

# Odabir pseudoreferentne elektrode za sustav unutarnje katodne zaštite

---

Šimanović, Barbara

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

*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:149:773032>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-26**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Barbara Šimanović  
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Barbara Šimanović

ODABIR PSEUDOREFERENTNE ELEKTRODE ZA SUSTAV  
UNUTARNJE KATODNE ZAŠTITE

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković,

red. prof. dr. sc. Igor Sutlović,

dr.sc. Suzana Sopčić

Zagreb, 2017.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv.prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na strpljenju, razumijevanju i pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Srdačno hvala kolegi Krešimiru Kekezu, dipl.kem.ing. na pruženim materijalima, izdvojenom vremenu te uloženom trudu.*

*Također se zahvaljujem svim djelatnicima na Zavodu za elektrokemiju na pruženoj pomoći i susretljivosti.*

## SAŽETAK

Ovaj rad baziran je na problemu iz prakse gdje je došlo do korozije unutarnje stjenke čeličnih bojlera te je bilo potrebno odabrati adekvatnu katodnu zaštitu. Cilj rada bio je ispitati mogućnost primjene različitih metalnih materijala kao pseudoreferentnih elektroda u sustavima unutarnje katodne zaštite. Metali na kojima se vršilo ispitivanje su titan, nikal-krom i bakar-nikal legura. Navedenim metalima određivao se korozijski potencijal pri različitim temperaturama u trajanju od 14 dana. Na početku te na kraju mjerenja za svaki metal provedena su ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Odabir pseudoreferentnih elektroda temelji se na stabilnosti njihovih potencijala i pouzdanosti. Najmanje oscilacije potencijala u vremenu, kao i najmanje razlike među pojedinim uzorcima primijećene su kod Cu-Ni legure dok su razlike najveće kod titana. Analizom standardne devijacije, odnosno usporedbom rasipanja vrijednosti potencijala utvrđeno je kako je uporaba legure Cu- Ni kao pseudoreferentne elektrode najpouzdanija, dok je najmanje pouzdana uporaba titana.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiven je uvid u svojstva otpornosti ispitivanih metala. Za razliku od titana i legure Cr-Ni, kod legure Cu-Ni ne dolazi do nastanka pasivnog sloja pa ova legura pokazuje najmanju korozijsku otpornost.

Ključne riječi: korozija, katodna zaštita, korozijski potencijal, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

## ABSTRACT

This work is based on the problem from practice, where the corrosion of inner walls of steel boilers occurred and it was required to choose the adequate cathodic protection. The aim of the work was to examine the possibility of applying different metal materials as pseudo-reference electrodes in internal cathodic protection systems. The tested metals were titanium, nickel-chromium and copper-nickel alloy. The corrosion potential of these metals were examined at different temperatures during the period of 14 days. At the beginning and at the end of study, the electrochemical impedance spectroscopy was conducted.

The selection of pseudo-reference electrodes is based on the stability of their potentials and obtained reliability. The slightest potential oscillations, as well as the lowest differences between the individual samples, were observed in Cu-Ni alloys, while the differences were highest in titanium. Based on the analysis of dispersion of measured potential values, it was established that the use of Cu-Ni alloys as a pseudo-reference electrode is the most reliable, while the use of titanium is the least reliable.

The electrochemical impedance spectroscopy provided insight into the resistance properties of the tested metals. Unlike titanium and Cr-Ni alloy, Cu-Ni alloy does not exhibit any passivity properties and has proved to be the most prone to corrosion.

Keywords: corrosion, cathodic protection, corrosion potential, electrochemical impedance spectroscopy

# SADRŽAJ

1	UVOD .....	1
2	OPĆI DIO.....	3
2.1	Katodna zaštita .....	3
2.1.1	Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom.....	3
2.1.2	Karakteristike galvanskih (žrtvovanih) anoda.....	5
2.1.3	Katodna zaštita vanjskim izvorom struje .....	6
2.1.4	Anode za katodnu zaštitu s vanjskim izvorom struje.....	8
2.2	Unutarnja katodna zaštita .....	14
2.2.1	Posebne mjere pri unutarnjoj katodnoj zaštiti .....	14
2.2.2	Spremnici za pitku vodu.....	17
2.2.3	Spremnici za hladnu vodu .....	18
2.2.4	Spremnici za toplu vodu (bojleri).....	18
2.2.5	Bojleri zaštićeni emajlom i izolacijskim premazima .....	19
2.2.6	Mjere za uklanjanje opasnosti od vodika .....	19
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1	Svrha eksperimentalnog rada.....	20
3.2	Provedba mjerenja .....	22
3.3	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	24
4	REZULTATI I RASPRAVA .....	31
4.1	Korozijski potencijal.....	31
4.2	Elektrokemijska impedancijska spektrometrija.....	40
5	ZAKLJUČAK .....	58
6	SIMBOLI .....	59
7	LITERATURA.....	61
8	ŽIVOTOPIS .....	62

# 1 UVOD

Korozija je proces razaranja materijala koji se temelji na kemijskim i elektrokemijskim reakcijama, a odvija se zbog termodinamičke nestabilnosti materijala u okolini. Mehanizam elektrokemijskog procesa temelji se na najmanje dvije međusobno povezane parcijalne elektrokemijske jednadžbe koje se istovremeno odvijaju na površini metala. Ta površina u interakciji je s korozivnom sredinom pri čemu dolazi do oksidacije metala (anodna reakcija) te do redukcije tvari iz okoline (katodna reakcija). Korozija je spontani proces koji nije moguće zaustaviti već samo usporiti u određenoj mjeri. Uz metale korodirati mogu i drugi materijali kao što su staklo, keramika, polimerni materijali te beton, ali je mehanizam korozije ovih materijala drugačiji nego kod metala [1].

Korozija se može klasificirati prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada te prema korozivnim sredinama. Prema mehanizmu djelovanja korozija se dijeli na kemijsku i elektrokemijsku. Kemijska se korozija odvija u plinovima te neelektrolitima, odnosno u sustavima koji ne provode električnu struju. Za razliku od toga, elektrokemijska se korozija odvija u elektrolitima prema zakonima elektrokemijske kinetike.

U današnje se vrijeme koroziji posvećuje više pažnje zbog sve veće uporabe metalnih materijala u svim područjima tehnologije. Također, metalne se konstrukcije koriste u sve tanjim dimenzijama koje teže podnose korozivne medije u odnosu na teške, nekad korištene konstrukcije. Posebne primjene metalnih materijala (npr. u medicini) iziskuju više pažnje zbog ugrožavanja ljudskih života. Prema istraživanjima u SAD-u 2003. godine troškovi vezani za koroziju iznosili su 3,1% BDP-a, odnosno 276 milijardi dolara. Kako bi se provela djelotvorna zaštita konstrukcija od korozije, potrebno je poznavati njene osnove te prepoznati njene oblike jer jedino na taj način moguće je pravodobno otkrivanje korozivnog djelovanja [1].

Razvojem tehnologije i znanosti također su razvijene mnoge metode zaštite od korozivnog djelovanja, a njihova primjena ovisi o tome je li konstrukcija ukopanja, uronjena, nadzemna, u pogonu izložena agresivnom mediju i sl. Kod ukopanih i uronjenih konstrukcija stvara se razlika između potencijala metala i elektrolita što rezultira višestruko agresivnijim elektrokemijskim procesima u usporedbi sa onima koji se stvaraju na konstrukcijama izloženim atmosferi. Stoga se za zaštitu ovakvih konstrukcija osim zaštite pomoću prevlaka također primjenjuje i elektrokemijska zaštita, odnosno anodna i katodna zaštita.



Katodna zaštita metoda je koja se zasniva na polarizaciji konstrukcije na potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija katodna reakcija dok se anodna reakcija ne odvija ili se odvija prihvatljivo malenom brzinom. Katodna zaštita često se koristi kao sekundarni zaštitni sustav. Anodna zaštita temelji se na anodnoj polarizaciji ili kontaktu s plemenitijim materijalom čime se šticeći materijal prevodi u pasivno stanje, odnosno dolazi do stvaranja pasivnog sloja na površini materijala koji ga štiti od daljnjih utjecaja korozivne sredine [2, 3].

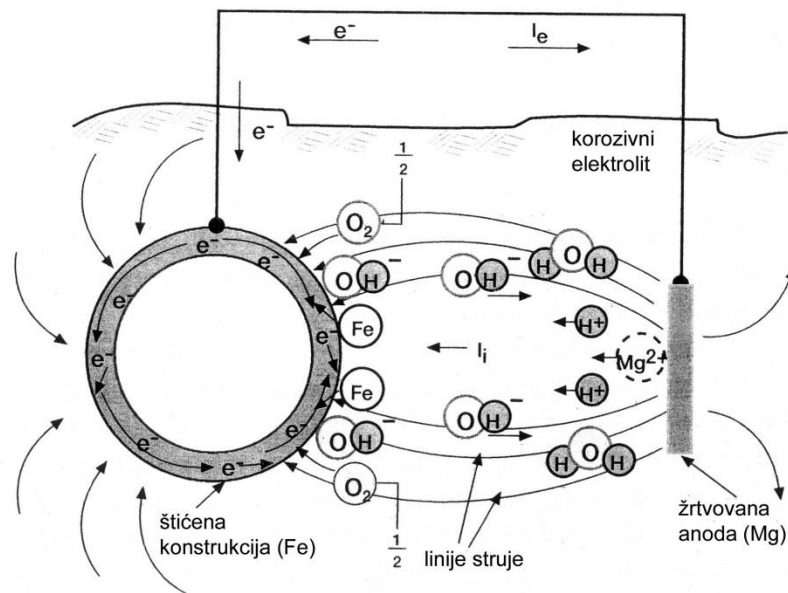
## 2 OPĆI DIO

### 2.1 Katodna zaštita

Katodna zaštita definira se kao suzbijanje korozije metalnih konstrukcija što se postiže njihovom polarizacijom na negativnije potencijale u odnosu na korozijski potencijal, tj. njenim prevođenjem u katodu. Samim time druga elektroda će postati elektropozitivnija i ponašat će se kao anoda. Ova vrsta zaštite ostvaruje se zahvaljujući elektrokemijskim reakcijama koje se odvijaju na anodi i katodi. Katodna zaštita može se provesti samo onda kada se štice konstrukcija te pomoćna (galvanska ili inertna) elektroda nalaze istovremeno u električnom i u elektrolitnom kontaktu. Iz tog razloga mogu se zaštititi vanjske površine podvodnih, uronjenih i ukopanih konstrukcija te unutarnje površine onih konstrukcija čija je unutrašnjost u kontaktu s korozivnim elektrolitom. Električni kontakt konstrukcije i anode ostvaruje se električnim vodičima, dok se elektrolitni kontakt ostvaruje elektrolitom. Postoje dvije vrste katodne zaštite: katodna zaštita sa žrtvovanom (galvanskom) anodom i katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [4, 5].

