2.9	REFERENTNE ELEKTRODE	10
2.10	BAKAR – BAKAR(II) SULFAT ELEKTRODA	11
2.11	UKLJUČNO-ISKLJUČNA (<i>ON-OFF</i>) TEHNIKA ODREĐIVANJA POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE	13
2.12	KUPONI ZA MJERENJE POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE	14
2.13	LUGGINOVA KAPILARA	15
2.14	LINEARNE POLARIZACIJSKE SONDE	16
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1	MATERIJALI.....	18
3.2	KEMIČKE KEMIKALIJE	18
3.3	INSTRUMENTI	19
3.4	METODE RADA	19
3.5	IZRADA <i>IR-FREE</i> KUPONA NA TEMELJU POSTOJEĆIH INDUSTRIJSKIH KUPONA	19
3.6	PRIPREMA ISPUNE ZA LUGGINOVU KAPILARU.....	24
3.7	MJERENJA	25
3.8	ODREĐIVANJE KOROZIJSKOG POTENCIJALA METALA.....	25
3.9	PROVOĐENJE MJERENJA POTENCIJALA <i>ON-OFF</i> (UKLJUČNO-ISKLJUČNOM) METODOM	26
3.10	UMJERAVANJE REFERENTNE Cu/CuSO ₄ ELEKTRODE.....	29
3.11	KARAKTERIZACIJA PRIMJERA KOMERCIJALNIH <i>IR-FREE</i> KUPONA	30

3.12	LINEARNA REGRESIJA ZA MJERENJA U KOJIMA SE PRATILA OVISNOST <i>IR</i> KOMPONENTE O PROMJERU DNA KAPILARE	32
4	REZULTATI.....	33
4.1	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – VODOVODNA VODA -ŽRTVOVANA ANODA U VODOVODNOJ VODI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE.....	33
4.2	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE...	36
4.3	<i>IN SITU</i> TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE.....	39
4.4	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE.....	41
4.5	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O PROMJERU DNA KAPILARE	43
4.6	ANALIZA <i>IR</i> KOMPONENTE U OVISNOSTI O PRIMJENJENOJ ISPUNI	46
4.7	REZULTATI KARAKTERIZACIJE KOMERCIJALNIH <i>IR-FREE</i> KUPONA.....	46
5	RASPRAVA.....	49
5.1	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – VODOVODNA VODA -ŽRTVOVANA ANODA U VODOVODNOJ VODI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE.....	50
5.2	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE...	51
5.3	<i>IN SITU</i> TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE.....	52
5.4	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE.....	54
5.5	LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O PROMJERU DNA KAPILARE – DODANO MJERENJE ETALONOM.....	55
5.6	ANALIZA <i>IR</i> KOMPONENTE U OVISNOSTI O PRIMJENJENOJ ISPUNI	56
5.7	REZULTATI KARAKTERIZACIJE KOMERCIJALNIH <i>IR-FREE</i> KUPONA.....	57
6	ZAKLJUČAK	59
7	LITERATURA.....	61

1 UVOD

Korozija je spontani proces nenamjernog razaranja materijala, posebice metala, a do nje dolazi zbog interakcije metala s okolišem [1]. S obzirom da u današnje vrijeme, zbog onečišćenja okoliša, raste i korozivnosti samoga okoliša, sve je veća potreba za njezinim praćenjem te kontroliranjem. Korozija se dijeli prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada i korozivnoj sredini. Najrašireniji oblik korozije na metalima prema mehanizmu djelovanja je elektrokemijska korozija [2].

Jedan od najčešćih načina zaštite od korozije (posebice čeličnih konstrukcija uronjenih u vodu ili ukopanih u tlo) je katodna zaštita. To je tehnika u kojoj štice metal postaje katoda u elektrokemijskoj ćeliji [3]. Katodna zaštita se može postići primjenom vanjskog izvora struje ili korištenjem protektora (žrtvovane anode) [1]. Izbor načina ostvarivanja katodne zaštite na materijalu (metal) su razni uvjeti, a kao što su primjerice veličina područja koje se štiti, jednostavnost ugradnje, utjecaj na susjedne konstrukcije i drugi. Kriteriji katodne zaštite su zaštitni potencijal i zaštitna gustoća struje te ukoliko ti kriteriji nisu zadovoljeni dolazi ili do daljnje korozije metala koji se trebao zaštititi ili do pojave vodikove krhkosti [4].

Veličina koja se prati za potrebe kontroliranja uspješnosti provođenja katodne zaštite na metalnoj konstrukciji je elektrokemijski potencijal, tj. napon [5]. Za određivanje potencijala nekog metala potrebno je koristiti referentnu elektrodu stabilnog potencijala [6]. Uobičajeno se za praćenje katodne zaštite koristi Cu/CuSO₄ referentna elektroda, jer se radi o relativno jeftinoj i čvrstoj elektrodi pa je ona korištena i u ovome istraživanju.

Kod određivanja potencijala katodne zaštite često se koristi uključno-isključna metoda (*ON-OFF*), koja se zasniva na kratkom isključivanju zaštitne struje prilikom određivanja vrijednosti potencijala konstrukcije. Ipak, kod ove metode postoji problem dodatne zaostale komponente pada potencijala u elektrolitu. Stoga se u novije vrijeme sve više primjenjuju različite potencijalne sonde te kuponi bez *IR* pada napona (engl. *IR-free*). Ovi kuponi rade tako da u svojoj konstrukciji imaju ukomponiranu (integriranu) Lugginovu kapilaru, koja omogućuje smanjenje udaljenosti referentne elektrode i radne elektrode (kupona izrađenog od štice metal), tj. da se što više smanji utjecaj dodatnog pada potencijala u elektrolitu [4]. Takvi kuponi se izrađuju kako ne bi dolazilo do prekidanja katodne zaštite konstrukcije za vrijeme mjerenja

njezine učinkovitosti. Ideja na kojoj se temelje *IR-free* kuponi je da se u nekom trenutku poklope vrijednosti *ON* i *OFF* potencijala, tj. da se ukloni *IR* komponenta (dodatni pad potencijala u elektrolitu). Pritom je Lugginova kapilara ispunjena ispitivanim elektrolitom ili nekom komercijalnom ispunom.

U ovome istraživanju ispitana je pouzdanost komercijalno prisutnih *IR-free* kupona tj. uklanjaju li stvarno komponentu dodatnog pada potencijala barem u jednom načinu izvedbe njihove konstrukcije. Prvenstveno je izrađen *IR-free* kupon na temelju podataka o komercijalnim primjerima te je mjereno utjecaj različitih ispuna Lugginove kapilare (vodovodna voda, zemlja i komercijalna ispuna), njezine duljine te promjera dna njezinog otvora (otvora prema radnoj elektrodi) na vrijednost *IR* komponente u različitim elektrolitima u elektrokemijskoj ćeliji (vodovodna voda i zemlja). Dio ispitivanja je proveden u laboratoriju, a dio u stvarnom okolišu (zemlji u dvorištu tvrtke PA-EL). Također, izrađena je i jedna vrsta komercijalne ispune Lugginove kapilare (smjesa bentonita i kvarca-pijeska). Na kraju provođenja eksperimenata sa *IR-free* kuponom izrađenim za potrebe ovoga rada, provedena su mjerenja s komercijalnim primjerima *IR-free* kupona.

Eksperimenti u ovome diplomskom radu su rađeni kronološki, tj. svaki sljedeći eksperiment je isplaniran na temelju postavki prethodno provedenog eksperimenta jer ima malo dostupne literature o *IR-free* kuponima.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 KOROZIJA

Jedan od važnijih problema u industriji je korozija materijala, prvenstveno metala, a do koje dolazi zbog utjecaja okoliša na njega. Upravo je u današnje vrijeme sve značajnije pratiti pojavu i brzinu razvijanja korozije na materijalima, s obzirom da se metali koriste u izradi metalnih konstrukcija, a koje su sve tanjih dimenzija te izložene pojačanoj korozivnosti okoliša zbog njegova zagađenja (pojava kiselih kiša, zagađenih voda, zraka i tla) [1].

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima, a dijeli se prema: mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada i korozivnim sredinama [1]. Primjeri vrsta korozije prema izgledu korozijskog napada su: jamičasta korozija, mikrobiološka korozija, erozijska korozija, galvanska/bimetalna korozija, korozija pod opterećenjem, visokotemperaturna korozija... [7, 8].

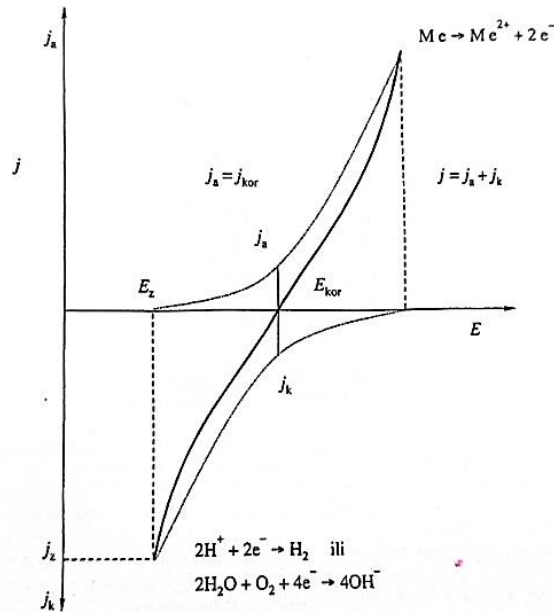
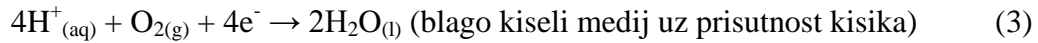
Korozija je spontan proces, koji se može usporiti, ali ne i zaustaviti. Radi se o sveprisutnom procesu, koji otežava izbor materijala za izradu pojedinih konstrukcija te njihovo očuvanje u sredinama u kojima se postavljaju. Radi se o ireverzibilnoj vrsti procesa.

Najrašireniji oblik korozije prema mehanizmu djelovanja na metalima i metalnim konstrukcijama je elektrokemijska korozija, a koja je uzrokovana elektrokemijskim reakcijama metala i njegove okoline [2].

Elektrokemijska korozija uključuje najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije (na anodi i katodi) (slika 1.) koje ne utječu jedna na drugu, ali su međusobno povezane [1]. Proces koji se odvija na anodi je oksidacija, a pri kojoj metal prelazi u pozitivno nabijeni metalni ion, nakon što izgubi određeni broj elektrona, prema reakciji prikazanoj jednadžbom [1]:



Druga parcijalna reakcija se odvija na katodi, a radi se o reakciji redukcije. Ova reakcija ovisi o vrsti medija koji okružuje metal (kiseli ili neutralni medij). Moguće reakcije su u tome slučaju [1] prikazane jednadžbama:



Slika 1. Ovisnost struje o potencijalu za pojedine parcijalne elektrokemijske reakcije [1]

2.2 POLARIZACIJSKI POTENCIJAL

Polarizacija je mjera odstupanja od stacionarnog potencijala odnosno reverzibilnosti procesa. Ona je funkcija jakosti struje i s porastom struje raste i ona.

Mjeri se kao razlika između potencijala elektrode pri određenoj gustoći struje E_j i potencijala elektrode pri otvorenom strujnom krugu E_{ok} (E_{kor}), tj. kada je gustoća struje jednaka nuli, a ta se veličina naziva polarizacijski potencijal elektrode [9].

2.3 ZAŠTITA MATERIJALA OD KOROZIJE

Zaštita materijala od korozije je nužna zbog toga što korozijom materijali gube svoja svojstva te posljedično dolazi do smanjenja mogućnosti za njihovu daljnju primjenu te u konačnici do smanjenja njihove vrijednosti i dodatnih troškova njihove zamjene.

Materijali se najčešće štite od procesa korozije sljedećim metodama [1]:

- elektrokemijskom zaštitom,
- zaštitom obrade korozijske sredine
- zaštitom prevlakama, odnosno različitim vrstama premaza.

Elektrokemijske vrste zaštite metala od korozije su anodna i katodna zaštita.

2.4 KATODNA ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE

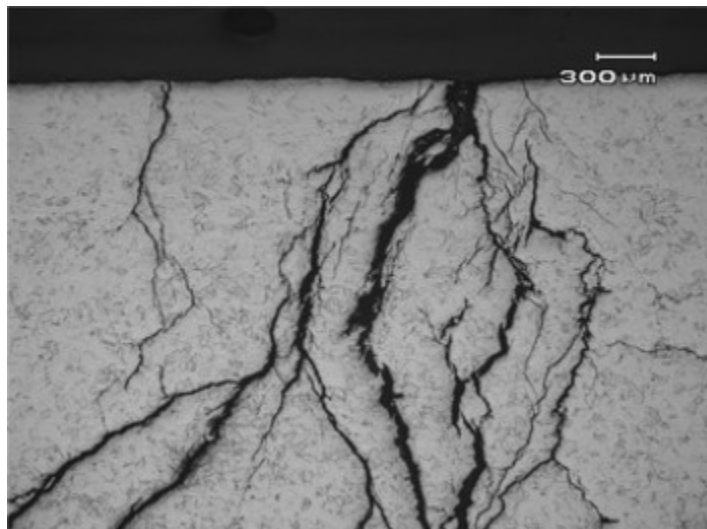
Katodna zaštita (CP) je tehnika koja se koristi za kontrolu korozije metalne površine tako što je čini katodnom u elektrokemijskoj ćeliji [3], točnije pomiče njen elektrokemijski potencijal metala prema negativnijim vrijednostima da bi se on u tom sustavu ponašao kao katoda.

Katodna zaštita se može primijeniti u različitim sustavima u kojima se odvija elektrokemijska reakcija korozije, ali joj je karakteristična primjena u zaštiti prvenstveno čeličnih konstrukcija uronjenih u vodu ili ukopanih u tlo [3]. Ova metoda zaštite se tako primjenjuje za zaštitu naftnih platformi na moru, cjevovoda koji provode vodu ili gorivo, zaštitu kućišta naftnih bušotina...

Postoje dva načina na koja se provodi katodna zaštita u praksi, a to su: katodna zaštita djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje i katodna zaštita žrtvovanom anodom – protektorom (ostvarivanje katodne polarizacije kontaktom s neplemenitijim metalom) [1].

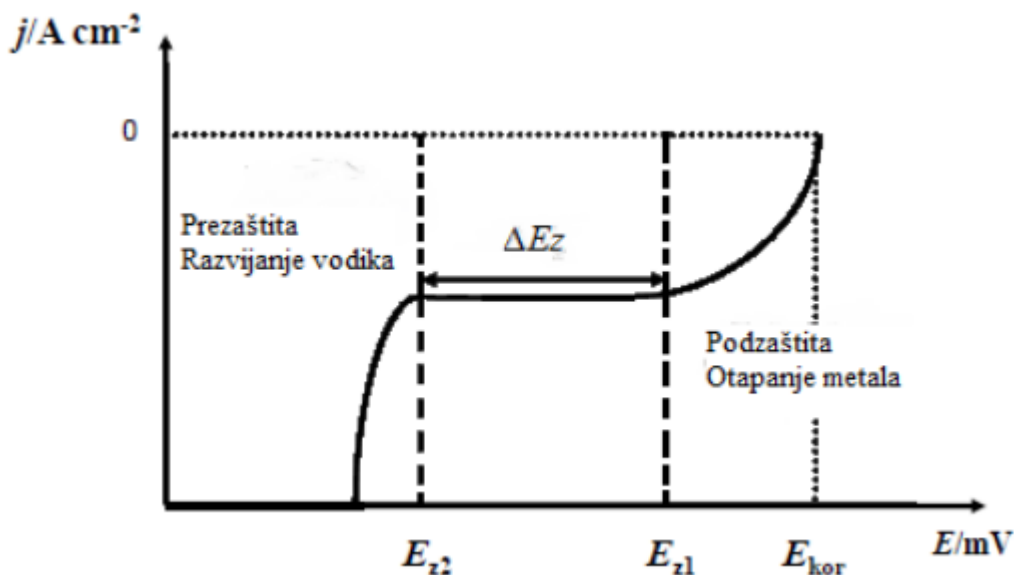
Kriteriji katodne zaštite su zaštitni potencijal i zaštitna gustoća struje. Za postizanje dobre katodne zaštite na planiranoj udaljenosti konstrukcije, potrebno je u točki drenaže (mjesto na kojem se ostvaruje kontakt vanjskog izvora struje sa šticeenom konstrukcijom) imati znatno

negativniji potencijal od zaštitnog potencijala, a pritom paziti da ne dođe do postizanja potencijala pri kojem dolazi do razvijanja vodika i pojave vodikove krhkosti (slika 2.) i oštećenja metala [1].



Slika 2. Lom uslijed vodikove krhkosti [10]

Kao što je prikazano na slici 3. na kojoj su prikazane polarizacijske krivulje, prilikom uspostavljanja katodne zaštite dolazi i dalje do otapanja štice metalna, odnosno njegove korozije te se sustav nalazi u području podzaštite. Pomicanjem potencijala prema negativnijim vrijednostima, dolazi se do točke u kojoj prestaje korozija metala (u njoj je anodna struja praktički jednaka nuli) te se ta vrijednost gustoće struje naziva gustoća struje katodne zaštite. Područje zaštite vrijedi u određenom rasponu vrijednosti potencijala. Ukoliko se postigne znatno negativniji potencijal od područja zaštitnog potencijala, dolazi do pojave redukcije vodika što može imati negativan utjecaj na konstrukciju zbog pojave vodikove krhkosti i oštećenja zaštitnih premaza [1].



