

# Temperaturna histereza elektrodnog potencijala različitih pseudo-referentnih elektroda

---

**Kapitanović, Angela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:149:455223>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-09**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Angela Kapitanović**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, veljača 2020.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Angela Kapitanović

TEMPERATURNNA HISTEREZA ELEKTRODNOG  
POTENCIJALA RAZLIČITIH PSEUDO-REFERENTNIH  
ELEKTRODA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr.sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, veljača 2020.

## SAŽETAK

Ovaj rad bazira se na problemu iz prakse gdje je bilo potrebno primijeniti katodnu zaštitu kako bi se spriječila unutarnja korozija stjenka čeličnih bojlera. Cilj rada bio je odabrati odgovarajuću pseudo-referentnu elektrodu koja bi se mogla primijeniti u sustavu unutarnje katodne zaštite. U tu svrhu ispitano je ponašanje različitih metala, titana, legure krom-nikal, legure bakar-nikal te cinka kao potencijalnih pseudo-referentnih elektroda. Tijekom ispitivanja pratio se njihov korozijski potencijal u ovisnosti o temperaturi za raspon temperatura 20 °C - 80 °C. Snimane su temperaturne histereze odnosno promjena korozijskog potencijala u ovisnosti o temperaturi tijekom ciklusa zagrijavanja i hlađenja.

Odabir odgovarajuće pseudo-referentne elektrode ovisi o reproducibilnosti rezultata i veličini temperaturne histereze korozijskog potencijala. Na temelju najmanje temperaturne histereze cink se pokazao najadekvatnijim odabirom za ove svrhe. Najveća razlika korozijskog potencijala tijekom ciklusa zagrijavanja i hlađenja uočena je kod titana, a značajnije rasipanje podataka u dobivenim rezultatima uočeno je za legure krom-nikal te bakar-nikal. Cink se u ispitivanim uvjetima kontinuirano otapa kao i čelik pa se analogno mijenjaju i korozijski potencijal cinka i ugljičnog čelika od kojeg su izrađene unutarnje stjenke bojlera. Ostali ispitivani metali se tijekom otapanja prevlače više ili manje postojećim oksidnim filmom.

Ključne riječi: korozija, katodna zaštita, korozijski potencijal, pseudo-referentna elektroda, temperaturna histereza

## **ABSTRACT**

This work is based on the practical problem where it was necessary to apply the cathodic protection to prevent the internal corrosion of steel boilers. The aim of the work was to choose the appropriate pseudo-reference electrode that could be applied in internal cathodic protection system. Metals which were tested for this purpose as pseudo-reference electrodes were titanium, chromium-nickel alloy, copper-nickel alloy and zinc. Their corrosion potential dependence on temperature was examined in temperature range 20 °C - 80 °C. In order to obtain corrosion potential temperature hysteresis, corrosion potential dependence on temperature was monitored during the cycle of heating and cooling.

The selection of pseudo-reference electrode depends on the reproducibility of results and the magnitude of corrosion potential temperature hysteresis. Based on the smallest observed temperature hysteresis zinc was found the most adequate for this purpose. The biggest difference of corrosion potential during the cycle of heating and cooling was observed for titanium and the significant scattering of the data was observed for chromium-nickel alloy and copper-nickel alloy.

In studied conditions zinc is continuously corroding, similar to steel, such that corrosion potentials of zinc and carbon steel, from which are made internal walls of the boilers, are changing in a similar fashion. Corrosion of other studied metals leads to their coverage with less or more stable oxide film.

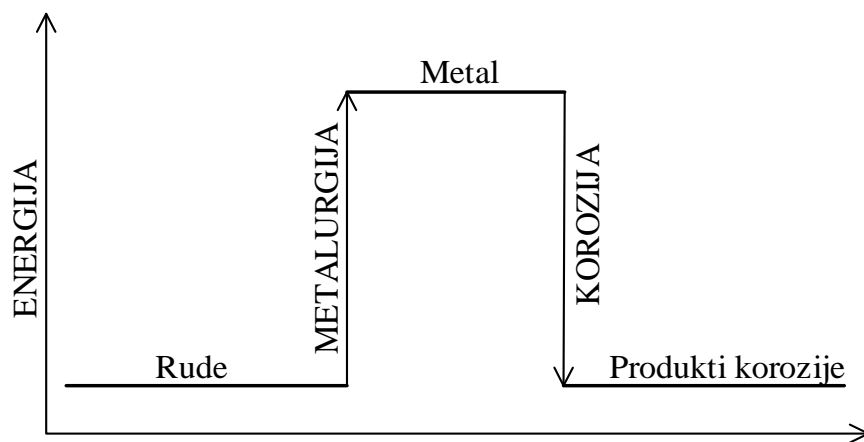
Keywords: corrosion, cathodic protection, corrosion potential, pseudo-reference electrode, temperature hysteresis

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1 Korozija .....	2
2.2 Katodna zaštita .....	3
2.2.1 Katodna zaštita uz vanjski izvor struje.....	5
2.2.2 Katodna zaštita protektorom .....	7
2.3 Unutarnja katodna zaštita .....	8
2.4 Korozijsko ponašanje ugljičnog čelika.....	10
2.5 Korozijski potencijal.....	12
2.6 Referentne elektrode.....	13
2.7 Pseudo-referentne elektrode .....	16
2.7.1 Titan .....	16
2.7.2 Krom-nikal legura .....	18
2.7.3 Bakar-nikal legura.....	21
2.7.4 Cink.....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
3.1 Svrha eksperimentalnog rada.....	25
3.2 Provedba mjerenja .....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	29
4.1 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za titan .....	29
4.2 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za leguru krom-nikal.....	32
4.3 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za leguru bakar-nikal .....	35
4.4 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za cink.....	36
4.5 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za ugljični čelik.....	37
4.6 Ispitivanja cinka u vodovodnoj vodi .....	44
4.7 Ispitivanja cinka u slojnoj vodi.....	49
5. ZAKLJUČAK .....	54
6. LITERATURA .....	55

# 1. UVOD

Korozija je propadanje materijala te gubitak kakvoće njegovih svojstava uzrokovano djelovanjem kemijskih, elektrokemijskih i drugih reakcija do kojih dolazi na površini materijala koji je u kontaktu s okolinom.<sup>1</sup> Korodirati mogu svi materijali, međutim ukoliko se ne definira vrsta materijala pri spomenu korozije misli se na metale. Metali se dobivaju raznim metalurškim procesima gdje preradom iz ruda prelaze u stanje više energije. Prirodna težnja svake tvari je prelazak u stabilnije stanje odnosno stanje niže energije pa tako i metali u samom procesu korozije nastoje spontano reakcijom s okolinom prijeći u stabilnije stanje.<sup>2</sup>



Slika 1. Prikaz energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala<sup>2</sup>

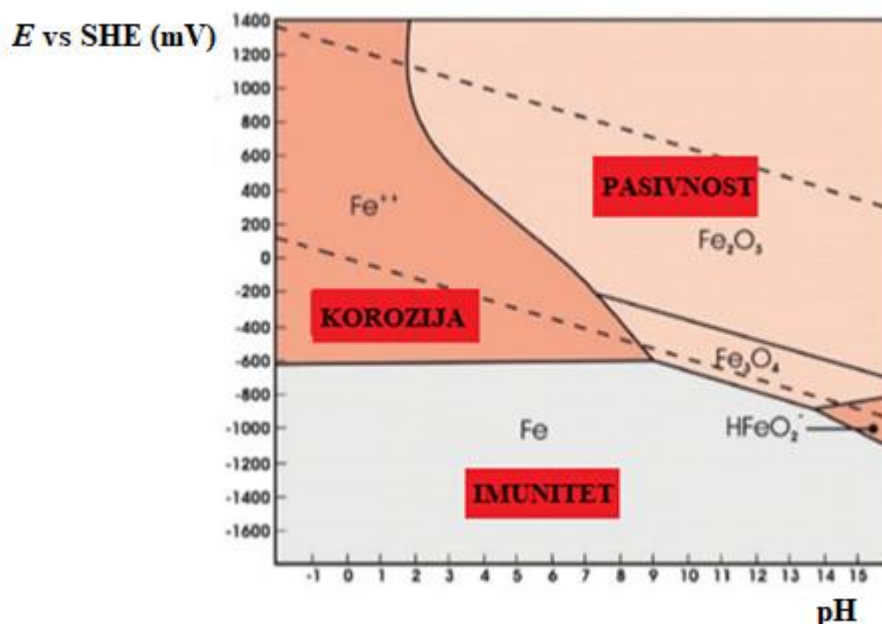
Razvojem tehnologije sve je veća upotreba različitih metalnih materijala zbog čega se sve veća pažnja posvećuje koroziji. Metalne konstrukcije koje se koriste su sve tanje, a i dalje pred njima stoji zahtjev za postojanošću u korozivnoj sredini. Prema studiji koja je provedena 2003. godine u SAD-u ukupni troškovi korozije u gospodarstvu iznose oko 300 milijardi dolara.<sup>3</sup> U današnje vrijeme koristi se nekoliko metoda zaštite od korozije. Uvijek se uzima u obzir vrsta metalne konstrukcije, okoline te stanje u kojoj se ta konstrukcija nalazi u okolini. Zaštita se može nanositi u obliku zaštitnih prevlaka, kao katodna i anodna zaštita ili zaštita obradom korozivne sredine. Radi sve veće upotrebe metalnih konstrukcija potrebno je na vrijeme primijeniti adekvatnu zaštitu od korozije kako bi se eventualni troškovi uzrokovani korozijskim oštećenjima smanjili.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Korozija

Ovisno o mehanizmu djelovanja razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija se javlja kao posljedica kemijskih reakcija između metala i okoline te je karakteristična za neelektrolite i suhe plinove. Kako je više od 95% korozije metala uzrokovano elektrokemijskim reakcijama između metala i okoline upravo ona se smatra najraširenijim oblikom korozije. U elektrokemijskim korozijskim reakcijama sudjeluju najmanje dvije parcijalne reakcije, oksidacija metala (anodna reakcija) te redukcija tvari iz okoline (katodna reakcija). Da bi došlo do elektrokemijske korozije općenito potrebno je postojanje razlika elektrodnog potencijala, odnosno potrebne su dvije elektrode (katoda i anoda) te elektrolit. Zbog nehomogenosti površine metala, te zbog prisutnosti korozivnih tvari dolazi do nastanka katodnih i anodnih mjesta na površini metala gdje uz prisutnost elektrolita dolazi do korozije. Pri tome na anodnim mjestima dolazi do oksidacije, tj. do otpuštanja elektrona, a na katodnim mjestima događa se redukcija, tj. primanje elektrona.

Grafički je ravnoteža za pojedine metale u vodenim otopinama prikazana Pourbaixovim dijagramima koji prikazuju ovisnost potencijala metala o pH vrijednosti otopine najčešće pri 25 °C. Takvi dijagrami prikazuju do kojih procesa može doći u korozijskom sustavu, a na primjeru željeza Pourbaixov dijagram prikazan je na slici 2.



Slika 2. Pourbaixov dijagram za željezo<sup>4</sup>

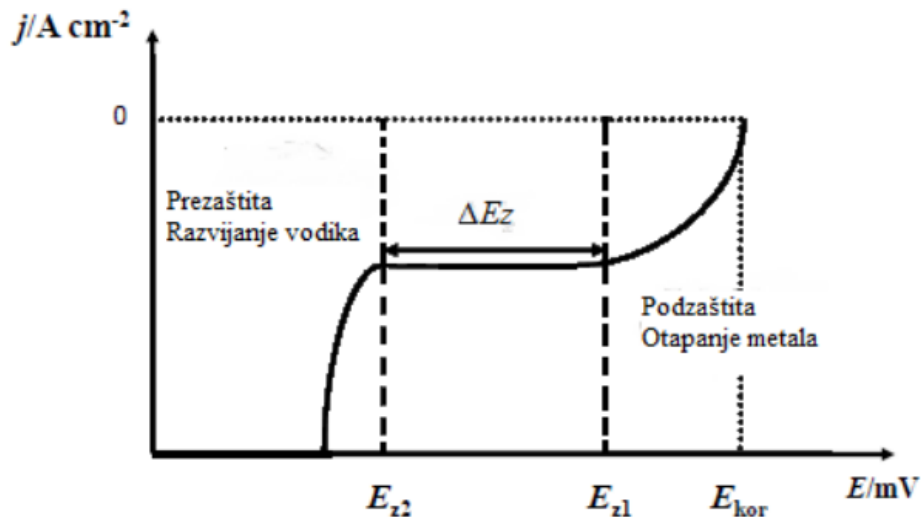


S termodinamičkog stajališta elektrokemijska ravnoteža metala može se svrstati u područje aktivne korozije, područje pasivnosti metala te stanje imuniteta. Elektrokemijska korozija metala odgovara radu galvanskog članka u kojem se negativnija elektroda otapa kada je u kontaktu s pozitivnijom elektrodom na kojoj se reduciraju ioni iz elektrolita ili otopljeni kisik. Stanje u kojem su termodinamički zadovoljeni uvjeti za otapanje metala naziva se aktivnim stanje. Ponekad je potrebno promijeniti uvjete kako bi se spriječila/usporila korozija metala. U tom slučaju metal želimo prevesti u pasivno stanje. U pasivnom stanju metal privremeno postaje kemijski otporan zahvaljujući formiranom netopljivom, pasivnom sloju oksida na njegovoj površini. Za razliku od aktivnog stanja koje karakteriziraju negativniji potencijali u ovom slučaju metal poprima pozitivnije vrijednosti potencijala. Pasivnost se može postići anodnom polarizacijom metala od korozijskog potencijala prema pozitivnijim potencijalima sve dok se ne uspostavi potencijal pasiviranja. U stanju imuniteta termodinamički uvjeti ne omogućuju pojavu korozije.<sup>2</sup>

## 2.2 Katodna zaštita

Katodna zaštita je među najznačajnijim metodama zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala odnosno pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Postoje dva načina katodne zaštite koja se koriste u praksi, a to su katodna zaštita gdje je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje te zaštita u kojoj se katodna polarizacija postiže kontaktom šticeg materijala s neplemenitijim koji se u tom slučaju naziva žrtvovanom anodom (protektorom). Izbor odgovarajućeg oblika katodne zaštite ovisi o konkretnom slučaju. Uobičajeno se na pokretnim objektima primjenjuje zaštita protektorima, a na stacionarnim objektima zaštita vanjskim izvorom struje. Sam mehanizam katodne zaštite se temelji na reakcijama anodnog otapanja metala i katodnoj reakciji redukcije. Na površini metala koji se katodno polarizira nastaje višak elektrona koji ubrzava katodnu reakciju, a usporava anodno otapanje metala. Kako bi se postigla odgovarajuća katodna zaštita mora se postići gustoća struje katodne zaštite.<sup>2</sup>

Kriteriji katodne zaštite su zaštitni potencijal  $E_z$  i zaštitna gustoća struje  $j_z$ . Veličine tih kriterija teorijski se dobiju iz polarizacijske krivulje u dijagramu struja – potencijal, slika 3. dok se praktične vrijednosti kod različitih eksploatacija bitno razlikuju.



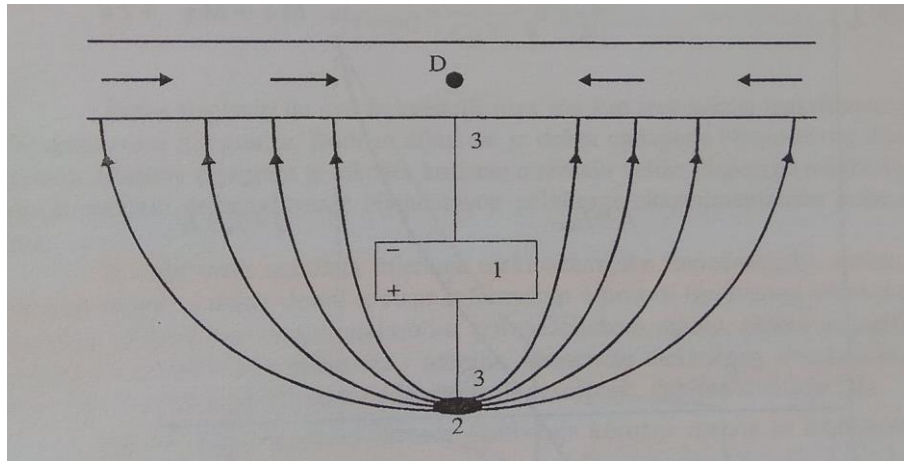
Slika 3. Polarizacijska krivulja struja – potencijal<sup>5</sup>

Djelotvorna zaštita postiže se ukoliko je konstrukcija katodno polarizirana na vrijednosti elektrodnog potencijala koje se nalazi unutar intervala zaštitnih potencijala, na slici 3.  $\Delta E_z$ . U tom slučaju glavna reakcija na konstrukciji je redukcija kisika, konstrukcija se nalazi pod katodnom zaštitom i njom teče gustoća struje koja omogućava zaštitu, gustoća struje katodne zaštite ( $j_z$ ). Kako bi zaštita bila djelotvorna potrebno je konstrukciju polarizirati na niže vrijednosti potencijala od potencijala  $E_{z1}$  jer pri pozitivnijim vrijednostima dolazi do otapanja metala te se on tada nalazi u području podzaštite. Kod postizanja negativnije vrijednosti elektrodnog potencijala treba voditi računa da potencijal ne postigne vrijednost pri kojoj se osim redukcije kisika pojavljuje i redukcija vodika. Atomarni vodik koji nastaje u prvom koraku ove reakcije difundira u metal te uzrokuje oštećenja samog metala ili prevlake koja se na njemu nalazi. Područje potencijala u kojem se metal tada nalazi naziva se područje prezaštite.<sup>5</sup>

Početak upotrebe katodne zaštite datira još iz 1824. godine. U najvećoj mjeri se koristi za zaštitu zakopanih cjevovoda u tlu, a potom se primjenjuje i za spremnike ili platforme u morskoj vodi te za zaštitu čelika u armiranom betonu.<sup>6</sup> Često se katodna zaštita kombinira sa zaštitnim premazom jer bi sama zahtijevala jako veliki utrošak električne energije. Na već postojeći zaštitni premaz s vanjske strane cjevovoda priključuje se katodna zaštita dok se unutarnji dio cjevovoda najčešće štiti plastificiranjem.<sup>2</sup>

### 2.2.1 Katodna zaštita uz vanjski izvor struje

Katodnom zaštitom uz vanjski izvor struje se zaštićuju metalne konstrukcije u tlu, morskoj vodi i ostalim vodljivim sredinama. Stanica katodne zaštite je skup uređaja prikazanih na slici 4.



Slika 4. Shema stanice katodne zaštite; izvor istosmjerne struje (1), anodno uzemljenje (2), kabeli (3), točka drenaže (D)<sup>2</sup>

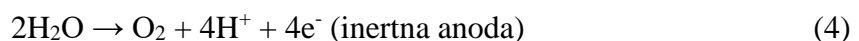
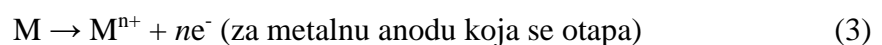
Struja prolazi od pozitivnog pola izvora istosmjerne struje preko kabela do anodnog uzemljenja te ulazi u tlo. Iz tla struja ulazi u konstrukcijski materijal na mjestima gdje postoji oštećenje, ide kroz metal do točke drenaže i potom se vraća do negativnog pola izvora istosmjerne struje. Izvori istosmjerne struje su ispravljači izmjenične struje ili generatori istosmjerne struje u slučaju udaljene električne mreže.<sup>2</sup> Reakcije do kojih dolazi na katodi i anodi ovise o korozijskom sustavu. U anaerobnim uvjetima ili u kiseloj sredini kao katodna reakcija javlja se redukcija vodika:

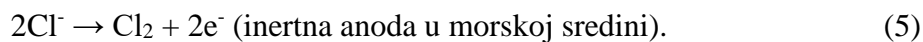


U sredini bogatoj kisikom ili neutralnoj dolazi do redukcije kisika:

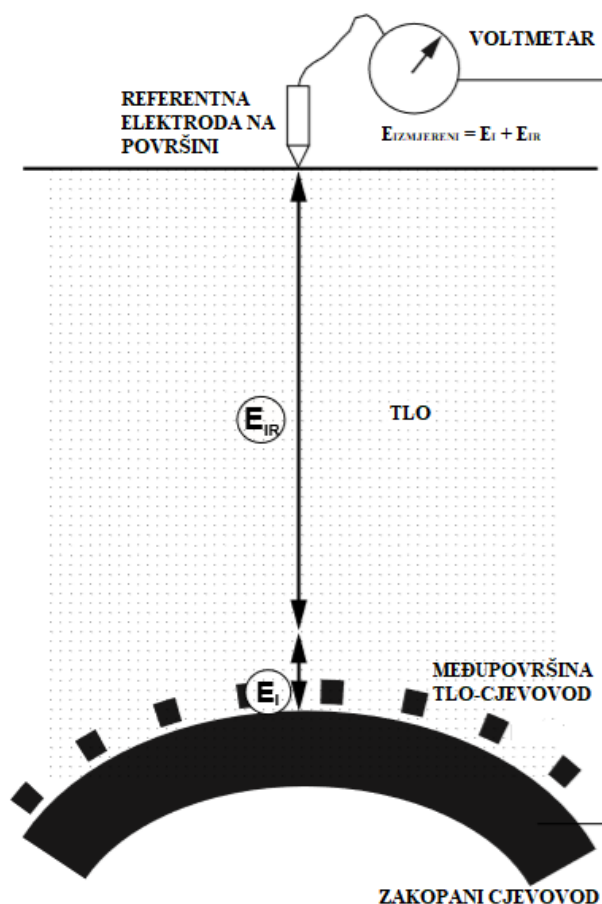


S druge strane u ravnoteži se odvija anodna reakcija koja osim što ovisi o sredini, ovisi i o vrsti anode koja se koristi pa su moguće sljedeće reakcije:





U praksi je potrebno odabrati odgovarajuću gustoću struje katodne zaštite. Premala gustoća struja može dovesti do korozijskog oštećenja budući da nije pružena dovoljna razina zaštite, a prekomjerna gustoća struje dovodi do prezaštite. Prilikom prezaštite može doći do odvajanja zaštitnog premaza te do pojave vodikove krtosti gdje razvijeni vodik ulazi u strukturu metala, uzrokuje pukotine i oštećenja konstrukcije. Prilikom zaštite treba uzeti u obzir da cijela konstrukcija nužno ne mora imati istu vrijednost korozijskog potencijala. Zaštitni potencijal je drugi kriterij katodne zaštite. U praksi se on mjeri pomoću referentne elektrode koja se postavi u tlo gdje je zakopana štíčena konstrukcija, prikazano na slici 5. Za različite materijale definirani su i različiti rasponi zaštitnog potencijala.<sup>6</sup>



Slika 5. Shematski prikaz mjerenja zaštitnog potencijala;  $E_{IR}$ -pad potencijala,  $E_i$ -potencijal na međupovršini tlo-cjevovod<sup>6</sup>

Postojanost katodne zaštite može se ispitati mjerenjem u ON i OFF uvjetima. ON potencijal je potencijal izmjeren kada je narinuta katodna zaštita. Definira se u odnosu na potencijal korištene referentne elektrode, a u sebi sadržava i pad napona uzrokovan otporom

elektrolita (vode/tla) usred protjecanja struje. OFF potencijal je vrijednost potencijala u trenutku isključenja rada katodne zaštite i prema njegovoj vrijednosti pratimo je li konstrukcija stvarno pod adekvatnom katodnom zaštitom.