#### 2.1.1 Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom

Metoda zaštite sa galvanskom (žrtvovanom) anodom zasniva se na direktnom električnom kontaktu između dva različita metala uronjena u isti elektrolit, odnosno isti korozijski medij. Princip ovakve katodne zaštite je da se formira galvanski članak u kojem se žrtvovana anoda ponaša kao manje plemeniti materijal. Materijal će biti zaštićen kao posljedica galvanske struje. Naime, zbog razlike u korozijskim potencijalima anode i metala koji se želi zaštititi u vanjskom će strujnom krugu teći elektronska struja, dok će kroz elektrolit teći ionska struja. Budući da u elektrolitu ne postoje slobodni elektroni, ioni su ti koji vode električnu struju, a struja u elektrolitu jednaka je struji u vanjskom strujnom krugu. Dogovoreni smjer struje suprotan je toku elektrona, stoga struja unutar elektrolita teče od anode prema katodi, drugim riječima kationi su ti koji vode struju. Prema tome metal koji se želi zaštititi postaje katoda, a metal koji se postavlja kao protektor postaje anoda. Struja koja teče između elektroda ubrzava proces korozije žrtvovane anode te se na taj način provodi zaštita željenog metala [5, 6].



**Slika 2-1:** Shema katodne zaštite s galvanom (žrtvovanom) anodom [5]

Prednosti ove vrste katodne zaštite su:

- Nisu potrebni vanjski izvori struje
- Jednostavna i jeftina montaža
- Potreban nizak sustav održavanja
- Samoregulacija sustava
- Relativno mali rizik od prezaštite
- Jednolika raspodjela potencijala

Ova metoda također sadrži nedostatke:

- Ograničena struja i izlazna snaga
- Visokootporni okoliši i velike konstrukcije zahtjevaju velik broj anoda
- Anode se s vremenom moraju nadomještati
- Anode mogu povećati težinu cjelokupne strukture

Žrtvovane anode najčešće se primjenjuju za zaštitu ukopanih spremnika, cjevovoda, kablova, vodovodnih i plinovodnih instalacija, brodova te konstrukcija u moru [6].

### 2.1.2 Karakteristike galvanskih (žrtvovanih) anoda

Anodni materijal mora pružiti određeni pobudni napon kako bi se generirala struja dovoljne jakosti za adekvatnu zaštitu konstrukcije. Pobudni napon definiran je kao razlika između radnog potencijala anode i potencijala polarizirane konstrukcije koja se štiti. Drugim riječima, korozijski potencijal anode mora biti dovoljno negativan kako bi se osigurala zaštitna struja kroz elektrolit. Dakle, potencijal anode mora biti utoliko negativniji što je veći otpor elektrolita i što je veća udaljenost od anode do štíćene konstrukcije. Glavno svojstvo anode je da ima stabilan radni potencijal, što znači da mu vrijednost mora biti bliska slobodnom korozijskom potencijalu te da tok struje ne utječe na korozijski potencijal. Kapacitet anode je definiran kao ukupni naboj dobiven oksidacijom jedinice mase anodnog materijala. Teoretski kapacitet može biti određen iz Faraday-eva zakona, a efikasnost anode se može definirati izrazom:

$$\text{Efikasnost} = \text{stvarni kapacitet} / \text{teoretski kapacitet} * 100\%$$

U idealnom slučaju anoda će jednoliko korodirati i time postići teoretsku efikasnost, stoga je lako zaključiti kako je pasivnost anode neželjena.

Za katodnu zaštitu čelika najčešće se koriste anode od cinka, magnezija i aluminija, a za podzemne konstrukcije koriste se njihove legure visoke čistoće. Cink, kao i aluminij se lako pasivira tijekom korozijskog procesa i time se smanjuje zaštitna struja. Iz tog razloga se koriste cinkove, odnosno aluminijske legure s primjesama magnezija. Čisti magnezij se pak previše troši vlastitom korozijom pa je također povoljnije koristiti njegove legure. Prednost magnezijevih legura je visoki pobudni napon stoga se one, za razliku od cinkovih legura mogu primjeniti u uvjetima visoke otpornosti medija. Magnezijevе anode imaju nisku efikasnost od 50%, ponekad i nižu. Teoretski kapacitet iznosi 2200 Ah/kg. Teoretski kapacitet cinkovih anoda iznosi 780 Ah/kg, ali mu je efikasnost visoka čak do 90%. Broj anoda koje se moraju postaviti u ovakvom sustavu ovisi o konstrukciji. Anode za industrijsku uporabu pakirane su u vreće punjene pogodnim materijalom koji je dizajniran za održavanje niske otpornosti i anodnog potencijala te kako bi spriječio lokalnu koroziju anode [6].

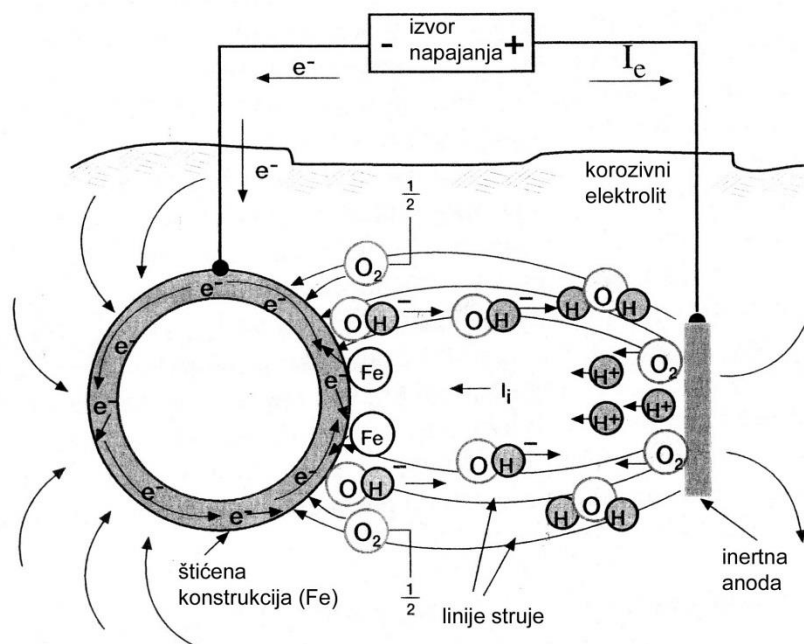
Količina struje proizvedene iz anode može se procijeniti iz Dwight-ove jednadžbe [6]:

$$i = \frac{2\pi EL}{\rho \ln(8L/D-1)} \quad (1)$$

Gdje je  $i$  izlazna struja (A),  $E$  radni potencijal anode (V),  $L$  duljina anode (cm),  $\rho$  otpornost tla ( $\Omega\text{cm}$ ) i  $D$  promjer anode (cm).

### 2.1.3 Katodna zaštita vanjskim izvorom struje

Kod ove vrste katodne zaštite kao vanjski izvor struje koristi se ispravljač koji izmjeničnu struju pretvara u istosmjernu. Na taj način dobiva se zaštitna struja iz tog izvora i potencijal štice konstrukcije se pomiče prema višim vrijednostima. Tok struje isti je kao i kod sustava sa žrtvovanom anodom; vanjskim strujnim krugom teče struja elektrona, dok u elektrolitu teče ionska struja. Anoda je od inertnog materijala koji se ne otapa nego se na njoj odvija neka druga kemijska reakcija. Na granici faza konstrukcija/ korozivni medij u sustavima gdje je prisutan kisik dolazi do anodne reakcije otapanja konstrukcijskog metala te katodne reakcije redukcije kisika. Brzina katodne reakcije određena je difuzijom kisika do površine konstrukcije [5, 6].



**Slika 22-2:** Shema katodne zaštite s vanjskim izvorom struje i inertnom anodom [5]

Ukoliko je brzina difuzije kisika do površine metala jednaka brzini njegove redukcije na površini, tada se reakcija odvija na graničnoj struji,  $j_g$ . Brzina difuzije ovisi o hidrodinamičkim uvjetima u sustavu (protjecanje, mirovanje). Posljedica povećanja difuzije kisika je povećanje brzine korozije. Za katodnu zaštitu konstrukcije neophoda je polarizacija

iste na zaštitni potencijal  $E_z$  kod kojeg se postiže granična struja redukcije kisika. Zaštitni potencijal se na toj vrijednosti održava pomoću narinute struje  $I$  iz vanjskog izvora struje koja mora biti takva da je gustoća zaštitne struje  $j_z$  približno jednaka graničnoj struji  $j_g$ .

Katodna zaštita konstrukcije vanjskim izvorom može se provesti na dva načina: potenciostatskom (uz konstantan potencijal) i galvanostatskom (uz konstantnu struju) metodom. Katodna zaštita uz konstantni potencijal zasniva se na održavanju konstantnog zaštitnog potencijala  $E_z$  konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. Stalni zaštitni potencijal  $E_z$  dobiva se iz uređaja ručnim podešavanjem ili iz ispravljača izmjenične struje s automatskom kontrolom potencijala. Ukoliko uslijed hidrodinamičkih promjena dođe do povećanja brzine korozije, povećat će se i gustoća korozijske struje  $j_{kor}$ . Tada je za održavanje iste vrijednosti zaštitnog potencijala  $E_z$  potrebno povećati zaštitnu gustoću struje. Ispravljač s automatskom kontrolom potencijala posjeduje kontrolnu jedinicu koja potencijal održava stalnim tako da dozvoljava kontinuiranu promjenu struje prilagođenu potrebama katodne zaštite [5].

Prilikom oštećenja izolacijskog premaza ili prevlake povećava se izložena površina materijala koji korodira. Kod ručnog namještanja zaštitnog potencijala ukupna struja  $I$  ostaje nepromjenjena, a zbog povećanja nezaštićene površine konstrukcije smanjuje se postignuta gustoća zaštitne struje i konstrukcija više nije dovoljno zaštićena. Automatskom regulacijom potencijal i gustoća struje održavaju se stalnim, čime se automatski povećava ukupna struja  $I$ . U slučajevima gdje dolazi do lokaliziranog smanjenja otpora korozivnog medija (vode ili tla), narinuta struja će rasti jer će se smanjivati pad napona kroz korozijski medij. Ručnom regulacijom veća struja se neće moći kompenzirati, dok automatskom regulacijom svaka promjena otpora medija popraćena je istovremenom promjenom narinute struje. Zbog toga automatskoj regulaciji potencijala treba dati prednost nad ručnom regulacijom.

Katodna zaštita uz konstantnu struju zasniva se na održavanju struje zaštite  $I_z$  na konstantnoj vrijednosti. Konstantna struja dobiva se iz nekog vanjskog izvora kao što je ispravljač. Ako se u sustavu katodne zaštite primjenjuje zaštita konstantnom strujom, povećanjem brzine gibanja korozivnog medija odnosno promjenom hidrodinamičkih uvjeta povećava se i brzina korozije, pa konstrukcija nije adekvatno zaštićena cijelo vrijeme [5].

Sustav katodne zaštite sa žrtvovanom anodom (koja ima malu polarizibilnost) približava se uvjetima koji su ispunjeni u katodnoj zaštiti vanjskim izvorom struje u kojoj se potencijal održava stalnim.

Prednosti katodne zaštite vanjskim izvorom struje su:

- Visoka struja i raspon jačine izlaza
- Sposobnost prilagodbe razinama zaštite
- Velika područja zaštite
- Mali broj anoda, čak i u najotpornijim okolišima
- Mogu se zaštititi i loše premazane strukture

Također, njena definirana ograničenja su:

- Visok rizik uzrokovanja smetnji
- Loša pouzdanost i veći troškovi održavanja
- Vanjska snaga mora biti osigurana
- Rizik oštećenja od povećane zaštite
- Troškovi potrošnje vanjske struje [6].