Slika 3. Područja podzaštite, zaštite i prezaštite [1]

Važno je voditi kontinuirano motrenje katodne zaštite u pojedinim sustavima, da bi se izbjegle nekontrolirana pojava korozije ili vodikove krhkosti.

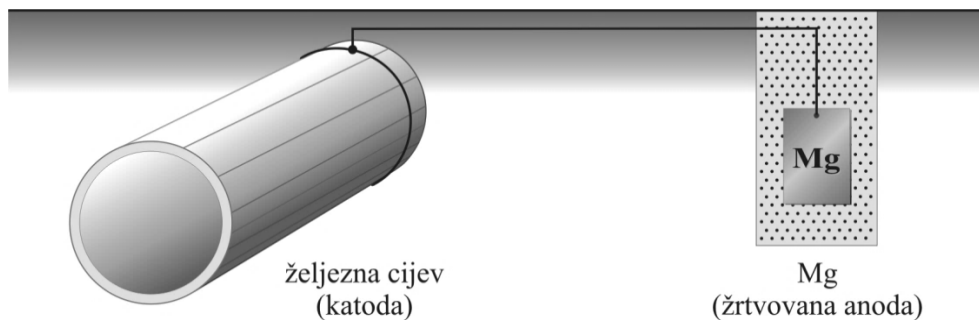
Ovisno o tome koje su potrebe za zaštitom određene metalne konstrukcije u okolišu u kojem se nalazi bira se vrsta katodne zaštite. Tako se primjerice zaštita protektorima bira ukoliko se želi izbjeći korištenje vanjskog izvora struje, postići jednostavna ugradnja, rjeđe kontroliranje te ukoliko je potreban neznatan utjecaj na susjedne konstrukcije. S druge strane, katodna zaštita vanjskim izvorom struje ima veće mogućnosti i iz toga razloga ne čudi njezina šira primjena. Naime, katodnom zaštitom vanjskim izvorom struje se mogu koristiti veće vrijednosti zaštitne struje i može se štiti veće površine štice konstrukcije, ali istovremeno imaju značajniji utjecaj na okolne konstrukcije [1]. Zbog svega navedenog potrebno je postići kompromis, odnosno odrediti što je važniji kriterij pri provođenju katodne zaštite na određenoj konstrukciji.

2.5 KATODNA ZAŠTITA METALA ŽRTVOVANOM ANODOM (PROTEKTOROM)

Najjednostavniji način provođenja katodne zaštite metala je katodna zaštita metala žrtvovanom anodom. Ovaj način katodne zaštite se ostvaruje tako da se metal koji se štiti, kratko spoji sa drugim metalom, koji preuzima ulogu anode u takvom elektrokemijskom sustavu.

Metal koji je u ulozi anode lakše korodira nego šticeći metal, tj. elektrokemijski je aktivniji od njega [5] te se na taj način „žrtvuje“ da bi zaštitio šticeći metal i prema tome je dobio svoj naziv [11]. Kod katodne zaštite protektorom, sam elektrokemijski sustav čini izvor struje, odnosno izvor struje je galvanska korozija metala [5].

Jakost zaštitne struje pri zaštiti protektorom ovisi o razlici potencijala između dva kratko spojena metala i električnom otporu elektrolita (medija) u kojem se nalaze. Uređaj za zaštitu protektorom sadrži anodni protektor, kabele i mjerni sustav za kontrolu zaštite [1].



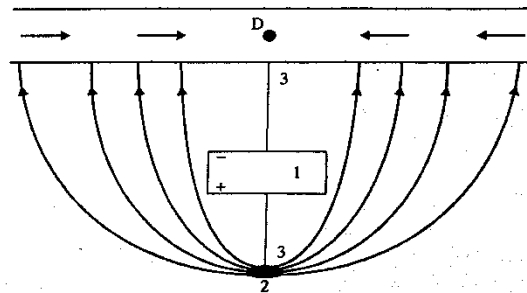
Slika 4. Katodna zaštita žrtvovanom anodom [12]

S obzirom na to da je pogonski napon žrtvovanih anodi nizak u usporedbi sa vanjskim izvorima struje, žrtvovane anode moraju biti dobro raspoređene u području u kojem pružaju zaštitu [11].

Za zaštitu željeza i čelika se mogu upotrijebiti protektori od magnezija, aluminija i cinka (relativno čisti aktivni metali) [13]. Teoretski se za katodnu zaštitu nekog metala protektorom može koristiti bilo koji metal koji je elektrokemijski reaktivniji od šticećeg (plemenitijeg) materijala [5], ali važno je napomenuti da za izbor pogodne anode treba uzeti u obzir medij u kojem se ostvaruje katodna zaštita protektorom. Tako su primjerice cinkove anode efikasne u slanoj (morskoj) vodi te su tradicionalno korištene anode, ali su teže i toksičnije za okoliš nego anode napravljene od magnezija ili aluminija. S druge strane, aluminijske anode su lagane te se koriste i u slanoj vodi i u bočatoj vodi. Magnezijeve anode su najbolje od navedenih anodi ukoliko je medij u kojem se provodi katodna zaštita protektorom slatka voda, ali ne pokazuju zadovoljavajuće ponašanje u slanoj vodi [14].

Za zaštitu čelika u tlu se koriste anode izrađene od cink te legura magnezija. Iako cinkove anode pokazuje veću efikasnost izlazne struje, ipak većina anoda za katodnu zaštitu protektorima u tlu kao mediju je izrađena od legura magnezija, a koje daju veću elektromotornu silu. [5].

2.6 KATODNA ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE VANJSKIM IZVOROM STRUJE



Slika 5. Shema stanice katodne zaštite: izvor istosmjerne struje (1), anodno ležište (2), kabeli (3) i točka drenaže (D) [1]

U sustavu katodne zaštite vanjskim izvorom struje, struja prolazi od pozitivnog pola izvora istosmjerne struje do anodnog uzemljenja, a nakon toga ulazu u tlo. Nadalje, struja iz tla ulazi u konstrukcijski materijal na mjestima gdje je oštećen te ide kroz materijal do točke drenaže i vraća se nazad do negativnog pola izvora struje [15].

Poželjna karakteristika anodi korištenih za katodnu zaštitu vanjskim izvorom struje je postojanost materijala prema elektrokemijskom otapanju. Stoga ne čudi da su poželjne inertne platinske elektrode (one su skupe) te nešto jeftinije anode napravljene od tantala, nikla i titana. Jedna od jeftinijih opcija su grafitne anode, a koje je potrebno impregnirati lanenim uljem prije upotrebe zbog njihove sklonosti mehaničkom trošenju [1].

Kao što je već rečeno, potrebno je kontinuirano praćenje djelotvornosti sustava katodne zaštite, a ono se u praksi provodi mjerenjem potencijala konstrukcije. U tu svrhu koriste se referentne elektrode poznatog i stalnog potencijala. Dakle, za uspostavljanje katodne zaštite vanjskim izvorom struje na nekoj konstrukciji (radnoj elektrodi) potrebno je imati ispravljač (uobičajeni izvor istosmjerne struje), protuelektrodu i referentnu elektrodu [5].

2.7 KRITERIJI POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE

Već je navedeno da je za postizanje kvalitetne i dobre katodne zaštite potrebno imati točno određene vrijednosti katodne zaštitne struje i potencijala katodne zaštite. Naime, ukoliko ti kriteriji nisu zadovoljeni, dolazi ili do daljnje korozije štice metala ili do razvijanja vodika, koji također za posljedicu ima razaranje štice metala. Neki od kriterija koji su postavljeni za čelične konstrukcije su [4]:

- Potencijal konstrukcije ≤ 850 mV s obzirom na zasićenu Cu/CuSO₄ referentnu elektrodu u aerobnim uvjetima
- Potencijal konstrukcije ≤ 950 mV. s obzirom na zasićenu Cu/CuSO₄ referentnu elektrodu u anaerobnim uvjetima (gdje je mikrobiološka korozija mogući faktor)
- Negativan pomak potencijala ≥ 300 mV kada je uključena katodna zaštita
- Pozitivan pomak potencijala ≥ 100 mV kada je katodna zaštita nakratko isključena

2.8 MJERENJE POTENCIJALA

Općenito, razlika potencijala između katode i anode je elektromotorna sila, tj. napon, a koji je proporcionalan iznosu struje te samim time i brzini korozije unutar elektrokemijske ćelije. Elektrokemijski potencijal na površini strukture je dobar pokazatelj zaštite na cijeloj štice konstrukciji ili štice dijelu konstrukcije [5].

Mjerenje potencijala se provodi za različite namjene, a neke od njih su: potvrđivanje zadovoljavanja kriterija katodne zaštite, električne izolacije, kontinuiteta, evaluacije premaza,... [16].

2.9 REFERENTNE ELEKTRODE

Referentna elektroda je ona elektroda s obzirom na koju se određuje potencijal željene, odnosno radne elektrode [17]. Elektroda može biti referentna ukoliko je stabilna, tj. njezina

konstrukcija mora biti takva da daje stabilan odziv potencijala za vrijeme provođenja mjerenja [6].

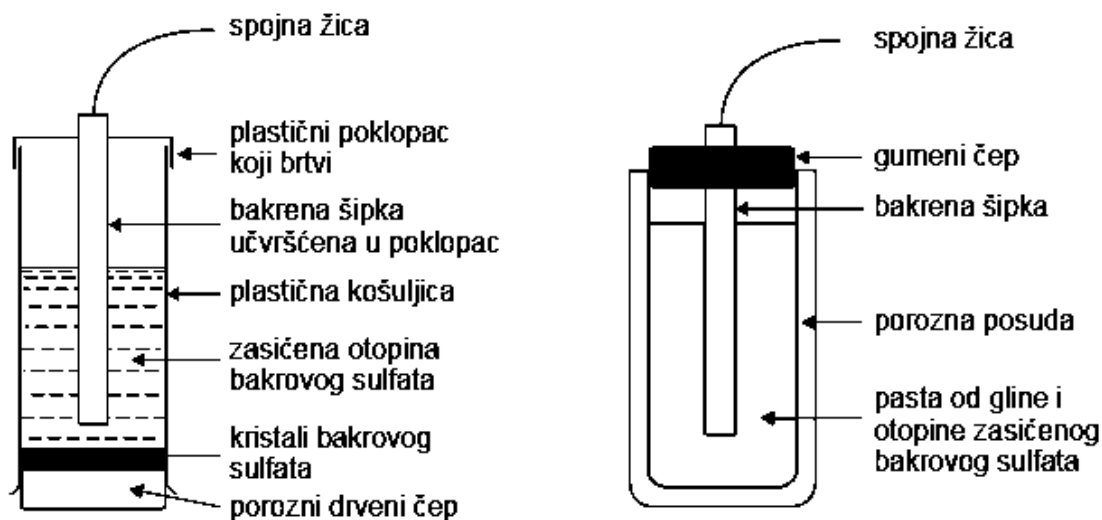
Uobičajeno se kao referentna elektroda u katodnoj zaštiti koristi bakar – bakar(II) sulfat referentna elektroda. Inače, postoje i druge referentne elektrode, kao što su primjerice, srebro – srebrov(I) klorid, kalomel elektroda, živa – živin(I) sulfat [9]. U laboratorijskim se ispitivanjima može se koristiti i standardna vodikova elektroda [5] te kalomel elektroda. Također, sve je prisutnija kombinacija bakar – bakar(II) sulfat te srebro – srebrov(I) klorid referentnih elektrodi unutar potencijalnih sondi s prstenastim kuponima.

2.10 BAKAR – BAKAR(II) SULFAT ELEKTRODA

Bakar – bakar(II) sulfat referentna elektroda je ekonomična i čvrsta elektroda, koja je upravo zbog tih karakteristika pogodna za korištenje pri praćenju katodne zaštite konstrukcija ukopanih u tlo.

Radi se o elektrodi druge vrste, odnosno elektrodi koja se sastoji od metala i metalnog kationa s anionom.

Danas postoje različite izvedbe bakar – bakar(II) sulfat elektrode, ali sve se sastoje od bakrene šipke uronjene u polučvrstu pastu od gline i zasićenog bakrovog sulfata u poroznoj posudi (slika 7.) [9]



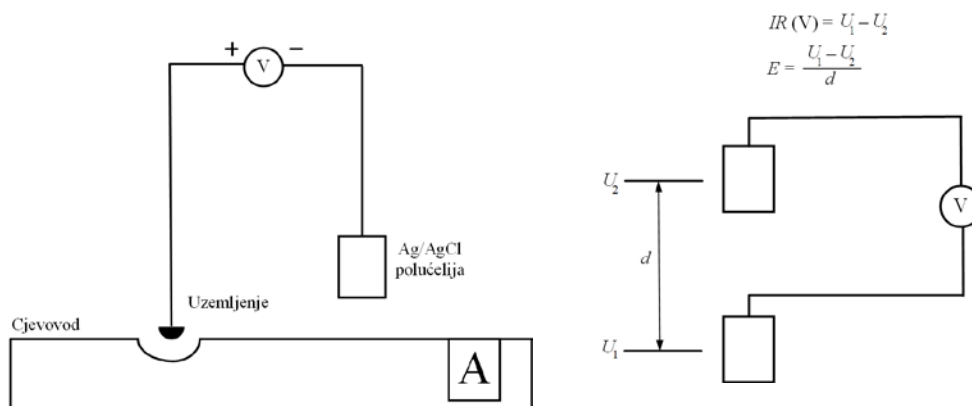
Slika 7. Referentna elektroda bakar – bakrov(II) sulfat – sastav [9]

Kod mjerenja potencijala konstrukcije, posebice u tlu, veliki problem predstavlja činjenica da referentne elektrode često nije moguće postaviti tik uz konstrukciju čiji potencijal mjerimo što unosi pogrešku u samo mjerenje zbog utjecaja ohmskog pada napona kroz medij. U praksi se koriste različite tehnike mjerenja za uklanjanje ohmskog pada napona koje se temelje na smanjenju udaljenosti između referentne elektrode i štíčene strukture (primjena lokalne ili fiksne referentne elektrode, primjena Lugginove kapilare i potencijalne sonde) ili na prekidu cirkulirajuće struje (*ON-OFF* tehnika) [18].

Prilikom mjerenja potencijala katodne zaštite na raznim ukopanim konstrukcijama dolazi do problema određivanja njegove stvarne vrijednosti. Naime, cjevovodi ukopani u zemlju (katodnom zaštitom štíčene strukture) bi trebali imati referentne elektrode na beskonačno maloj udaljenosti od štíčene strukture da bi se dobila tražena vrijednost potencijala, a koja odgovara vrijednosti potencijala između cjevovoda i tla. Ukoliko se potencijal mjeri s obzirom na referentnu elektrodu postavljenu u razini tla, povećava se udaljenost između nje i radne elektrode, tj. katodno štíčene konstrukcije pa postoji dodatna komponenta pada potencijala (*IR*), a koja je posljedica otpora kojeg pruža samo tlo. Tako se mjereni potencijal sastoji od dvije komponente, tj. potencijala između strukture i tla te dodatnog pada potencijala [4].

Zbog navedenog može doći do pogrešnog interpretiranja dobivenih rezultata jer se mjereni potencijal štíčene strukture u tlu čini negativniji nego što u stvarnosti je, tj. prema toj vrijednosti se može činiti da je struktura zaštićena od korozije, a u stvarnosti to više ne mora biti slučaj. U praksi se primjenjuje mjerenje ukljućnog (*ON*) i iskljućnog (*OFF*) potencijala tako da bi se trenutnim iskljućenjem struje mogla očitati približno stvarna vrijednost potencijala, a koja je bliska vrijednosti *OFF* potencijala. Nakon iskljućenja strujnog kruga potrebno je pričekati kratki vremenski interval da se postigne vrijednost iskljućnog potencijala [4].

Postoje dva načina, odnosno principa mjerenja razine zaštite (slika 6.). Prvi način (najčešće u uporabi) je princip mjerenja potencijala i drugi način je princip mjerenja gradijenta elektrićnog polja [5]. Prvi princip mjeri potencijal s obzirom na referentnu elektrodu, a drugi princip mjeri razliku potencijala s obzirom na dvije referentne elektrode postavljene na konstantnoj udaljenosti.