Kontrola katodne zaštite može se provoditi ručno i automatskom regulacijom dvjema metodama, potenciostatskom (konstantan potencijal) i galvanostatskom (konstantna struja). Za adekvatnu zaštitu potrebno je održavati konstantni potencijal zaštite  $E_z$ . Kod ručnog namještanja zaštitnog potencijala ukupna struja  $I$  je stalna. Ukoliko dođe do pojave oštećenja u tom slučaju gustoća struje nije dovoljna za pružanje kvalitetne zaštite. Automatska regulacija u takvim slučajevima ima prednost budući da održava stalnim i zaštitni potencijal i gustoću struje, automatski povećavajući ukupnu struju ukoliko je to potrebno.<sup>7</sup>

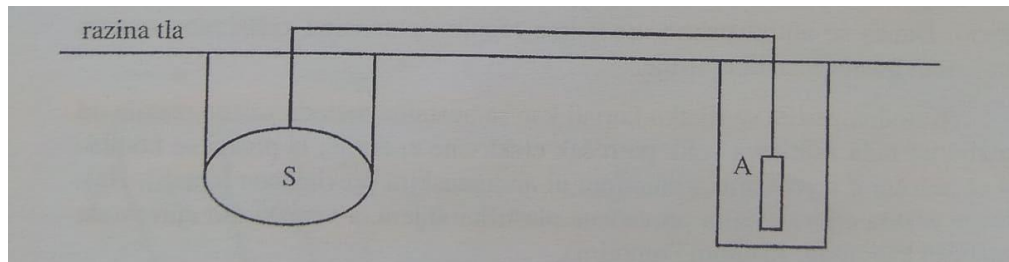
Jedno od najbitnijih svojstava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje je postojanost anoda prema elektrokemijskom otapanju tijekom rada katodne stanice. Koriste se anode od plemenitih metala poput inertne platinske te anode od metala koji pasiviraju pri čemu na svojoj površini stvaraju vodljivi, oksidni film. Ponekad se kao anoda koristi otpadno željezo, aluminij ukoliko je riječ o procesu elektrolitičke obrade vode gdje se može kombinirati s bakrenim anodama ili legure cinka. Sve su to anode koje se koriste u posebnim slučajevima. Međutim, danas je broj materijala koji se koristi kao anoda u katodnoj zaštiti ograničen. Koriste se grafit, magnetit, ferosilicij s dodacima, legure olova sa srebrom te ventilni metali. Ventilni metali su metali koji pri pozitivnim potencijalima formiraju stabilni, pasivni film, primjerice titan, niobij, tantal i volfram.<sup>8</sup> Životni vijek anoda trebao bi biti 10 - 20 godina.<sup>2</sup>

Prednosti katodne zaštite vanjskim izvorom struje su visoka struja i raspon jačine izlaza, sposobnost prilagodbe razina zaštite, veliko područje zaštite, mali broj anoda čak i u najotpornijim okolišima te moguća zaštita i loše premazanih struktura. Nedostaci su visok rizik pojave smetnji, veliki troškovi održavanja, mora biti osiguran vanjski izvor struje, rizik oštećenja uslijed prezaštite te troškovi potrošnje vanjske struje.<sup>6</sup>

### **2.2.2 Katodna zaštita protektorom**

Katodna zaštita protektorom provodi se bez vanjskog izvora struje. Anodni protektor je žrtvovani metal koji se troši kako bi se zaštitila željena konstrukcija. Elektrode različitih elektrodnih potencijala se nalaze uronjene u vodljivi medij gdje zbog razlike potencijala između njih protječe struja, slika 6. Elektropozitivniji metal se polarizira katodno, a

elektronegativniji anodno. Djelotvorna zaštita se postiže većom razlikom potencijala između elektroda te smanjenim električnim otporom elektrolita. Upravo zbog toga se kao anode koriste metali sa što elektronegativnijim potencijalom, a vodljivost elektrolita se povećava dodatkom soli. Protektori se mogu postaviti pojedinačno ili u grupama što bliže objektu koji se štiti kako bi se smanjio otpor.



Slika 6. Shema katodne zaštite spremnika (S) protektorom (A) u tlu<sup>2</sup>

Često se kao protektor koristi magnezij ili njegove legure s obzirom da se čisti magnezij brzo troši. Anode od čistog aluminija nemaju veliku primjenu budući da se presvuku pasivnim oksidnim filmom te se prestaju otapati. Upravo iz tog razloga se legiraju cinkom i kadmijem kako bi se aluminij aktivirao i postao bolji protektor. Što je manja razlika potencijala između anode i katode potrebna je veća površina protektora.<sup>2</sup> Veliku primjenu u tlu i morskom okolišu pronalazi cinkova anoda. Cink se u katodnoj zaštiti koristi od samih početaka, još od 1824. S vremenom je zapaženo da cink mora biti visoke čistoće kako ne bi došlo do njegove pasivacije.<sup>8</sup>

Prednosti ove metode su neovisnost o vanjskom izvoru struje, jednostavna i jeftina ugradnja, ne treba se prečesto kontrolirati i neznatno utječe na susjedne konstrukcije, relativno mali rizik od prezaštite, samoregulacija te jednolika raspodjela potencijala. Nedostaci su ograničena struja i izlazna snaga, ukoliko je riječ o visokootpornom okolišu i velikim konstrukcijama zahtijeva se veliki broj anoda, s vremenom se anode moraju mijenjati i mogu uvelike povećati težinu cijele konstrukcije. Također, može doći do onečišćenja okoliša raznim produktima korozije anoda.<sup>6</sup>

### 2.3 Unutarnja katodna zaštita

Spremnici za vodu (bojleri) služe za skladištenje tople i hladne pitke vode, rashladne vode ili kondenzata. Također postoje i filterski spremnici koji se koriste za pročišćavanje

vode te reakcijske posude za različite fizikalne i kemijske reakcije. Spremnici mogu biti otvoreni, s promjenjivim razinama vode, ispunjene posude pod tlakom ili djelomično ispunjene tlačne posude te vakuumski spremnici. U njima se mogu nalaziti dijelovi koji služe za grijanje ili hlađenje vode, odvajajuće pregrade, sonde ili spojene distribucijske cijevi. Prilikom dizajniranja unutarnje katodne zaštite u obzir treba uzeti sve komponente kako bi svaka od njih u konačnici bila pod adekvatno instaliranom katodnom zaštitom. Spremnici mogu biti izrađeni od ugljičnog, pocinčanog ili nehrđajućeg čelika, bakra ili bakrenih legura. Korozijska otpornost tih materijala je različita. Sam ugljični čelik nije otporan na koroziju, a kod nehrđajućeg čelika može doći do pojave lokalizirane korozije djelovanjem kloridnih iona. Ostali navedeni materijali na svojoj površini stvaraju zaštitni oksidni film koji ih štiti od razaranja i tek ukoliko je dio tog filma oštećen može doći do pojave korozije. Na samu površinu spremnika često se nanosi zaštitni premaz ili prevlaka kako bi upotreba katodne zaštite bila ekonomičnija. Za zaštitu spremnika za vodu koriste se organske prevlake uključujući fenolformaldehidne, epoksidne, poliakrilatne, poliamidne i poliolefinske smole, bitumen i gumiranje.<sup>6</sup>

Kako bi se postigla odgovarajuća zaštita spremnika za vodu moraju se zadovoljiti određeni preduvjeti. Budući da je spremnik sastavljen od različitih materijala treba uzeti u obzir raspon zaštitnog potencijala svakoga od njih. Unutarnji dio spremnika sadržava manje dijelove koje je također potrebno zaštititi pa se u sustav ugrađuje veći broj elektroda kako bi se postigla jednolika raspodjela struje. Ovisno o vrsti medija i zahtjevima za njegovu kvalitetu potrebno je odabrati i vrstu anoda. Treba obratiti pažnju na eventualne produkte koji se javljaju prilikom elektrokemijske zaštite i sve popratne kemijske reakcije koje se javljaju u sustavu kako se ne bi narušila zahtijevana kakvoća medija. Zaštitna prevlaka koja se kombinira s katodnom zaštitom mora biti otporna na elektrokemijsko djelovanje u sustavu. Ukoliko je pH medija  $<5$  može doći do izlučivanja vodika i u konačnici stvaranja smjese zapaljivih plinova. Zbog toga se iz sigurnosnih razloga u neizoliranim zatvorenim spremnicima ne smiju koristiti plemeniti ili ventilni metali jer djeluju kao katalizator za reakciju kisika i vodika što rezultira zapaljenjem ili eksplozijom. Nadalje, u sustavu se mogu nalaziti dijelovi koji su izolirani i nisu pod zaštitom te se moraju utvrditi eventualni negativni učinci zaštitne struje na takve dijelove kako bi se uklonili ukoliko su zastupljeni u velikoj mjeri. Također je potrebno definirati mjere što poduzeti ukoliko dođe do poremećaja kao što su promjena protoka, temperature i koncentracije medija. Tijekom rada zaštitu je potrebno

kontrolirati na nekoliko mjesta pri čemu se uvijek uzima u obzir mjesto na kojem se očekuje najmanja djelotvornost.

Ukoliko se u sustavu koji se štiti mijenjaju procesni parametri preferira se upotreba uređaja s regulacijom potencijala. Postoje dva načina primjene referentnih elektroda u takvim sustavima. Jedan od njih je da se postavljaju u sustav isključivo prilikom mjerenja, a drugi način je da su trajno uklopljene u sustav i šalju informaciju o potencijalu prema kojem se onda dalje regulira zaštita.

U sustavima koji su pod visokim tlakom, temperaturom ili protokom nije moguće primijeniti klasične referente elektrode pa se koriste jednostavne metalne elektrode koje imaju relativno stabilan potencijal, pseudo-referente elektrode.

Za katodnu zaštitu spremnika pitke vode praktične su one anode čiji korozijski produkti nemaju negativan učinak na ljudsko zdravlje. Iz tog razloga ne koriste se anode koje sadrže toksične metale. Široka je primjena magnezijevih i aluminijskih anoda. One se mogu koristiti ukoliko njihovi produkti ne utječu na miris i okus same vode.

## **2.4 Korozijsko ponašanje ugljičnog čelika**

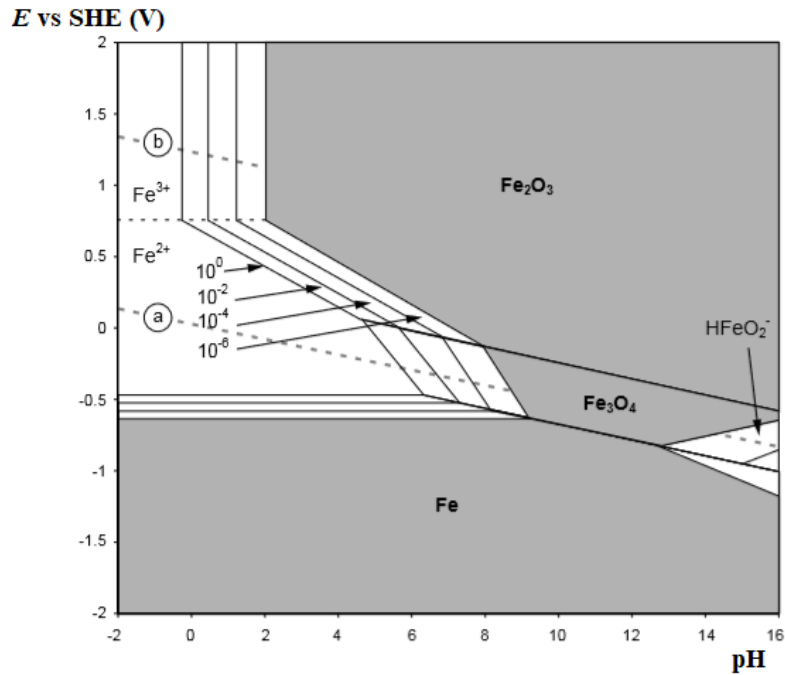
Korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u pitkoj vodi je važno poznavati radi velikog broja vodenih sustava za grijanje i hlađenje vode gdje su cijevi i ostali dijelovi sustava izrađeni upravo od tog materijala.

Istraživanjima je utvrđeno ponašanje ugljičnog čelika u umjetnoj pitkoj vodi s tri različita sastava. Sastav je definirala različita koncentracija agresivnih  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  iona, a korozija se proučavala u otvorenom sustavu u temperaturnom rasponu 5 - 60 °C. Rezultati su pokazali da je brzina korozije proporcionalna koncentraciji agresivnih iona i temperaturi. U umjetnoj pitkoj vodi s nižom koncentracijom agresivnih iona i nižom temperaturom brzina korozije je manja, a korozijski potencijal je pozitivniji. Pri srednjoj koncentraciji i temperaturi brzina korozije logaritamski raste sa smanjenjem potencijala dok je u slučaju visoke koncentracije agresivnih iona brzina korozije velika, a potencijal negativniji. Korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u pitkoj vodi može se odrediti ravnotežom između inhibitorškog djelovanja kisika koji stvara pasivni film i agresivnog djelovanja  $\text{Cl}^-$  iona.<sup>9</sup>

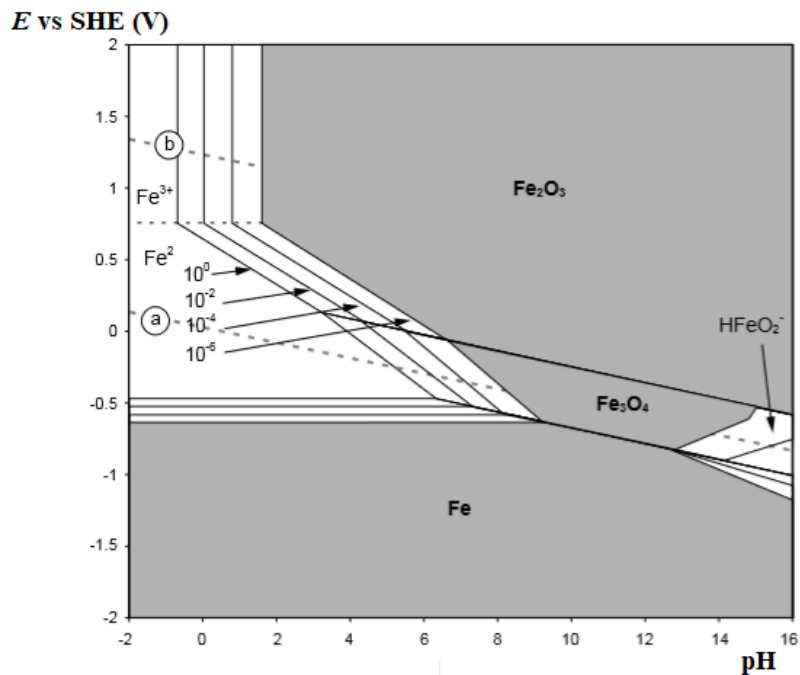
Već spomenuti način na koji se može predvidjeti korozijsko ponašanje pojedinog metala je upotreba Pourbaixova dijagrama. Pourbaixov dijagram je grafički prikaz stanja



termodinamičke ravnoteže sustava metal - elektrolit. Uobičajeno opisuje korozijsko ponašanje metala pri 25 °C u vodenim otopinama pri određenom potencijalu metala u ovisnosti o pH vrijednosti vode.<sup>10</sup> Prikazani dijagrami na slici 7. i slici 8. mogu se smatrati Pourbaixovim dijagramima za čelik budući da je čelik legura željeza i ugljika.



Slika 7. Pourbaixov dijagram za željezo pri 25 °C<sup>6</sup>

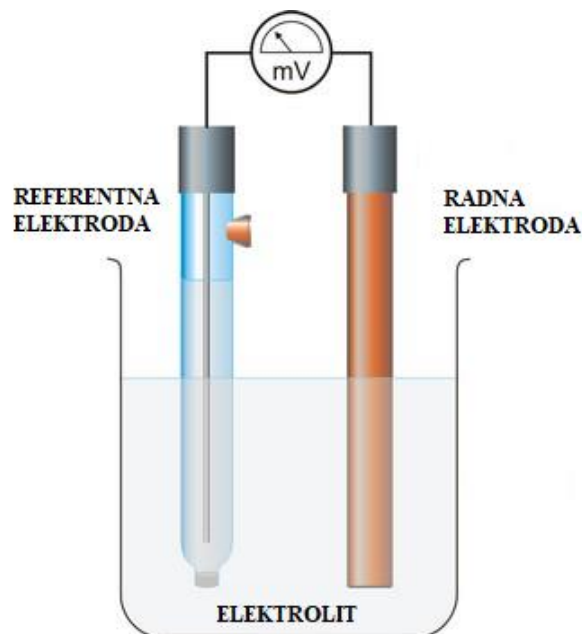


Slika 8. Pourbaixov dijagram za željezo pri 60 °C<sup>6</sup>

## 2.5 Korozijski potencijal

Korozijski potencijal je potencijal otvorenog kruga elektrode ili konstrukcije u korozijskom sustavu.<sup>11</sup> Korozijski potencijal je koristan parametar u detekciji korozije te procjeni sadašnjih i budućih korozijskih oštećenja konstrukcije, a može se mjeriti u laboratoriju i na terenu. Upravo zbog toga je važna varijabla pri projektiranju cjevovoda i opreme, ali isto tako bitan faktor pri praćenju stanja konstrukcije. Ovisno o sredini u kojoj se elektroda nalazi na njoj se uspostavlja odgovarajući korozijski potencijal.