#### 2.1.4 Anode za katodnu zaštitu s vanjskim izvorom struje

Budući da se kod katodne zaštite vanjskim izvorom struje zaštitna struja dobiva iz električne mreže, poželjno je da su anode inertne i otporne na koroziju. Inertne anode mogu dati puno veću struju nego što daje žrtvovana anoda anodnom reakcijom otapanja. Materijal inertne anode mora biti maksimalno otporan na otapanje te na druge fizikalne i kemijske utjecaje poput udara, habanja i sl. Također, materijali od kojih su građenje inertne anode moraju biti dobri električni vodiči te imati dobru otpornost na velika strujna opterećenja. Anodna reakcija otapanja materijala anode bit će zanemariva dok će se u obzir uzimati redoks- reakcija karakteristična za sustav, npr. izlučivanje kisika pri čemu se u okolici anode smanjuje pH vrijednost elektrolita [6].

Kod primjene vanjskog izvora struje u katodnoj zaštiti koriste se dvije vrste anoda; anode od plemenitih metala kao što je platina i anode koje se anodno pasiviraju, odnosno na njihovoj se površini stvara vodljivi oksidni film. Anodna redoks- reakcija odvija se pri znatno nižem potencijalu od potencijala pri kojem je teoretski moguće otapanje metala. Međutim, u

posebnim slučajevima se koriste i materijali koji se anodno otapaju, kao što je otpadno željezo. U slučajevima gdje se osim zaštite želi provesti i elektrolitička obrada vode, koriste se aluminijske anode, čiji toksični produkti sprečavaju biološko obraštanje. Uz aluminijske anode često se koriste i bakrene. Također, za elektrolitičko čišćenje vode koriste se i cinkove legure.

Najvažniji materijali koji se kao anode mogu koristiti u katodnoj zaštiti vanjskim izvorom struje su grafit, magnetit i ferosilicij s dodacima, legure olova sa srebrnom te ventilni metali s vodljivim pokrovnim slojem. Ventilni metali su oni metali koji su stabilni i pri vrlo pozitivnim potencijalima te stvaraju elektronski nevodljiv pasivan sloj, a to su titan, niobij, tantal i volfram. Ovakve anode imaju veliku primjenu u elektrokemijskoj procesnoj industriji, a u novije vrijeme ih se sve više koristi za katodnu zaštitu. Ponekad se u primjeni mogu pronaći i anode u obliku kabela izvedene od bakrenog vodiča presvučenog električki vodljivim polimerom. Anodna redoks- reakcija odvija se na površini polimera dok je bakar zaštićen od anodnog otapanja [5].

**Otpadni čelik i željezo** predstavljaju potrošni anodni materijal, a to su najčešće odbačene cijevi, čelični nosači i željezničke ili tramvajske tračnice. Redoks-reakcija razvijanja plina je ograničena na anodi jer je dominantna anodna reakcija otapanja željeza. Korištenje ugljičnog punjenja pomaže pri reduciranju električne otpornosti prema tlu koja je povezana s nagomilavanjem korozijskih produkata koji će postupno smanjiti izlaz struje. Nadalje, u urbanim područjima uporaba odbačenih struktura za anode može imati ozbiljne posljedice ukoliko se ona koristi za zaštitu nekog drugačijeg sustava. Na primjer, odbačena plinska cijev bi mogla biti prikladna anoda za zaštitu novog vodovoda. Međutim, ako je udaljenost između štice vodovoda te otpadne anode mala, zbog njene korozije doći će do lokaliziranog propuštanja cijevi vodovoda [5, 6].

**Grafitne anode** su uvelike zamijenile prethodne ugljične anode. Ove anode su visokoporozne čime se ograničava anodna reakcija na vanjskoj površini i samim time se usporava procese propadanja. Impregnacijom grafita voskom ili uljem smanjuje se stopa potrošnje i do 50%. Grafit je iznimno kemijski stabilan u sustavima u kojima je prisutan klor. Razvijanje kisika i popratna reakcija nastanka ugljičnog dioksida ubrzava potrošnju ovih anoda. Međutim, radne gustoće struje su ograničene na relativno niske vrijednosti. Materijal je sam po sebi krhak, s relativno visokim rizikom lomljenja pri samoj instalaciji. U nadzemnim sustavima taloženje anodnog materijala može dovesti do ozbiljnih galvanskog



napada na metalnu površinu koja se želi zaštititi. Budući da su od mekanog materijala, ove anode mogu biti podložne eroziji [5, 6].

**Olovne anode**, odnosno olovo legirano srebrom koristi se za zaštitu brodova i konstrukcija u moru te u medijima s visokim sadržajem klorida. Prilikom anodizacije olova na njegovoj površini stvara se elektronski vodljivi sloj olovnog peroksida,  $PbO_2$ . Upravo ovaj sloj djeluje kao anoda jer se pri prolazu struje ne otapa već s vremenom njegova debljina raste. Stvaranju  $PbO_2$  sloja pogoduje medij bogat kloridima ili elektrolit koji sadrži pasivirajuće anione poput  $SO_4^{2-}$  zato što pri velikim gustoćama struje izoliraju peroksid od olova. U slatkoj vodi te pri manjim gustoćama struje peroksid se teško formira pa je otapanje olova anodna reakcija. Anode se mogu koristiti u slatkim vodama jedino ako je sloj peroksida prethodno formiran u slanoj vodi. Uloga srebra je poticanje stvaranja sloja peroksida.

Olovo se najčešće legira s 2% srebra čime se dobivanju anode na kojima se peroksid formira u širokom području gustoća struje, a samim time je šire i područje primjene. Sloj peroksida na takvoj je anodi fleksibilan te se ne lomi pri normalnom korištenju. Također se koriste olovne anode s utisnutim platinskim česticama koje djeluju kao nukleusi za stvaranje peroksida. Međutim, svaka čestica je efikasna samo na malim udaljenostima što nije pogodno za dizajn većim anoda. Ukoliko su čestice nejednoliko raspodjeljene može doći do drastične potrošnje anode. Antimon poboljšava svojstva ovih anoda jer je čisto olovo premekano.

Kada olovo ne sadrži legirajuće komponente ili platinske čestice dolazi do stvaranja olovnog oksida,  $PbO$  koji je porozan i slabo prijanja na površinu. Zbog toga kloridi iz otopine reagiraju sa čistim olovom dajući olovov klorid  $PbCl$  i proces otapanja anode teče vrlo brzo. Prednost ovakvih anoda je u tome što su pogodne za izradu različitih oblika. Olovo je dobar vodič te se kabelski priključak na anodu jednostavno izvodi. Međutim, uz to što se mogu primjenjivati samo u kloridnom mediju, nedostatak im je i specifična težina ( 11 do  $11,2 \text{ g/cm}^3$ ) te relativno niska gustoća anodne struje. Anode iz platinske grupe imaju prednost nad olovnim anodama u slučajevima gdje su potrebne velike gustoće struje [5].

**Plemeniti metali i ventilni metali s plemenitim prevlakala** su anode uglavnom dizajnirane kako bi ostale potpuno pasivne za dugogodišnje korištenje. To su metali poput titana, niobija i tantala kojima je aktivna površina od plemenitog metala kao što je platina, a rjeđe iridij. Naime, korištenjem čiste platine kao anode moguće je postići velike gustoća struje te gotovo neograničen pogonski napon uz vrlo malu potrošnju materijala. platina se mehanički

vrlo lako obrađuje te se jednostavno izvodi kabelski priključak. Međutim, cijena čiste platine vrlo je visoka pa je primjena takvih anoda neekonomična. Iz toga razloga ona se koristi kao tanko nanese film na nekom drugom materijalu (supstratu).

Ove anode su proizvedene u obliku žice, mreže, šipki i cijevi. Platinirani titan je najpoznatiji anodni materijal iz ove grupe. Titan je lagani metal gustoće  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , relativno je jeftin te se vrlo lako pasivira. Njegov pasivni sloj je pri pogonskom naponu manjem od 12 V praktički izolator. Ako se zbog previsokog potencijala pasivni sloj ošteti, pri potencijalu od  $E_{\text{SHE}} < 1,7 \text{ V}$  on se može obnoviti. Platinirani titan pretežno se koristi u morskoj vodi i elektrolitima s malom električnom otpornošću [5].

Međutim, tanki i porozni slojevi platine na titanu imaju ograničenje u medijima koji su slabije vodljivi jer pri primjeni višeg pogonskog napona dolazi do otapanja  $\text{TiO}_2$  sloja u porama pri čemu se elektrolit podvlači pod platinski sloj te dolazi do ljuštenja titanske površine. Nadalje, pri temperaturama višim od  $50^\circ\text{C}$  potencijal probijanja oksidnog sloja  $\text{TiO}_2$  je manji. Tako pri temperaturi od  $90^\circ\text{C}$  on iznosi svega  $E_{\text{H}} = 2,4 \text{ V}$ . Kemijski sastav medija također može utjecati na probojni napon. Titan ima veliku električnu otpornost koja se mora uzeti u obzir prilikom dimenzioniranja anoda. Vrlo je čvrst i žilav što iziskuje stručnost kod mehaničke prerade. Također, ove anode osjetljive su na kvalitetu zaštitne istosmjerne struje. U principu, pri većem pogonskom naponu i gustoći anodne struje, veći su zahtjevi za istosmjernom strujom male valovitosti. Valovitost niže frekvencije od 50 Hz uzrokuje veću potrošnju anode, odnosno platinskog sloja.. Anode od platiniranog titana vrlo su otporne na visoke gustoće anodne struje, ali zbog čestih kvarova na kabelskim priključcima i na nosačima one zahtjevaju vrlo pažljivi inženjering.

Platinirani tantal i niobij koriste se kada titan ne zadovoljava zbog relativno niskog pogonskog napona. Na ovim materijalima probojni napon je znatno viši. Također, prednost ovih materijala je puno viša električna vodljivost, koja je tri puta veća od titanove. Oba materijala imaju sposobnost formiranja stabilnog dielektričnog oksidnog sloja. Znatno su skuplji od titana stoga se koriste u sustavima gdje je njihova primjena neizbježna. Ovi metali se uglavnom koriste u sustavima katodne zaštite brodova koji plove u vodama s visokom električnom otpornošću gdje je potreban visoki pogonski napon ili na konstrukcijama koje za zaštitu trebaju velike struje s dugačkim anodama. Niobij je znatno jeftiniji od tantala, a budući da imaju slične karakteristike platinirani tantal se rijetko koristi. Njihova je primjena

isključena u elektrolitima koji sadrže fluorid ili borfluorid jer tada ne dolazi do formiranja pasivnog sloja. Niobij ima gustoću  $8,4 \text{ g/cm}^3$ , dok tantalova iznosi  $16,6 \text{ g/cm}^3$  [5, 6].

Prednosti Ti/Nb- anoda:

- Lagane su i mogu imati različite oblike
- Provjerene u morskoj vodi
- Dobro ponašanje u kloridnim otopinama

Nedostaci Ti/Nb- anoda:

- Ne preporuča se primjena u tlu
- Osjetljive na valovitost struje niske frekvencije
- Slabo ponašanje pri razvijanju kisika u anodnoj reakciji

Iridij nanesen na ventilne metale koristi se samo u slučajevima kada je potrošnja platine uzrokovana visokom temperaturom ili kritičnim sastavom otopine velika. Najčešće se koristi prevlačenje s platin- iridijevim legurama s oko 30% iridija jer je prevlačenje metala čistim iridijem znatno kompliciranije. Cijena iridija i platine je približno ista.