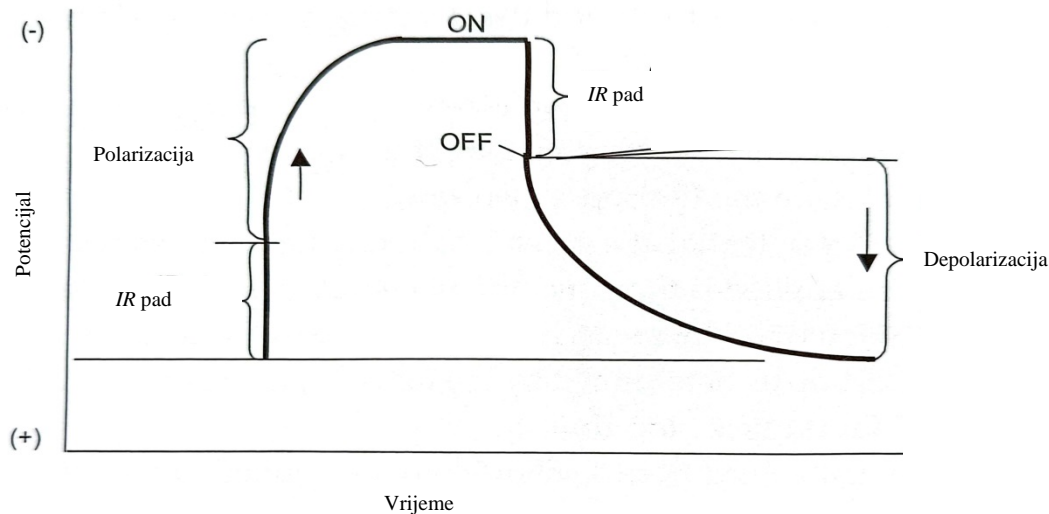


Slika 6. Naćini mjerenja potencijala: lijevo princip mjerenja potencijala (CP) i princip gradijenta elektrićnog polja [5]

2.11 UKLJUĆNO-ISKLJUĆNA (*ON-OFF*) TEHNIKA ODREĐIVANJA POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE

Za *ON-OFF* metodu je karakteristićno mjerenje potencijala između zaštićene konstrukcije i okoline (odnosno referentne elektrode) dok je sustav pod naponom (*ON* potencijal) i potencijala trenutnog iskljućenja (*OFF* potencijal). Nakon što se odrede i *ON* i *OFF* potencijal,

dobiva se negativnija vrijednost *ON* potencijala, nego što je *OFF* potencijal, a razlog tomu je što prilikom određivanja *ON* potencijala postoji dodatna komponenta pada napona *IR* te zbog nje dolazi do udaljavanja od stvarne vrijednosti potencijala (bliža vrijednosti stvarnom potencijalu je *OFF* potencijal) (slika 7.) [3].



Slika 8. Krivulja polarizacije i depolarizacije čelika uslijed mjerenja uključno-isključnog potencijala [16]

Nedostatak *ON-OFF* metode je što je za određivanje *OFF* potencijala potrebno isključiti izvor vanjskog napajanja, a koji prekida rad samog sustava u industriji, što nije praktično i uzrokuje dodatne financijske gubitke. Zbog toga se sve više pozornosti usmjerava na razvoj potencijalnih sondi s prstenastim kuponima.

2.12 KUPONI ZA MJERENJE POTENCIJALA KATODNE ZAŠTITE

Jedan od novijih načina određivanja potencijala katodne zaštite je određivanje polarizacijskog potencijala metala korištenjem kupona. Kuponi su izrađeni od istog materijala kao i štíčena konstrukcija te se njihov rad temelji na njihovom postavljanju u određene točke u okolišu u kojem se nalazi štíčena konstrukcija te određivanjem njihova polarizacijskog

potencijala. Praktične su za primjenu u kontroliranju katodne zaštite konstrukcija u industriji, upravo zato što se lako uklone iz blizine sustava šticehog katodnom zaštitom kada je to potrebno (bilo da se zamjene novima ili više nije potrebna njihova primjena), a da se pri tome ne mora obustavljati, tj. isključivati izvor napona na konstrukciji koja se zapravo štiti od korozije.

S obzirom na to da su metalne konstrukcije za takve primjene najčešće izrađene od čelika, od toga su materijala izrađene i elektrode kupona (slika 9.) [19]. Česta je njihova izvedba tako da se ispitivana, radna elektroda nalazi zajedno u kućištu s referentnom elektrodom. Razlog tomu je da se ukloni utjecaj IR pada napona zbog utjecaja elektrolita i same udaljenosti katode i referentne elektrode između kojih se i određuje vrijednost potencijal, odnosno izvedba s nekim oblikom Lugginove kapilare.

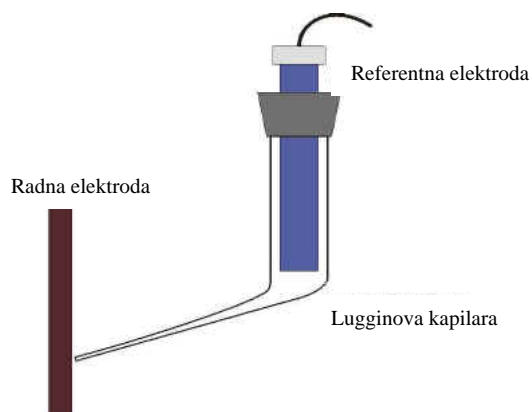


Slika 9. Čelični korozijski kuponi korišteni za simuliranje defekata u premazima za cjevovode [20]

2.13 LUGGINOVA KAPILARA

Lugginova kapilara se upotrebljava zbog toga da bi se referentna elektroda mogla staviti u blizinu radne elektrode, a da se umanje utjecaji pada napona u elektrolitu te da se uklone popratne smetnje do kojih dolazi ukoliko se referentna elektroda stavi u blizinu radne elektrode bez

Lugginove kapilare [21]. Ona (slika 4.) je načinjena od stakla, plastike ili nekog drugog materijala koji je inertan na djelovanje elektrolita u elektrokemijskoj ćeliji [22].



Slika 10. Lugginova kapilara postavljena u elektrokemijski sustav s referentnom i radnom elektrodom [22]

Izvedba Lugginove kapilare (slika 10.) je takva da ima veći otvor na vrhu za umetanje referentne elektrode te manji otvor usmjeren na radnu elektrodu, koji je toliko malen da omogućava samo neometanu difuziju uz površinu radne elektrode, odnosno da ne dolazi do dodatnog pada napona uz stijenkku kapilare u blizini radne elektrode. Unutrašnjost Lugginove kapilare je ispunjena ispitnom otopinom, točnije elektrolitom visoke vodljivosti [21].

Dakle, kao što je već navedeno glavna uloga Lugginove kapilare je smještanje referentne elektrode u blizinu radne elektrode, s ciljem minimiziranja utjecaja IR pada napona u sustavu, koji se uobičajeno pojavljuje zbog udaljenosti između elektrodi i djelovanja elektrolita.

2.14 LINEARNE POLARIZACIJSKE SONDE

Jedan od načina praćenja brzine korozije, odnosno elektrokemijske reakcije je korištenje linearnih polarizacijskih sonde i instrumenata. Njihov način nadziranja korozije u sustavu se temelji na mjerenju omjera napona i struje, točnije polarizacijskih otpora, ukoliko se primjene male vrijednosti napona (10 - 30 mV) na metalnu elektrodu na kojoj se prati razvijanje korozije [23].

Inače, polarizacijske sonde u današnje vrijeme mogu biti izvedene od različitih tipova materijala. Ipak, važno je spomenuti da postoje polarizacijske sonde s dvije, ali i one s tri elektrode. Razlika tih vrsti je da polarizacijske probe s tri elektrode, imaju u svojoj konstrukciji i referentnu elektrodu u blizini radne elektrode da bi se smanjio utjecaj elektrolita, odnosno pada napona koji u njemu nastaje [23].

Prednost primjene linearnih polarizacijskih sondi u mjerenju brzine korozije u odnosu na druge metode praćenja promjene brzine korozije ili njezine pojave uopće je da daju gotovo trenutni odziv (u roku nekoliko minuta) [24].

Dakle, radi se o elektrokemijskoj metodi motrenja korozije koja dopušta njezino praćenje direktno u realnom vremenu [25].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI

Uzoraci korišteni u ovom radu su kuponi izrađeni od konstrukcijskog čelika te prijenosna referentna Cu-Cu(II)sulfat elektroda pod nazivom PRE-Cu (proizvod tvrtke PA-EL).

- Kalomel elektroda (referentna laboratorijska elektroda), SI Analytics
- Magnezijeva anoda (katodna zaštita protektorom)
- Metal/metalni oksid (MMO) anoda (anoda od titanija s iridijevim oksidom – IrO₂ za katodnu zaštitu vanjskim izvorom struje)
- *STOPAQ* CZH, *STOPAQ*, izolacijska traka

3.2 KEMIKALIJE

Kemikalije korištene u ovom istraživanju:

- Bentonit
- Kvarc (pijesak)
- PVC cijev
- Vodovodna voda
- Zemlja, tlo

3.3 INSTRUMENTI

Instrumenti korišteni u ovom istraživanju:

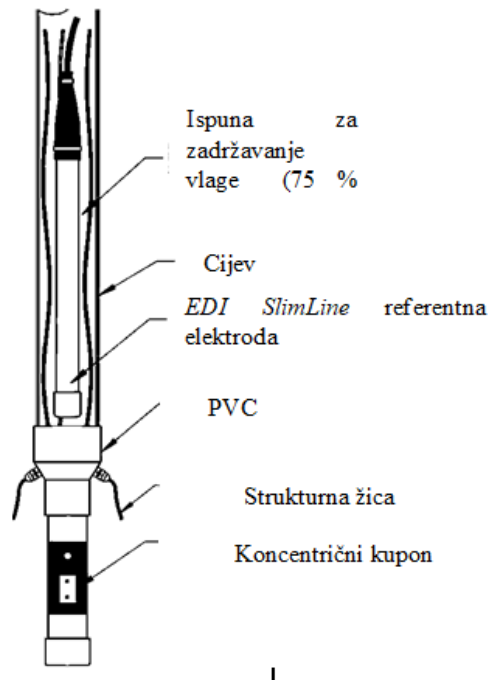
- CPDL-4, PA-EL, sakupljač podataka za katodnu zaštitu
- Kuhinjska vaga (osjetljivosti 1 g)
- MASTECH MS7221, Mass-Tech Controls, Volt/mA kalibrator (u funkciji galvanostata)
- Metar
- *MiniLog2*, Weilekes Elektronik GmbH, sakupljač podataka za katodnu zaštitu
- Orion Star A121, Thermo Scientific, običan prijenosni pH-metar (koristili ga kao voltmetar)

3.4 METODE RADA

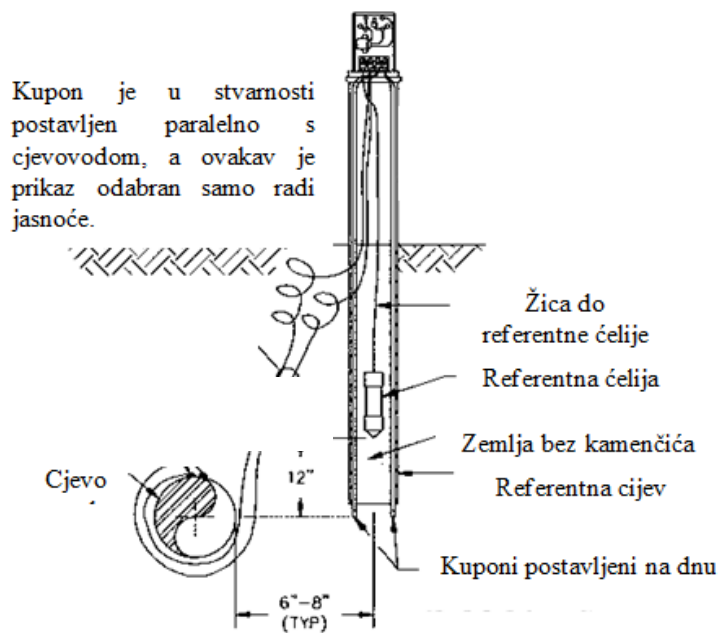
Prvi korak za provođenje eksperimenata na kojima se temelji ovaj rad je izraditi *IR-free* kupon (kupon bez dodatnog pada potencijala u elektrolitu) na temelju spoznaje iz postojećih komercijalnih kupona. Eksperimentalni dio rada se provodio kronološkim redoslijedom zbog oskudne literature o samim kuponima, a ne postoje ni dostupni zapisi o mjerenjima sličnim onima u ovome radu. Nakon što je izrađen *IR-free* kupon, provedena su mjerenja u različitim elektrolitima te na temelju različitih početnih pretpostavki.

3.5 IZRADA *IR-FREE* KUPONA NA TEMELJU POSTOJEĆIH INDUSTRIJSKIH KUPONA

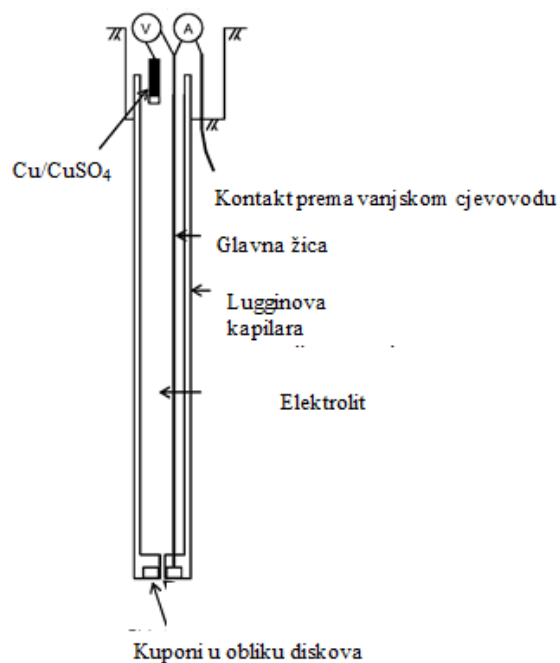
Primjeri nekih kupona bez dodatnog pada potencijala, tj. *IR-free* kupona koji su već korišteni u industriji su dani na idućim slikama.



Slika 11.1. Prvi primjer *IR-free* kupona [26]

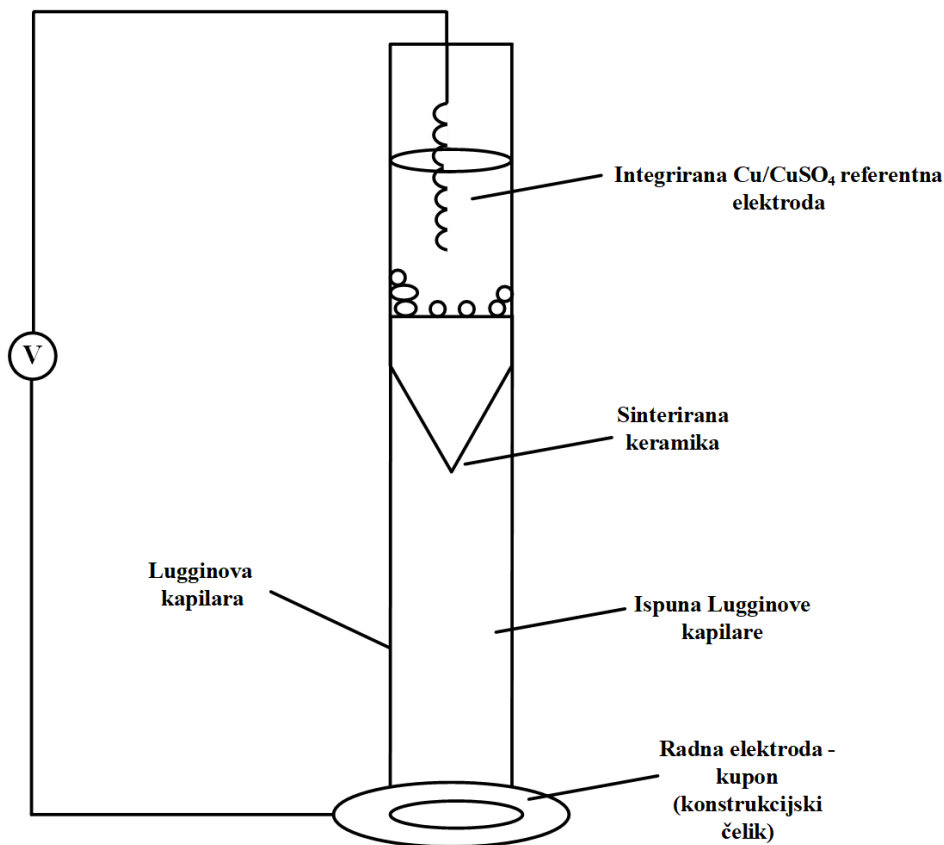


Slika 11.2. Drugi primjer industrijskog *IR-free* kupona [27]



Slika 11.3. Treći primjer *IR-free* kupona korištenog u industriji [28]

Na temelju industrijskih *IR-free* kupona prikazanih na slikama 11.1.-11-3. su izrađeni i *IR-free* kuponi korišteni za mjerenja u ovome radu (slika 12.). Svi industrijski *IR-free* kuponi u svojoj konstrukciji imaju referentnu elektrodu povezanu s kuponom Lugginovom kapilarom, a koja je ispunjena nekom vrstom ispune. Također, u svim se *IR-free* kuponima nalazi žica, tj. kontakt preko kojeg se kuponi mogu spojiti u strujni krug kao katode.



Slika 12. Shema *IR-free* kupona izrađenog za potrebe ovoga eksperimentalnog rada

Tako izrađeni kupon (slika 12.) je vertikalno postavljen u ispitni elektrolit te se kupon od ispitivanog metala (čelika) nalazi na samom dnu ispitnog uređaja, koji je oblikovan kao sonda, a kao što je prikazano na slici 11.2. referentna elektroda, koja je u ovom slučaju bila bakar – bakar(II) sulfat, se nalazi povezana s radnom elektrodom nekom vrstom Lugginove kapilare (kao što ima i primjer prikazan slikom 11.3.), a koja se često u određenim radovima i primjerima naziva i referentna cijev (vezano uz primjer na slici 11.2.). Točnije, referentna elektroda je integrirana u Lugginovu kapilaru.