Korozijski potencijal očitava se kao razlika potencijala između radne elektrode i odgovarajuće referentne elektrode u dvoelektrodnom sustavu kada su obje uronjene u elektrolit. Takvo mjerenje prikazano na slici 9. može se jednostavno izvesti uz pomoć voltmetra bez potrebe za protokom struje. Mjerenje korozijskog potencijala se koristi u procjeni učinkovitosti zaštitnog premaza na cjevovodima, ostalim dijelovima opreme ili pak konstrukcijama. Također omogućuje otkrivanje oštećenja na postojećoj zaštiti površine poput rupica, mehaničkih oštećenja premaza ili poroznosti.<sup>12</sup>



Slika 9. Dvoelektrodni sustav sastavljen od referentne i radne elektrode uronjene u otopinu elektrolita<sup>13</sup>

Osim korozijskog potencijala pojedine elektrode, moguće je odrediti i korozijski potencijal konstrukcije. Konstrukcija u odsustvu katodne zaštite može sadržavati katodna i

anodna mjesta pa se u tom slučaju kao rezultat dobiva miješana vrijednost potencijala. Također, ukoliko se referentna elektroda postavi bliže anodnom dijelu konstrukcije vrijednost potencijala će biti elektronegativnija, a ukoliko se postavi bliže katodnom dijelu vrijednost potencijala će biti elektropozitivnija.<sup>14</sup>

## 2.6 Referentne elektrode

Za određivanje korozijskog potencijala potrebno je osim radne elektrode i elektrolita imati i odgovarajuću referentnu elektrodu. Korozijski potencijal je zapravo razlika potencijala između radne elektrode, tj. određene konstrukcije i referentne elektrode. Kako bi se dobili točni rezultati potrebno je da potencijal referentne elektrode bude stalan i nepromjenjiv te se svaka promjena potencijala pripisuje radnoj elektrodi. Nažalost, to nije uvijek slučaj. Postoje parametri koji utječu da stabilnost referentne elektrode. U tom slučaju nastojimo eliminirati čimbenike koji dovode do poremećaja stabilnosti referentne elektrode ili uvesti eventualne korekcije. U svojem najjednostavnijem obliku referentna elektroda je sastavljena od komada metala uronjenog u otopinu neke od njegovih soli.<sup>15</sup>

U termodinamički stabilnom stanju na elektrodi dolazi do reverzibilne reakcije između metala i njegove okoline:

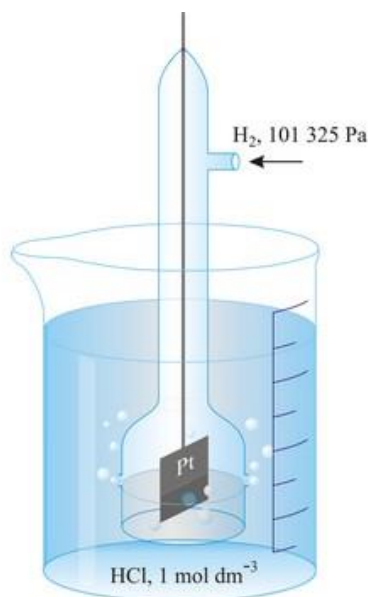


U stanju ravnoteže jednake su brzine reakcije u oba smjera i potencijal slijedi Nernstovu jednadžbu:

$$E = E^{\theta} + \frac{RT}{zF} * \ln \frac{(a_{oks.})^n}{(a_{red.})^m} \quad (7)$$

gdje je  $E$  elektrodni potencijal (V),  $E^{\theta}$  standardni elektrodni potencijal (V),  $R$  opća plinska konstanta koja iznosi  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T$  termodinamička temperatura (K),  $z$  broj elektrona izmijenjenih u redoks reakciji,  $F$  Faradayeva konstanta koja iznosi  $96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $a_{oks}$  aktivitet oksidiranog oblika,  $a_{red}$  aktivitet reduciranog oblika,  $n$  i  $m$  stehiometrijski koeficijenti oksidiranog, odnosno reduciranog oblika. Prema Nernstovoj jednadžbi jedini faktori koji bi trebali utjecati na potencijal referentne elektrode, s obzirom da je stabilna i ne dolazi do reakcije s okolinom su temperatura i koncentracija.

Standardna vodikova elektroda (SHE) je redoks elektroda koja predstavlja osnovu termodinamičke skale redoks potencijala. Sastoji se od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1 kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa, slika 10. Dogovorno je uzet redoks potencijal standardne vodikove elektrode 0 V pri svim temperaturama. Potencijali ostalih elektroda se određuju usporedbom sa vodikovom elektrodom. Reakcija redukcije vodika prikazana je jednadžbom<sup>16</sup>:



Slika 10. Standardna vodikova elektroda<sup>16</sup>

Za laboratorijske izvedbe najčešće se koristi zasićena kalomel elektroda (*eng.* saturated calomel electrode SCE). Kalomel elektroda se temelji na polureakciji<sup>17</sup>:



Ovisnost potencijala referentne kalomel elektrode o temperaturi i koncentraciji KCl prikazana je u tablici 1. Praktično je pri radu s SCE koristiti zasićenu otopinu KCl kako bi se trebalo voditi računa isključivo o temperaturi pri kojoj se izvodi mjerenje. Kada se sama kalomel elektroda zagrijava dolazi do razgradnje kalomela unutar elektrode te ona više nije prikladna za mjerenje na temperaturama iznad 50°C.<sup>18</sup>

Tablica 1. Ovisnost potencijala kalomel elektrode o temperaturi i koncentraciji KCl<sup>19</sup>

<b>POTENCIJAL PREMA SHE / V</b>			
<b><i>t</i> / °C</b>	<b>0,1 mol / dm<sup>3</sup></b>	<b>3,5 mol / dm<sup>3</sup></b>	<b>zasićena otopina</b>
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,3344	0,246	0,2376

U praksi katodne zaštite se koriste i druge referentne elektrode. Jedna je izrađena od metala koji se nalazi u otopini njegovih iona i takva je primjerice Cu/CuSO<sub>4</sub>. Druga izvedba je metal koji je obložen solju tog metala i uronjen u otopinu te iste soli. Takve su Ag/AgCl i kalomel elektroda. Ovisnost potencijala Ag/AgCl elektrode prikazana je u tablici 2.

Tablica 2. Ovisnost potencijala Ag/AgCl elektrode o temperaturi i koncentraciji KCl<sup>19</sup>

<b>POTENCIJAL PREMA SHE / V</b>		
<b><i>t</i> / °C</b>	<b>3,5 mol / dm<sup>3</sup></b>	<b>zasićena otopina</b>
15	0,212	0,209
20	0,208	0,204
25	0,205	0,199
30	0,201	0,194
35	0,197	0,189

Prilikom provođenja eksperimenta uvijek je potrebno naglasiti koja se referentna elektroda koristi kako bismo znali vrednovati dobivene rezultate. Vanjski čimbenici koji mogu utjecati na potencijal referentne elektrode osim temperature i koncentracije su svjetlost i onečišćenje. Temperatura osim što direktno utječe na promjenu potencijala (prema Nernstovoj jednadžbi) i indirektno utječe na potencijal kroz povećano otapanje soli. Kad govorimo o utjecaju temperature koji se ističe kao najznačajniji čimbenik uvijek je potrebno uzeti u obzir temperaturnu korekciju (mV/°C) koja je definirana za svaku referentnu elektrodu. Različiti okoliši različito utječu na promjene potencijala ovisno o vrsti čimbenika koje sadržavaju. Upravo zbog toga referentne elektrode na terenima potrebno je povremeno kontrolirati s drugom prijenosnom referentnom elektrodom.<sup>20</sup>

## 2.7 Pseudo-referentne elektrode

Pseudo-referentne elektrode, u literaturi poznate i pod nazivom kvazi-referentne elektrode, primjenjuju se u slučajevima gdje nije moguće koristiti klasične referentne elektrode. Ne posjeduju svojstva pravih referentnih elektroda, nisu nepolarizirajuće i nemaju potencijal koji je neovisan o elektrolitu u ćeliji. Često izvedbu čini sama platinska ili zlatna žica, a da bi se mogla koristiti potrebno je promjenu potencijala odrediti pomoću druge klasične referentne elektrode u odvojenom eksperimentu. Takva metoda može se primijeniti ukoliko je potencijal pseudo-referentne elektrode isti u procesu kalibracije s klasičnom elektrodom i samoj primjeni. Budući da se takva elektroda u sustavu nalazi direktno u kontaktu s elektrolitom obično je mala impedancija jer nema solnog mosta ili elektrolitskog spoja kao što je slučaj kod referentne elektrode što pridonosi normalnom radu potenciostata.<sup>20</sup>

Prednost uporabe ovih elektroda je upravo njihova jednostavnost izvedbe. Obično ne dolazi do onečišćenja elektrolita raznim molekulama ili ionima otapala koje referentna elektroda može prenijeti. Nedostatak je nepostojanje termodinamičke ravnoteže same pseudo-referentne elektrode pa se ne može izračunati njihov potencijal. Nadalje, budući da nisu nepolarizirajuće dolazi do pomaka njihova potencijala prilikom mjerenja, te se većina pseudo-referentnih elektroda može koristiti u ograničenom rasponu uvjeta, pri određenim vrijednostima pH i temperature, a izvan tih okvira njihovo ponašanje postaje nepredvidljivo. Također treba napomenuti da u prikladno odabranim uvjetima njihov potencijal iako je nepoznat može biti iznenađujuće konstantan prilikom eksperimenta.<sup>21</sup>

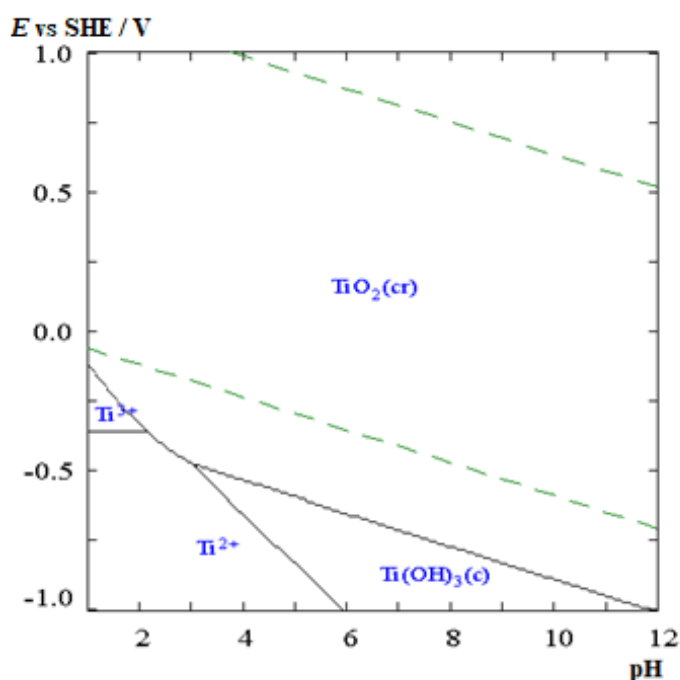
Ponekad se u sustavima katodne zaštite ne mogu primijeniti klasične referentne elektrode. U ovom radu suočavamo se s takvim problemom. Bojleri su zatvoreni sustavi pod tlakom gdje nije moguće primijeniti klasične referentne elektrode te nije moguće u kratkim vremenskim razmacima otvarati opremu te kontrolirati sustav. Zbog toga će se u ovom radu ispitati metali poput titana, krom-nikal legure, bakar-nikal legure te cinka kako bi se utvrdila mogućnost njihove primjene kao pseudo-referentne elektrode.

### 2.7.1 Titan

Titan je četvrti najzastupljeniji element u Zemljinoj kori. Pojavljuje se uglavnom kao oksidna ruda, najčešće u obliku rutila (titanov dioksid) i ilmenita (titan-željezov oksid). Iako

je 1887. započelo izoliranje titana tek se 1950. počeo koristiti kao strukturni materijal. To je tvrd, sjajan, srebrni metal koji se odlikuje izrazitom korozijskom otpornošću zahvaljujući oksidnom sloju koji se formira na površini metala. U samim počecima koristio se u zrakoplovnoj industriji, a danas se titan i njegove legure zbog poželjnih svojstava primjenjuju i u brojnim drugim industrijskim granama među kojima se izdvaja i kemijska industrija.<sup>6</sup>

Predmet ovog rada je ispitivanje korozijskog ponašanja titana u vodovodnoj vodi kod različitih temperatura. Pourbaixov dijagram na slici 11 prikazuje korozijsko ponašanje titana u vodi pri 25 °C.

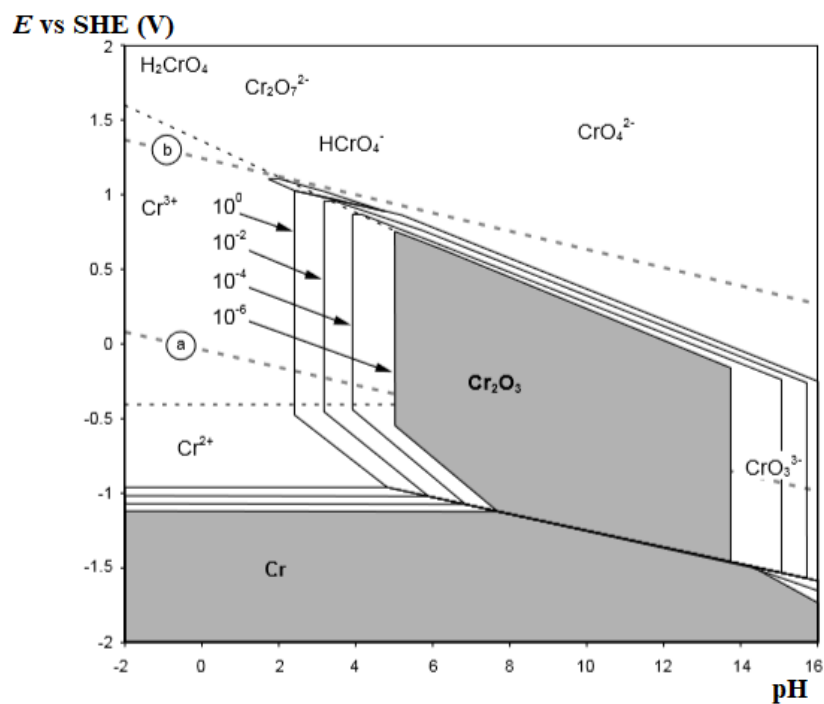


Slika 11. Pourbaixov dijagram za titan<sup>22</sup>

Poznato je da se na površini titana formira pasivni, oksidni film koji štiti od korozije. Taj oksidni film je izrazito postojan u raznim agresivnim medijima od kojih se posebno ističe kloridna sredina, morska voda i kiseline. Ukoliko dođe do oštećenja zaštitnog sloja on se iznova obnavlja. Otpornost materijala na djelovanje klorida opada s porastom temperature. Upravo to titanu i njegovim legurama omogućuje široku primjenu. Provedena su ispitivanja na uzorcima titana u otopini NaCl gdje je utvrđeno da pri temperaturi od 65 °C dolazi do depasivacije oksidnog filma odnosno do pojave pukotina. Broj i veličina pukotina se povećavaju kako temperatura raste sa 65 na 80 °C.<sup>23</sup>

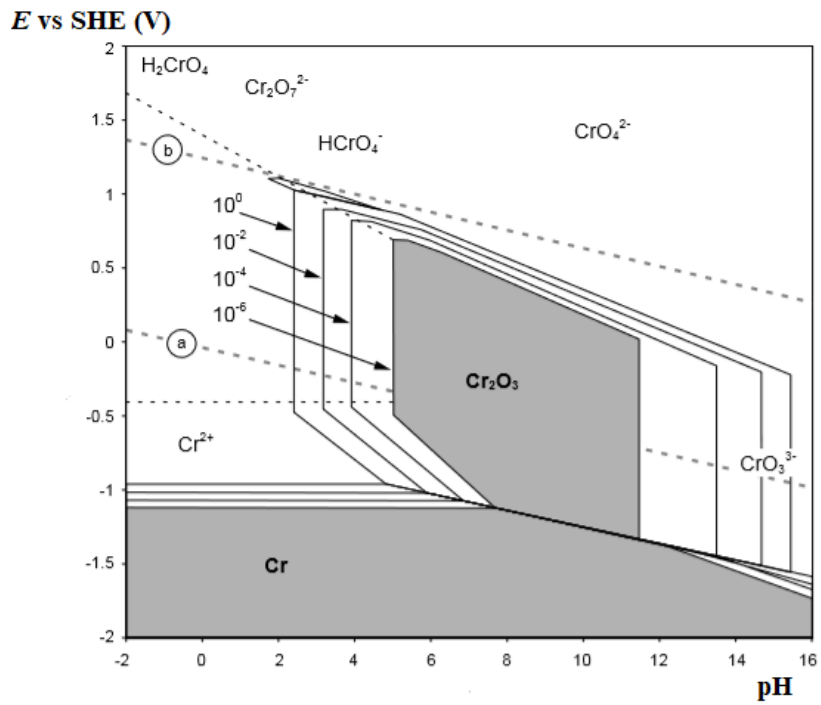
## 2.7.2 Krom-nikal legura

Nadalje, u radu je ispitivano korozijsko ponašanje krom-nikal legure te je praćena ovisnost korozijskog potencijala u ovisnosti o temperaturi. Krom je tvrd, srebrnobijel metal koji se u kontaktu sa zrakom vrlo brzo prevlaći oksidnim filmom koji ga ćini otpornim na koroziju. Najćešće se dobiva iz rude kromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Izrazito puno se koristi kao legirni element u proizvodnji nehrđajućih ćelika te za elektrolitićko prevlaćenje površina metala i nemetala (kromiranje). Nikal je takoder srebrnobijel metal, tvrd, žilav te se taljenjem obrađuje u tanke folije, cijevi i vrpce, a u različitim sredinama je otporan na koroziju. Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se i dodatkom nikla. Kombinacijom legiranja kromom i niklom razvijeni su ćelici tipa 18/8 (18% Cr i 8% Ni) koji su otporni na djelovanje kiselina. Korozijsko ponašanje kroma mođe se predvidjeti Pourbaixovim dijagramima na slici 12. i slici 13., a nikla na slici 14. i slici 15.