**Ventilni metali pokriveni metalnim oksidima** proizlaze iz grupe DSA (dimenzijski stabilnih elektroda) koje zamjenjuju grafit. Za razliku od platiniranih metala čiji je pasivni sloj učinkoviti električni izolator, sloj mješovitih metalnih oksida propušta anodnu struju. Proces proizvodnje ovih anoda temelji se na nanošenju oksida u tekućem obliku na površinu ventalnog metala, koji se nakon toga učvršćuje fuzijom ili pečenjem. Ovi materijali također pokazuju dobra anodna svojstva. Oni su električki vodljive keramičke prevlake (p- vodljivi spinel- feriti; kobalt, nikal i litij- ferit), a posebno značajni su keramički slojevi litij- ferita koji jako dobro prijanja na ventilni metal. Takve se anode proizvode pod zaštitnim imenom Lida. Lida- anode sastoje se od titana na kojem se nalazi elektronski vodljivi sloj mješanih oksida. Sastav sloja oksida ovisi o tome je li će na anodi biti dominantna reakcija izlučivanja kisika ili klora. Slojevi oksida stabilizirani su na visokim temperaturama, a kemijski su temperaturnom području od  $0^\circ\text{C}$  do  $87^\circ\text{C}$  te u području od pH 0,1 do 8,7 [5, 6].

Potrošnja oksidnog sloja u morskoj vodi iznosi 0,5 do 1 mg/Agod, pri gustoći anodne struje od  $600 \text{ A/m}^2$  i jednolika je po čitavoj površini. U vodi s manjom koncentracijom kisika potrošnja, pri gustoći struje od  $150 \text{ A/m}^2$  iznosi 6 mg/Agod. Potrošnja je slična u slatkim

vodama te morskom mulju. Nanošeni sloj mješovitih oksida je neporozan, a ukoliko postoje mikroskopski male pore utjecaj na substrat je zanemariv. Do proboja oksidnog sloja može doći kad je on vrlo tanak, odnosno tek pri kraju vijeka trajanja anode. zbog svoje tvrdoće anode su pogodne za primjenu u uvjetima jakih turbulencija sa suspendiranim česticama pri čemu je anoda izložena mehaničkoj abraziji, a to su kućišta za vodu i cijevne stijenke u izmjenjivačima topline. Utjecaj valovitosti na ovaj tip anoda je neznatan. Proizvodni oblici su slični platiniranim metalima. Ove anode se koriste s koksanim punjenjima.

Prednosti anoda sa slojem mješanih oksida:

- Površina je potpuno prekrivena metalnim oksidima
- Otporne na kiseli medij
- Lagane su i mogu imati različite oblike
- Mala potrošnja
- Vrlo ekonomične
- Velike radne gustoće struje

Nedostaci anoda sa slojem miješanih oksida:

- Prevelika gustoća struje uzrokuje prekomjerno nagomilavanje oksidnog sloja
- Nema dugoročnog iskustva

Ove anode također se koriste za anodna ležišta u tlu pri čemu u takvim okolnostima nemaju povećanu brzinu potrošnje [5].

**Polimerne kabel- anode** su fleksibilne žičane anode s bakrenom jezgrom okružene polimernim materijalom u koji je kao vodljivi materijal ugrađen i grafit. Za dovod struje služi bakreni vodič koji je u kontaktu sa bakrenom jezgrom. Ovakve anode su mehanički otporne, fleksibilne i kemijski stabilne. Impregnirani grafit se postupno troši pretvorbom u ugljikov dioksid pri čemu ne dolazi do anodnog otapanja bakra. Da bi vijek trajanja ovakvih anoda bio 10 godina, gustoća struje mora odgovarati iznosu od  $0,7 \text{ A/m}^2$ . Zato se one obično koriste u kombinaciji s koksanim punilom uz koje gustoća struje može biti čak četiri puta veća te im se može povećati životni vijek. Iako u praksi nisu toliko zastupljene, ove anode koriste se u sloju za dovod i raspodjelu struje pri katodnoj zaštiti mostova [5, 6].

## 2.2 Unutarnja katodna zaštita

Katodna zaštita unutarnjih stijenki cijevovoda, spremnika za vodu, pumpnih stanica te drugih objekata koji sadrže elektrolit primjenjuje se u energetske, kemijske i petrokemijske industriji. Elektroliti u ovakvim sustavima su slatka voda, više ili manje zagađena riječna, bočata i morska voda, a one najčešće koriste kao rashladni medij. Reaktivne otopine su otopine soli te kisele i alkalne otopine [5].

### 2.2.1 Posebne mjere pri unutarnjoj katodnoj zaštiti

Za katodnu zaštitu unutarnjih stijenki postoje mnogobrojna ograničenja, a ona se sastoje u sljedećem:

- a) Potrebno je za sve dijelove sustava odrediti mirujuće potencijale te područja zaštitnih potencijala zbog uporabe različitih materijala i medija
- b) U usporedbi s vanjskom površinom, prilikom zaštite unutarnjih ploha volumen medija prema šticenoj površini znatno je manji. Iz tog je razloga ograničena dobra raspodjela struje, pogotovo na neizoliranim površinama te na geometrijski kompleksnim elementima. Kako bi se postigla zadovoljavajuća raspodjela struje potrebno je ugraditi velik broj elektroda.
- c) U ovakvim sustavima veća je prisutnost produkata elektrokemijske zaštite na elektroda i stijenkama. Potrebno je odabrati pogodni zaštitni sustav i materijal za anode ovisno o vrsti medija i o zahtjevima za kvalitetu medija. Također se mora ustanoviti do kojih kemijskih reakcija dolazi te je li one uzrokuju smetnje u procesu.
- d) Ukoliko se uz katodnu zaštitu primjenjuje zaštita premazima, potrebno je ispitati jesu li oni otporni na elektrokemijski utjecaj u sustavu.
- e) Uslijed korozije galvanskih anoda i djelovanjem zaštitne struje može doći do izlučivanja vodika pri čemu se u sustavu stvara zapaljiva smjesa plinova. Ukoliko medij ima  $\text{pH} < 5$  potrebno je odrediti je li korozija galvanskih anoda prevelika. Plemeniti metali i ventilni metali s plemenitim prevlakama ne smiju se primjenjivati ako postoji mogućnost stvaranja zapaljive smjese plinova.
- f) Ako u sustavu katodne zaštite postoje armature koje su izolirane od objekta i nisu pod zaštitom, potrebno je utvrditi ima li zaštitna struja negativni utjecaj i koje mjere je potrebno poduzeti kako bi se taj utjecaj uklonio.
- g) Potrebno je definirati posebne mjere ukoliko dođe do poremećaja u procesu poput zastoja u protoku te promjene temperature i koncentracije medija.

h) Ovisno o zaštitnom sustavu potrebno je predvidjeti odgovarajući broj mjesta za mjerenje potencijala objekta odnosno medija. Pri tome se mora predvidjeti mogućnost mjerenja potencijala tamo gdje se očekuje najslabije zaštitno djelovanje.

Kada se mijenjaju procesni parametri preferira se uporaba uređaja s regulacijom potencijala, odnosno potencioštata.

U zaštitnom sustavu referentne elektrode se mogu primjeniti na dva načina. Na nekim mjestima postavljat će se samo za vrijeme kontrolnih mjerenja. U drugoj slučaju, na mjernim mjestima referentne elektrode postavljaju se trajno zajedno sa potenciostatskim uređajem gdje daju signal za regulaciju. Nadalje, u ovakvim sustavima gdje su prisutni visoki tlakovi, temperature te veliki protoci nije moguće koristiti klasične referentne elektrode s pripadnim elektrolitom. Zato se kao referentne elektrode koriste polučelije ili jednostavne žice od metala za koji se pretpostavlja da ima relativno stabilan standardni potencijal [5].

Za projektiranje unutarnje katodne zaštite potrebno je imati uvid u sljedeće podatke:

- Nacrta s podacima o materijalima koji će se ugraditi
- Kemijski sastav medija
- Pogonski uvjeti (visina punjenja posude, tlak, temperatura, brzina strujanja)

Uz primjenu katodne zaštite u ovakvim sustavima korisno je primjeniti i zaštitne premaze na stijenkama koje su u kontaktu s medijem, jer se time smanjuje potrebna zaštitna struja te se postiže bolja raspodjela struje.



**Slika 2-3:** Titanska žica kao pseudoreferentna elektroda unutar bojlera (lijevo) te izvana (desno) u sustavu unutarnje katodne zaštite

### **Grada spremnika za vodu**

Svrha spremnika za vodu je skladištenje hladne i tople pitke vode, otpadne vode, rashladne vode i kondenzata. U spremnike također spadaju filterske stanice za čišćenje vode i reakcije posude za obradu vode. U takvim posudama mogu biti ugrađeni grijači, rashladna tijela i drugi elementi i zbog toga je važna dobra raspodjela anoda kako bi svi čitava konstrukcija bili pod zaštitom [5].

### **Materijal za spremnike i instalacijske komponente**

U ovim sustavima kao materijali se koriste: nehrđajući čelik, nelegirani čelik, vruće pocinčani čelik, bakar i njegove legure. Korozijsko ponašanje ovih materijala u vodi je različito. Nelegirani čelik korozijski je neotporan, dok je nehrđajući čelik podložan lokaliziranoj koroziji u mediju bogatom  $\text{Cl}^-$  ionima. Ostali materijali skloni su formiranju svi navedeni materijali mogu se primjeniti.

### **Vrste zaštitnih premaza**

Ako je vodljivost elektrolita veća od 100 S/cm moguće je postići dobru raspodjelu struje bez prethodne zaštite premazima. Ukoliko je vodljivost manja od navedene, potrebna je kvalitetna zaštitna prevlaka. Ekonomična i efikasna katodna zaštita ipak se postiže samo uz

njihovu primjenu. Organski premazi i prevlake koje se koriste su: fenolformaldehid, poliakril, poliamid, poliolefin, epoksi, bitumen i gumiranje. Ipak, postoji mogućnost slabog prijanjanja i katodnog podvlačenja, što je potrebno uzeti u obzir [5].

### 2.2.2 Spremnici za pitku vodu

Za unutarnju katodnu zaštitu spremnika pitke vode mogu se koristiti samo one anode čiji produkti reakcije nisu štetni za ljudski organizam. Iz tog razloga ne mogu se koristiti galvanske anode koje sadrže toksične elemente poput žive u aluminijskim anodama ili inertne Pb- Ag anode. Galvanske Mg- anode i Al- anode mogu se koristiti jer su njihovi produkti reakcije neškodljivi. Pt/Ti anode, Ti prevučene metalnim oksidom, kao i magnetitne anode mogu se također koristiti jer su inertne pri anodnoj polarizaciji. Prilikom zaštite s Al-anodama, produkti reakcije također su neškodljivi, a njihova primjena se dopušta ako ne utječu na okus i miris (utjecaj  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Higijensko pogoršanje pitke vode može nastati ako se prilikom taloženja produkata anodne reakcije stvaraju anaerobni uvjeti pri kojima se razvijaju sulfat- reducirajuće bakterije. Djelovanjem tih bakterija nastaje  $\text{H}_2\text{S}$  koji je uzročnik neugodnog mirisa vode.

U ovakve spremnike voda se upumpava kroz cijevovod i u njima se skladišti, a zatim se ponovo pumpama ili gravitacijski uvodi natrag u cijevovod koji je dio distribucijske mreže. Spremnici se izrađuju od čelika, bakra, lijevanog željeza, galvaniziranog čelika ili aluminijski. Budući da mogu biti različitih veličina i oblika, na geometrijski kompleksnim elementima kao što su džepovi i uglovi, zaštita se najteže postiže. Iz tog razloga je povoljno konstrukciju najprije zaštititi premazima jer su potrebne manje zaštitne struje čija je raspodjela tada ravnomjernija. Pri mjerenju potencijala elektrode je potrebno postaviti što je bliže moguće uglovima i džepovima.