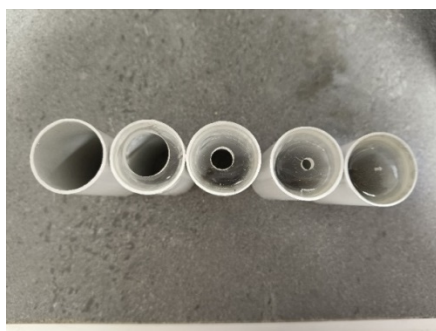
Početna mjerenja imaju kao temeljnu postavku da do dodatnog uklanjanja *IR* pada potencijala dolazi s promjenom duljine kapilare, odnosno da će uvlačenjem (integriranjem) referentne elektrode u Lugginovu kapilaru doći do uklanjanja tog dodatnog pada potencijala. Uzete su Lugginove kapilare različitih duljina, pri tome da je najveća duljina za laboratorijska mjerenja bila 26 cm (u nekima i samo 20 cm), a za mjerenja vani je ta duljina bila i do 38 cm. Eksperiment se provodio tako da se nakon svakog mjerenja Lugginova kapilara, koja je inače bila

ispunjena određenim elektrolitom, rezala, tj. skraćivala po 3 cm od prethodne vrijednosti. U početku je bila rezana s gornje strane (za rezanje bilo potrebno uklanjati referentnu elektrodu), a kasnije za provjeru je li uklanjanje referentne elektrode imalo utjecala je bila rezana sa donje strane (bilo je potrebno uklanjati radni kupon).

Nadalje, Lugginova kapilara je izrađena od PVC- a te je ispunjena tijekom mjerenja redom: ispitnim elektrolitom (vodovodnom vodom pa zemljom uzetom iz okoliša u blizini tvrtke PA-EL), a u trećem dijelu mjerenja smjesom pijeska (kvarca 75% u suhoj smjesi)/bentonit (25% u suhoj smjesi), a koja je na kraju isto namočena vodovodnom vodom. Za slučaj kada se kao ispuna koristi zemlja, potrebno je paziti da se u zemlji ne nalaze različiti kamenčići ili druge smetnje koje smanjuju provodnost ispitnog elektrolita. Ispuna sonde u trećem slučaju sadržava sličan sastav sa tлом [29], ali se radi o kontroliranijem sastavu od zemlje koja je nađena u prirodi. Inače, različite ispune kao ova pripremljena za treći dio mjerenja se koriste radi poboljšavanja kontakta između radnih i referentne elektrode.

Za što točnije vrijednosti prilikom mjerenja, tj. da bi samo donji dio čeličnog kupona bio izložen utjecaju električnog polja, u svim je eksperimentima gornji dio kupona bio zaštićen *STOPAQ* izolacijskom trakom.

Nakon što su dobiveni rezultati prvotnih mjerenja, provedena su mjerenja sa stalnom duljinom Lugginove kapilare (8 cm) te smjesom kvarca i bentonita kao ispunom, a mijenjao se promjer dna Lugginove kapilare i to redom: 30 mm (promjer same Lugginove kapilare), 20 mm, 10 mm, 5 mm i za kraj 1 mm (slika 13.).



Slika 13. Lugginove kapilare s različitim promjerima dna (promjer im je redom: 30 mm, 20 mm, 10 mm, 5 mm i 1 mm)

Nakon što su provedena mjerenja sa *IR-free* kuponom izrađenim za potrebe ovoga rada (tablica 1.), provedena su mjerenja sa nekim od komercijalno dostupnih kupona.

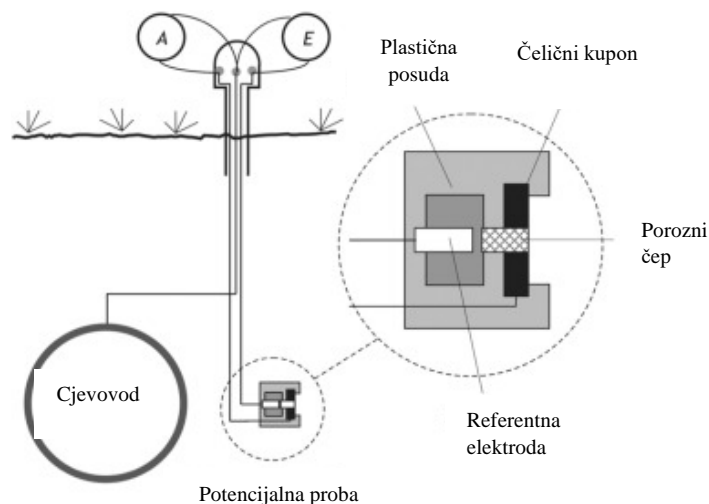
Tablica 1. Navedeni eksperimenti provedenih s *IR-free* kuponom izrađenim za potrebe ovoga rada

Vrsta ispune Lugginove kapilare	Elektrolit	Parametar Lugginove kapilare čiji se utjecaj pratio
vodovodna voda	vodovodna voda	duljina
zemlja	zemlja	duljina
komercijalno punilo	vodovodna voda	duljina
komercijalno punilo	vodovodna voda	promjer dna

3.6 PRIPREMA ISPUNE ZA LUGGINOVU KAPILARU

Kao što je već navedeno, u početku je ispuna Lugginove kapilare bila vodovodna voda, a kasnije je to bila zemlja (tlo) uzeta iz okolice tvrtke PA-EL. Komercijalna ispuna je bila jedina posebno pripremana ispuna za Lugginovu kapilaru (ispuna napravljena prema komercijalnoj elektrodi na slici 11.1). Pripremana je miješanjem 75 % suhog kvarca te 25 % suhog bentonita, odnosno njihovih masa od 0,500 kg kvarca i 0,170 kg bentonita. Nakon što se prahovi ovih dviju tvari dobro izmiješani žlicom, doda im se vodovodna voda. Vodovodne vode se dodalo 0,543 g. Masa dodane vodovodne vode je određena tako da bi se zadržala kompaktnost smjese (da se spriječi njezino ispadanje u vodovodnu vodu koja je bila elektrolit u kojem se nalazio mjereni sustav), a opet da dobro poveže sastojke da se lako unesu u unutrašnjost Lugginove kapilare.

3.7 MJERENJA



Slika 14. Praćenje katodne zaštite ukopanog cjevovoda pomoću potencijalne sonde s integriranom referentnom elektrodom [29]

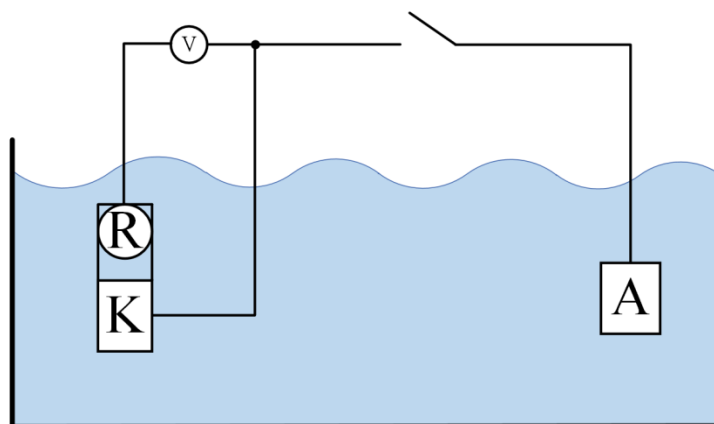
Slika 14. prikazuje jedan od mogućih načina praćenja katodne zaštite na ukopanom cjevovodu pomoću potencijalne sonde s integriranom referentnom elektrodom, ali u ovom slučaju je ispitni kupon postavljen vodoravno za razliku od mjerenog sustava u ovom radu.

3.8 ODREĐIVANJE KOROZIJSKOG POTENCIJALA METALA

Prije početka mjerenja uključnog potencijala (*ON* potencijala), bilo je potrebno odrediti korozijski potencijal katode (čelika) i anode (magnezija u slučaju katodne zaštite protektorom i MMO elektroda u slučaju katodne zaštite s vanjskim izvorom struje). Korozijski potencijal se određuje tako da se u voltmetar spoje referentna elektroda i ispitivani metal te nakon što se vrijednost koju pokazuje voltmetar ustali, odnosno kad se sustav stabilizira se odčita njegova vrijednost.

3.9 PROVOĐENJE MJERENJA POTENCIJALA *ON-OFF* (UKLJUČNO-ISKLJUČNOM) METODOM

Za početak mjerenja potrebno je spojiti katodu (radna čelična elektroda) s anodom (magnezij) preko sklopke da se električni krug može odspojiti svakih 2 s, tj. da je radni ciklus električnog sustava 18 s rada sa zatvorenom sklopkom i 2 s sa otvorenom sklopkom (odspojenim strujnim krugom), kao što je prikazano shemom na slici 15. Nadalje, potrebno je spojiti radnu elektrodu i referentnu elektrodu voltmetrom te paralelno njemu još spojiti i sakupljač podataka CPDL-4 za prikupljanje podataka (slika 16.).

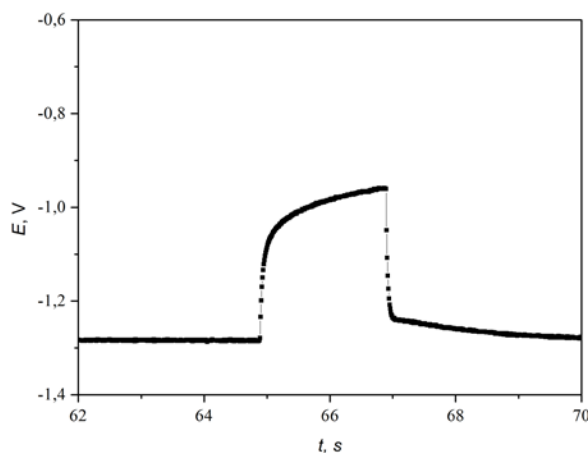


Slika 15. Kratki spoj anode (A) i katode (K) preko sklopke (R je oznaka referentne elektrode, K je oznaka za katodu, a A za anodu)



Slika 16. Sustav s katodnom zaštitom žrtvovanom anodom spreman za mjerenje *ON-OFF* (uključno-isključnog) potencijala opisanim postupkom pri čemu je elektrolit vodovodna voda

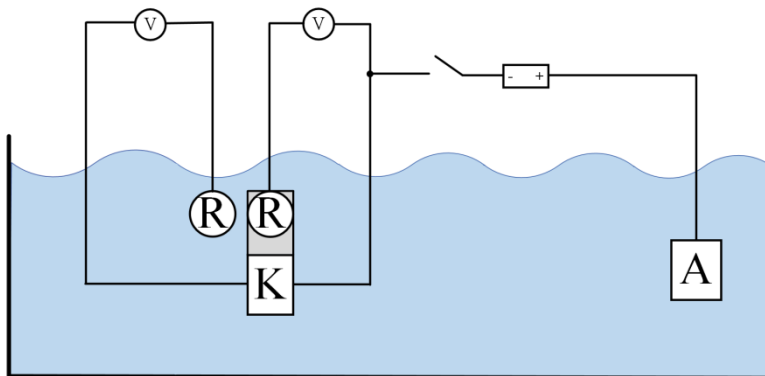
Prikupljač podataka (*Data Logger*) ima postavljeno vrijeme sakupljanja uzoraka, a koje mu se postavlja i koje je u ovome slučaju iznosilo 10 ms. Svaki uzorak se snima 2 minute. Za vrijednost *OFF* (isključnog) potencijala se uzima vrijednost nakon što prođe 100 ms od isključenja struje katodne zaštite (slika 17.) i mora se mjeriti tijekom najmanje jednog ciklusa izmjenične struje (*AC*). Ovakva vrsta mjerenja omogućuje procjenu koncentracijske polarizacije, tj. otklanja prisutnost prekomjerne polarizacije [30].



Slika 17. Polarizacijska krivulja za određivanje *ON-OFF* potencijala

S obzirom da je tijekom ovoga rada tekao kronološki, odnosno svaki se novi eksperiment temeljio na saznanjima dobivenim iz prethodnoga eksperimenta, prvi dio mjerenja se radi za katodnu zaštitu žrtvovanom anodom (magnezijevom), a nakon toga se uvodi mjerenje pri katodnoj zaštiti vanjskim izvorom struje (korištena metal/metalni oksid anoda, IrO_2). Prilikom mjerenja za sustave s vanjskim izvorom struje, stalna vrijednost struje se održava na 4 mA galvanostatom (MASTECH). Inače, vanjski izvor struje je uveden tek za mjerenja s ispunom od smjese bentonita i pijeska te za mjerenja s komercijalno korištenim kuponima bez dodatnog pada potencijala.

Eksperimenti u kojima se pratio utjecaj veličine promjera Lugginove kapilare na uklanjanje dodatnog pada potencijala su se provodili uz dodanu još jednu referentnu elektrodu, ali koja se nalazila u blizini izrađenog *IR-free* kupona da bi se provjerilo mjeri li uopće referentna elektroda integrirana u Lugginovu kapilaru i ona koja nije istu vrijednost potencijala. Zbog toga je prije tih mjerenja potrebno umjeriti referentne elektrode (onu u Lugginovoj kapilari i onu pored nje) da bi se utvrdilo imaju li sličan početni potencijal. Način provođenja mjerenja za ove eksperimente je prikazan shemom na slici 18.



Slika 18. Shema provođenja mjerenja u sustavu s *IR-free* kuponom te vanjskom dodatnom referentnom elektrodom (R je oznaka referentne elektrode, K je oznaka za katodu, a A za anodu)

Također, važno je napomenuti da je većina mjerenja bila provedena u laboratoriju, ali je bilo i nekoliko mjerenja sa zemljom kao ispunom vani (u dvorištu tvrtke PA-EL) (slika 19.), a rezultati koji su dobiveni za ta mjerenja bit će posebno naznačeni u rezultatima dobivenim u ovome radu.



Slika 19. Mjerenja provedena vani sa zemljom kao ispunom Lugginove kapilare i elektrolitom u koji je postavljen mjereni sustav pri katodnoj zaštiti žrtvovanom anodom (mjerenja u kojima se pratila ovisnost uklanjanja IR komponente o duljini Lugginove kapilare)

3.10 UMJERAVANJE REFERENTNE $Cu/CuSO_4$ ELEKTRODE

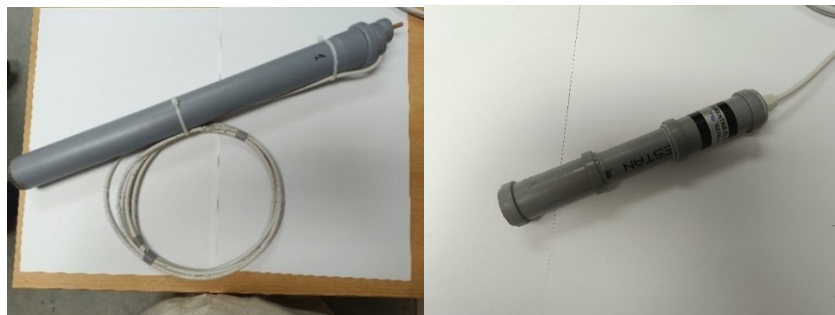
Prije odabira dviju referentnih $Cu/CuSO_4$ elektrodi, potrebno ih je umjeriti, odnosno odrediti im potencijal s obzirom na referentnu kalomel elektrodu (slika 20.). To se radi pomoću voltmetra na koji se spoje kalomel elektroda kao referentna elektroda te $Cu/CuSO_4$ komercijalna elektroda kao radna, odnosno ispitivana elektroda. Dvije najbližije vrijednosti potencijala su bile 80,5 mV i 80,4 mV, stoga su te dvije referentne elektrode bile izabrane za mjerenja u kojima se jedna elektroda nalazi integrirana u Lugginovu kapilaru, a druga služi kao etalon. Etalon je prijenosna bakar/bakrov(II) sulfat elektroda kalibrirana prema laboratorijskoj kalomel elektrodi, odnosno radi se o o elektrodi koja nije uključena u konstrukciju *IR-free* kupona.



Slika 20. Primjer umjeravanja komercijalne prijenosne referentne elektrode s laboratorijskom kalomel referentnom elektrodom

3.11 KARAKTERIZACIJA PRIMJERA KOMERCIJALNIH *IR-FREE* KUPONA

Mjerenja s komercijalnim *IR-free* kuponima provodila su se na jednak način kao i mjerenja s *IR-free* kuponom izrađenim za ovaj rad, ali na način da je katodna zaštita postignuta žrtvovanom anodom od magnezija. Mjerenja su provedena vani, odnosno u zemlji kao elektrolitu. Na sljedećim su slikama prikazani ti *IR-free* kuponi (slike 21.-25.). Prvi primjer industrijskog kupona (slika 21.) bilo je potrebno ispuniti sa zemljom, a ostali su već u sebi imali ispunu.