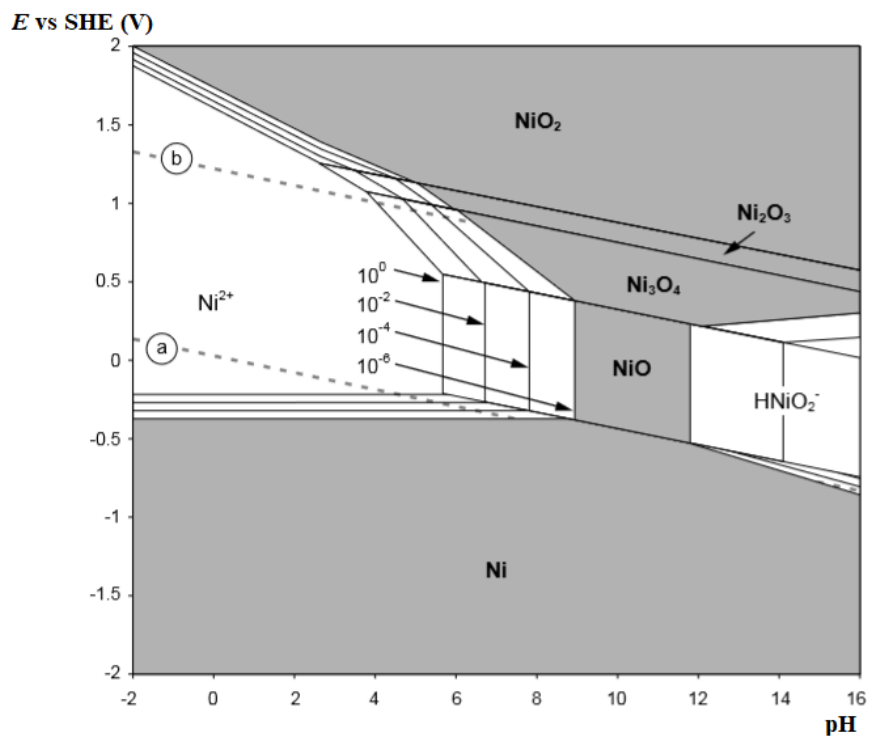


Slika 12. Pourbaixov dijagram za krom pri 25 °C<sup>6</sup>

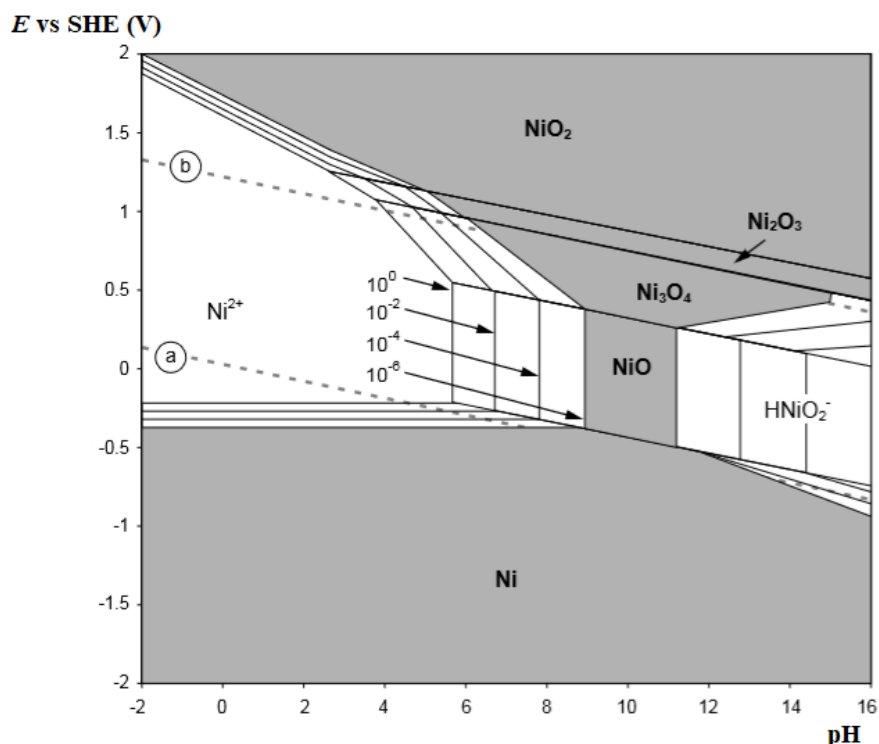




Slika 13. Pourbaixov dijagram za krom pri 60 °C<sup>6</sup>



Slika 14. Pourbaixov dijagram za nikal pri 25 °C<sup>6</sup>

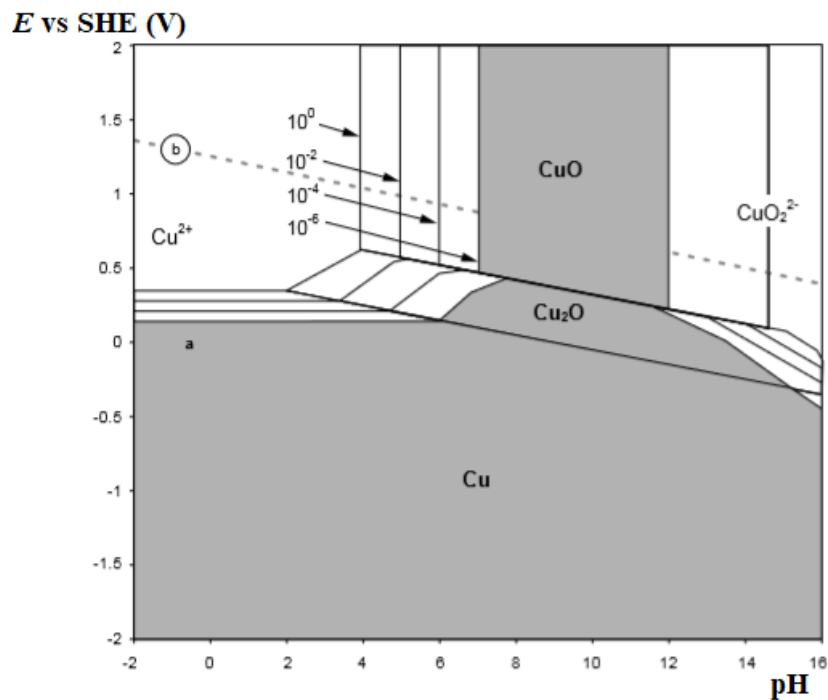


Slika 15. Pourbaixov dijagram za nikel pri 60 °C<sup>6</sup>

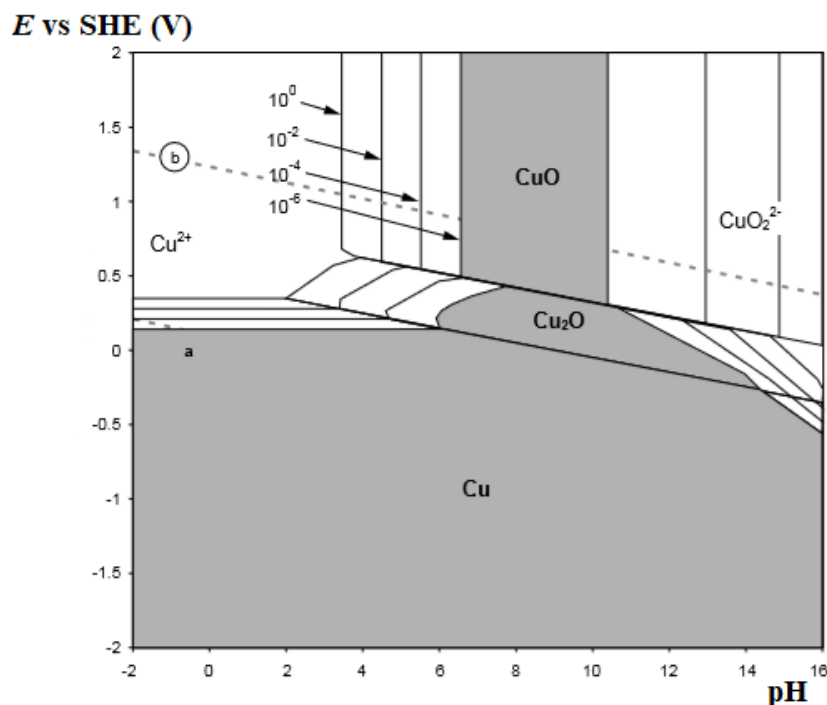
Znanstvenici su proučavali migracije nikla iz nehrđajućeg čelika Cr-Ni izloženog pitkoj vodi. Studije ukazuju na to da postoji "problem stagnacije vode" za koji je poznato da se javlja i kod drugih materijala za cijevi. Do stagnacije vode dolazi ukoliko se instalacija duže vremena ne koristi odnosno voda se dugo zadržava u cijevima ili pojedinim dijelovima u kojima uopće nema protoka. Razina nikla može doseći preporučenu gornju granicu u razdoblju od tjedan dana, ovisno o stanju površine. Podatak da se u vodi ne nalazi gotovo ništa kroma ukazuje na to da se prisutnost nikla ne može pripisati koroziji cijevi od nehrđajućeg čelika Cr-Ni već je prisutnost nikla uzrokovana ispiranjem iz pasivnog sloja bogatog kromovim oksidom. Ispiranje se zaustavlja nakon nekoliko tjedana što ukazuje na to da je migracija nikla problem jedino tijekom puštanja u rad. Za razliku od bakrenih i vruće pocinčanih čeličnih cijevi, cijevi od nehrđajućeg čelika ne podliježu općoj koroziji u pitkoj vodi. To vrijedi i za vode koje su jako kisele (pH 4) ili sadrže jake vrste koje formiraju kompleks, npr. cijanidi i EDTA (*eng.* ethylenediaminetetraacetic acid). Stoga se sa zdravstvenog stajališta cijevi od nehrđajućeg čelika mogu koristiti za sve vrste pitke vode.<sup>24</sup>

### 2.7.3 Bakar-nikal legura

Sljedeći materijal koji je ispitivan za upotrebu kao potencijalna pseudo-referentna elektroda je bakar-nikal legura. Bakar se u prirodi pojavljuje s elementima poput olova, nikla, srebra i cinka. U industriji se široko koristi kao čisti i legirajući metal. Industrijski se iz bakra dobivaju predmeti za svakodnevnu upotrebu poput žica, kabela, limova, traka, šipki. Općenito je bakar otporan na atmosfersku koroziju zbog čega se široko primjenjuje za krovove, a otporan je i na djelovanje vode pri sobnoj temperaturi. Pod utjecajem čimbenika u okolišu formira zaštitni sloj patine različite boje ovisno o svom sastavu. S obzirom da na bakar pri temperaturama ne puno višim od sobne ne utječe pitka voda koristi se za izradu cijevi u kućanstvu i industriji.<sup>25</sup> Bakar-nikal legure mogu sadržavati između 5 i 30% nikla, uz dodatak željeza i mangana, a najznačajnije su 90/10 i 70/30 (Cu/Ni).<sup>6</sup> Korozijsko ponašanje bakra može se proučavati na temelju Pourbaixova dijagrama na slici 16. i slici 17.



Slika 16. Pourbaixov dijagram za bakar pri 25 °C<sup>6</sup>



Slika 17. Pourbaixov dijagram za bakar pri 60 °C<sup>6</sup>

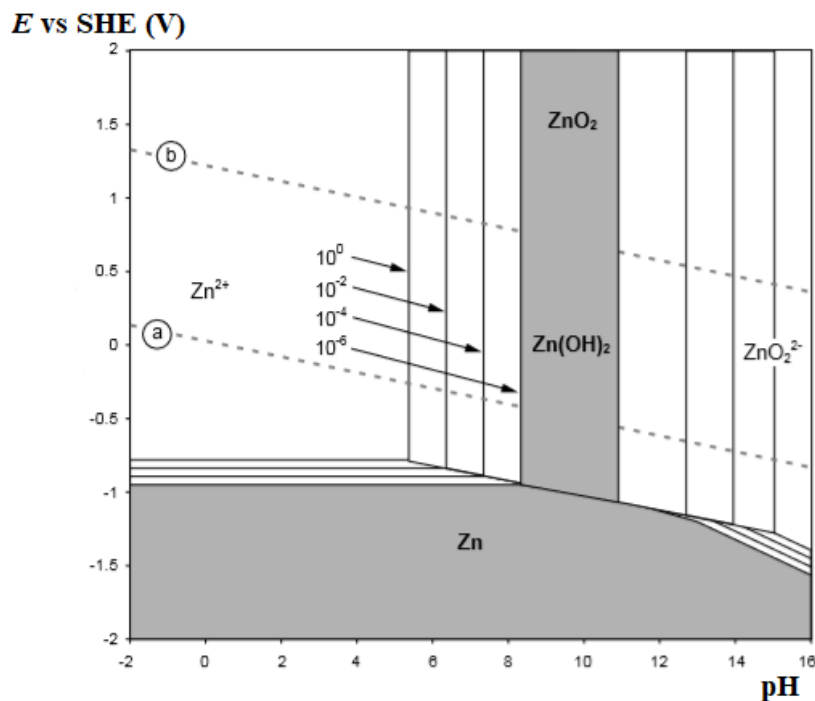
Spomenuto je da se bakar koristi za izradu cijevi za pitku vodu u kućanstvu i u industriji. Također se u bojlerima, koji su predmet istraživanja ovog rada, koriste bakreni grijači za zagrijavanje vode. Istraživanjima je utvrđeno da pri temperaturi od 60°C dolazi do oštećenja bakrenih grijača čime se onečišćuje sama voda korozivnim produktima te zadobiva crvenkastu boju.<sup>26</sup>

#### 2.7.4 Cink

Posljednji materijal ispitivan u ovom radu je cink. Cink je plavkastobijela kovina krhka i lomljiva pri sobnoj temperaturi. U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju već se dobiva najčešće iz sulfidne rude sfalerita (ZnS) i karbonata smitsonita (ZnCO<sub>3</sub>). Na zraku je prilično stabilan jer se prevlači zaštitnim slojem oksida ili karbonata koji mu pružaju otpornost na utjecaj vlage i slabo lužnatih otopina te ga tako štite od daljnje korozije. Najčešće se koristi za izradu limova, cijevi, žica, dijelova kućanskih aparata, suhih baterija te za zaštitu metala od korozije galvanizacijom, cinčanjem te upravo katodnom zaštitom.<sup>27</sup>

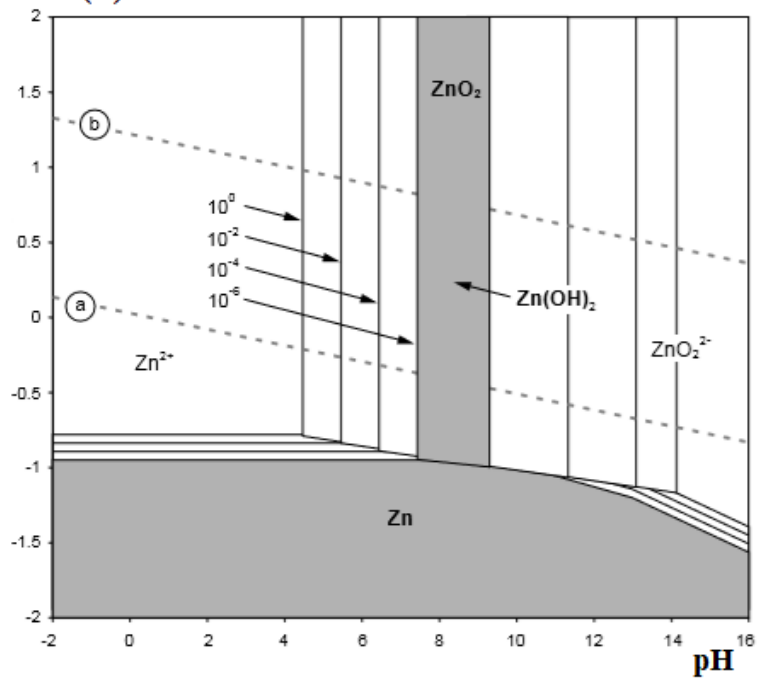
Samo korozivno ponašanje cinka u vodovodnoj vodi ovisi o vrsti vode, Pourbaixov dijagram prikazan je na slici 18. i slici 19. Tvrda voda općenito je manje korozivna od meke vode jer se formira zaštitni sloj kalcijevih i magnezijevih spojeva na metalnoj površini. Brzinu

korozije ubrzava i prisutnost agresivnih aniona poput kloridnih iona ili sulfata. Prisutnost kisika također ubrzava koroziju pa ukoliko je jednoliko rasprostranjen u vodi dolazi do jednolike korozije, a ukoliko imamo naslage na površini metala doći će do pojave lokalizirane korozije. Faktor koji uvelike pridonosi brzini korozije je temperatura. Povećanjem temperature dolazi do migracije korozijskih produkata te se formira drugačiji sloj. Ovisno o izgledu sloja korozijskih produkata dobije se bolja ili lošija zaštita od korozije. Ispitivanjima je pokazano da se pri temperaturama 20 - 50 °C formira želatinozni, adhezivni sloj korozijskih produkata koji štiti od daljnje korozije. Pri 50 °C cink počinje značajnije korodirati te maksimum brzine korozije pokazuje na temperaturi od 70 °C što se objašnjava formiranjem granuliranog, neadhezivnog sloja korozijskih produkata koji ne prianja dobro na površinu te ne pruža adekvatnu zaštitu.<sup>28</sup>



Slika 18. Pourbaixov dijagram za cink pri 25 °C<sup>6</sup>

***E* vs SHE (V)**



Slika 19. Pourbaixov dijagram za cink pri 60 °C<sup>6</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Svrha eksperimentalnog rada

Rad se bazira na problemu iz prakse gdje je došlo do unutarnje korozije stjenke čeličnih bojlera. Medij koji se nalazi u bojlerima je vodovodna voda. Takvi sustavi nalaze se pod utjecajem visokog tlaka te temperature i nije moguće primjenjivati klasične referentne elektrode u sustavu katodne zaštite. Zbog toga se nastoje koristiti pseudo-referentne elektrode. Najčešće su to komadi metala jednostavne izvedbe koji podnose uvjete u kojima se sustav nalazi i pomoću kojih se može pružiti odgovarajuća katodna zaštita. Katodna zaštita podešava se u odnosu na stabilnu vrijednost potencijala pseudo-referentne elektrode.

U već postojećim sustavima kao pseudo-referentna elektroda korištena je titanska žica međutim nije pokazala adekvatna svojstva pa se ovaj rad bazira na pronalaženju alternativnog materijala odnosno alternativne referentne elektrode. U tu svrhu je ponovno ispitan titan, ali su provedena i mjerenja na legurama krom-nikal, bakar-nikal te na cinku. Izvedba elektroda vidi se na slici 20., a njihova površina je prikazana u tablici 3.



Slika 20. Korištene elektrode s lijeva na desno; titan, legura krom-nikal, legura bakar-nikal, cink, ugljični čelik

Tablica 3. Površina i kemijski sastav različitih pseudo-referentnih elektroda

	<b>POVRŠINA / cm<sup>2</sup></b>	<b>KEMIJSKI SASTAV / %</b>
<b>TITAN</b>	5,1	99,9
<b>KROM-NIKAL</b>	2,6	30/70
<b>BAKAR-NIKAL</b>	1,3	70/30
<b>CINK</b>	27,6	88

Prethodno navedenim materijalima ispitivan je korozijski potencijal u ovisnosti o temperaturi za temperaturni raspon 20 - 80 °C prilikom ciklusa zagrijavanja i hlađenja s obzirom da se temperatura vode u bojlerima kreće u tom rasponu.

Također su tijekom eksperimenta korištene i cinkove elektrode čije su izvedbe namijenjene za terenska mjerenja, prikazane na slici 21.



Slika 21. Cinkove elektrode



## 3.2 Provedba mjerenja

Na samom početku provedena su preliminarna ispitivanja kako bi se odabrala adekvatna pseudo-referentna elektroda. Aparatura je sastavljena od čaše u kojoj se nalazi vodovodna voda te dvije elektrode kao što je prikazano na slici 22. i slici 23. Prva od njih je radna, odnosno ispitivani metal, a druga je referentna kalomel elektroda pomoću koje se prati korozijski potencijal radne elektrode. Radna i referentna elektroda spojene su na pH-metar (PHM220 LAB pH meter) na kojem se očitava vrijednost potencijala u mV, a čaša se nalazi na grijalici s miješalicom kako bi se mogla postaviti zadana temperatura i postići jednaka hidrodinamika u cijelom sustavu.

Tokom preliminarnih ispitivanja utvrđeno je da se kalomel referentna elektroda ne smije zagrijavati jer dolazi do razgradnje kalomela te dobiveni rezultati nisu pouzdani. Dalje su mjerenja rađena paralelno s kalomel elektrodom koja je uronjena u sustav isključivo pri očitavanju potencijala i Ag/AgCl referentnom elektrodom kako bi se usporedila pouzdanost rezultata.

Na temelju preliminarnih ispitivanja odabran je odgovarajući materijal. Ponovno su provedena ispitivanja u sustavu vodovodne vode kako bi se utvrdila reproducibilnost rezultata. Mjerenje je provedeno na pet cinkovih elektroda koje su izložene pet ciklusa zagrijavanja i hlađenja između 20 i 80 °C. Tokom mjerenja praćena je i promjena korozijskog potencijala elektrode od ugljičnog čelika, koja predstavlja stjenke bojlera kako bi se pratila promjena potencijala stjenke u ovisnosti o potencijalu ispitivane pseudo-referentne elektrode.

U konačnici, na isti način su provedena i mjerenja u kojima se kao medij koristi slojna voda iz naftne bušotine kako bi se dobio uvid u korozijsko ponašanje cinkove elektrode u takvom sustavu.



Slika 22. Aparatura za mjerenje korozivnog potencijala cinkovih elektroda



Slika 23. Aparatura za mjerenje korozivnog potencijala titana i čelika

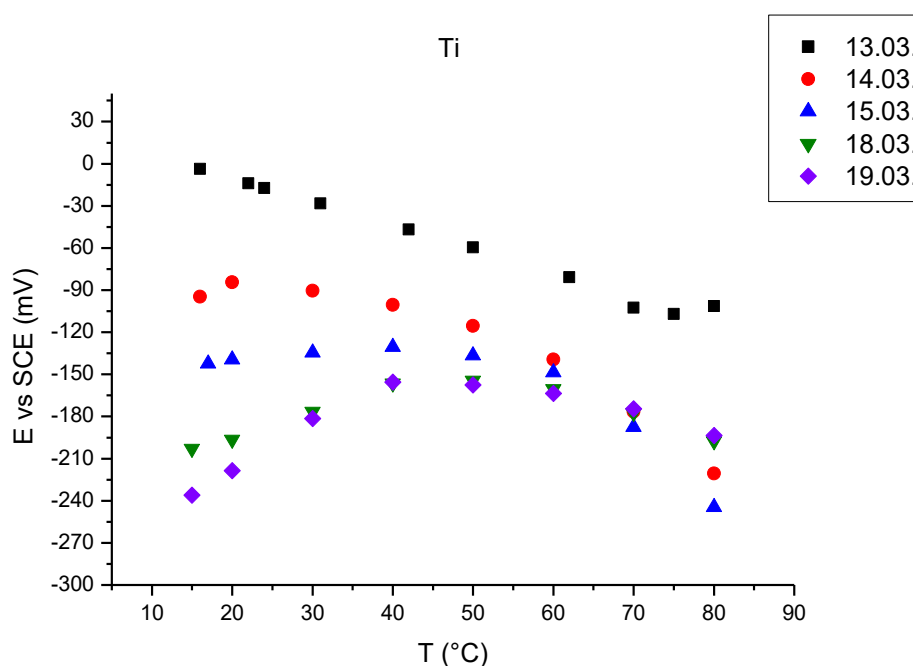
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovaj rad se bazira na odabiru odgovarajuće pseudo-referentne elektrode u svrhu unutarnje katodne zaštite bojlera za vodovodnu vodu. Na početku su provedena preliminarna ispitivanja s različitim vrstama materijala: titan, krom-nikal legura, bakar-nikal legura i cink. Uzorci su podvrgnuti zagrijavanju s 20 °C na 80 °C, a potom hlađenju u suprotnom smjeru.

### 4.1 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za titan

Prva preliminarna ispitivanja za utvrđivanje ovisnosti korozijskog potencijala o temperaturi provedena su na uzorku titana. U svim mjerenjima kao elektrolit korištena je vodovodna voda iz realnog sustava u kojemu se nastoji riješiti problem katodne zaštite.