U pitkoj vodi postoji velika mogućnost taloženja zaštitnog sloja kalcijeva karbonata što uzrokuje veliku električnu otpornost i smanjuje vjerojatnost opće korozije. No, ako su armature građene od materijala koji sadrži bakar, on se može otopiti u vodi, istaložiti na stijenkama te kao plemenitiji metal uzrokovati galvansku koroziju. Ovaj tip korozije vrlo je značajan čak i kad je koncentracija bakrenih iona samo 1 ppm [5].

S porastom temperature smanjuje se električna otpornost vode, a temperaturni gradijenti između pojedinih elemenata konstrukcije mogu uzrokovati korozijske članke. Također, pri većoj temperaturi povećava se i brzina otapanja bakra iz elemenata armatura koje



ga sadrže. Iz svega navedenog može se zaključiti da je korozija u spremnicima za toplu vodu brža nego u onima za hladnu vodu.

### 2.2.3 Spremnici za hladnu vodu

Spremnici za pitku vodu se uglavnom izrađuju od plastičnih materijala koji nisu skloni koroziji. Stijenke spremnika zaštićene su različitim premazima koji nemaju utjecaj na okus ili miris vode. Za zaštitu se mogu koristiti male Zn- anode jer su gustoća zaštitne struje mala. Ipak, u sustavima sa većom gustoćom zaštitne struje mogu se koristiti magnezijske anode u obliku dugačkih štapova. Za zaštitu velikih rezervoara provodi se katodna zaštita s vanjskim izvorom struje i ventilnim metalima. Prednost ovih anoda je ta da oksidiraju kloride nastale redukcijom hipoklorita ponovo u hipoklorit, što može biti korisno za suzbijanje mikroorganizama u vodi.

Prilikom zaštite ovakvih spremnika nije dozvoljeno korištenje bakar/ bakrov sulfat elektroda iz razloga što je bakar opasan za ljudsko zdrave te ubrzava koroziju. Zbog toga se koristi čisti cink. Vodovodni sustavi sadrže niskotlačnu vodovodnu mrežu s vodenim tornjem. Vodeni tornjevi imaju centralnu cijev velikog promjera koja na sebi nosi spremnik, pri čemu i cijev i tank sadrže vodu te ih je potrebno katodno zaštititi. Spremnik se zaštićuje grupom inertnih ili magnezijevih anoda, dok se cijev štiti galvanskim od aluminija ili magnezija ili anodom od platiniranog titana [5].

### 2.2.4 Spremnici za toplu vodu (bojleri)

U bojlerima su ugrađeni dodatni elementi za zagrijavanje vode koji ubrzavaju proces korozije. Naime, grijači su često izrađeni od bakra, pokositrenog bakra ili od Cu-Ni legura koji su u električnom kontaktu sa posudom i tamo formiraju bimetalni korozijski članak. Bakreni grijač može biti izoliran od posude, no ipak može doći do njegovog otapanja i taloženja na stijenke što ponovo uzrokuje koroziju čelika.

Bojleri u kućanstvu uspješno se mogu katodno zaštititi Mg- anodama ukoliko su one dimenzionirane tako da daju zaštitnu struju od 20 do 30 mA/m<sup>2</sup>. Budući da čelik u tvrdoj vodi stvara zaštitni sloj kalcijeva karbonata, vijek trajanja ovih bojlera je od 20 do 30 godina. Međutim, ako je voda mekana neće doći do formiranja zaštitnog sloja i tada je korozija ubrzana [5].

### 2.2.5 Bojleri zaštićeni emajlom i izolacijskim premazima

Zaštitni sloj od emajla te izolacijski premazi omogućavaju jednoliku raspodjelu struje pri zaštiti bojlera. Ako postoje oštećenja u emajlu može doći do stvaranja korozijskog članka sa stranom katodom, odnosno ugrađenim elementom s pozitivnijim korozijskim potencijalom. To su najčešće neizolirana, grijaća tijela većih površina. Ako ugrađeni element nije izoliran od stijenke spremnika, veliki dio zaštitne struje teći će na taj element, a oštećenja u emajlu neće primiti dovoljnu zaštitnu struju te se mogu ponašati kao anode. iz tog razloga sva ugrađena tijela moraju biti izolirana. Propisi o sigurnosti predviđaju da je čelični spremnik priključen na električni zaštitni vod, a da neuzemljeni grijači izvan bojlera budu prekriveni izolatorom. Na mjestima izlaza struje postoji opasnost od korozije koja se smanjuje ugradnjom odgovarajućeg otpornika. Anode izoliraju se od stijenke, a priključak se nalazi izvan bojlera i spaja se na stijenku preko kabela.

Za katodnu zaštitu ovakvih sustava ne preporuča se korištenje galvanskih anoda. Mg-anode se brzo troše na visokim temperaturama, dok Al- anode imaju mali pogonski potencijal pa ih je potreban veliki broj za adekvatnu zaštitu čelika. Zato se koriste ventilni metali, magnetitne i ferosilicijske anode. ferosilicijske anode s dodatkom molibdena pokazale su dobro ponašanje i u kipućoj vodi [5].

### 2.2.6 Mjere za uklanjanje opasnosti od vodika

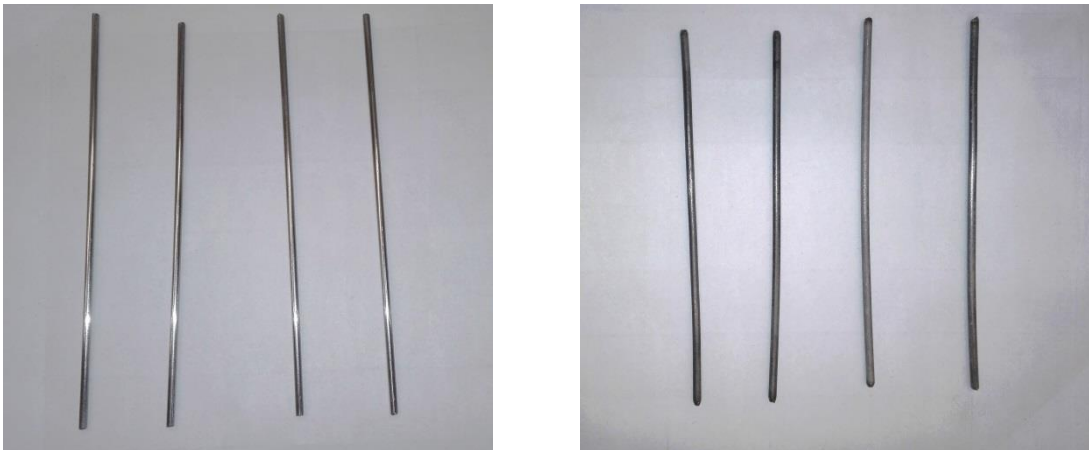
Pri unutarnjoj katodnoj zaštiti spremnika može doći do izlučivanja vodika koji, zajedno sa kisikom stvara plin praskavac ( $H_2 + O_2$ ). Iz sigurnosnih razloga, anode od plemenitih ili ventilnih metala ne smiju se koristiti u neizoliranim zatvorenim spremnicima jer djeluju kao katalizator za reakciju između kisika i vodika te može doći do eksplozije ili zapaljenja. Nastala zapaljiva plinska smjesa uklanja se iz spremnika automatskim otplinjačem koji mora imati dovoljno velik promjer [5].

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Svrha eksperimentalnog rada

Rad je baziran na problemu iz prakse gdje je došlo do korozije unutarnje stjenke čeličnih bojlera te je bilo potrebno odabrati adekvatnu katodnu zaštitu. Medij koji se nalazi u bojlerima i uzrokuje koroziju je desalinizirana voda. U ovakvim sustavima gdje su prisutni visoki tlakovi, temperature i veliki protoci nije moguće koristiti klasične referentne elektrode. Zato se kao referentne elektrode koriste polučelije ili jednostavne žice od metala za koje se pretpostavlja da imaju relativno stabilan potencijal, a nazivaju se pseudoreferentnim elektrodama. U konkretnom slučaju kao pseudoreferentna elektroda upotrijebljena je titanska žica zbog pretpostavke o relativno stabilnom standardnom potencijalu te dobroj otpornosti prema koroziji.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost primjene različitih metalnih materijala kao pseudoreferentnih elektroda u sustavima unutarnje katodne zaštite. Metali na kojima se vršilo ispitivanje su titan i nikal70- krom30 legura u obliku tankih šipki te bakar70-nikal30 legura izvedena kao elektroda.



**Slika 3-1:** Uzorci nikal- krom legure (lijevo) i titana (desno) u obliku tankih šipki



**Slika 3-2:** Uzorci bakar- nikal legure izvedeni kao elektrode

**Tablica 3-1:** Sastav ispitivane krom- nikal legure

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe
<0,02%	<0,3%	<0,3%	21,5%	>60,0%	9,0%	3,6%	<2%

**Tablica 3-2:** Sastav ispitivane bakar- nikal legure [13]

Cu	Ni	Mn	Fe
67,3%	31,0%	1,0%	0,7%

Prilikom mjerenja korištena je 100%-tna titanska šipka industrijske čistoće.

**Tablica 3-3:** Dimenzije ispitivanih uzoraka

Uzorak	duljina, L/cm	promjer, D/cm
Titan	12,0	0,3
Nikal- krom	12,0	0,2
Bakar- nikal	-	1,3

Navedenim metalima ispitivao se korozijski potencijal pri različitim temperaturama u trajanju od 14 dana. Na početku te na kraju mjerenja za svaki uzorak metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana su svojstva otpornosti.

### **3.2 Provedba mjerenja**

Aparatura se sastoji od čaše u kojoj se nalazi desalinizirana voda kao medij te četiri fiksirane istovrsne metalne žice odnosno elektrode. Svaki set uzoraka održavan je na zadanoj temperaturi kroz 14 dana. Temperature pri kojima se vršilo mjerenje su 23°C, 30°C, 50°C i 60°C.

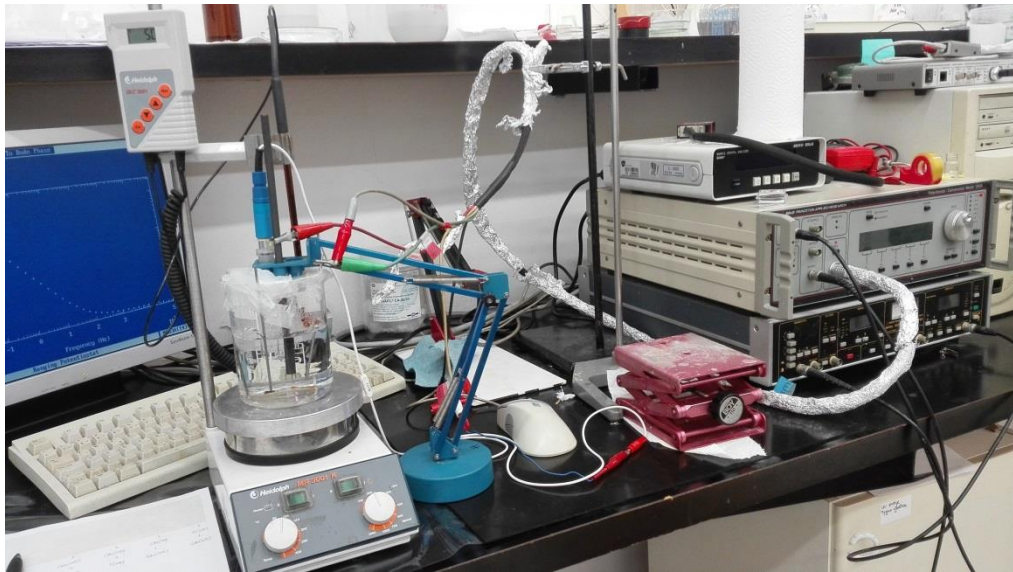
Odmah nakon uranjanja metala u medij mjeri se njegov korozijski potencijal u trajanju od sat vremena što se naziva periodom stabilizacije. Nakon perioda stabilizacije odabire se onaj uzorak za koji se smatra da je postigao najbolju stabilizaciju potencijala te se provode korozijska ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Ovom tehnikom korozijsko ponašanje uzoraka se također određuje pri završetku eksperimenta (nakon 14 dana). U periodu dok su elektrode uronjene u čaši također se mjeri korozijski potencijal svakog uzorka u razmacima od 2 dana.