Slika 21. (lijevo) Prvi primjer industrijski korištenog *IR-free* kupona (Lugginova cijev i kupon)

Slika 22. (desno) Prvi primjer industrijski korištenog *IR-free* kupona – referentna elektroda



Slika 23. Drugi primjer industrijski korištenog *IR-free* kupona



Slika 24. Treći primjer industrijski korištenog *IR-free* kupona



Slika 25. Industrijski *IR-free* kuponi zakopani u zemlju kao elektrolit

3.12 LINEARNA REGRESIJA ZA MJERENJA U KOJIMA SE PRATILA OVISNOST *IR* KOMPONENTE O PROMJERU DNA KAPILARE

Za određena mjerenja *ON* potencijala u kojima se pratila ovisnost *IR* komponente (zavisna, odnosno praćena varijabla) o promjeru dna Lugginove kapilare (nezavisna varijabla), rađena je linearna regresija dobivenih rezultata u programu OriginPro, a za koju je dobivena vrijednosti, R^2 (R na kvadrat).

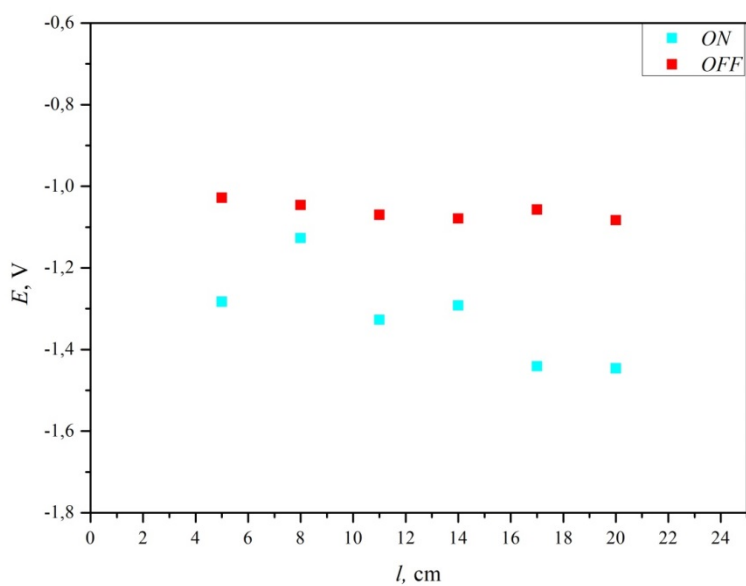
4 REZULTATI

4.1 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – VODOVODNA VODA -ŽRTVOVANA ANODA U VODOVODNOJ VODI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

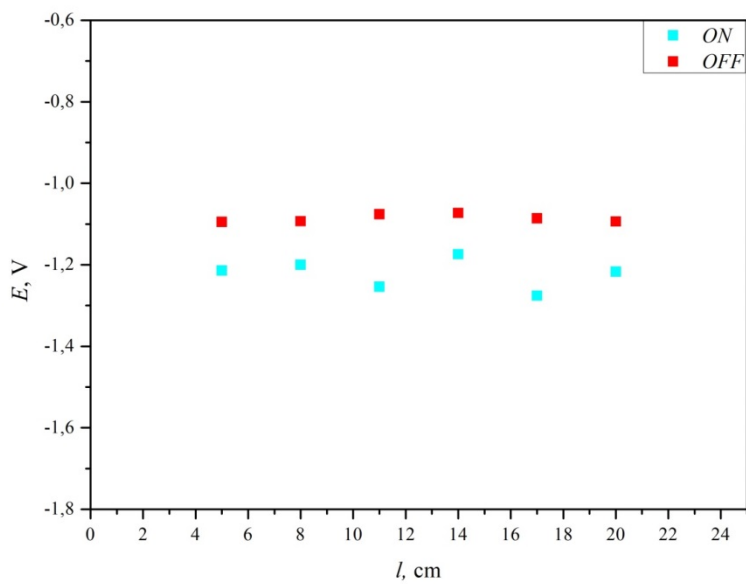
Shema spajanja *IR-free* kupona u mjerni sustav je jednaka onoj na slici 15. u eksperimentalnom dijelu rada.

Tablica 2. Korozijski potencijal katode i anode prema integriranoj Cu/CuSO₄ referentnoj elektrodi

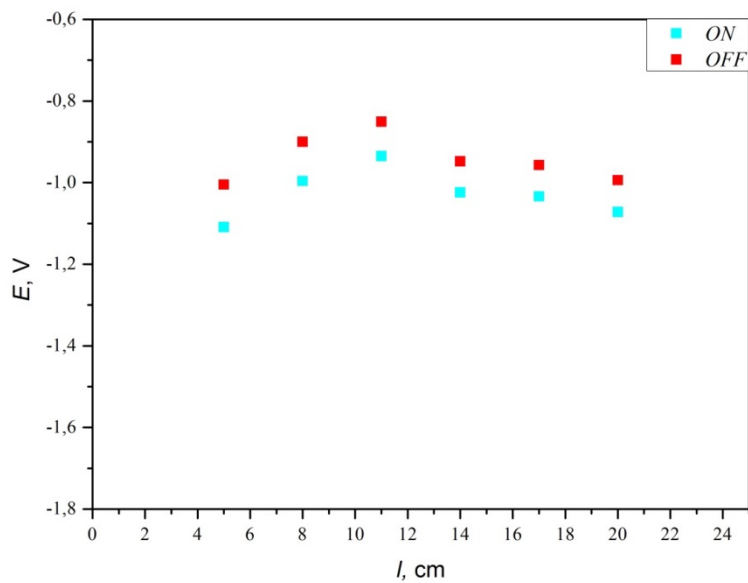
E_{kor} (konstrukcijski čelik), V	E_{kor} (magnezij), V
-0,761	-1,748
-0,626	-1,651
-0,751	-1,626



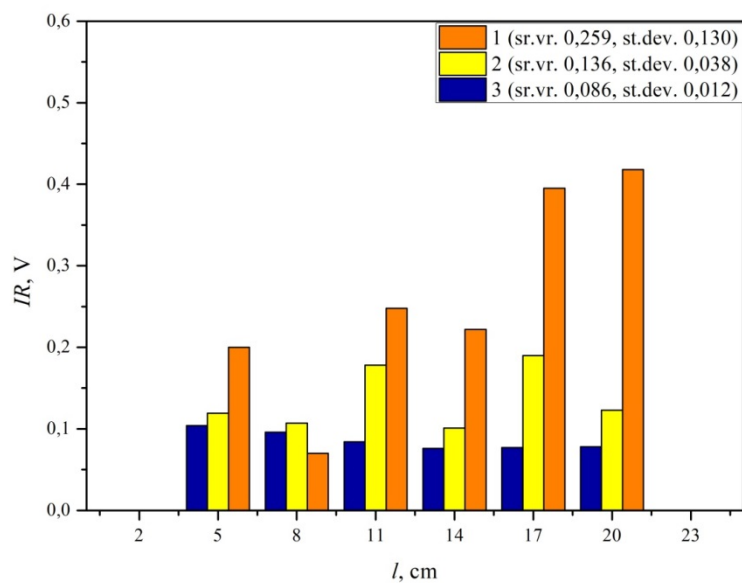
Slika 26. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 1)



Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 2)

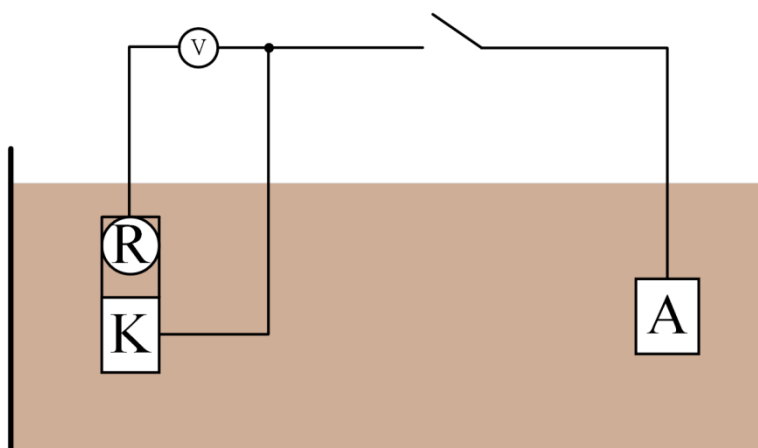


Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 3)



Slika 29. Ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare

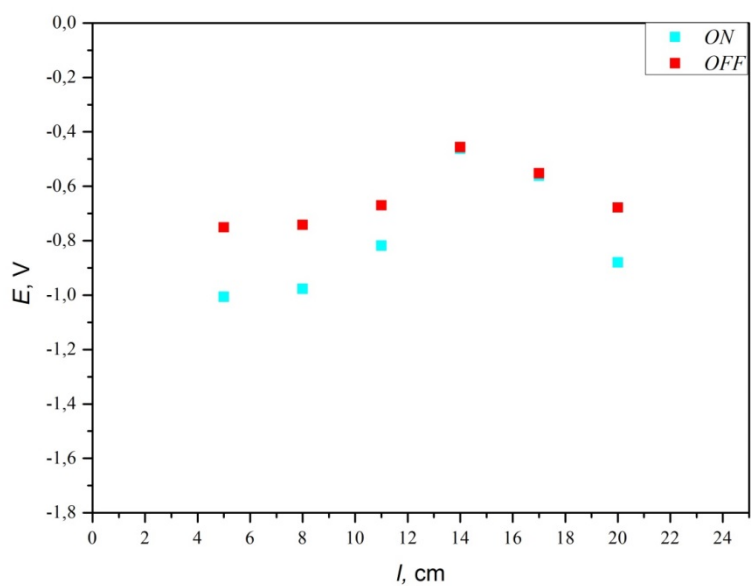
4.2 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE



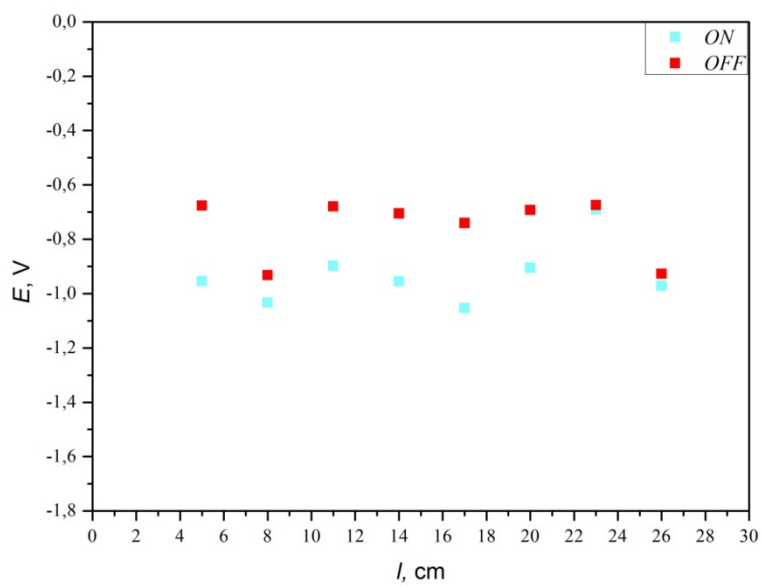
Slika 30. Shema spajanja *IR-free* kupona u mjernom sustavu

Tablica 3. Korozijski potencijal katode i anode prema integriranoj Cu/CuSO₄ referentnoj elektrodi

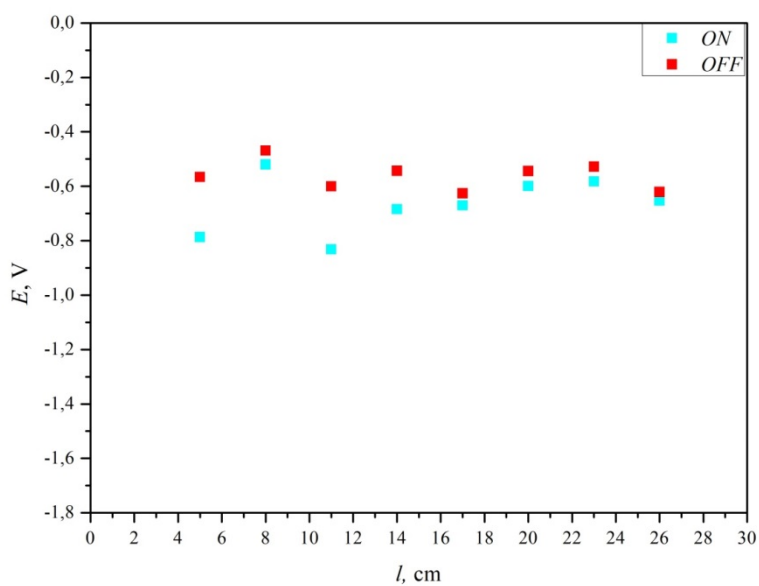
E_{kor} (konstrukcijski čelik), V	E_{kor} (magnezij), V
-0,448	-1,417
-0,426	-1,398
-0,535	-1,367



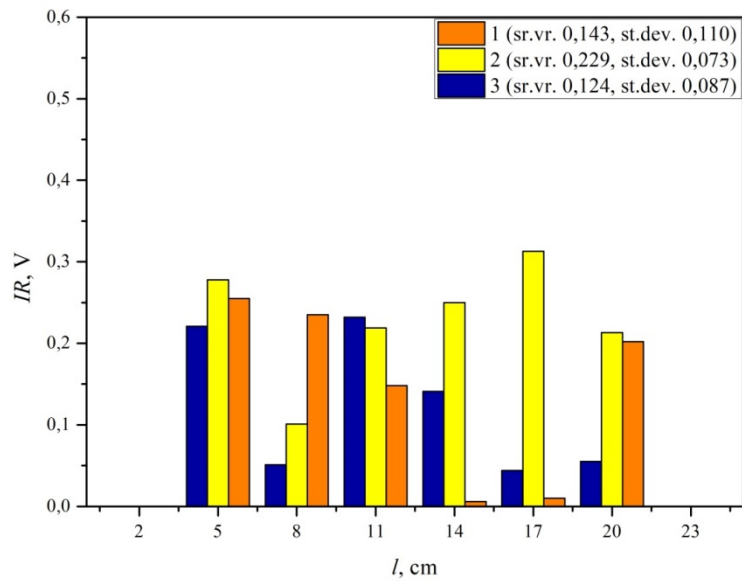
Slika 31. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 1)



Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 2)



Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 3)



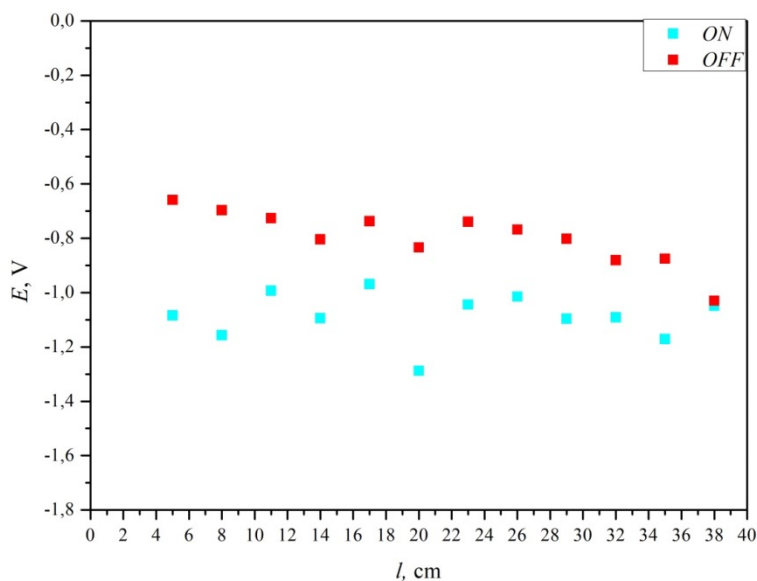
Slika 34. Ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare

4.3 *IN SITU* TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

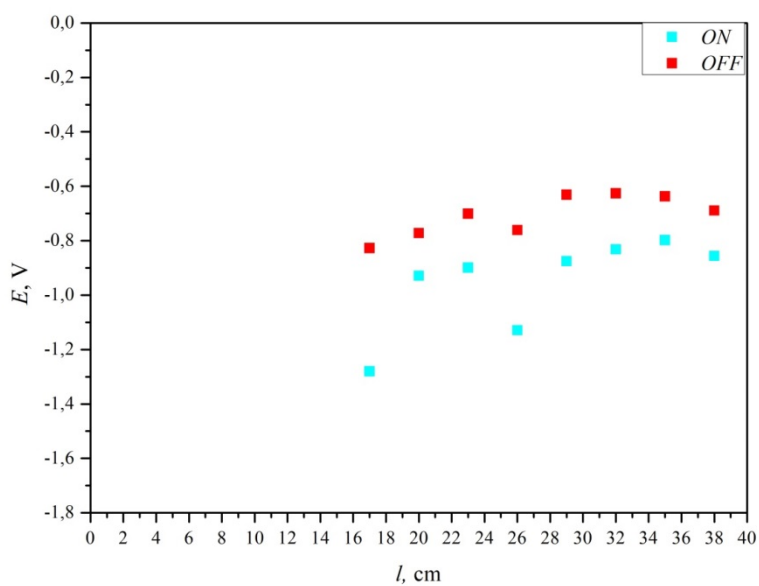
Shema spajanja *IR-free* kupona u mjerni sustav kao i na slici 30.