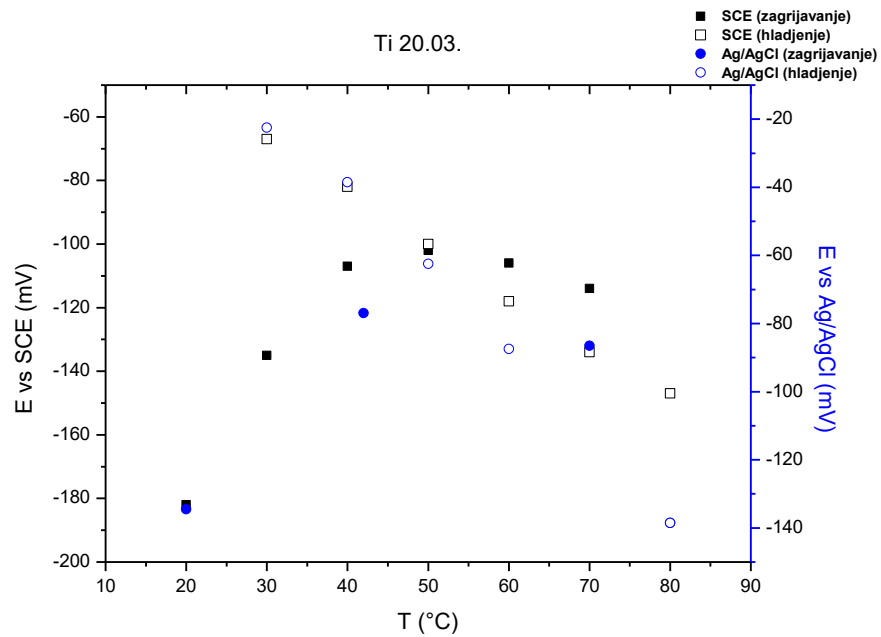
Rezultati za 5 dana mjerenja korozijskog potencijala titana pomoću zasićene kalomel referentne elektrode (SCE) prikazani su na slici 24. Pomoću literature potvrđeno je da se SCE ne primjenjuje na temperaturama iznad 50 °C jer dolazi do razgradnje kalomela zbog čega ona sama pokazuje temperaturnu histerezu prilikom hlađenja.<sup>29</sup> Zbog toga su u obzir uzimani samo rezultati dobiveni postepenim zagrijavanjem medija. Uslijed navedenih nedostataka za daljnja ispitivanja je odabrana Ag/AgCl referentna elektroda koja se može primjenjivati čak i na temperaturama iznad 100 °C.<sup>30</sup>



Slika 24. Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za uzorak titana

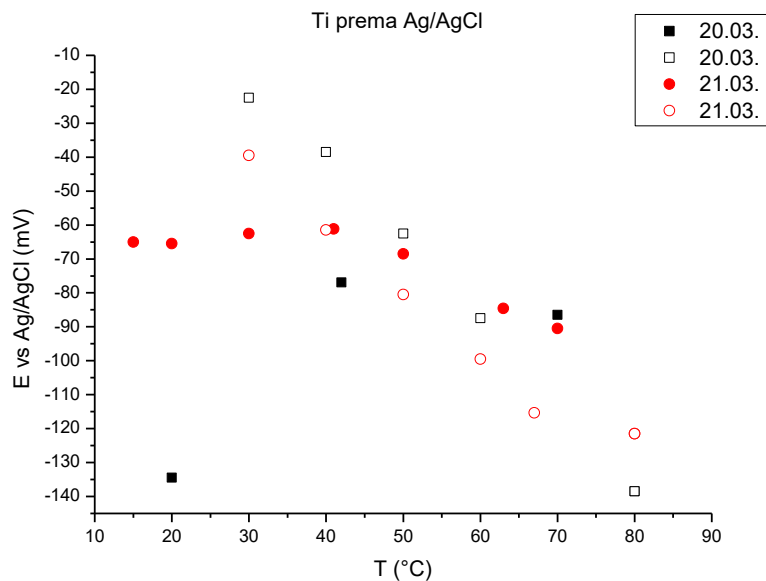
Na slici 24. uočava se kako prvi dan mjerenja povišenjem temperature korozijski potencijal titana poprima negativnije vrijednosti. Svaki sljedeći dan mjerenja početna vrijednost potencijala je negativnija od prethodnog dana, a povišenjem temperature potencijal poprima u početku pozitivnije vrijednosti do određene temperature te potom prelazi u negativnije. Pretpostavlja se da na površini titana polagano dolazi do formiranja pasivnog sloja koji u početku usporava koroziju. Zbog sve negativnije početne vrijednosti potencijala smatra se da sloj nije izrazito stabilan. Prilikom zagrijavanja dolazi do promjene u strukturi/sastavu sloja te kada više ne pruža dovoljnu zaštitu površina počinje korodirati te potencijal ponovno prelazi u negativnije vrijednosti. Kroz 5 dana mjerenja korozijski potencijal se kreće u rasponu 0 - (-260) mV.

Sljedeće mjerenje je provedeno koristeći paralelno dvije referentne elektrode. Korištena je kalomel elektroda koja se uranja u sustav isključivo kada je potrebno očitati vrijednosti potencijala te Ag/AgCl koja se cijelo vrijeme nalazi uronjena u sustavu. Dvije referentne elektrode se koriste kako bi se mogli usporediti dobiveni rezultati i samim time potvrditi pouzdanost prethodno provedenih mjerenja u slučaju zagrijavanja. Dobiveni rezultati su prikazani na slici 25. gdje se uočava da korozijski potencijal tijekom mjerenja prati isti trend neovisno o korištenoj SCE ili Ag/AgCl referentnoj elektrodi. Početnim povišenjem temperature potencijal poprima pozitivnije vrijednosti, a nakon 50 °C negativnije. Prilikom hlađenja korozijski potencijal ponovno poprima pozitivnije vrijednosti. Budući da se hlađenje provodi ručno teško je uvijek postići jednaku brzinu hlađenja. Pretpostavlja se da zato dolazi do odstupanja kada sustav treba ohladiti do 30 ili 20 °C (sporije hlađenje) te su pri tim temperaturama vrijednosti elektrodnog potencijala pozitivnije od očekivanih.



Slika 25. Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za uzorak titana mjerena pomoću zasićene kalomel te Ag/AgCl referentne elektrode (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

U konačnici je provedeno još jedno mjerenje Ti s Ag/AgCl referentnom elektrodom čiji su rezultati prikazani na slici 26. na kojoj se uočava razlika u početnoj vrijednosti elektrodnog potencijala tijekom posljednja dva dana mjerenja. Pretpostavlja se da se posljednji dan mjerenja na površini titana stabilizirao formirani pasivni sloj te usporava koroziju do 40 °C. Daljnjim zagrijavanjem potencijal se pomiče prema negativnijim vrijednostima odnosno zaštitna uloga sloja slabi te metal nastavlja korodirati.

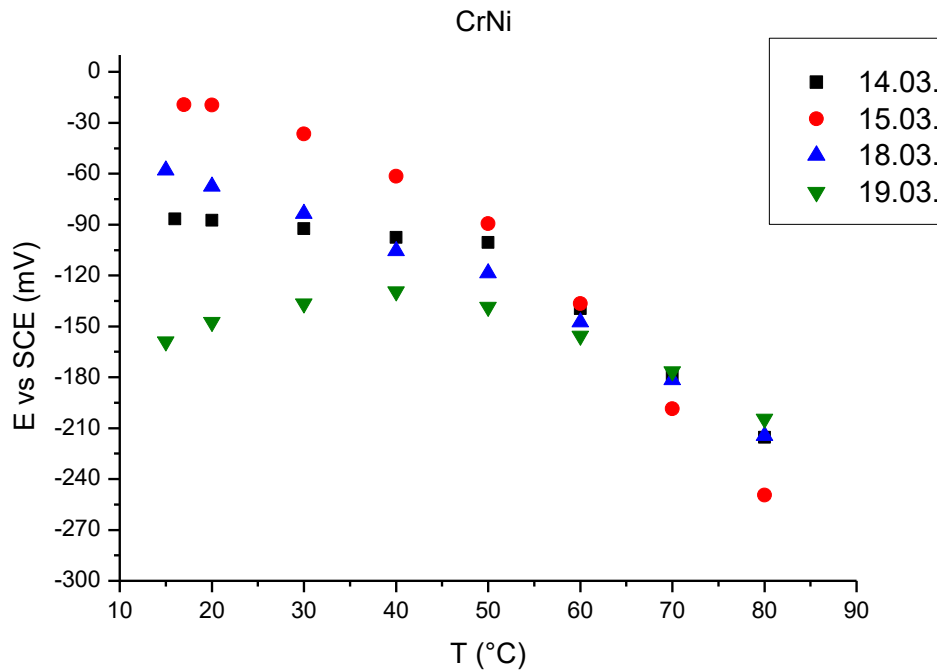


Slika 26. Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za uzorak titana mjerena pomoću Ag/AgCl referentne elektrode (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

## 4.2 Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za leguru krom-nikal

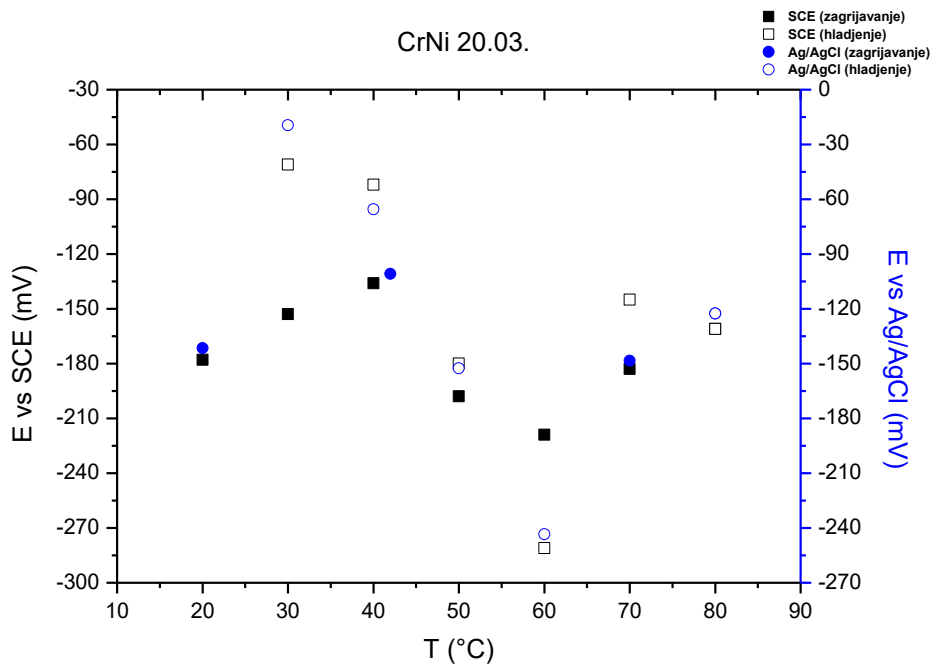
Sljedeća mjerenja su provedena kako bi se utvrdila ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za leguru CrNi. U svim mjerenjima je kao elektrolit korištena vodovodna voda iz konkretnog slučaja.

Rezultati 4 dana mjerenja potencijala CrNi legure pomoću SCE prikazani su na slici 27. gdje možemo uočiti kako kroz 3 dana mjerenja povišenjem temperature potencijal polagano postaje elektronegativniji. Četvrti dan mjerenja korozivni potencijal povišenjem temperature poprima pozitivnije vrijednosti, a nakon 40 °C negativnije. Pretpostavlja se da nakon nekog vremena na površini dolazi do formiranja pasivnog sloja. Grijanje uzorka na visoke temperature nepovoljno utječe na njegovu stabilnost. Kroz 4 dana mjerenja korozivni potencijal se kreće u rasponu -15 - (-255) mV.



Slika 27. Ovisnost potencijala o temperaturi za leguru CrNi

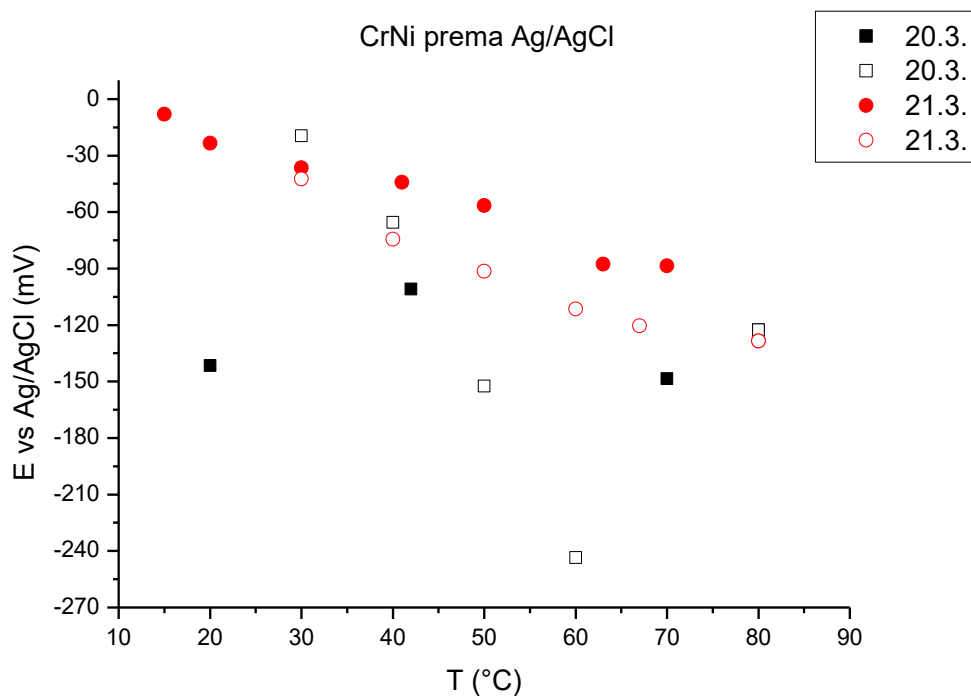
Sljedeće je mjerenje provedeno koristeći paralelno dvije referentne elektrode kao što je prethodno opisano. Dobiveni rezultati su prikazani na slici 28. gdje možemo uočiti da korozijski potencijal tijekom mjerenja prati isti trend neovisno o korištenoj SCE ili Ag/AgCl referentnoj elektrodi. Početnim povišenjem temperature do 40 °C korozijski potencijal poprima pozitivnije vrijednosti. Daljnjim zagrijavanjem do 60 °C potencijal postaje negativniji te nakon 60 °C vrijednost potencijala ponovno postaje pozitivnija. Prilikom hlađenja korozijski potencijal se kreće u suprotnom smjeru.



Slika 28. Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za uzorak CrNi mjerena pomoću zasićene kalomel te Ag/AgCl referentne elektrode (puni znakovi -zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

U konačnici je provedeno dodatno mjerenje CrNi s Ag/AgCl referentnom elektrodom čiji su rezultati prikazani na slici 29. na kojoj se uočava razlika u početnoj vrijednosti elektrodnog potencijala tijekom posljednja dva dana mjerenja. Pretpostavlja se da nakon nekoliko dana stabilizacije dolazi do formiranja pasivnog sloja na površini legure pa je posljednji dan mjerenja vrijednost elektrodnog potencijala pozitivnija. Međutim, sloj nije postojan pa se zagrijavanjem potencijal pomiče prema negativnijim vrijednostima.



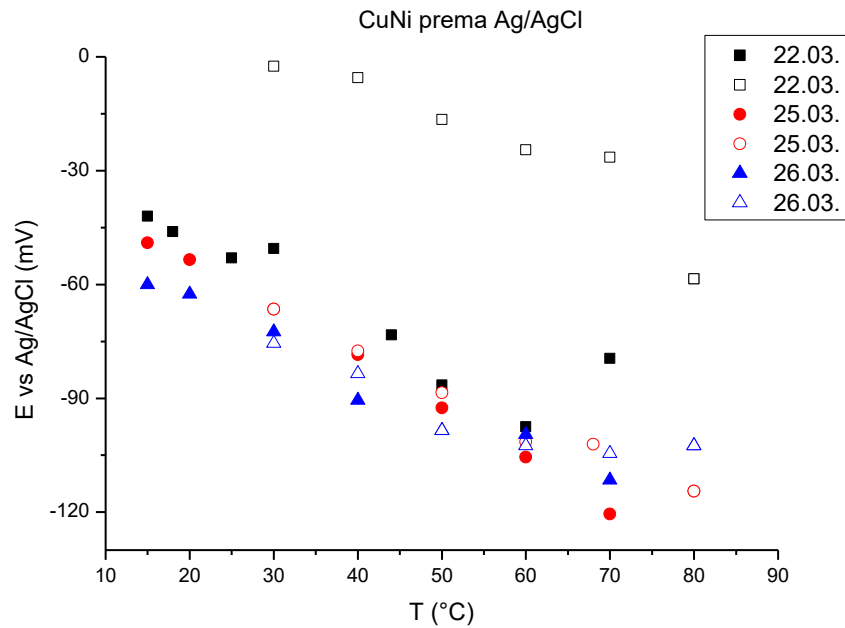


Slika 29. Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za CrNi leguru mjerena pomoću Ag/AgCl referentne elektrode (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

### 4.3 Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za leguru bakar-nikal

Kao treći dio preliminarnih ispitivanja provedena su mjerenja kako bi se utvrdila ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za leguru CuNi.

Rezultati 3 dana mjerenja korozivnog potencijala CuNi legure pomoću Ag/AgCl referentne elektrode prikazani su na slici 30. gdje se uočava kako kroz 3 dana mjerenja povišenjem temperature potencijal postaje negativniji. Legura CuNi ne pokazuje veliku korozivnu otpornost pri povišenim temperaturama. Prilikom hlađenja korozivni potencijal se kreće u suprotnom smjeru. Prvi dan mjerenja je uočena najveća temperaturna histereza dok je prilikom sljedećih mjerenja puno manje rasipanje podataka. Kroz 3 dana mjerenja potencijal se kreće u rasponu 0 - (-120) mV.

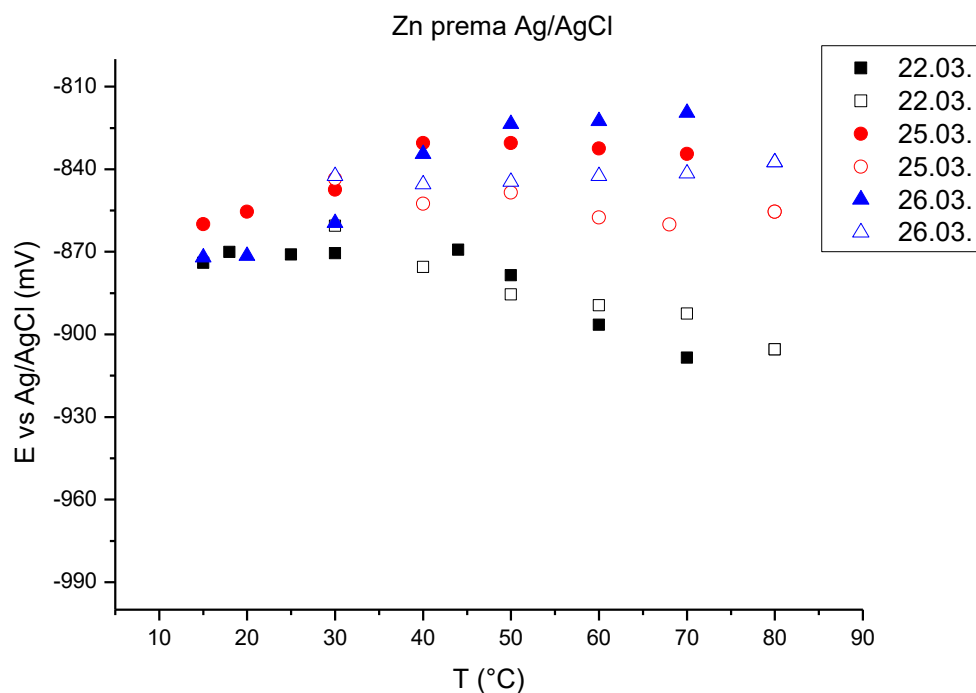


Slika 30. Ovisnost potencijala o temperaturi za leguru CuNi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

#### 4.4 Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za cink

Kao posljednji dio preliminarnih ispitivanja provedena su mjerenja kako bi se utvrdila ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za uzorak cinka. U svim mjerenjima je kao elektrolit korištena vodovodna voda iz konkretnog slučaja.

Rezultati 3 dana mjerenja korozijskog potencijala cinka pomoću Ag/AgCl referentne elektrode prikazani su na slici 31. gdje se uočava da prvi dan mjerenja povišenjem temperature iznad 40 °C potencijal postaje negativniji. Sljedeća 2 dana mjerenja korozijski potencijal povišenjem temperature konstantno postaje pozitivniji. Prilikom hlađenja korozijski potencijal se kreće u suprotnom smjeru. Kroz 3 dana mjerenja korozijski potencijal se kreće u rasponu -820 - (-910) mV.