Korozijski potencijal mjeri se pomoću potenciostata/galvanostata marke Princeton Applied Research, model 263A na kojeg su vodičima spojene referentna te radna (ispitivana) elektroda. Prilikom mjerenja pri temperaturama od 30°C, 50°C i 60°C ispitivani sustav je potrebno prethodno zagrijati te ga tijekom čitavog mjerenja održavati na stalnoj temperaturi. To se postiže grijačem marke WiseStir<sup>®</sup>, model MSH-30D.



**Slika 3-3:** Aparatura za mjerenje korozijskog potencijala pri zadanoj temperaturi (lijevo) te prikaz ispitivanog sustava (desno)

EIS mjerenja provedena su na aparaturi koja se sastoji od računala povezanog s potenciostatom koji je spojen na referentnu (ZKE), radnu elektrodu i grafitnu protuelektrodu. Nametnuti sinusoidalni pobudni signal potencijala je amplitude 10 mV, dok je područje frekvencija unutar kojeg su snimani impedancijski spektri je od  $10^{-2}$  do  $10^5$  Hz s ukupno 36 mjerenih točaka.



**Slika 3-4:** Aparatura za EIS mjerenje

Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) s potencijalom  $+0,242$  V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Kako bi se održala stalna temperatura tijekom 14 dana, setovi čaša stavljeni su u sušionik.

### 3.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija mjerna je tehnika koja se često primjenjuje u elektrokemiji za karakterizaciju različitih sustava pri čemu se proučavaju fenomeni na granici faza. Temelji se na primjeni izmjeničnog napona ili struje na ispitivani sustav te na praćenju odziva (potencijala ili struje) strujnog kruga kao funkciju frekvencije. Ova tehnika koristi male i promijenjive pobudne potencijale u rasponu od 5 do 10 mV, vrlo širokog raspona frekvencije od 1 mHz do 100 kHz [4].

Pobudni val uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog sustava te ga pobuđuje iz vremenski neovisnog stanja što uzrokuje karakteristične elektrokemijske reakcije. Iz tog razloga EIS tehnika može se smatrati nedestruktivom metodom. Budući da se kod ove tehnike ne primjenjuje linearna promjena potencijala, mjerenja se mogu provoditi u slabo vodljivim medijima. Ovom metodom također se može odrediti otpor elektrokemijske ćelije [7, 8].

U teoriji istosmjerne struje otpor se definira Ohmovim zakonom [4]:

$$E = I * R \quad (2)$$

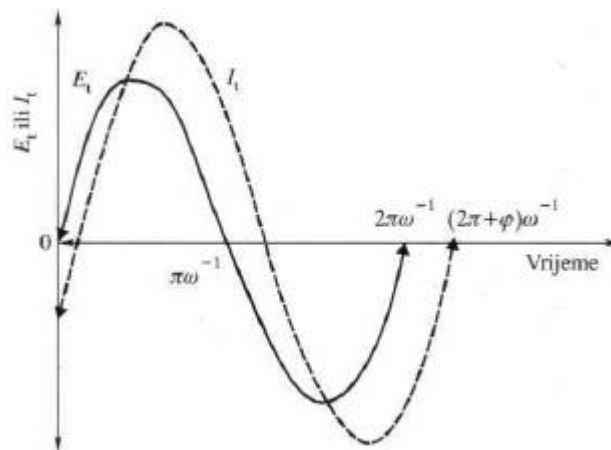
gdje je  $E$ -potencijal (V),  $I$ -jakost struje (A) i  $R$ -otpor ( $\Omega$ ).

U teoriji izmjenične struje frekvencija je različita od nule pa ju je potrebno uzeti u obzir. U tom slučaju vrijedi analogna jednadžba [4]:

$$E = I * Z \quad (3)$$

gdje je  $Z$ - Faradayska impedancija ( $\Omega$ ), ekvivalentna otporu kod istosmjerne struje.

Slika prikazuje krivulju izmjeničnog potencijala,  $E$  kao pobudnog signala te krivulju struje,  $I$  kao odziv strujnog kruga. Budući da se brijegovi i dolovi ovih krivulja ne preklapaju u isto vrijeme na istom mjestu, može se zaključiti da postoji fazni pomak između struje i potencijala [4, 10].



**Slika 3-5:** Sinusoidalni val za pobudni potencijal ( $E$ ) i odzivnu struju ( $I$ ) [4]

Sinusoidalne krivulje potencijala i struje mogu se izraziti jednadžbama [4]:

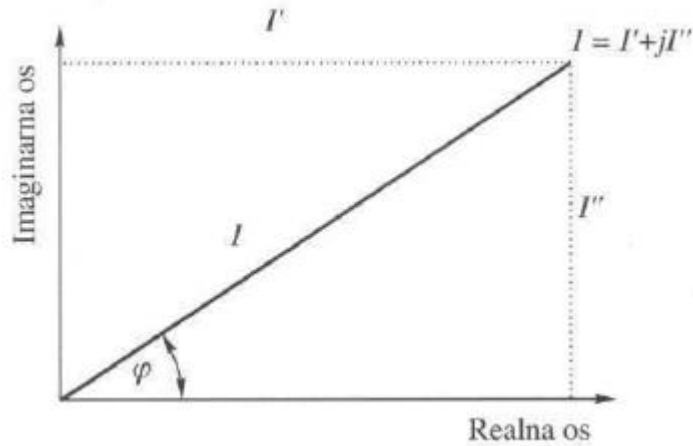
$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (4)$$

$$E(t) = A \sin(\omega t) \quad (5)$$

Krivulje pobudnog i odzivnog signala moguće je okarakterizirati vektorskom analizom. Budući da se vektori prikazuju kompleksnim brojevima, komponenta vektora na  $x$ -



osi predstavlja realni broj, dok komponenta vektora na y-osi predstavlja imaginarni broj. Tako se strujni vektor definira faznim kutem ( $\vartheta$ ), veličinom struje  $I$  te realnom ( $I'$ ) i imaginarnom ( $I''$ ) osi u koordinatnom sustavu [4,9].



**Slika 3-6:** Vektor struje opisan realnom ( $I'$ ) i imaginarnom ( $I''$ ) komponentom [4]

Strujni vektor može se definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente [4]:

$$I_{uk} = \sum I' + I''j, \text{ gdje je } j = \sqrt{-1} \quad (6)$$

Realna i imaginarna komponenta pobudnog i odzivnog vala definiraju se u odnosu na neki referentni val gdje je realna komponenta u fazi s referentnim valom, dok je imaginarna komponenta  $90^\circ$  izvan faze. Odnos između pobudnog i odzivnog vala, odnosno odnos njihovih amplituda i faznih kuteva ( $\vartheta$ ) definira impedanciju kao vektor [4]:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E_j''}{I' + I_j''} \quad (7)$$

Rezultirajući vektor za impedanciju dan je izrazom [4]:

$$Z = Z' + Z''j \quad (8)$$

Apsolutna vrijednost impedancije, odnosno dužina vektora je [4]:

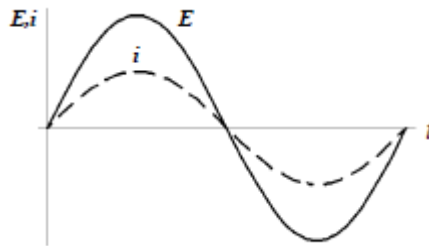
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (9)$$

Fazni kut je [4]:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (10)$$

Glavna prednost ove mjerne tehnike je to što se ispitivana elektrokemijska ćelija može prikazati električnim modelom sastavljenog od različitih električkih elemenata čije je ponašanje ekvivalentno ponašanju elektrokemijske ćelije. Elektrokemijska reakcija koja se odvija u nekoj ćeliji na elektrodoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpornika i kondenzatora. Ukupna impedancija je suma svih pridonosećih elemenata [4].

Impedancija **otpornika** realan je broj i nema imaginarnu komponentu. Signal pobudnog potencijala i signal rezultirajuće struje su u fazi jer je fazni pomak  $0^\circ$ . Potencijal i struja nisu ovisni o frekvenciji [12].

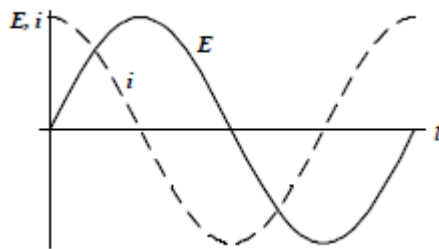


**Slika 3-7:** Signal struje i potencijala kroz otpornik [12]

Pripadajuća impedancijska jednažba za otpornik je:

$$Z = R + j0 \quad (11)$$

Impedancija **kondenzatora** nema realnu komponentu, već je to imaginarni broj koji ovisi o kapacitetu ( $C$ ) i frekvenciji ( $\omega$ ). Odzivni signal struje je  $90^\circ$  izvan faze u odnosu na pobudni signal potencijala. Impedancija kondenzatora obrnuto je proporcionalna frekvenciji, što znači da pri niskim frekvencijama impedancija teži u beskonačnost i obrnuto [12].



**Slika 3-8:** Signal struje i potencijala kroz kondenzator [12]

Pripadajuća impedancijska jednačba za kondenzator je [9] :

$$Z = 0 - \frac{j}{\omega C} \quad (12)$$

Ukupna impedancija u strujnom krugu sastavljenom od serijski spojenih kondenzatora i otpornika suma je impedancijskih vrijednosti tih elemenata, što je opisano jednačbom [9]:

$$Z = Z_C + Z_R \quad (13)$$

Ukoliko su otpornik i kondenzator spojeni paralelno, ukupna impedancija biti će suma njihovih inverznih impedancijskih vrijednosti [9]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R} \quad (14)$$

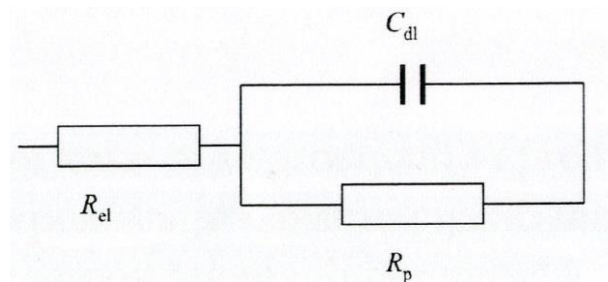
Najjednostavniji električni ekvivalentni krug za opis jednostavne elektrokemijske ćelije je Randlesov krug.