Tablica 4. Korozijski potencijal katode i anode prema integriranoj Cu/CuSO₄ referentnoj elektrodi

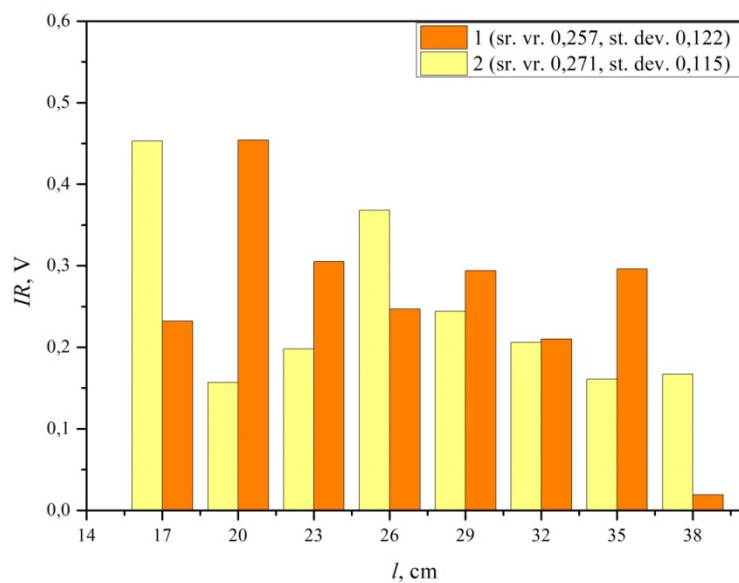
E_{kor} (konstrukcijski čelik), V	E_{kor} (magnezij), V
-0,430	-1,750
-0,282	-1,752



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 1)



Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare (mjerjenje 2)



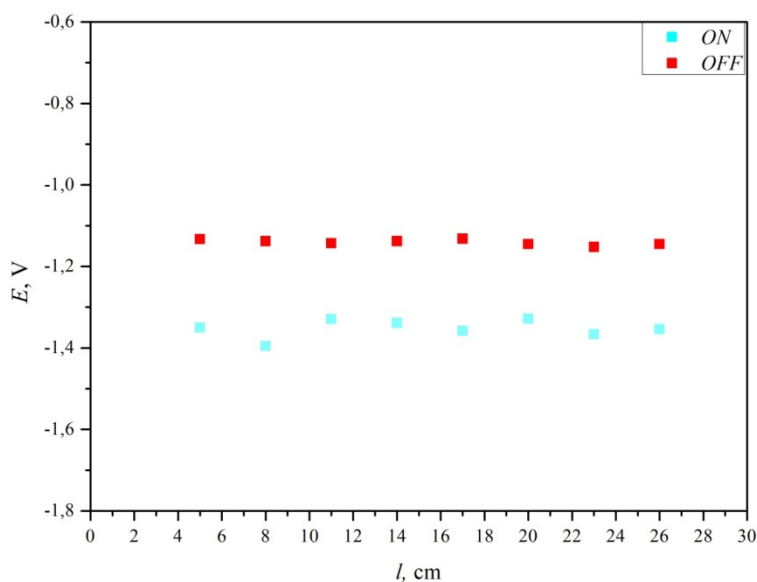
Slika 37. Ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare

4.4 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

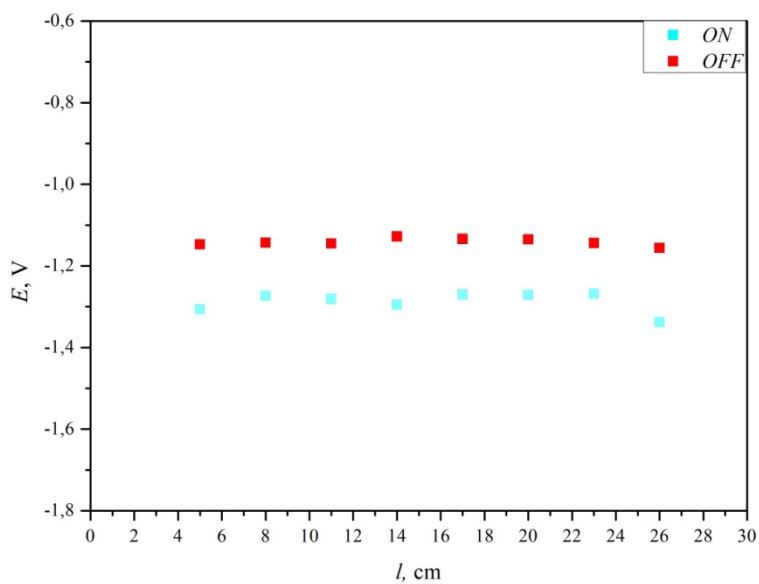
Shema spajanja *IR-free* kupona u mjerni sustav kao na slici 18. Samo bez etalonske referentne elektrode u mjernom sustavu.

Tablica 5. Korozijski potencijal katode i anode prema integriranoj Cu/CuSO₄ referentnoj elektrodi

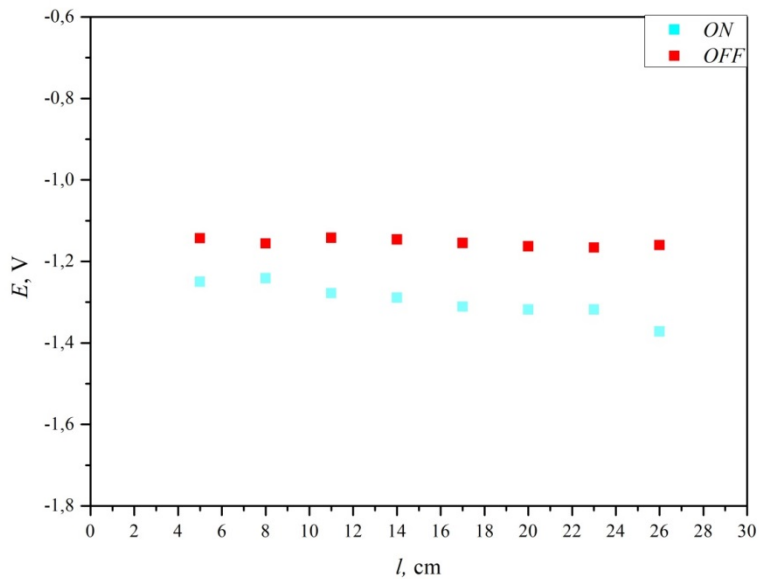
E_{kor} (konstrukcijski čelik), V	E_{kor} (MMO), V
-0,522	0,198



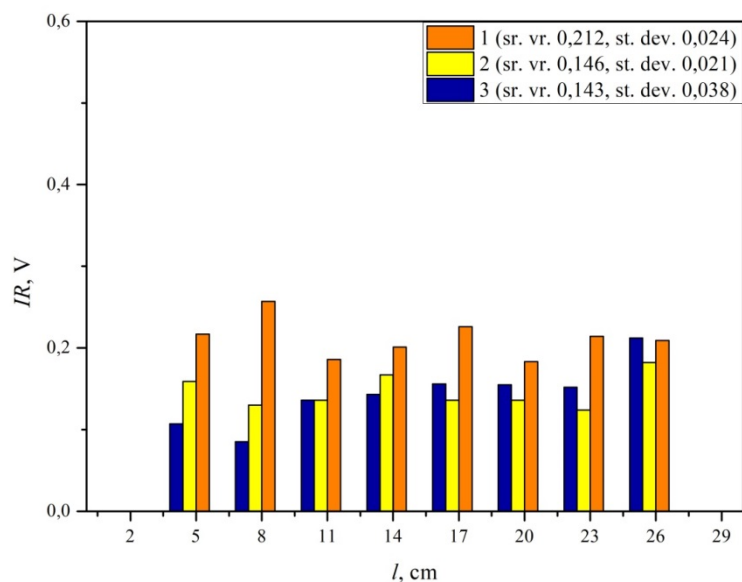
Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare kapilare ($d = 30$ mm) (mjerjenje 1)



Slika 39. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare ($d = 12$ mm) (mjerenje 2)



Slika 40. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare ($d = 6$ mm) (mjerenje 3)



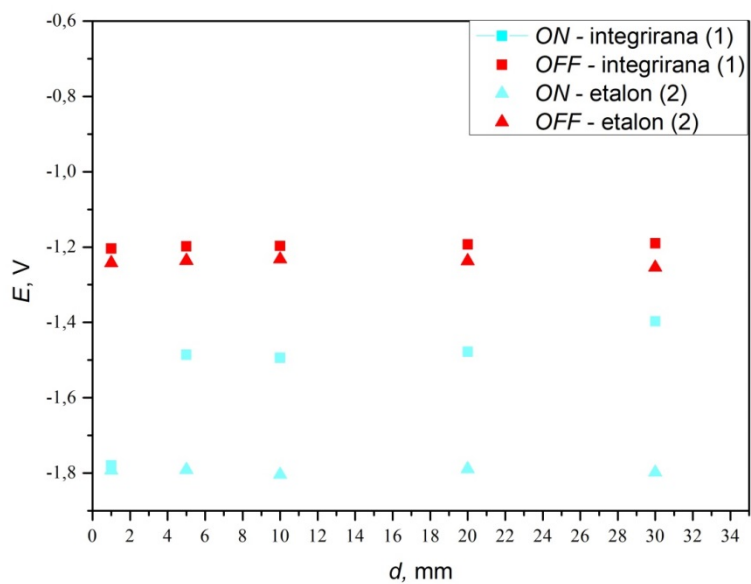
Slika 41. Ovisnost IR komponente o duljini Lugginove kapilare

4.5 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O PROMJERU DNA KAPILARE

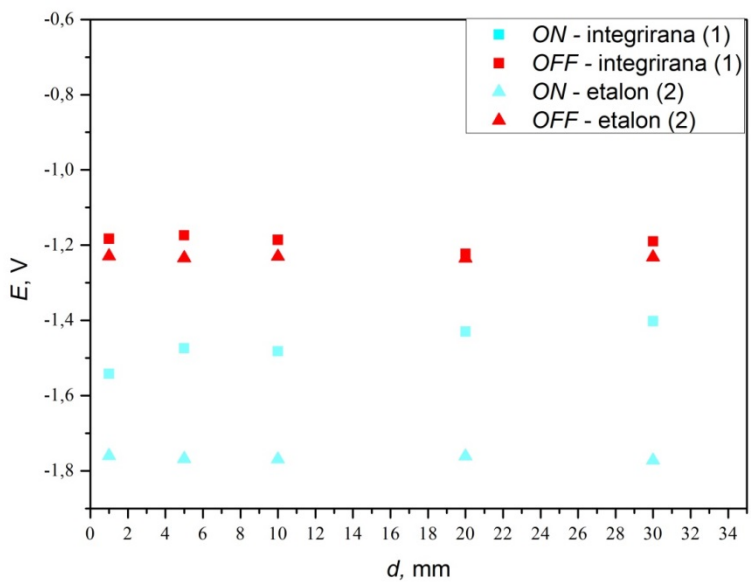
Shema spajanja IR -free kupona u mjerni sustav prema shemi na slici 18.

Tablica 6. Korozijski potencijal katode i anode prema integriranoj $Cu/CuSO_4$ referentnoj elektrodi

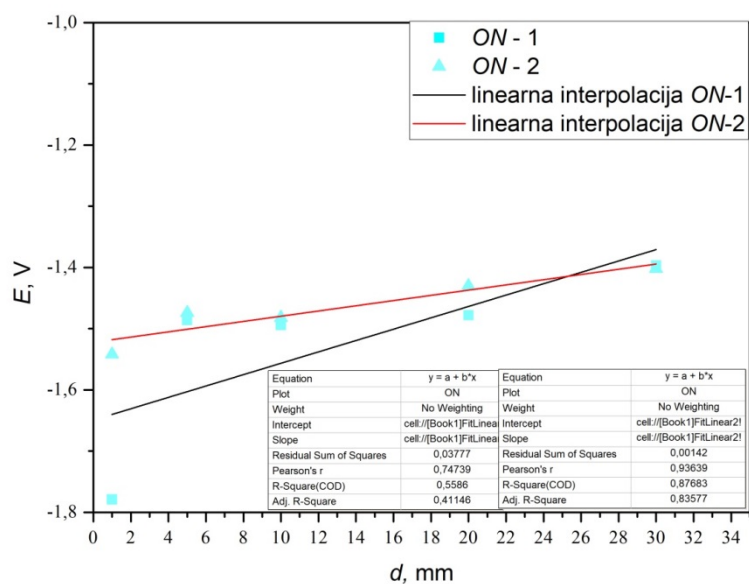
E_{kor} (konstrukcijski čelik) integrirana referentna elektroda, V	E_{kor} (konstrukcijski čelik) etalonska referentna elektroda, V
-0,739	-0,766



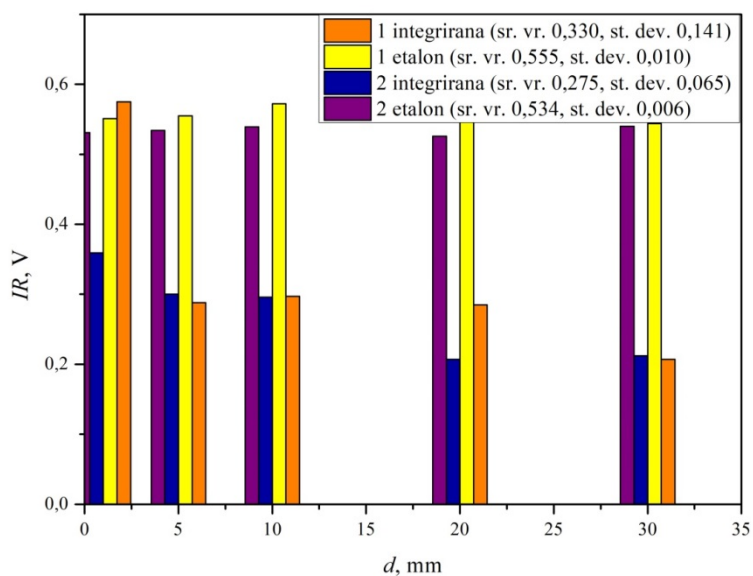
Slika 42. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o promjeru dna Lugginove kapilare (integrirana referentna elektroda u Lugginovu kapilaru i etalon) (mjerjenje 1)



Slika 43. Grafički prikaz ovisnosti *ON* i *OFF* potencijala o promjeru dna Lugginove kapilare (integrirana referentna elektroda u Lugginovu kapilaru i etalon) (mjerjenje 2)



Slika 44. Grafički prikaz ovisnosti *ON* potencijala mjerenja 1 i 2 o promjeru dna Lugginove kapilare (integrirana referentna elektroda u Lugginovu kapilari)



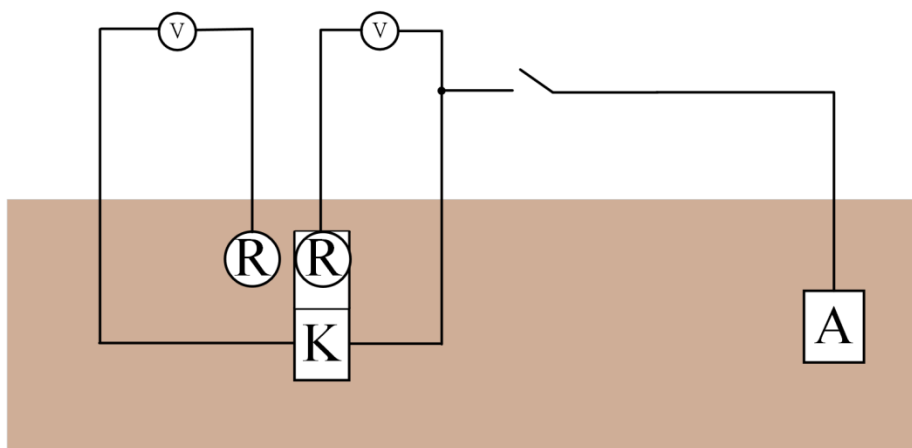
Slika 45. Ovisnost *IR* komponente o promjeru dna Lugginove kapilare

4.6 ANALIZA IR KOMPONENTE U OVISNOSTI O PRIMJENJENOJ ISPUNI

Tablica 7. Srednje vrijednosti *IR* komponenti u ovisnosti o primijenjenoj ispuni za laboratorijska mjerenja u ovisnosti o duljini Lugginove kapilare

Vrsta ispunje Lugginove kapilare	Elektrolit	Srednja vrijednost <i>IR</i> komponente za sva mjerenja i sve duljine kapilare, V	Standardna devijacija <i>IR</i> komponente za sva mjerenja i sve duljine kapilare, V
Vodovodna voda	Vodovodna voda	0,160	0,105
Zemlja	Zemlja	0,142	0,102
Punilo	Vodovodna voda	0,167	0,042

4.7 REZULTATI KARAKTERIZACIJE KOMERCIJALNIH *IR-FREE* KUPONA



Slika 46. Shema spajanja komercijalnog *IR-free* kupona u mjerni sustav
Etalon (prijenosna referentna elektroda) je imala vrijednost kalibracijskog potencijala 77,3 mV sa standardnom laboratorijskom kalomel elektrodom.