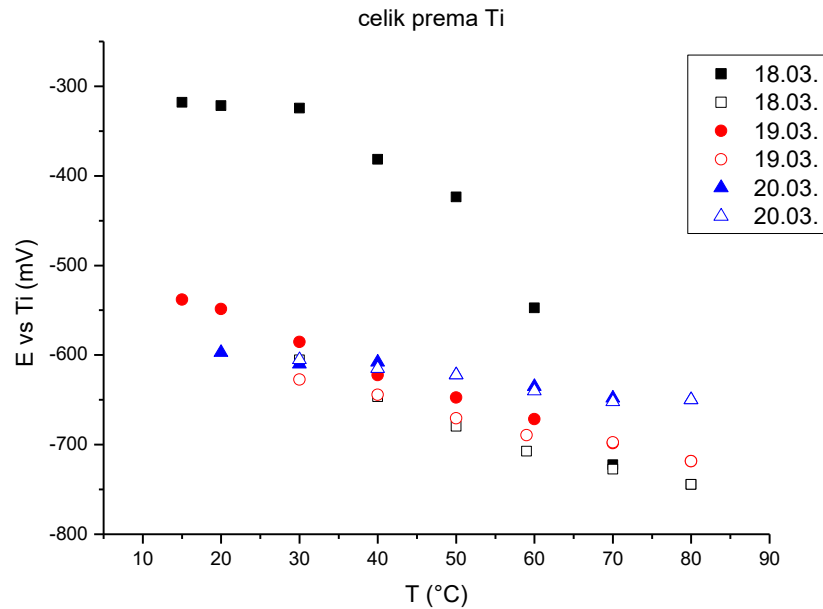
Slika 31. Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za uzorak cinka (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

Nakon provedenih preliminarnih ispitivanja u kojima su uzorci titana, legura krom-nikal, legura bakar-nikal i cink podvrgnuti uzastopnim ciklusima zagrijavanja i hlađenja u rasponu 20 - 80 °C kao adekvatna pseudo-referentna elektroda je odabran cink. Korozivni potencijal cinka prilikom uzastopnih mjerenja pokazuje najmanje rasipanje po danima. Utvrđeno je da cink ima najmanju temperaturnu histerezu korozivnog potencijala.

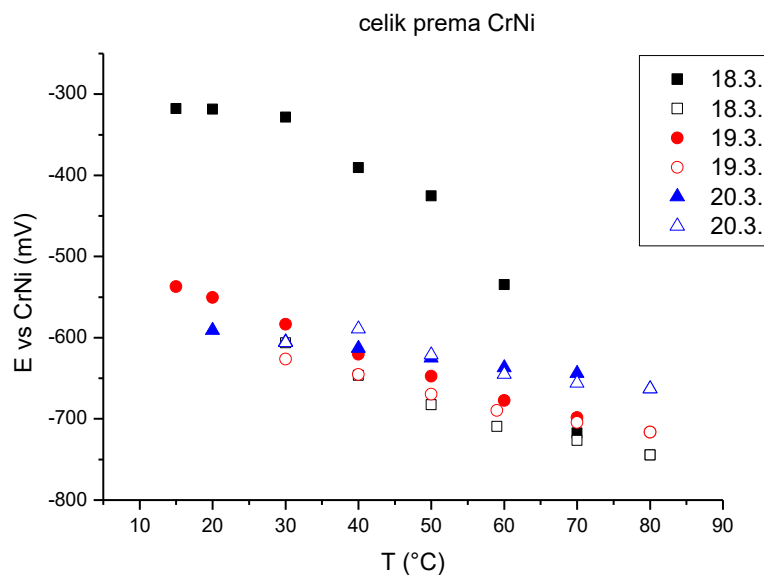
#### 4.5 Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za ugljični čelik

S obzirom da su bojleri za vodovodnu vodu izrađeni od ugljičnog čelika, tijekom mjerenja praćen je i korozivni potencijal ugljičnog čelika koristeći Ti i CrNi kao pseudo-referentne elektrode. Na slici 32. i slici 33. je prikazana ovisnost korozivnog potencijala ugljičnog čelika o temperaturi gdje je vrijednost potencijala izražena prema pojedinoj pseudo-referentnoj elektrodi čija se primjena ispituje. Možemo uočiti slično ponašanje potencijala ukoliko kao pseudo-referentne elektrode koristimo titan i leguru krom-nikal. Prvi dan mjerenja vrijednost potencijala je izrazito pozitivnija u odnosu na sljedeća dva. Također se uočava da je prvi dan mjerenja temperaturna histereza veća, a kako mjerenja odmiču ona se

smanjuje odnosno dolazi do manjeg rasipanja podataka. Ugljični čelik povišenjem temperature konstantno korodira budući da se potencijal cijelo vrijeme pomiče prema negativnijim vrijednostima.

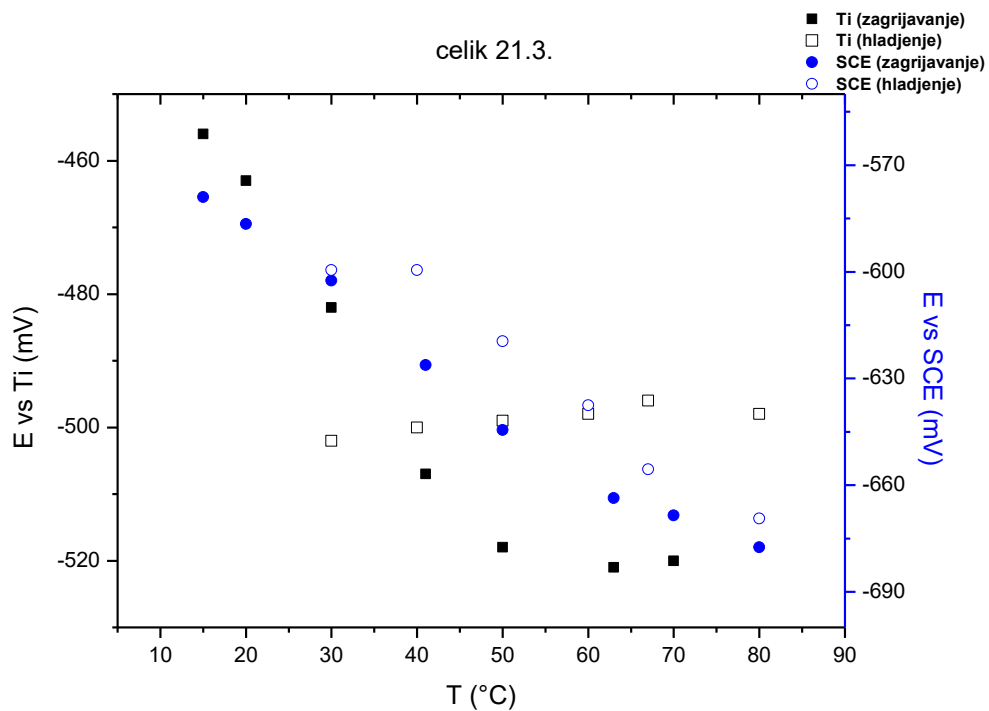


Slika 32. Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći Ti kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

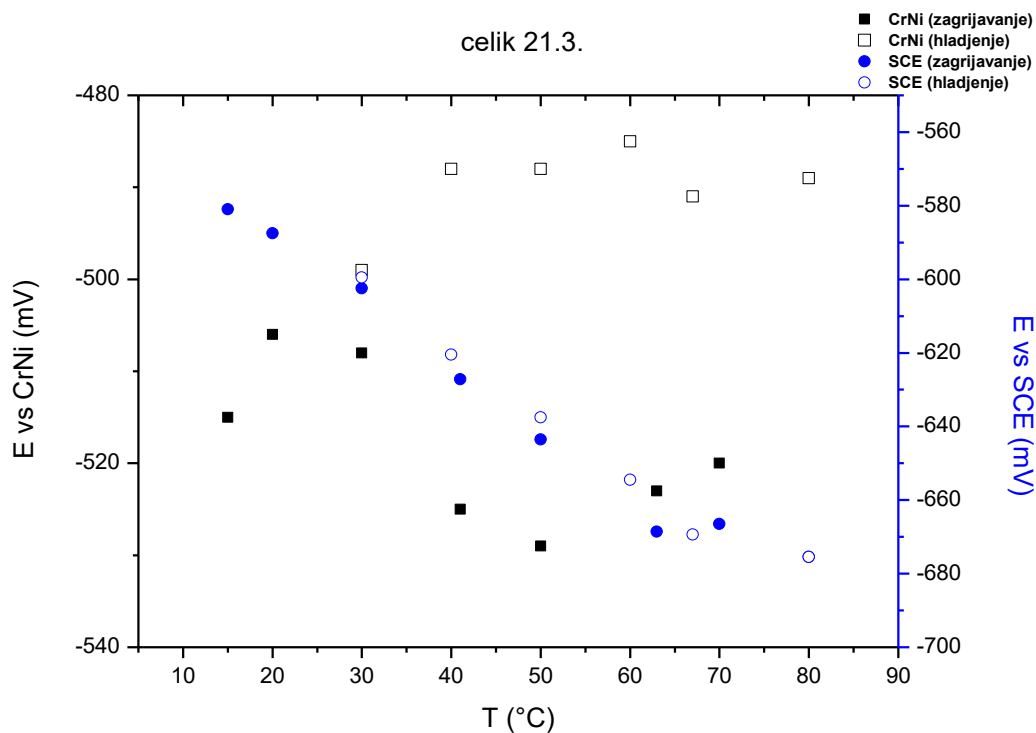


Slika 33. Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći CrNi leguru kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

Također je provedeno mjerenje čiji su rezultati prikazani prema pojedinoj pseudo-referentnoj elektrodi te su preračunati na kalomel referentnu elektrodu radi lakše analize. Na slici 34., gdje je kao pseudo-referentna elektroda korišten Ti uočava se kako povišenjem temperature potencijal čelika se konstantno pomiče prema negativnijim vrijednostima elektrodnog potencijala. Na slici 35., gdje je kao pseudo-referentna elektroda korišten CrNi uočava se kako početnim povišenjem temperature potencijal se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. Zagrijavanjem iznad 30 °C potencijal postaje negativniji te nakon 60 °C opet poprima pozitivnije vrijednosti.

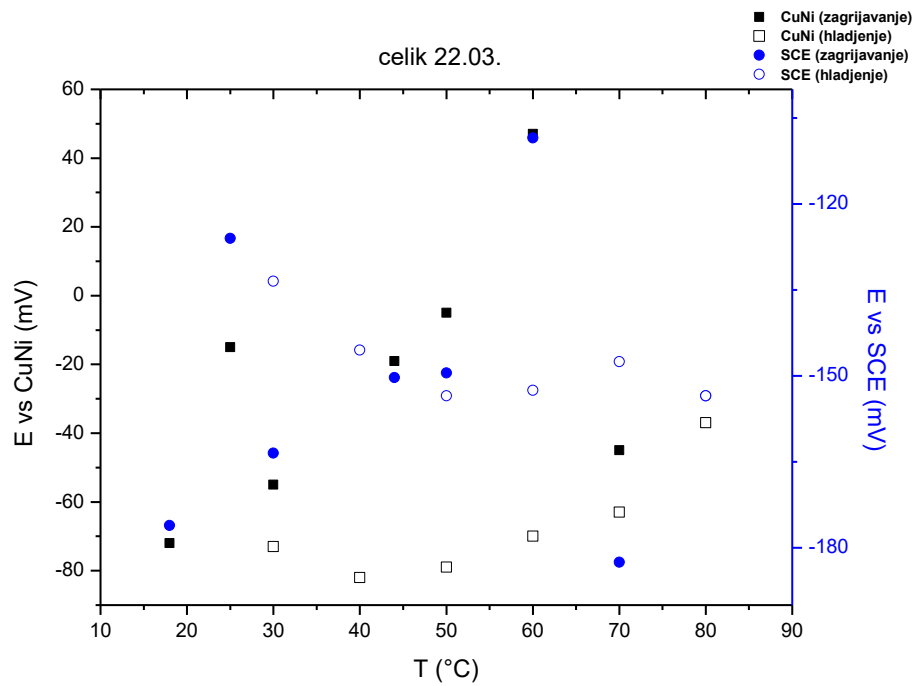


Slika 34. Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za uzorak ugljičnog čelika koristeći Ti kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi -zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

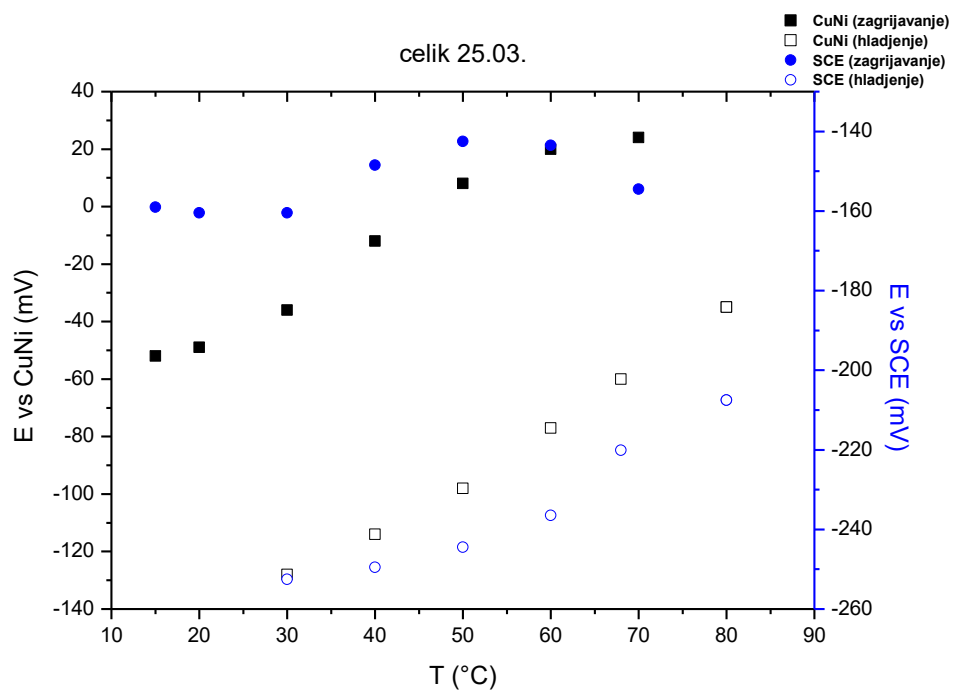


Slika 35. Ovisnost korozivnog potencijala o temperaturi za uzorak ugljičnog čelika koristeći CrNi leguru kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi -zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

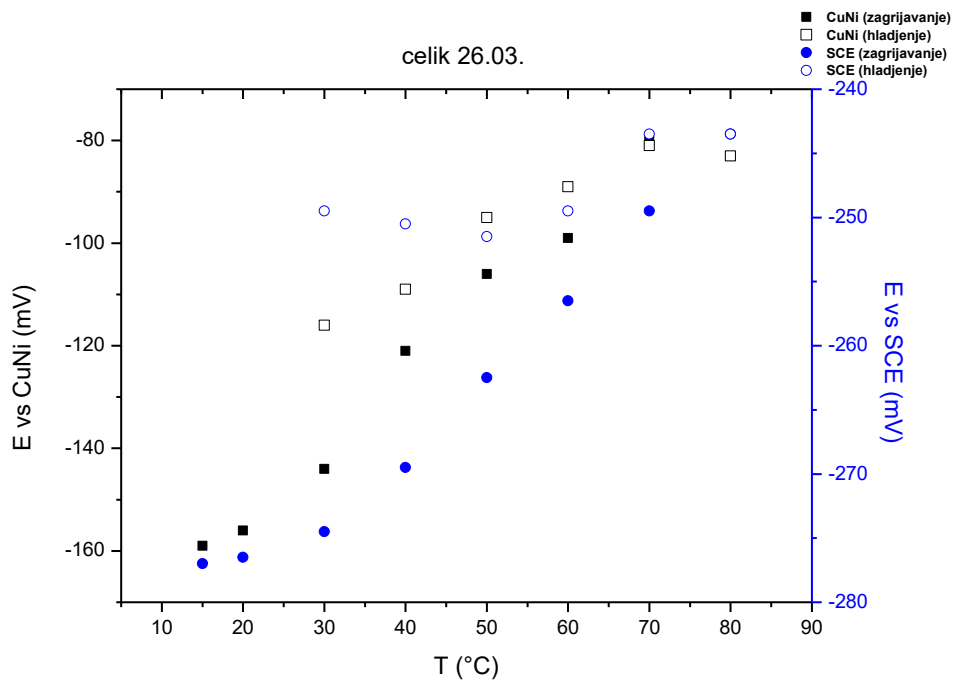
U sljedećim mjerjenjima ovisnosti potencijala ugljičnog čelika o temperaturi kao pseudo-referentna elektroda korištena je legura CuNi te su dobiveni rezultati preračunati na SCE. Rezultati prvog dana mjerenja prikazani na slici 36. prikazuju veliko rasipanje potencijala. na slici 37. uočava se kako je početna vrijednost potencijala pozitivnija u odnosu na prethodni dan. Povišenjem temperature vrijednost korozivnog potencijala poprima pozitivnije vrijednosti, ali je velika temperaturna histereza. Rezultati posljednjeg dana mjerenja, prikazani na slici 38. ukazuju na negativniju početnu vrijednost potencijala u odnosu na prethodno mjerenje. Zagrijavanjem se potencijal također pomiče u pozitivnije vrijednosti, a temperaturna histereza je manja.



Slika 36. Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći CuNi leguru kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)



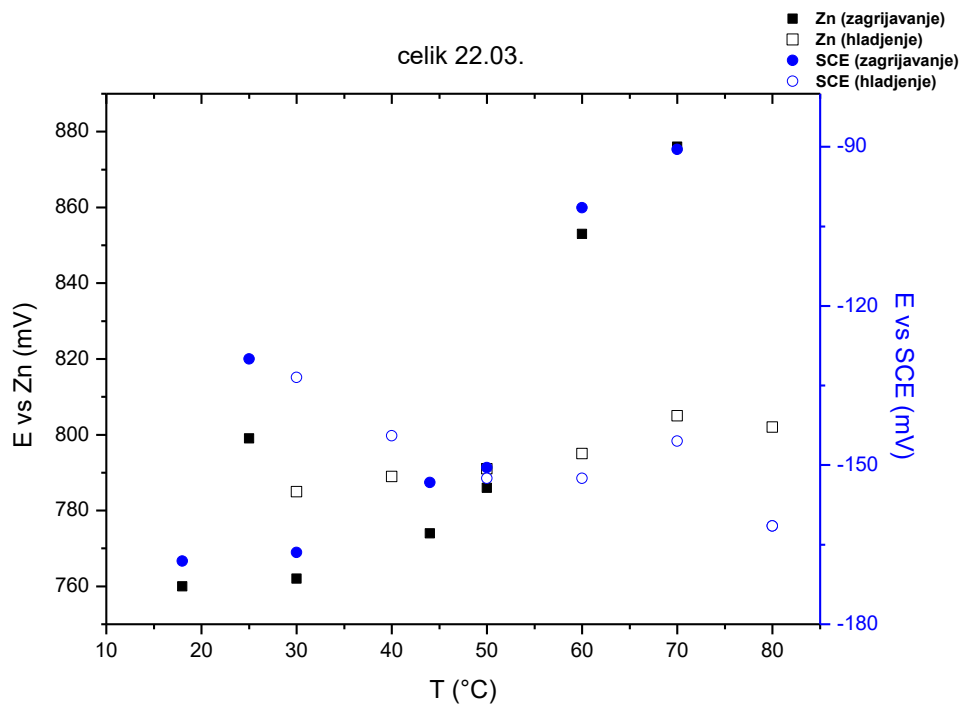
Slika 37. Ovisnost potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći CuNi leguru kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)



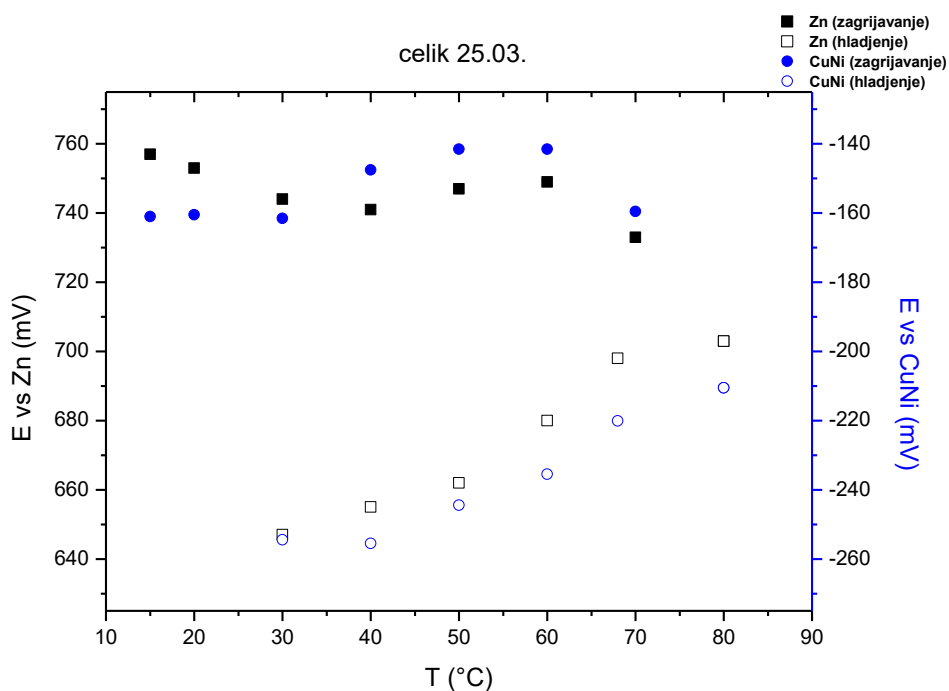
Slika 38. Ovisnost potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći CuNi leguru kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

Posljednje korištena potencijalna pseudo-referentna elektroda je cink. Rezultati prvog dana mjerenja prikazani na slici 39. prikazuju veliko rasipanje potencijala. Na slici 40. ukoliko se promatra promjena potencijala ugljičnog čelika u odnosu na cink uočava se kako se zagrijavanjem vrijednost konstantno pomiče prema negativnijim te uočavamo veliku temperaturnu histerezu. Posljednji dan mjerenja prikazan je na slici 41. Uočava se da je početna vrijednost potencijala pozitivnija u odnosu na prethodno mjerenje. Zagrijavanjem se potencijal sada pomiče prema negativnijim vrijednostima do 50 °C, a daljnjim zagrijavanjem se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. Također, imamo veliku temperaturnu histerezu.