Čistim otpornikom ( $R_{el}$ ) predviđa se Ohmski ili nekompenzirani otpor elektrolita između referentne i radne elektrode te se u Randlesovom krugu spaja serijski.

U nefaradejskom sustavu uslijed promjena na granici faza elektroda/elektrolit dolazi do nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja. U Randlesovom strujnom krugu takva pojava aproksimira se kondenzatorom ( $C_{dl}$ ) koji se spaja paralelno. Mjerenjem kapaciteta dvosloja mogu se dobiti informacije o adsorpciji ili desorpciji u ispitivanom sustavu [13].

U faradejskom sustavu osim nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit,odvijaju se i reakcije prijenosa elektrona. Takve reakcije predstavljaju polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja te se predviđaju otpornikom ( $R_p$ ) koji se spaja u

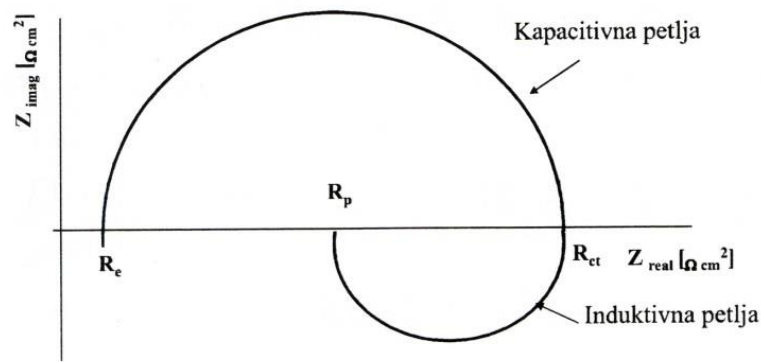
Randlesov strujni krug spaja paralelno. Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se odrediti kinetika elektrokemijske reakcije [13].



**Slika 3-9:** Randlesov ekvivalentni strujni krug [4]

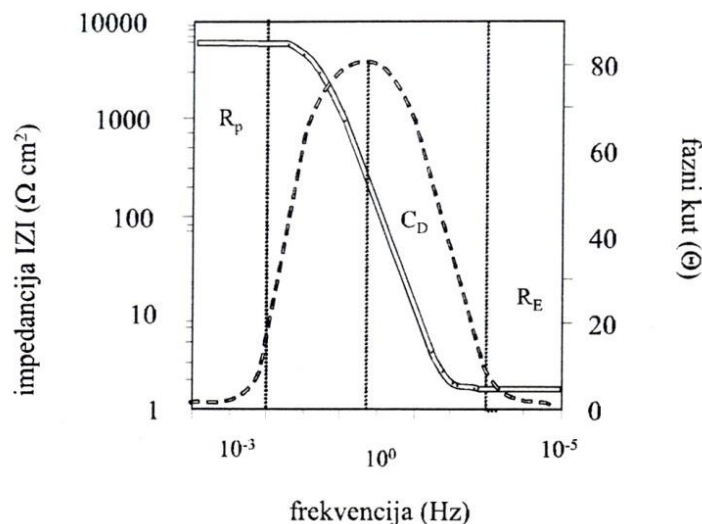
Impedancijski spektar grafički je prikaz eksperimentalno dobivenih rezultata impedancije. Za svaku pobudnu frekvenciju mogu se izračunati fazni kut ( $\theta$ ) i ukupna impedancija ( $Z$ ). Postoji nekoliko oblika grafičkih prikaza, a svaki od njih ima određene prednosti za otkrivanje karakteristika ispitivanog sustava. Samo usporedbom svih raspoloživih grafičkih prikaza može se ustanoviti ponašanje ispitivanog elektrokemijskog sustava.

Najčešće korišteni grafički prikaz je Nyquistov prikaz. Ovaj spektar predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije  $Z''$  u odnosu na realnu komponentu impedancije  $Z'$  za svaku pobudnu frekvenciju. Prednost Nyquistovog spektra je oblik prikaza u kojem je dobro vidljiv efekt omskog otpora, a također i serijski spojene komponente kruga, kao što je omski otpor elektrolita ( $R_{el}$ ). Glavni nedostaci Nyquistovog prikaza je nedovoljno jasno istaknuta frekvencija te se kapacitet može izračunati samo ako su poznati podaci o frekvenciji [4].



**Slika 3-10:** Nyquistov dijagram [4]

Drugi način grafičkog prikaza eksperimentalno dobivenih rezultata impedancije je Bodeov prikaz. Bodeov spektar prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta ( $\Theta$ ) o logaritmu frekvencije  $\omega$ . Prednost ove vrste prikaza podataka je jasan prikaz vrijednosti  $|Z|$  i  $\Theta$  u cijelom području frekvencija, dok je glavni nedostatak je prikaz obje grafičke ovisnosti umjesto samo jedne. U području najviših frekvencija ( $\omega \rightarrow \infty$ ) može se očitati ohmski otpor elektrolita ( $R_{el}$ ), dok se u području najnižih frekvencija može očitati otpor koji je jednak sumi polarizacijskog i omskog otpora iz čega je lako može izračunati polarizacijski otpor [4].



**Slika 3-11:** Bodeov dijagram [4]

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Korozijski potencijal

Kao rezultat provedenog mjerenja dobivene su krivulje ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu. Dobivene krivulje međusobno su uspoređene s obzirom na temperaturu mjerenja. Očitani korozijski potencijali statistički su obrađeni te su na taj način dobiveni podaci o aritmetičkim sredinama i standardnim devijacijama za svako mjerenje. Na temelju toga konstruirana je grafička ovisnost aritmetičkih sredina pojedinih mjerenja o temperaturi. Prilikom obrade rezultata bilo je potrebno korigirati očitane vrijednosti korozijskih potencijala s obzirom na temperaturu mjerenja. Općenito promjena potencijala s temperaturom može se odrediti pomoću Nernstove jednadžbe:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{oks.})^n}{(a_{red.})^m} \quad (15)$$

Gdje je  $E$  elektrodni potencijal (V),  $E^{\ominus}$  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 izmjenjenih elektrona u redoks- reakciji,  $F$  Faradayeva konstanta koja iznosi  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $a_{oks}$  aktivitet oksidiranog oblika,  $a_{red}$  aktivitet reduciranog oblika,  $n$  i  $m$  stehiometrijski koeficijenti oksidiranog, odnosno reduciranog oblika. Budući da s porastom temperature dolazi do promjene topljivosti KCl unutar zasićene kalomel elektrode bilo je potrebno uzeti i ovaj faktor u obzir.

Korozijski potencijal je mješoviti potencijal koji ovisi i o anodnom i o katodnom procesu. Ponašanje korozijskih sustava može se opisati Wagner- Traudovom jednadžbom [4]:

$$j = j_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303(E-E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[ \frac{2,303(E-E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (16)$$

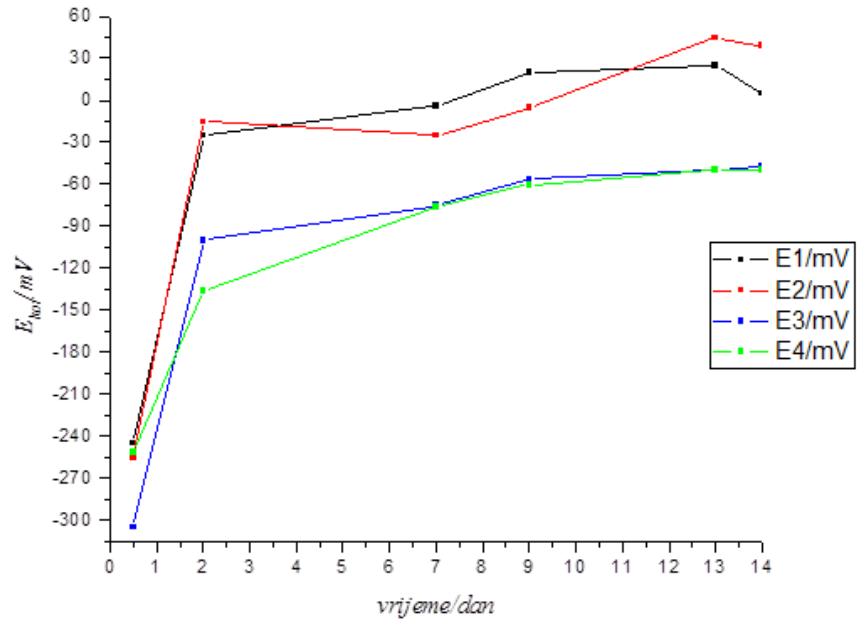
Gdje je  $j$  jakost struje ( $\text{A cm}^{-2}$ ),  $j_{kor}$  jakost korozijske struje ( $\text{A cm}^{-2}$ ),  $E$  potencijal (V),  $E_{kor}$  korozijski potencijal (V),  $b_a$  i  $b_k$  nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Promjenom temperature može doći do promjene mehanizma anodnog procesa (mogu nastajati drugačiji korozijski produkti, boljih ili lošijih zaštitnih svojstava), njegove brzine odvijanja (Arrheniusova ovisnost) kao i brzine katodnog procesa zbog smanjene topljivosti, a povećane brzina difuzije kisika. Zbog toga je teško točno proračunati ovisnost korozijskog potencijala pojedinog materijala temperaturi, već ju je poželjno eksperimentalno odrediti.

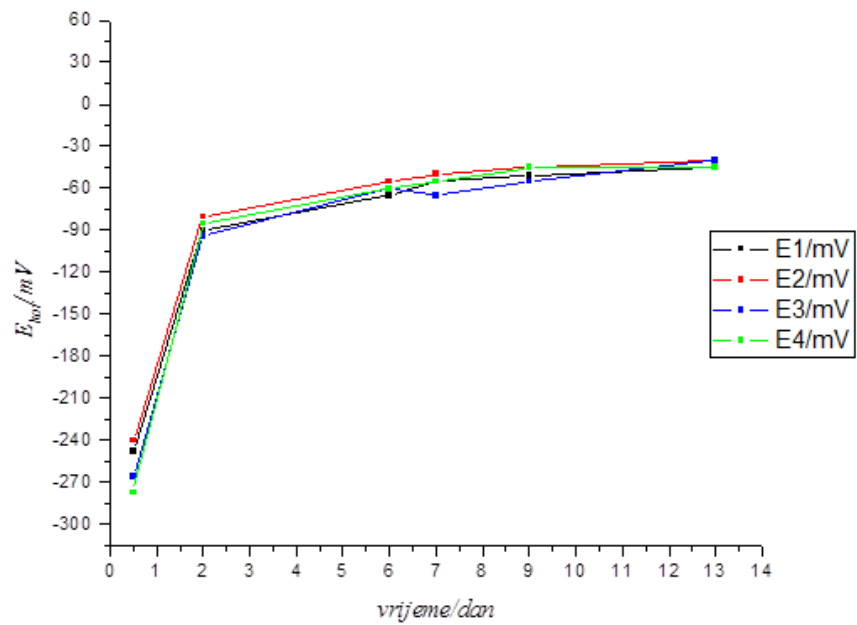
Na slikama 4-1.- 4-4. prikazane su promjene korozijskog potencijala Cr- Ni legure u vremenu pri različitim temperaturama. Može se uočiti da su kod svih temperatura u prva dva dana dolazi do pomaka korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, nakon čega se  $E_{kor}$  vrlo malo mijenja kroz preostali period ispitivanja. Pomak potencijala prema pozitivnijim vrijednostima najčešće se može pripisati nastanku korozijskih produkata koji u većoj ili manjoj mjeri zaštićuju površinu metala. Slično ponašanje uočava se i kod Cu- Ni (slike 4-5.- 4.8.) i titanove legure (slike 4.9.- 4.12.)