Tablica 8. Određivanje potencijala integrirane referentne Cu/CuSO₄ elektrode prema etalonu

<i>IR-free</i> kupon	<i>E/V</i>
1	-0,048
2	-0,021
3	-0,104

Tablica 9. Korozijski potencijali katode i anode

Komerrijalni kupon	E_{kor} (konstrukcijski čelik), V		Δ , V	E_{kor} (magnezij), V	
	Integrirana referentna elektroda	Etalon		Integrirana referentna elektroda	Etalon
1	-0,715	-0,757	0,042	-1,821	-1,831
2	-0,649	-0,670	0,021	-1,840	
3	-0,296	-0,393	0,097	-1,742	

Tablica 10. rezultati mjerenja potencijala katodne zaštite za komercijalne kupone (magnezij korišten kao žrtvovana anoda)

Kupon	Integrirana referentna elektroda, V			Etalon, V			$ \Delta E_{OFF} $, V	odstupanje E_{OFF} , %	$ \Delta E_{ON,int-OFFetalon} $, V	odstupanje $\Delta E_{ON,int-OFFetalon}$, %
	E_{ON}	E_{OFF}	IR	E_{ON}	E_{OFF}	IR				
1	-0,837	-0,833	0,004	-1,087	-0,984	0,103	0,151	18	0,147	18
2	-0,864	-0,788	0,076	-1,086	-0,820	0,266	0,032	4	0,044	5
3	-0,680	-0,670	0,010	-1,032	-0,748	0,284	0,078	12	0,068	10

5 RASPRAVA

Početni cilj ovoga rada bio je korelirati duljinu i promjer kapilare kupona s *IR* komponentom mjenenog potencijala katodne zaštite. Drugi cilj je bio karakterizirati komercijalno dostupne *IR-free* kupone te dati industriji dovoljno detaljan uvid u rezultate, s obzirom da nema dovoljno dostupnih izvora u literaturi o provedbi sličnih mjerenja. Upravo iz toga razloga važno je napomenuti da su mjerenja provedena tako da je svako sljedeće mjerenje je planirano sukladno rezultatima prethodnog mjerenja te su tako prikazani i rezultati ovoga rada.

Nernstova jednadžba (5) [9] je jedna od temeljnih elektrokemijskih jednadžbi, i govori o čemu sve ovisi elektrokemijski potencijal elektrode.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a^* \quad (5)$$

Upravo je ta jednadžba bila početna postavka za ovaj rad. Naime, standardni elektrodni potencijal je konstantna veličina za određeni metal u pripadajućem elektrolitu, a ukoliko se i temperatura koja ulazi u jednadžbu smatra konstantnom vrijednosti, onda elektrodni potencijal ovisi samo o koncentraciji prisutnih iona u elektrolitu. Ipak, u ovome se radu nije mjerila direktno koncentracija iona u elektrolitu, već potencijal katodno šticećenog sustava, kao indirektna mjera koncentracije prisutnih iona.

Kao što je već navedeno u eksperimentalnom dijelu ovoga rada *IR-free* kuponi su novi trend u industriji koji se izrađuju kao pokušaj uklanjanja *IR* komponente. Stoga je u ovom radu karakteriziran *IR-free* kupon konstruiran u laboratoriju za potrebe ovog rada te komercijalno dostupni kuponi. Parametri geometrije koji su se mijenjali, kao što je već navedeno, su bili duljina Lugginove kapilare te promjer njezinog dna. Nadalje, ispitan je i utjecaj vrste elektrolita na iznos *IR* komponente. Svaki je eksperiment ponavljan nekoliko puta da bi rezultati bili mjerodavni jer nije bilo provedenih sličnih mjerenja u dostupnoj literaturi. Također, u ovoj će raspravi biti komentirana vrijednost *IR* komponente, a koja je zapravo razlika *ON* i *OFF* potencijala.

Sva mjerenja su rađena u laboratorijskom okruženju, osim pojedinih primjera sa zemljom kao ispunom i elektrolitom koja su bila moguća za provedbu na terenu, odnosno u stvarnom okruženju u kakvom se koriste *IR-free* kuponi.

5.1 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – VODOVODNA VODA -ŽRTVOVANA ANODA U VODOVODNOJ VODI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

Prije mjerenja potencijala, bilo je potrebno izmjeriti korozijski potencijal katode (konstrukcijski čelik) i anode (magnezijska). Korozijski potencijali katode i anode prikazani su tablično za pojedino mjerenje (tablica 2.). Nakon toga je laboratorijski napravljen *IR-free* kupon postavljen u mjerni sustav prema shemi na slici 15. Kupon se postavljao uvijek na istu razinu u elektrolitu, tako što se Lugginova kapilara zajedno s referentnom elektrodom u svakom eksperimentu, rezanjem Lugginove kapilare, stavljala toliko dublje u vodovodnu vodu kao ispitni elektrolit, koliko je bila skraćena.

Po uključanju katodne zaštite kupona spajanjem magnezijske anode te nakon stabilizacije potencijala, a koja je trajala sat vremena, započeta su mjerenja u sustavu s katodnom zaštitom žrtvovanom anodom. Rezultati dobiveni uzastopnim mjerenjima su prikazani grafovima na slikama 26.-28., a koji prikazuju ovisnost *ON* i *OFF* potencijala o duljini Lugginove kapilare. U sva tri uzastopna mjerenja rađeno je s istim duljinama Lugginove kapilare. Sva ponovljena mjerenja za sustav u kojem je vodovodna voda ispunjena Lugginove kapilare i elektrolit su imala vrijednosti *ON* i *OFF* potencijala između korozijskih potencijala magnezija i konstrukcijskog čelika prikazanih u tablici 2., a što ukazuje na to da je došlo do katodnog pomaka potencijala za čelični kupon. Nadalje, vidljivo je da je u sva tri mjerenja *OFF* potencijal relativno stabilan uz određene fluktuacije kao posljedice njegovog uspostavljanja na površini katode. Također, primjećuje se približavanje *ON* i *OFF* krivulja tijekom mjerenja nizom kako su se provodila. Ipak, u trećem mjerenju (graf na slici 28.) je vidljiva ustaljena razlika između *ON* i *OFF* potencijala za različite duljine Lugginove kapilare ukoliko se analiziraju samo grafovi *ON* i *OFF* krivulji. Objašnjenje navedenog je u tome što su prvo, drugo i treće mjerenje rađeni sukcesivno, pa je za treće mjerenje sustav imao najviše vremena za stabilizaciju.

Vrijednosti *IR* komponente za sva tri ponavljanja su prikazane grafom na slici 29. Iz rezultata je vidljivo da u nijednom ponavljanju mjerenja zadani sustav nije došlo do potpunog uklanjanja *IR* komponente. Iako postoji određeni trend smanjenja i povećanja *IR* komponente s promjenom duljine Lugginove kapilare, on se nikako ne ustaljuje u ova tri provedena mjerenja, tj. ne dobivaju se najniža i najviša vrijednost *IR* komponente za iste vrijednosti duljine Lugginove

kapilare. Ipak, ekstrakcijom *IR* komponente kao razlike *ON* i *OFF* potencijala u trećem mjerenju se uočava trend njezinog smanjenja s povećanjem duljine kapilare.

Izračunate su statističke vrijednosti za lakšu usporedbu ponovljenih mjerenja u programu Excel, a koje su srednja vrijednost *IR* komponenti za pojedine duljine Lugginove kapilare i njihova standardna devijacija. Najnižu srednju vrijednost *IR* komponente (0,086 V) tako pokazuje treće mjerenje, koje ujedno ima i najmanju raspršenost podataka, tj. vrijednost standardne devijacije (0,012 V). Najniža standardna vrijednost devijacije ukazuje na to da tijekom vremena provođenja eksperimenta dolazi do stabilizacije polarizacije kupona. Nadalje, prvo mjerenje pokazuje nižu vrijednost *IR* komponente (0,259 V) nego drugo mjerenje (0,136 V), ali ima veću raspršenost podataka (0,130 V), nego drugo (0,038 V).

5.2 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

Kao što je vidljivo iz tablice 3., vrijednosti korozijskih potencijala su nešto pozitivnije nego u eksperimentima s vodovodnom vodom kao ispunom Lugginove kapilare i elektrolitom, a razlog tomu je drugačiji medij u kojem se sustav nalazi, odnosno zemlja je medij manje specifične vodljivosti od vodovodne vode. *IR-free* kupon je spojen u mjerni sustav prema shemi na slici 30. Kupon se postavljao uvijek na istu razinu u elektrolitu, tako što se Lugginova kapilara zajedno s referentnom elektrodom u svakom eksperimentu, rezanjem Lugginove kapilare, stavljala toliko dublje u zemlju kao ispitni elektrolit, koliko je bila skraćena.

Rezultati mjerenja *ON* i *OFF* potencijala u sva tri mjerenja sa istim početnim postavkama su prikazani slikama 31.-33. Ponavljani mjerenja sa zemljom kao elektrolitom i ispunom Lugginove kapilare, pokazuju općenito drugačije vrijednosti od eksperimenata s vodovodnom vodom. Zemlja nije bila vlažena vodom prije stavljanja u kapilaru, već je stavljana onakva kakva je uzeta iz okolice tvrtke PA-EL, odnosno uzeta je onakva kakva je u bila u realnom okolišu u trenutku provođenja ispitivanja. Naime, u sva ti ponovljena mjerenja sa zemljom koja su provedena u laboratoriju, *OFF* komponenta pokazuje veće promjene vrijednosti s promjenom duljine Lugginove kapilare, odnosno veće su fluktuacije njezine vrijednosti za sva tri mjerenja.

Dakle, nije postignuta stabilnost mjerenja potencijala za vrijeme provođenja eksperimenta. Sva tri mjerenja pokazuju vršne vrijednosti i za krivulju *ON* i za krivulju *OFF* potencijala, tj. vrijednosti koje svojim iznosom značajnije odstupaju od onih za druge duljine Lugginove kapilare. Prvo mjerenje (slika 31.) se razlikuje od drugog i trećeg (slike 32. i 33.), jer pokazuje samo jednu vršnu vrijednost *ON* i *OFF* potencijala, dok ovi imaju po dvije.

Nadalje, sva tri mjerenja pokazuju barem za jednu duljinu Lugginove kapilare vrijednost *IR* komponente blisku nuli, a što znači da se u ovom eksperimentu postiže prava svrha *IR-free* kupona. Ipak, to uklanjanje *IR* komponente se za svako ponovljeno mjerenje se javlja kod različite duljine Lugginove kapilare pa se nijedna duljina ne može uzeti kao idealna za provođenje svih tih mjerenja.

Daljnja analiza *IR* komponente je dana uz graf na slici 34., a na kojem je ponovno kao i u eksperimentima s vodovodnom vodom napravljena statistička analiza podataka u programu Excel. Tako ponovno najnižu srednju vrijednost *IR* komponente pokazuje treće mjerenje (0,124 V), ali ono u ovome slučaju ima veću standardnu devijaciju (0,087 V), nego drugo mjerenje (0,073 V) čija je standardna devijacija u ovom slučaju najniže vrijednosti. Drugo mjerenje ima najvišu srednju vrijednosti *IR* komponente, a koja iznosi 0,229 V. Za ovu skupinu eksperimenata nije postignuta stabilizacija polarizacije kupona, tj. nije došlo do smanjenja vrijednosti standardne devijacije s porastom broja mjerenja. Također, važno je naglasiti da tijekom ovih mjerenja nije uočen trend smanjenja ili povećanja *IR* komponente s promjenom duljine Lugginove kapilare.

5.3 *IN SITU* TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – ZEMLJA – ŽRTVOVANA ANODA U ZEMLJI U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

Prema vrijednostima korozijskih potencijala prikazanih u tablici 4., vidljivo je da se značajnije razlikuju vrijednosti prvog i drugog ponavljanja mjerenja, a razlog tomu su različiti uvjeti u okolišu, tj. različita vlažnost zemlje, prilikom mjerenja elektrodi zakopanih u zemlju. *IR-free* kupon je spojen u mjerni sustav prema shemi na slici 30.

Na slikama 35. i 36. su prikazani grafovi za pojedino mjerenje. Ova mjerenja su provedena u samo dva ponavljanja jer se rezultati nisu previše razlikovali od mjerenja provedenih

u zemlji u laboratorijskom okruženju ukoliko se gleda na oscilacije *ON* i *OFF* potencijala. U ovim mjerenjima *OFF* komponenta ponovno značajnije mijenja svoju vrijednost za različite duljine kapilare te se stoga na grafovima pojavljuju određene fluktuacije (u obliku vršnih vrijednosti), a koje su se pojavile za svako od mjerenja na različitoj vrijednosti duljine Lugginove kapilare. Mogući razlog za to je i što za svako ponovljeno mjerenje možda nije postignuta ista kompaktnost tla (u prvom mjerenju kapilara je bila kao i u prethodnim mjerenjima skraćivana sa strane referentne elektrode te je bilo potrebno nabijati zemlju u kapilaru za mjerenje nakon svakog skraćivanja), ali ne može se sa sigurnošću utvrditi stvarni razlog dobivenih fluktuacija vrijednosti potencijala. Nema vidljivog približavanja ili udaljavanja *ON* i *OFF* krivulje za različita mjerenja. Nažalost, drugo je mjerenje provedeno zaključno s duljinom Lugginove kapilare od 17 cm jer je došlo do pucanja referentne Cu/CuSO₄ elektrode zbog njezine istrošenosti pa nisu određene vrijednosti potencijala bile za kraće Lugginove kapilare.

Ponovno je vidljiv određeni trend smanjenja i povećanja vrijednosti *IR* komponenti (slika 37.), ali se on i dalje nije ustalio za određenu vrijednost duljine Lugginove kapilare, tj. ostao je raspršen. Prvo mjerenje pokazuje, kao i mjerenja provedena u laboratoriju, jednu vrijednost duljine Lugginove kapilare pri kojoj dolazi do poništavanja *IR* komponente. U drugom slučaju nije zabilježeno uklanjanje *IR* komponente za mjerene duljine Lugginove kapilare, ali s obzirom na već ranije spomenuto prekidanje mjerenja, ne može se tvrditi da daljnjim provođenjem eksperimenta ona ne bi bila uočena.

Kao i za prethodna mjerenja, napravljena je statistička obrada podataka u programu Excel. Drugo mjerenje ima veću srednju vrijednost zaostale *IR* komponente (0,271 V) nego prvo mjerenje (0,257 V). Ipak, standardna devijacija za drugo mjerenje je niže vrijednosti (0,115 V) nego za prvo mjerenje (0,122 V). Stoga se može zaključiti da za razliku od mjerenja sa zemljom u laboratorijskom okruženju, dolazi do stabilizacije polarizacije kupona tijekom vremena. Ipak, s obzirom da su ova mjerenja provedena u stvarnom okolišu, ne smiju se zanemariti i utjecaji okolnih konstrukcija na vrijednosti dobivene mjerenjima.

Važno je napomenuti da je drugo mjerenje u ovom eksperimentu prvo mjerenje u kojem je uvedeno skraćivanje Lugginove kapilare s donje strane (strane radnoga kupona), a sva mjerenja do tada su bila provođenja skraćivanjem s gornje strane (strana u koju je natakuta referentna elektroda). Razlog tomu je da se ukloni utjecaj nabijanja zemlje, tj. da se referentna

elektroda ne izvlači iz cijevi da bi se zadržao tijekom svih mjerenja isti kontakt elektrolita-ispune sa referentnom elektrodom.

5.4 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O DULJINI KAPILARE

Zbog jednostavnosti mjerenja eksperimenti su nastavljeni u laboratoriju s vodovodnom vodom kao elektrolitom. Vodovodna voda je odabrana za elektrolit jer je vodljiviji medij te u njoj brže dolazi do uspostavljanja stabilizacije nego u zemlji.

Kao što je navedeno, za ovaj dio mjerenja nije bilo određivanja korozijskog potencijala prije mjerenja vrijednosti *ON* i *OFF* potencijala zbog njihovih približno ustaljenih vrijednosti za pojedinu elektrodu kroz prethodna mjerenja.

Mjerenja su provedena tako što je bila uvedena izolacijska traka na području gdje je referentna elektroda postavljena u Lugginovu kapilaru da bi se osigurala izolacija, punila od vodovodne vode koja je u ovom slučaju bila samo okolni elektrolit. Zbog toga su dobivene gotovo stalne vrijednosti svakog pojedinačnog potencijala (i *ON* i *OFF* potencijala) (mjerenje 1) (slika 38.), a shodno tome i *IR* komponente kao njihove razlike. Taj je trend popraćen i u mjerenjima 2 i 3 (slike 39. i 40.), ali je u njima došlo do smanjenja *IR* komponente kod pojedinih duljina Lugginove kapilare, tj. približavanja *ON* i *OFF* krivulje, zbog toga što je u tim mjerenjima dodan čep manjeg promjera na dno Lugginove kapilare da bi se ispitalo utjecaj promjera na prisutnost *IR* komponente. Razlog tomu je što u prvom mjerenju nije bilo izraženog utjecaja duljine kapilare kao parametra na vrijednosti pojedinih potencijala i shodno tome njihove razlike. Fluktuacije u vrijednosti *OFF* potencijala su u potpunosti uklonjene, tj. sustav se u njima uspio stabilizirati. Također, dolazi do približavanja *ON* i *OFF* krivulja u svakom sljedećem mjerenju, tj. dolazi do smanjivanja *IR* komponente s vremenom, a razlog tomu je da se postiže relativno brzo stabilna faza mjerenja potencijala (mjerenja rađena sukcesivno).