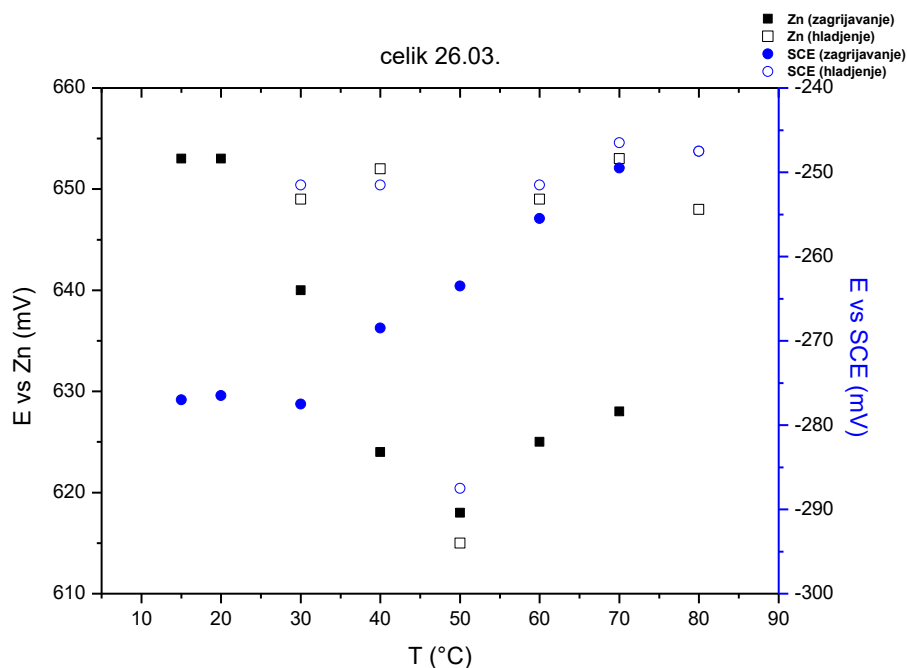




Slika 39. Ovisnost potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći Zn kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)



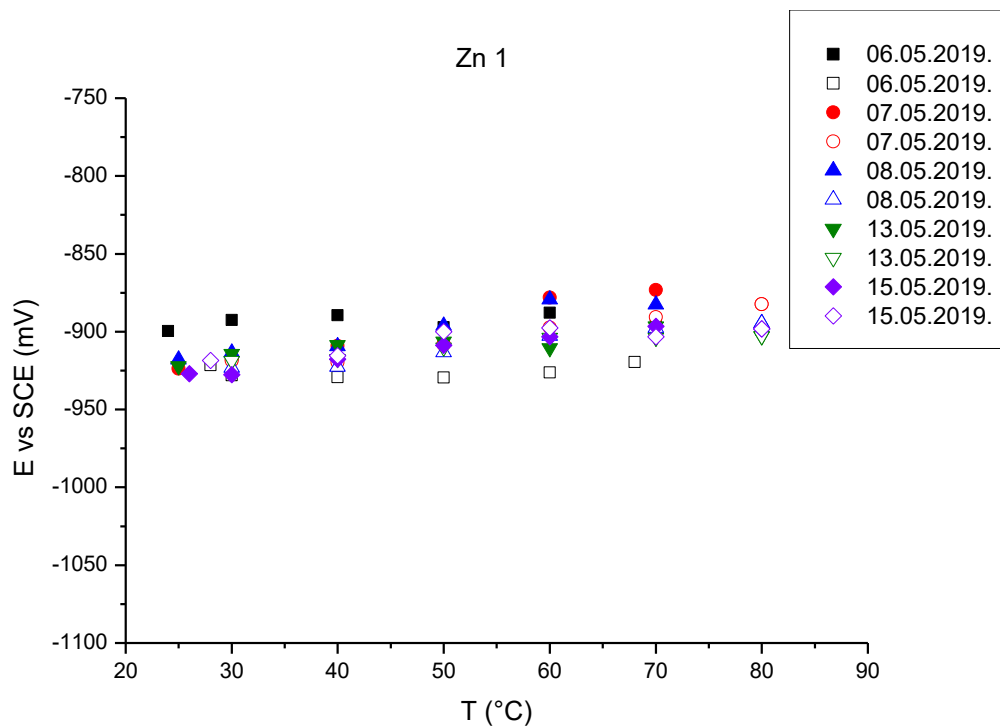
Slika 40. Ovisnost potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći Zn i CuNi leguru kao pseudo-referentne elektrode (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)



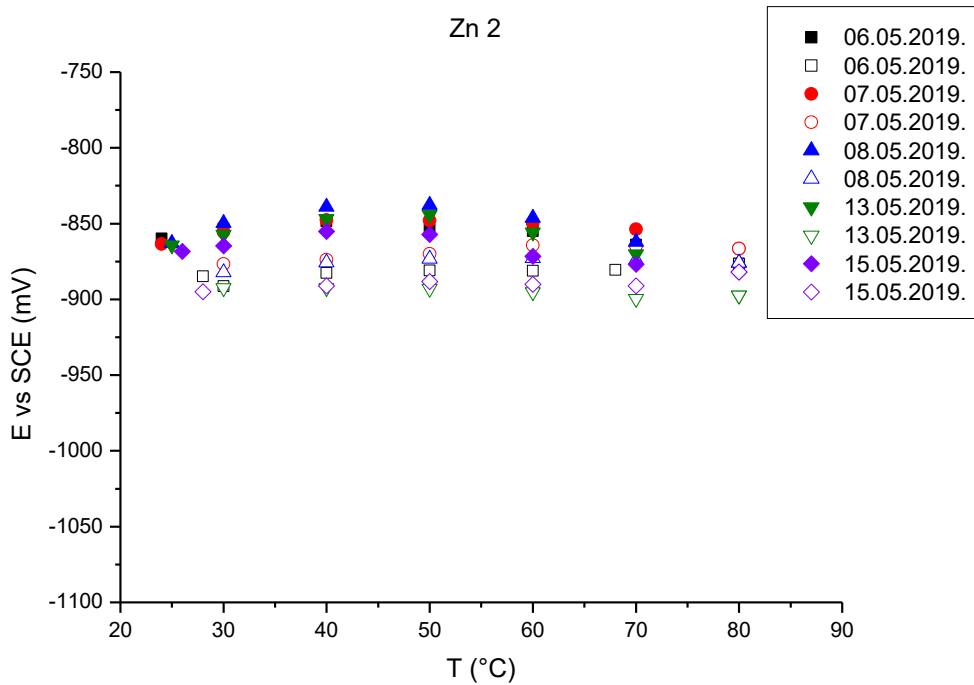
Slika 41. Ovisnost potencijala o temperaturi za ugljični čelik koristeći Zn kao pseudo-referentnu elektrodu (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi - hlađenje)

## 4.6 Ispitivanja cinka u vodovodnoj vodi

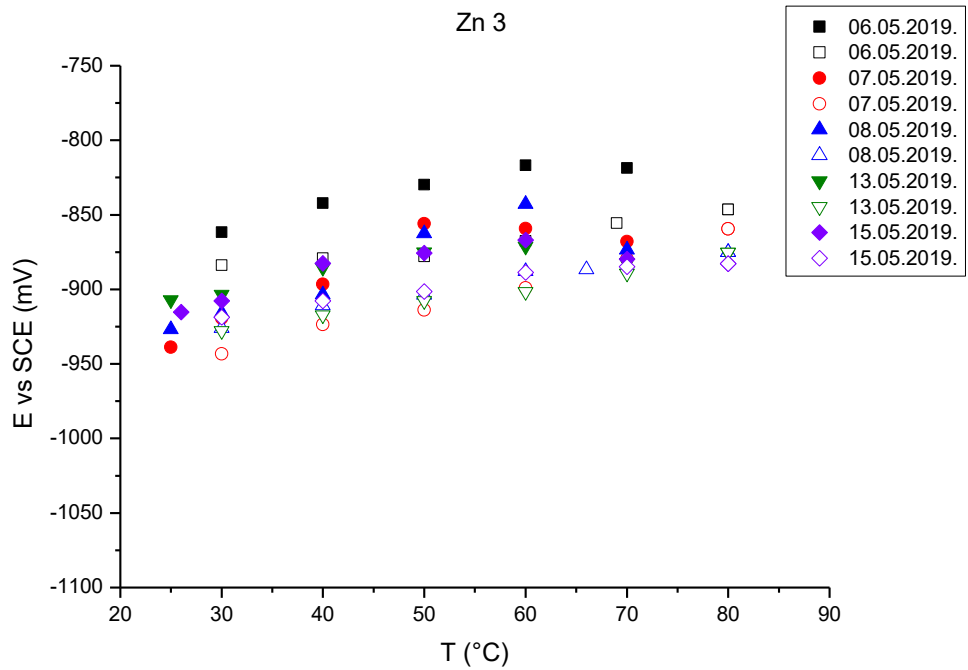
Kako bi se utvrdila reproducibilnost dobivenih rezultata provedena su dodatna ispitivanja na uzorcima cinka u vodovodnoj vodi i vodi iz naftne bušotine. U svaki uzorak uronjeno je pet elektroda i praćena je promjena korozivnog potencijala kroz pet ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Kao referentna elektroda korištena je kalomel zasićena elektroda (SCE), a promjena potencijala je praćena pomoću pH-metra. Na slici 42., slici 43., slici 44., slici 45. i slici 46. prikazane su promjene korozivnog potencijala pet cinkovih elektroda u uzorcima vodovodne vode kroz pet dana izlaganja ciklusima zagrijavanja i hlađenja. Korozivni potencijal pojedine elektrode se mijenja bez nekakvog pravila. Ovisno o svojstvima sloja korozivnih produkata cink pruža veću ili manju korozivnu otpornost. Upravo zato povišenjem i smanjenjem temperature kroz cijeli ciklus dolazi do preslagivanja korozivnih produkata te nepravilnog trenda promjene korozivnog potencijala. Unatoč tome može se uočiti da promjena potencijala ostaje unutar  $\pm 150$  mV ovisno o elektrodi. Za odabir odgovarajuće katodne zaštite bitno je odrediti raspon zaštitnog potencijala. U konkretnom slučaju zahtjev je bio da potencijal zaštite bude  $\pm 150$  mV od korozivnog potencijala.



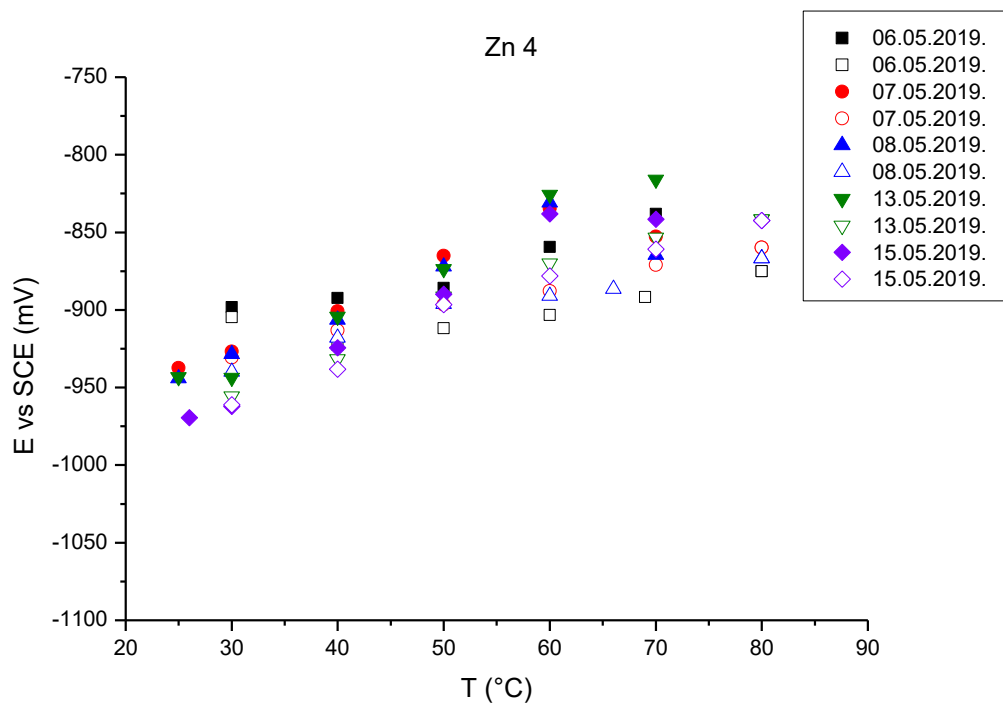
Slika 42. Korozijski potencijal Zn 1 elektrode u vodovodnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)



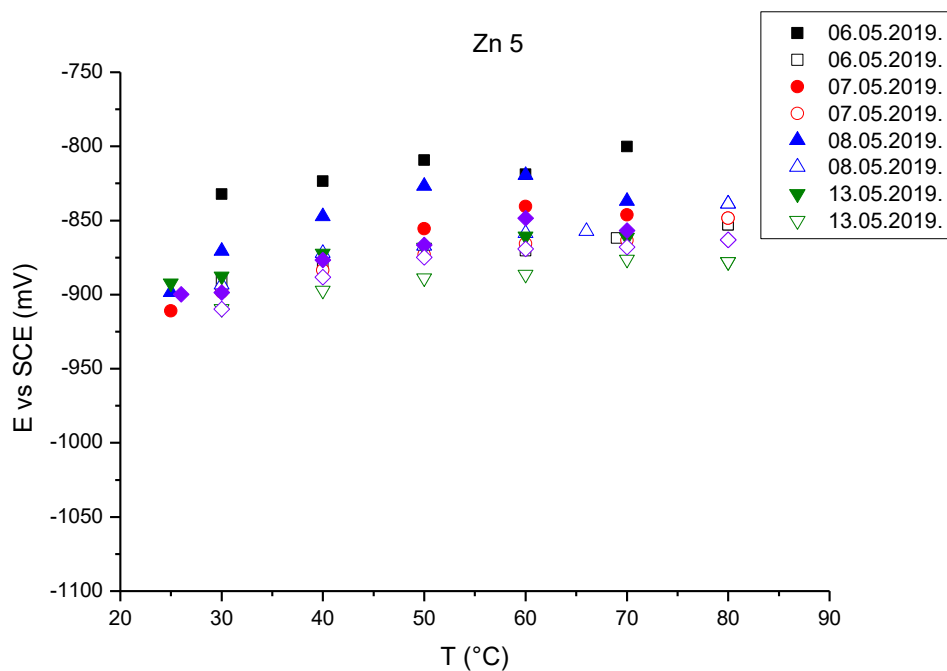
Slika 43. Korozijski potencijal Zn 2 elektrode u vodovodnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)



Slika 44. Korozijski potencijal Zn 3 elektrode u vodovodnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

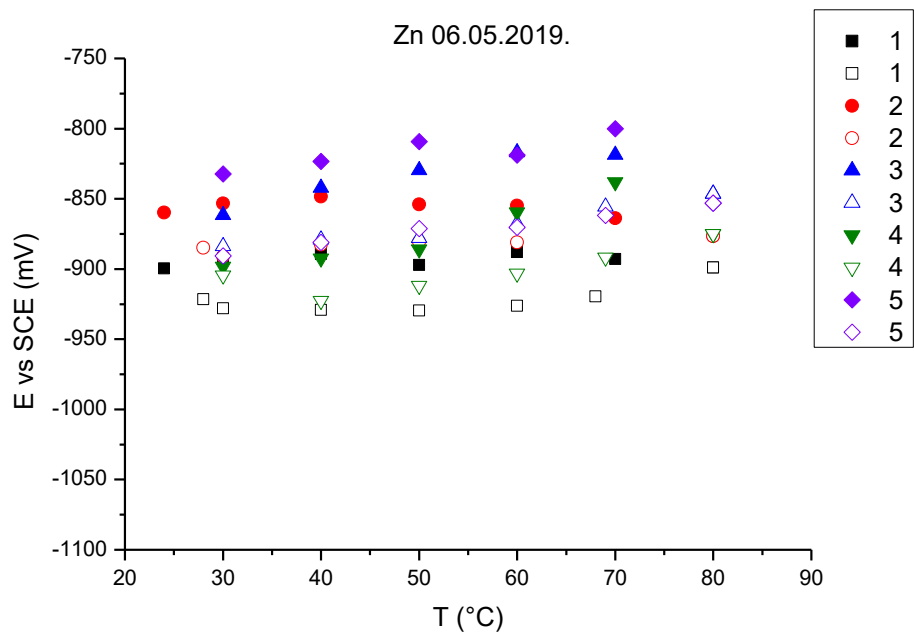


Slika 45. Korozijski potencijal Zn 4 elektrode u vodovodnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

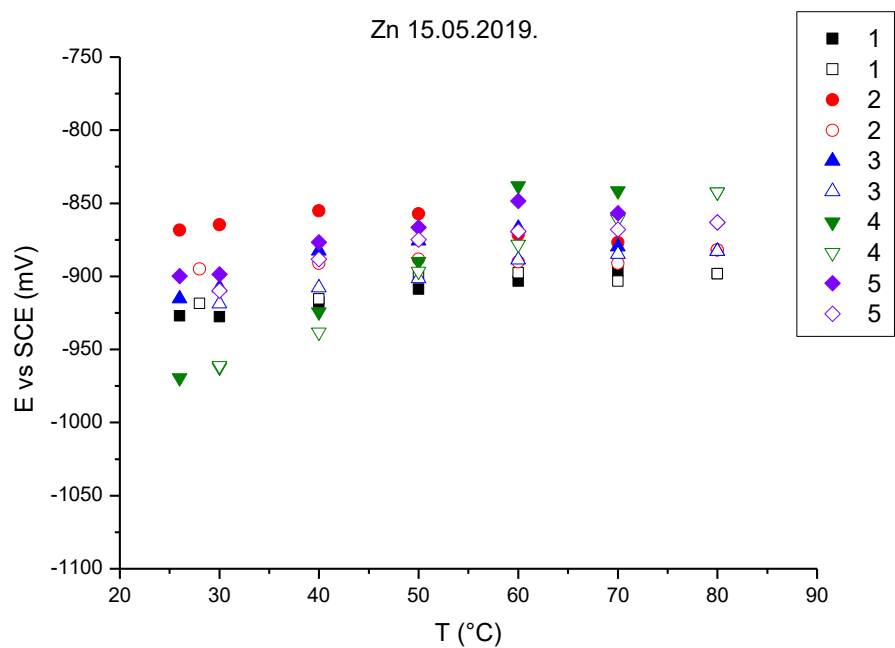


Slika 46. Korozijski potencijal Zn 5 elektrode u vodovodnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

Na slici 47. prikazani su potencijali svih elektroda prvi dan mjerenja dok su na slici 48. prikazani potencijali posljednji dan mjerenja. Usporedbom rezultata svih elektroda prvi dan mjerenja uočavaju se mala odstupanja vrijednosti potencijala jedne elektrode u odnosu na drugu, vrijednosti se kreću u rasponu od 150 mV. Također, uočava se mala temperaturna histereza elektrodnog potencijala pojedinih elektroda. Temperaturna histereza ostaje mala prilikom svih pet ciklusa mjerenja što potvrđuje reproducibilnost rezultata te ukazuje na to da je upravo cink odgovarajući odabir za odgovarajuću pseudo-referentnu elektrodu.



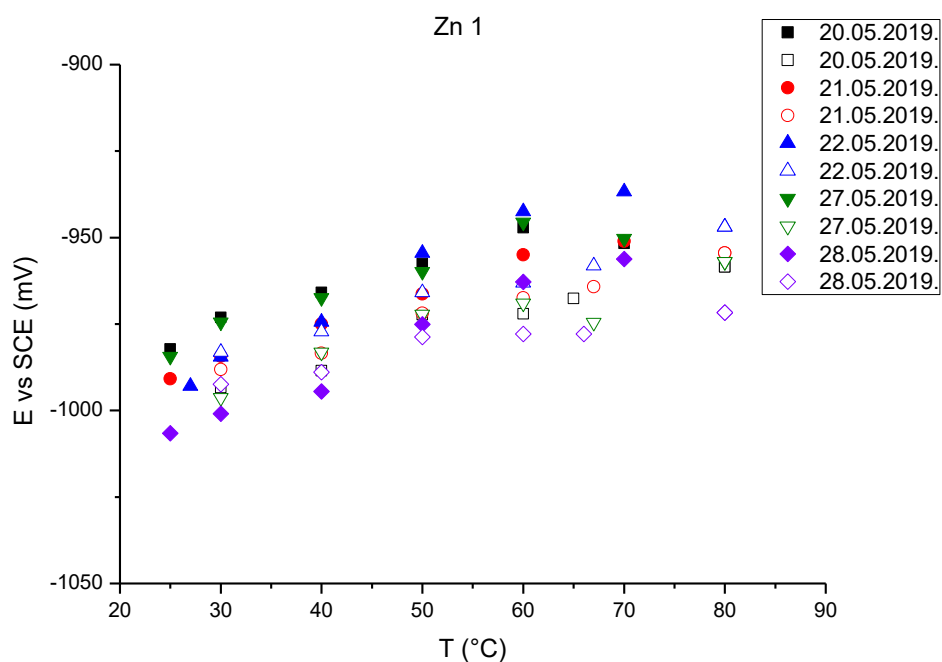
Slika 47. Korozijski potencijal Zn elektroda prvi dan mjerenja (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)



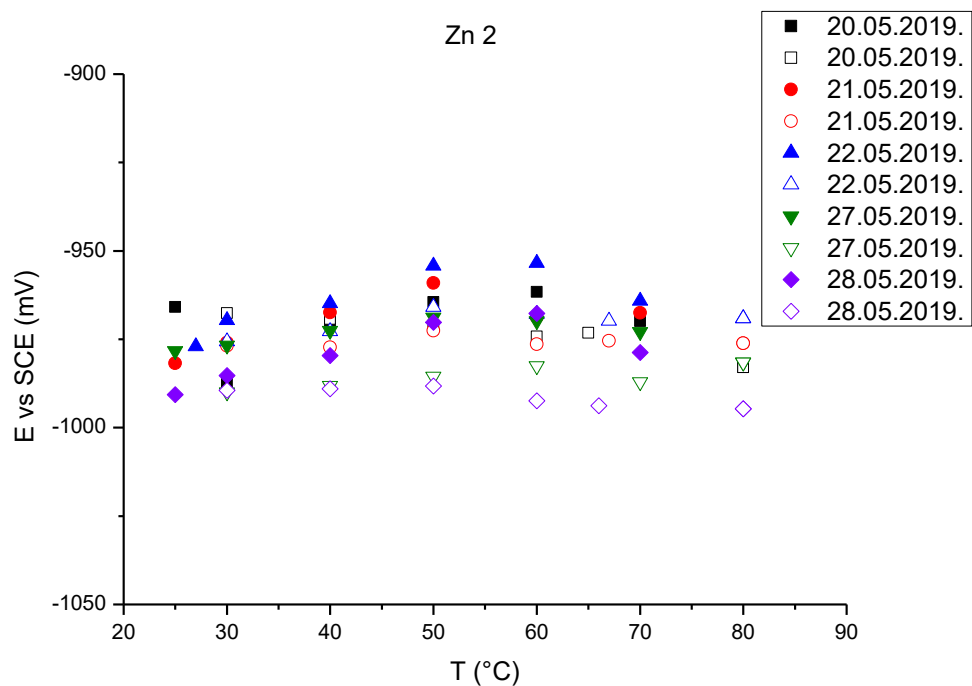
Slika 48. Korozijski potencijal Zn elektroda posljednji dan mjerenja (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

## 4.7 Ispitivanja cinka u slojnoj vodi

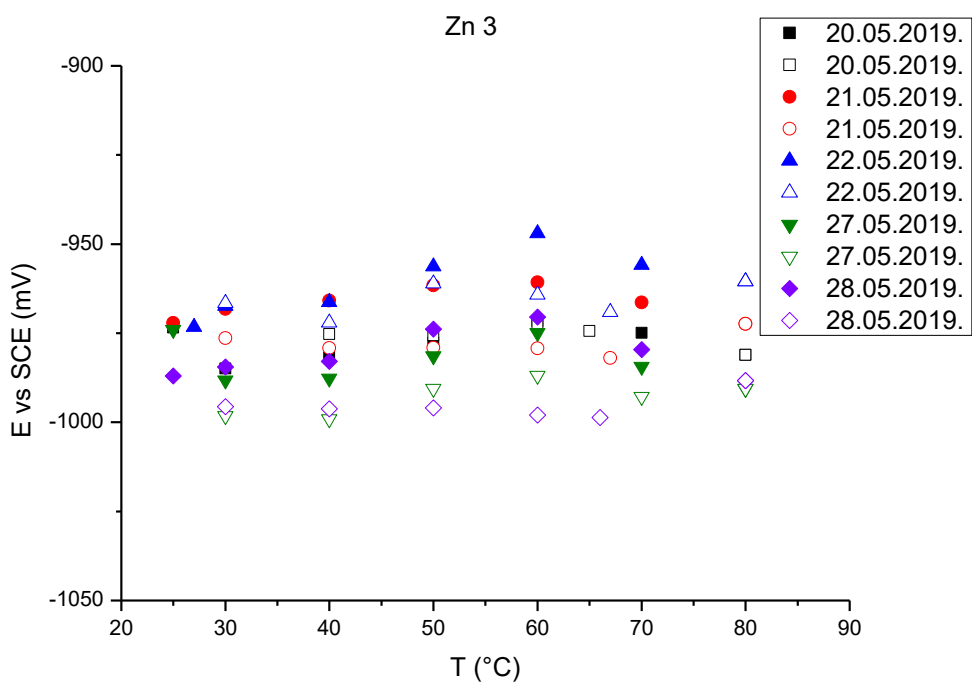
Na slici 49., slici 50., slici 51., slici 52. i slici 53. prikazane su promjene korozijskog potencijala pet cinkovih elektroda u uzorcima slojne vode kroz pet dana izlaganja ciklusima zagrijavanja i hlađenja. Ispitivani uzorci pokazuju slično ponašanje kao u vodovodnoj vodi i promjena potencijala ostaje unutar  $\pm 150$  mV ovisno o elektrodi. Bitno je istaknuti da je sada elektrodni potencijal pojedine elektrode negativniji nego u sustavu s vodovodnom vodom zbog prisutnosti agresivnih iona koji slojnu vodu čini korozivnijom.



Slika 49. Korozijski potencijal Zn 1 elektrode u slojnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

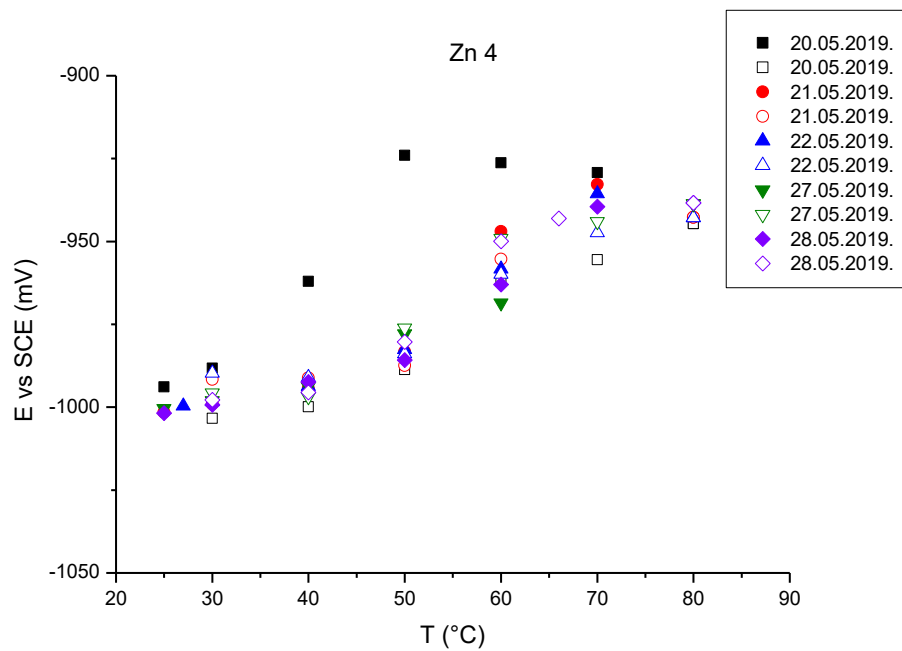


Slika 50. Korozijski potencijal Zn 2 elektrode u slojnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

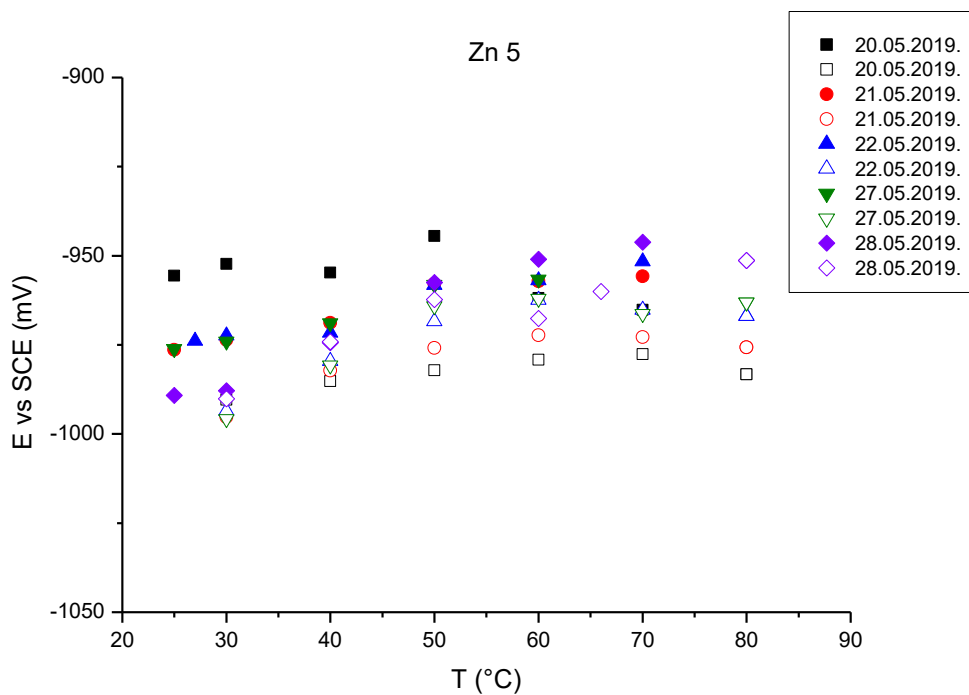


Slika 51. Korozijski potencijal Zn 3 elektrode u slojnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)



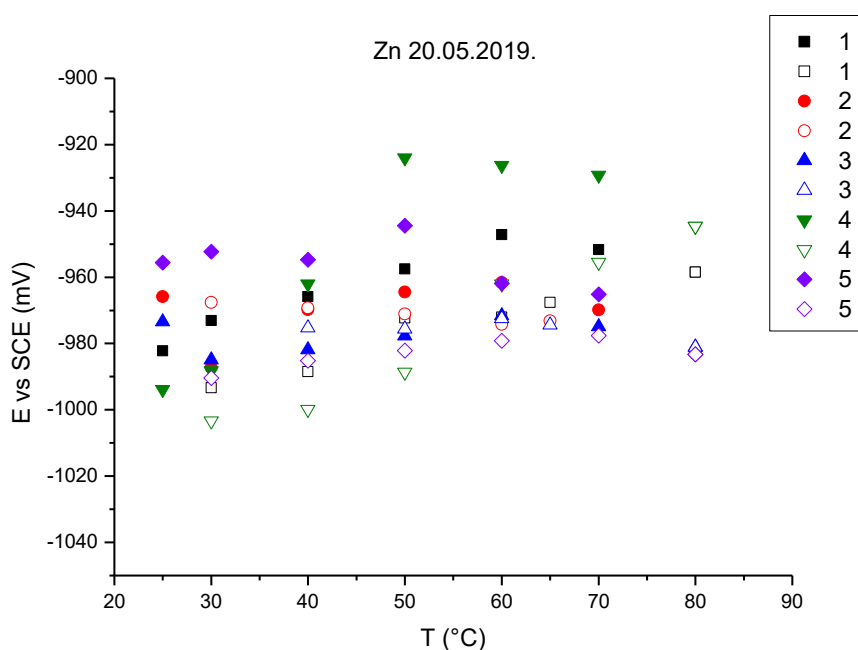


Slika 52. Korozijski potencijal Zn 4 elektrode u slojnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

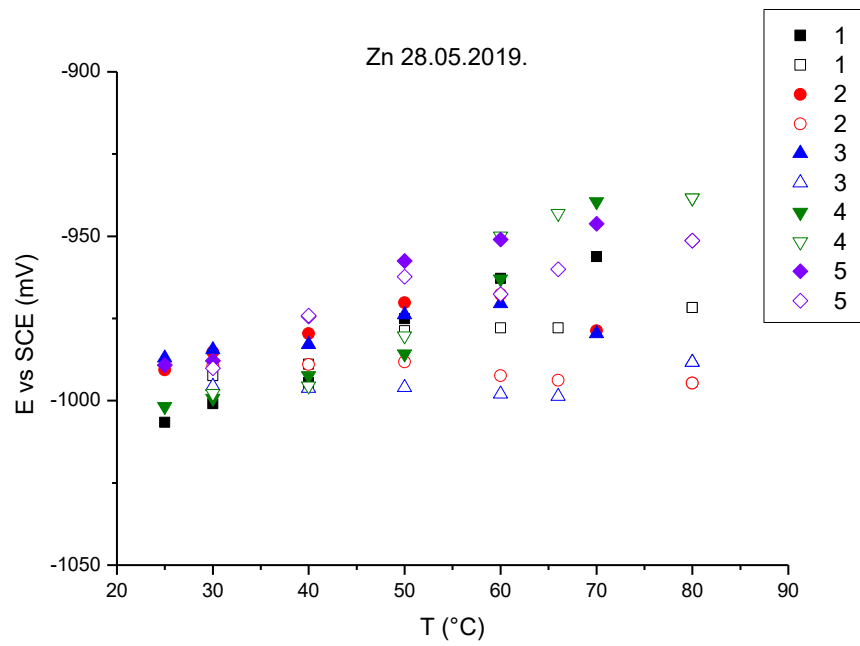


Slika 53. Korozijski potencijal Zn 5 elektrode u slojnoj vodi (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

Na slici 54. prikazani su potencijali svih elektroda za prvi dan mjerenja dok su na slici 55. prikazani potencijali posljednji dan mjerenja. Usporedbom rezultata svih elektroda prvi dan mjerenja uočavaju se mala odstupanja vrijednosti potencijala jedne elektrode u odnosu na drugu, vrijednosti se kreću u rasponu do 180 mV. Također, uočava se mala temperaturna histereza elektrodnog potencijala pojedinih elektroda. Temperaturna histereza ostaje mala prilikom svih pet ciklusa mjerenja što potvrđuje reproducibilnost rezultata te ukazuje na to da je upravo cink najbolji odabir za odgovarajuću pseudo-referentnu elektrodu. Možemo uočiti mala odstupanja vrijednosti potencijala jedne elektrode u odnosu na drugu što je uzrokovano preslagivanjem sloja korozivskih produkata na samoj površini elektrode.



Slika 54. Korozivski potencijal Zn elektroda prvi dan mjerenja (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)



Slika 55. Korozijski potencijal Zn elektroda posljednji dan mjerenja (puni znakovi - zagrijavanje, prazni znakovi – hlađenje)

## 5. ZAKLJUČAK

Mjerenjem ovisnosti korozijskog potencijala titana, legure krom-nikal, legure bakar-nikal i cinka kroz cikluse zagrijavanja i hlađenja na temperaturama 20 - 80 °C nastojala se ustanoviti pouzdanost njihove primjene kao pseudo-referentnih elektroda u slučaju unutarnje katodne zaštite čeličnih bojlera za vodovodnu vodu. Nakon provedenih mjerenja utvrđeno je da cink ima najmanju temperaturnu histerezu korozijskog potencijala, odnosno da najmanje dolazi do rasipanja dobivenih rezultata po danima za pojedini metal.

Pretpostavka je da u slučaju titana i legure krom-nikal dolazi do formiranja stabilnog, pasivnog oksidnog filma. U početku ispitivanja se oksidni film tek formira tako da korozijski potencijal ide prema negativnim vrijednostima, a kada je film formiran potencijal ide u pozitivne vrijednosti. U pojedinim ciklusima dolazi do odstupanja, potencijal konstantno ide u negativne vrijednosti za što se pretpostavlja da je rezultat promjena u oksidnom sloju pri povišenim temperaturama. Legura bakar-nikal pokazuje slično ponašanje. Cink ne pasivira u navedenim uvjetima, međutim procesom korozije dolazi do stvaranja sloja korozijskih produkata na površini metala koji pružaju određenu razinu zaštite od korozije. Prema literaturi na povišenim temperaturama na cinku se formira neadhezivni sloj korozivnih produkata te on pruža manju korozivsku zaštitu od filma koji nastaje na nižim temperaturama.

Ispitivanjima na odabranoj pseudo-referentnoj cinkovoj elektrodi je pokazano da je slojna voda korozivniji medij u odnosu na vodovodnu vodu te su analogno tome vrijednosti potencijala pojedine elektrode negativnije u slojnoj vodi.

Zahtjev za ovaj slučaj unutarnje katodne zaštite je postaviti potencijal zaštite  $\pm 150$  mV od korozijskog potencijala zbog čega promjene u potencijalu pseudo-referentne elektrode ne bi smjele prelaziti navedenu vrijednost. Ako se usporede rezultati svih metala vidi se da se to najbolje može postići u slučaju cinka budući da za ovaj metal vrijednosti potencijala variraju u uskom rasponu potencijala 50 - 150 mV ovisno o mediju dok kod ostalih metala rezultati po ciklusima zagrijavanja i hlađenja ne pokazuju toliku pouzdanost.

## 6. LITERATURA

1. <https://www.corrosionpedia.com/definition/2/corrosion> (pristup 26.06.2019.)
2. Stupnišek Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007
3. Obanijesu E. O., Pareek V., Gubner R., Tade M. O., Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina, Nafta **61** (12), 2010, 555-563
4. [https://www.researchgate.net/figure/Iron-water-system-without-chloride-at-25-C-Pourbaix-diagram-43\\_fig4\\_324232017](https://www.researchgate.net/figure/Iron-water-system-without-chloride-at-25-C-Pourbaix-diagram-43_fig4_324232017) (pristup 09.10. 2019.)
5. Otmačić – Ćurković H., Interna skripta za vježbu, Konstrukcijski materijali i zaštita, Zagreb, 2008
6. Roberge R. P., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw – Hill, 2000
7. Jarić B., Rešetić A., Korozija – Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, 2003
8. Baeckmann W., Schwenk W., Prinz W., Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Theory and Practise of Electrochemical Protection Processes, Third edition, 1997
9. Takasaki S., Yamada Y., Effects of temperature and aggressive anions on corrosion of carbon steel in potable water, Corrosion Science **49**, 2007, 240-247
10. [https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pourbaix\\_diagrams](https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pourbaix_diagrams) (pristup 26.07.2019.)
11. <http://struna.ihjj.hr/naziv/korozijski-potencijal/5209/> (pristup 26.06.2019.)
12. <https://www.corrosionpedia.com/definition/335/corrosion-potential> (pristup 26.06.2019.)
13. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=indikatorska+elektroda> (pristup 26.06.2019.)
14. CP3-Cathodic Protection Technologist, NACE International, 2010, USA
15. Morgan J. H., Cathodic Protection, 2<sup>nd</sup> ed., Houston, NACE, 1987
16. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=standardna+vodikova+elektroda> (pristup 10.10.2019.)
17. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalomel+elektroda> (pristup 26.06.2019.)
18. Palanna O. G., Engineering Chemistry, McGraw – Hill, 2009

19. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=Ag%2FAgCl> (pristup 12.10.2019.)
20. Ansuini F. J., Dimond J. R., Factors affecting the Accuracy of Reference Electrodes, NACE International, Material Performance, **33** (11), 1994, 14-17
21. Scholz F., Electroanalytical Methods, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, Berlin, 2010
22. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Titanium\\_in\\_water\\_porbiax\\_diagram.png](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Titanium_in_water_porbiax_diagram.png) (pristup 12.10.2019.)
23. He X., Noel J. J., Shoesmith W. D., Temperature Dependence of Crevice Corrosion on Titanium Grade-2, Journal of The Electrochemical Society **149** (9), 2002, B440-B449
24. Schwenk W., Nickel migration from Cr-Ni stainless steel exposed to potable water, British Corrosion Journal, **26** (4), 1991, 245-249
25. Cohen A., Copper (and Alloys), in Baboian, R. (ed.), Corrosion Tests and Standards, Philadelphia, American Society for Testing of Materials, 1995, 466–475.
26. Boulay N., Edwards M., Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product release in soft water, Water Research, **35**, 2001, 683-690
27. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Cink> (pristup 19.07.2019.)
28. Corrosion resistance of zinc in water, Bluescope, Corrosion technical bulletin CTB-5, 2019 2003
29. Covington K. A., Dobson V. A., Wynne – Jones L., The calomel electrode – II. Further studies at 25 °C and measurements at other temperatures, Electrochimica Acta, **12**, 1967, 525-534
30. [https://www.edaq.com/wiki/Reference\\_Electrode\\_Potentials#The\\_Silver.2FSilver\\_Chloride\\_.28Ag.2FAgCl.29\\_Electrode](https://www.edaq.com/wiki/Reference_Electrode_Potentials#The_Silver.2FSilver_Chloride_.28Ag.2FAgCl.29_Electrode) (pristup 12.10.2019.)