Drugo mjerenje (slika 39.) pokazuje najmanju vrijednost *IR* komponente za duljinu Lugginove kapilare od 23 cm, a treće (slika 40.) za duljinu od 8 cm. Dakle, ponovno nije bilo

moгуće odrediti vrijednost duljine kapilare za koju se mođe reći da najviše uklanja *IR* komponentu za sva mjerenja.

Statistička obrada podataka u programu Excel daje dodatni uvid u dobivene podatke (graf na slici 41.). Prvo mjerenje pokazuje najveću vrijednost *IR* komponente od 0,212 V. Treće mjerenje ima najniđu srednju vrijednost *IR* komponente (0,143 V), ali mu je istovremeno standardna devijacija (0,038 V) nešto veća nego za drugo mjerenje (0,021 V). Navedeno daje naslutiti da smanjenjem promjera dna Lugginove kapilare, dolazi do dodatnog smanjenja *IR* komponente, stoga su sljedeća provedena ispitivanja s ovim parametrom.

5.5 LABORATORIJSKO TESTIRANJE SUSTAVA LUGGINOVA KAPILARA – PUNILO – NARINUTA STRUJA U OVISNOSTI O PROMJERU DNA KAPILARE – DODANO MJERENJE ETALONOM

Vrijednosti korozijskog potencijala konstrukcijskog čelika ukazuju na to da referentna elektroda integrirana u Lugginovu kapilaru i etalon mjere sličnu vrijednost potencijala (tablica 6.).

Za ovu vrstu eksperimenata su napravljena dva mjerenja. Dobivene su slične vrijednosti potencijala u oba mjerenja i za mjerenja s referentnom elektrodom integriranom u kapilaru i u onima s etalom. Rezultati oba mjerenja s etalom su gotovo identični, a što se vidi iz grafova na slikama 42. i 43. Ipak, vrijednosti dobivene za mjerenja s referentnom elektrodom integriranom u kapilaru se značajnije razlikuju, ali prate jednak trend (grafovi na slikama 42. i 43.). Vrijednosti *OFF* potencijala su gotovo stalne vrijednosti za oba mjerenja i to mjerena i s integriranom referentnom elektrodom i u onima s etalom te nisu prisutne fluktuacije u njegovoj vrijednosti. Stoga se mođe zaključiti da punilo ne remeti mjerenje, odnosno da s njegovom primjenom kao ispunom kapilare se gotovo trenutno uklanja dodatna komponenta polarizacije na čeličnom kuponu. Manje razlike u *OFF* potencijalu između mjerenja s integriranom referentnom elektrodom i etalom se mogu pripisati drugoj *IR* komponenti, a koja je pad potencijala unutar Lugginove kapilare koji nastaje prolaskom struje katodne zaštite kroz punilo.

Graf na slici 44. na kojem je napravljena linearna interpolacija u programu *OriginPro*, prikazuje oblikom *ON* i *OFF* krivulji da do najvećeg uklanjanja *IR* komponente dolazi za najveći promjer dna Lugginove kapilare ($d = 30$ mm). Utvrđena je linearna ovisnost *IR* komponente o promjeru dna kapilare. Tome u prilog ide vrijednost R^2 za drugo mjerenje, a koja iznosi relativno visokih 0,877.

Iz statističkih podataka, izračunatih u programu Excel, dodanih uz graf na slici 45., vidljivo je da mjerenja s etalomom u oba slučaja pokazuju veću srednju vrijednost *IR* komponente nego ona s integriranom referentnom elektrodom. Upravo taj podatak je dokaz da Lugginova kapilara zaista pridonosi smanjenju *IR* komponente, ali ne osigurava njezino potpuno uklanjanje. Mjerenja s etalomom imaju manje vrijednosti raspršenosti podataka (0,010 V i 0,006 V), nego mjerenja s referentnom elektrodom integriranom u Lugginovu kapilaru (0,141 i 0,065). Radi se o dodatnom dokazu da promjer dna kapilare ima utjecaj na uklanjanje *IR* komponente za mjerenja u kapilari, a kao što je pretpostavljeno u prethodnoj grupi eksperimenata. Nadalje, ukoliko se posebno analiziraju mjerenja s integriranom referentnom elektrodom i ona s etalomom, sve izračunate statističke vrijednosti se u tom slučaju smanjuju s vremenom provođenja eksperimenta, odnosno dolazi do stabilizacije polarizacije kupona u vremenu, a što se vidi iz grafičkog prikaza na slici 45.

5.6 ANALIZA *IR* KOMPONENTE U OVISNOSTI O PRIMJENJENOJ ISPUNI

Analiza srednjih vrijednosti *IR* komponente i njihovih standardnih devijacija za laboratorijska mjerenja u kojima se određivala ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare su prikazana u tablici 7. Iz navedenih podataka vidljivo je da je u eksperimentima u kojima je kao ispuna Lugginove kapilare korištena zemlja imaju najmanju vrijednosti zaostale *IR* komponente (0,142 V), ipak mjerenja s punilom kao ispunom pokazuju najmanju vrijednost standardne devijacije (0,102 V), odnosno raspršenosti podataka. S druge strane, mjerenja sa komercijalnim punilom kao ispunom kapilare imaju najveću srednju vrijednost zaostale *IR* komponente (0,167 V). Iz navedenog slijedi da je zemlja najbolja ispuna za mjerenja s Lugginovom kapilarom jer najviše uklanjaju zaostalu *IR* komponentu. Nadalje, zbog toga što mjerenja s punilom imaju već navedenu najmanju vrijednost standardne devijacije, punilo kao

ispuna dodaje stabilnost prilikom mjerenja potencijala. Ipak, važno je naglasiti da nema značajnijih odstupanja srednjih vrijednosti *IR* komponenti za različite korištene ispune.

5.7 REZULTATI KARAKTERIZACIJE KOMERCIJALNIH *IR-FREE* KUPONA

Karakterizacija komercijalnih *IR-free* kupona je provedena tako da su se ponovno određivale vrijednosti *ON* i *OFF* potencijala. Prije tog mjerenja određen je korozijski potencijal anode i katode u odnosu na integriranu referentnu elektrodu u Lugginovu kapilaru i na etalon. Dobivene vrijednosti korozijskog potencijala konstrukcijskog čelika i magnezija za prva dva komercijalna kupona bile su slične vrijednostima u prethodnim eksperimentima, dok je korozijski potencijal konstrukcijskog čelika za treći komercijalni kupon imao nešto pozitivniju vrijednost (tablica 9.). Nadalje, utvrđena je početna razlika potencijala referentne elektrode integrirane u Lugginovu kapilaru i etalona, a razlog tomu je njihova udaljenost u elektrolitu, tj. u zemlji u koju su bili ukopani te različitoj udaljenosti od katodno štice kupona (tablica 8.). Shema spajanja komercijalnih *IR-free* kupona u mjerni sustav prikazana je na slici 46.

Tablica 10. prikazuje vrijednosti *ON* i *OFF* potencijala za mjerenja provedena s komercijalnim kuponima te njihove *IR* komponente. Iako je glavni kriterij katodne zaštite *OFF* potencijal, u slučaju *IR-free* kupona je to *IR* dodatni pad potencijala u elektrolitu te u polju struja katodne zaštite. Vidljivo je da prvi komercijalni *IR-free* kupon ima najnižu vrijednost preostale *IR* komponente, dok drugi komercijalni *IR-free* kupon pokazuje najveću vrijednost zaostale *IR* komponente ukoliko su navedeni potencijali određivani s obzirom na integriranu referentnu elektrodu. Taj se trend neznatno mijenja ukoliko su mjerenja potencijala provedena s obzirom na etalon. Općenito su vrijednosti *IR* komponente znatno veće za mjerenja sa etalom, nego za mjerenja provedena s integriranom referentnom elektrodom. Upravo je to razlog koji dokazuje da Lugginova kapilara u koju je integrirana referentna elektroda, zaista uklanja dodatni pad potencijala, tj. *IR* komponentu izazvanu djelovanjem vanjskih struja, tj. struja katodne zaštite. Struje katodne zaštite zbog Lugginove kapilare, koja služi kao fizička barijera za prolazak, ne mogu slobodno dolaziti do integrirane referentne elektrode.

Nadalje, iz podataka u tablici 10. je uočljivo da postoji razlika vrijednosti *OFF* potencijala kojeg mjere referentna elektroda integrirana u Lugginovu kapilaru i etalonska. Do te pojave dolazi zbog dodatnog pada potencijala prilikom prolaska struje kroz ispunu Lugginove kapilare do integrirane referentne elektrode. Razlike u vrijednostima *ON* potencijala određenog prema integriranoj referentnoj elektrodi i *OFF* potencijala tako redom za komercijalne kupone iznose 18 %, 5% i 10 % te po tome kriteriju najbolje rezultate postiže drugi komercijalni *IR-free* kupon. Uzete su vrijednosti *OFF* potencijala određene prema etalonu.

6 ZAKLJUČAK

1. Rezultati dobiveni mjerenjem s laboratorijski konstruiranim *IR-free* kuponom (sustav vodovodna voda kao ispunjena kapilare i elektrolit) u kojima se mjerila ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare pokazuju da ne dolazi do potpunog uklanjanja *IR* komponente. Iako postoji određeni trend smanjenja i povećanja njezinih vrijednosti, on se ne ustaljuje za iste vrijednosti duljine kapilare, već je raspršen.
2. Rezultati dobiveni mjerenjem s laboratorijski konstruiranim *IR-free* kuponom (sustav zemlja kao ispunjena kapilare i elektrolit) u kojima se mjerila ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare pokazuju potpuno uklanjanje *IR* komponente za različite duljine kapilare kod pojedinih mjerenja zbog čega nije bilo moguće odrediti optimalnu duljinu kapilare. Navedeno vrijedi i za ispitivanja u laboratoriju i za ona *in situ*.
3. Rezultati dobiveni mjerenjem s laboratorijski konstruiranim *IR-free* kuponom (sustav punilo kao ispunjena kapilare i vodovodna voda kao elektrolit) u kojima se mjerila ovisnost *IR* komponente o duljini Lugginove kapilare pokazuju da ne dolazi do potpunog uklanjanja *IR* komponente. Iako postoji određeni trend smanjenja njezinih vrijednosti s porastom duljine Lugginove kapilare, on se ne ustaljuje za iste vrijednosti duljine, već je raspršen.
4. Rezultati dobiveni mjerenjem s laboratorijski konstruiranim *IR-free* kuponom (sustav punilo kao ispunjena kapilare i vodovodna voda kao elektrolit) u kojima se mjerila ovisnost *IR* komponente o promjeru dna Lugginove kapilare pokazuju da sa smanjenjem promjera dolazi do njezinog povećanja, a pri čemu je taj trend povećanja linearan u odnosu na veličinu promjera.
5. Zemlja kao ispunjena Lugginove kapilare ima prednost pred drugim ispitivanim ispunama (vodovodna voda, komercijalno punilo) jer daje najmanju srednju vrijednost *IR* komponente za provedena laboratorijska ispitivanja.
6. Male promjene promjera dna kapilare imaju utjecaj na promjenu *IR* komponente značajnije od većih promjena njezine duljine.
7. *IR-free* kupon, izrađen za potrebe ovog mjerenja na laboratorijskoj skali doista uklanja *IR* komponentu, točnije jedan njen dio, a za određene duljine kapilara gotovo i potpuno. Ipak, nije se utvrdila reproducibilnost rezultata jer u ponovljenim mjerenjima do potpunog

uklanjanja *IR* komponente ne dolazi uvijek na istoj duljini kapilare već ono od mjerenja do mjerenja varira. Ovo upućuje da i drugi parametri, nepredviđeni ovim mjerenjem, kontroliraju proces.

8. Komercijalni *IR-free* kuponi karakterizirani u ovom radu uklanjaju *IR* komponentu, no ponovno s određenim pomakom i to redom, 18% (za prvi), 5% (za drugi) i 10% (za treći). Sukladno tome, drugi komercijalni kupon bi trebao biti predmet daljnjih ispitivanja na statistički značajnijem broju uzoraka. Pri tome treba proširiti ispitivanja uzimajući i vrijeme eksploatacije kao parametar. U smislu potpune karakterizacije ove vrste kupona trebalo bi pratiti i stabilnost integrirane referentne elektrode u vremenu.

7 LITERATURA

- [1] Lisac, E. S., (2007) Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Zagreb, FKIT.
- [2] Schofield, M. J., Corrosion, u: Snow, D. A., Plant Engineer's Reference Book, Elsevier, 2003., str. 33/3.
- [3] <https://www.abriox.com/just-what-is-cathodic-protection/> (pristup 4.3.2024.)
- [4] Roberge, P. R., Cathodic Protection (11 Chapter), u: Handbook of Corrosion Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Education, LLC, 2012, str. 863. - 919.
- [5] El-Shamy, A. M., Cathodic Protection in the Oil and Gas Industries, u: Javherdashti, R., Nwaoha, C., Tan, H., Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries, SAD, 2013, str. 489.-509.
- [6] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes) (pristup 1.3.2024.)
- [7] <https://www.corrosionpedia.com/the-8-most-common-forms-of-metal-corrosion/2/1680> (pristup 1.3.2024.)
- [8] <https://galvanizeit.org/corrosion/corrosion-process/types-of-corrosion> (pristup 4.3.2024.)
- [9] Metikoš-Huković, M., (2000.) ELEKTROKEMIJA, Interni udžbenik, Zagreb, FKIT
- [10] Satoodeh, K., Hydrogen sulfide corrosion, u: Case Studies of Material Corrosion for Oil and Gas Valves, Elsevier, 2022, str. 191.-225.
- [11] <https://cathwell.com/cathodic-protection-explained/> (pristup 4.3.2024.)
- [12] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=katodna+za%C5%A1tita> (pristup 1.3.2024.)

- [13] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Exemplars/Corrosion/Sacrificial_Anode](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Exemplars/Corrosion/Sacrificial_Anode) (pristup 1.3.2024.)
- [14] <https://www.fisherliessupply.com/understanding-sacrificial-anodes> (pristup 10.3.2024.)
- [15] Otmačić Ćurković, H., Interna skripta za vježbe, Konstrukcijski materijali i zaštita
- [16] Holtsbaum, W. B., Cathodic Protection Survey Procedures, 3rd Edition, NACE International, Houston, 2009., str. 41.-65.
- [17] <https://www.corrosionpedia.com/definition/6340/standard-electrode-electrochemistry> (pristup 12.3.2024.)
- [18] Brenna, A., Lazzari, L., Ormellese, M., Limits of the ON-OFF Technique for the Assessment of Cathodic Protection of Buried Pipeline, NACE (2016)
- [19] Hussein, A., Monitoring of Flow Assurance Solids in Oil and Gas Fields, u: Essentials of Flow Assurance Solids in Oil and Gas Operations, Elsevier (Gulf Professional Publishing-GPP), 2023., str. 579.-646.
- [20] <https://cathtectusa.com/product/cathodic-protection-corrosion-coupons/> (pristup 20.4.2024.)
- [21] <https://www.palmsens.com/knowledgebase-topic/luggin-capillary/> (pristup 20.1.2024.)
- [22] <https://corrosion-doctors.org/References/Luggin.htm> (pristup 20.1.2024.)
- [23] Singh, R., Corrosion and Corrosion Protection, u: Pipeline Integrity Handbook (Second Edition), Elsevier (GPP), 2017., str. 241.-270.
- [24] <https://smartcorrs.com/lpr-linear-polarized-resistance/> (pristup 1.2.2024.)
- [25] <https://www.alspi.com/lprintro.htm> (pristup 1.2.2024.)

[26] <https://www.farwestcorrosion.com/edi-underground-cp-coupon-model-uc1-style-a.html>Effective (pristup 1.3.2024.)

[27] https://aucsc.com/downloads/I_Criteria%20for%20Cathodic%20Protection_2019.pdf (pristup 2.3.2024.)

[28] <https://www.semanticscholar.org/paper/WP-3-6-Estimation-of-Corrosion-Protection-Condition-Nishikawa-Sawai/242e875df8ec0aaf7344c09fe4a63c23fbeb2132> (pristup 2.3.2024.)

[29] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127516314903> (pristup 5.3.2024.)

[30] Međunarodna organizacija za standardizaciju, ISO 15589-1:2015 Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Cathodic protection of pipeline systems — Part 1: On-land pipelines (2015.), Ženeva, Švicarska: Međunarodna organizacija za standardizaciju

ŽIVOTOPIS

Mia Baća (rođ. Franolić) [REDACTED] Svoje osnovnoškolsko obrazovanje završava u Osnovnoj školi Ljudevita Gaja u Zaprešiću, a srednjoškolsko obrazovanje u Srednjoj školi ban Josip Jelačić u Zaprešiću. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja razvija interes za prirodne i tehničke znanosti, a najviše preko sudjelovanja na natjecanjima iz kemije. Trenutno je studentica kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.