Na slici 4-13. dane su izmjerene ovisnosti korozijskog potencijala pojedine legure o temperaturi. Kod sva tri uzorka dolazi do pomaka  $E_{kor}$  prema negativnijim vrijednostima s porastom temperature. Usporedbom standardnih devijacija ispitivanih metala vidljivo je najmanje raspršenje podataka kod legure Cu-Ni, dok je najveće raspršenje prisutno kod titana.

U primjeni referentnih elektroda poželjno je da njihov potencijal bude što stabilniji. Posebice kod katodne zaštite stabilnost potencijala u vremenu, kao i što manje odstupanje stvarne vrijednosti potencijala od očekivane, je od iznimne važnosti za njen pouzdan rad. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da, nakon inicijalnog perioda od 2 dana, najmanje oscilacije u potencijalu, kao i najmanje razlike među pojedinim uzorcima pokazuje Cu- Ni legura dok su razlike najveće kod Ti. Dakle, Cu-Ni elektrode pokazuju najveću pouzdanost kao pseudoreferentne elektrode.

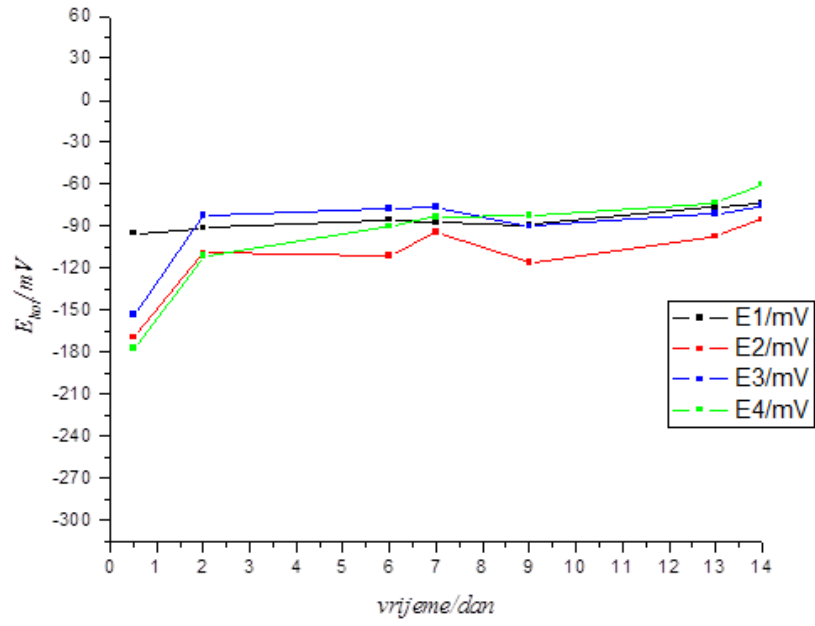


**Slika 4-1:** Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za leguru Cr-Ni pri temperaturi od 23°C

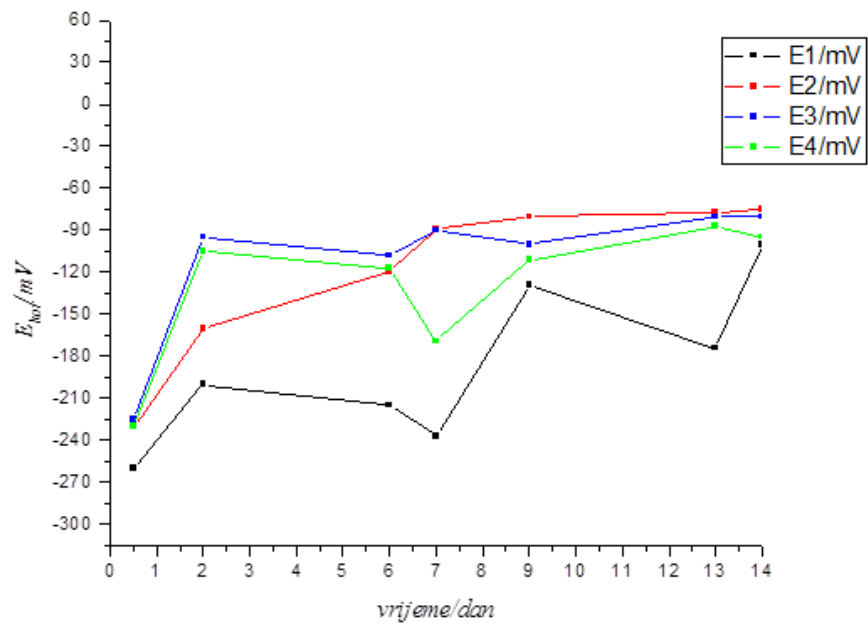


**Slika 4-2:** Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za leguru Cr-Ni pri temperaturi od 30°C

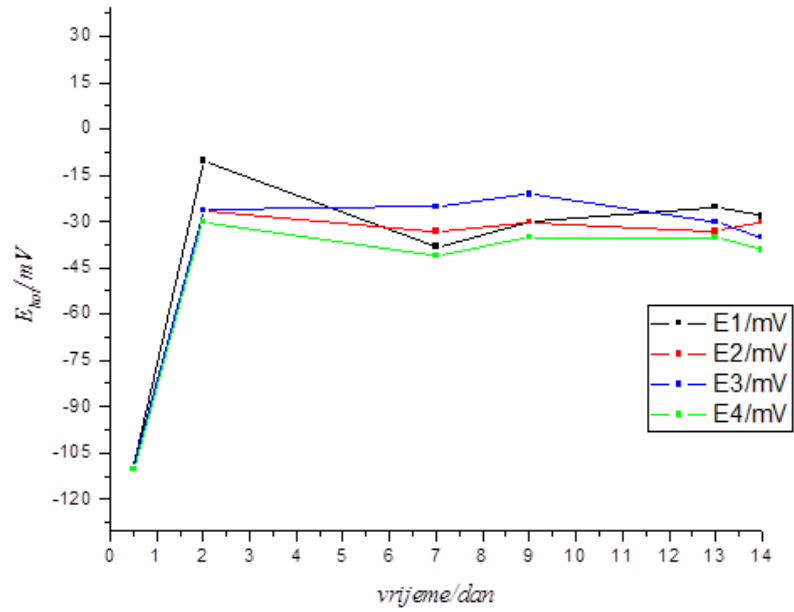




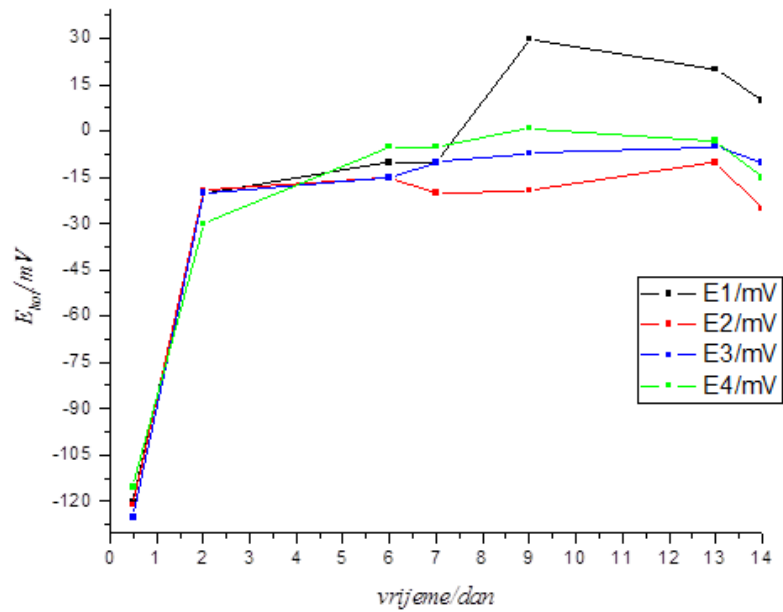
**Slika 4-3:** Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za leguru Cr-Ni pri temperaturi od 50°C



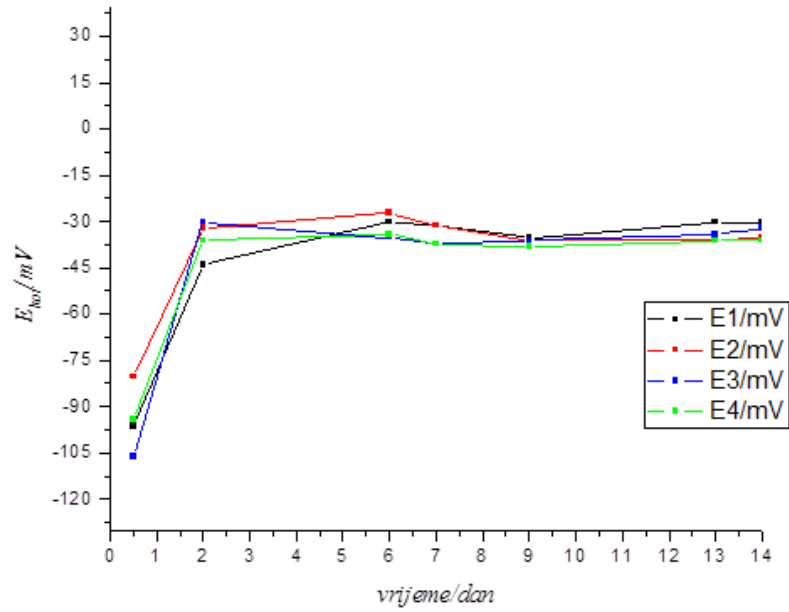
**Slika 4-4:** Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za leguru Cr-Ni pri temperaturi od 60°C



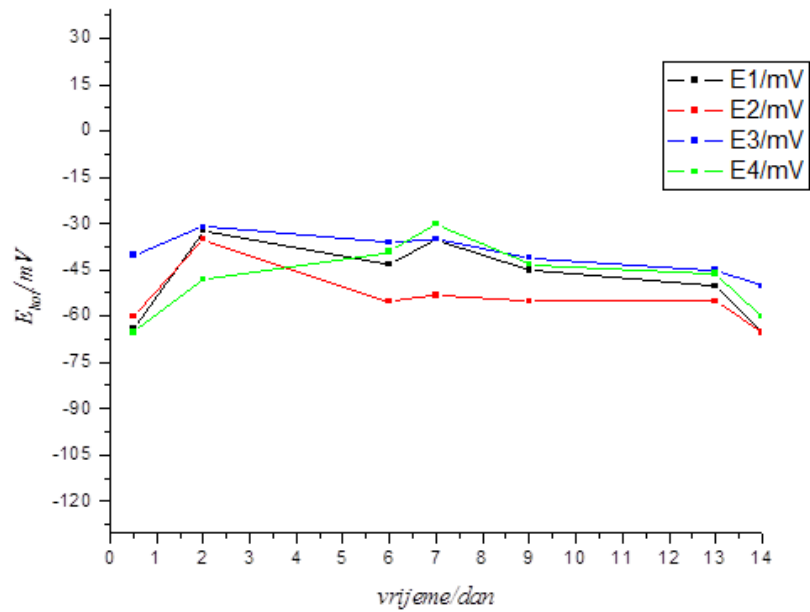
**Slika 4-5:** Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za leguru Cu-Ni pri temperaturi od 23°C



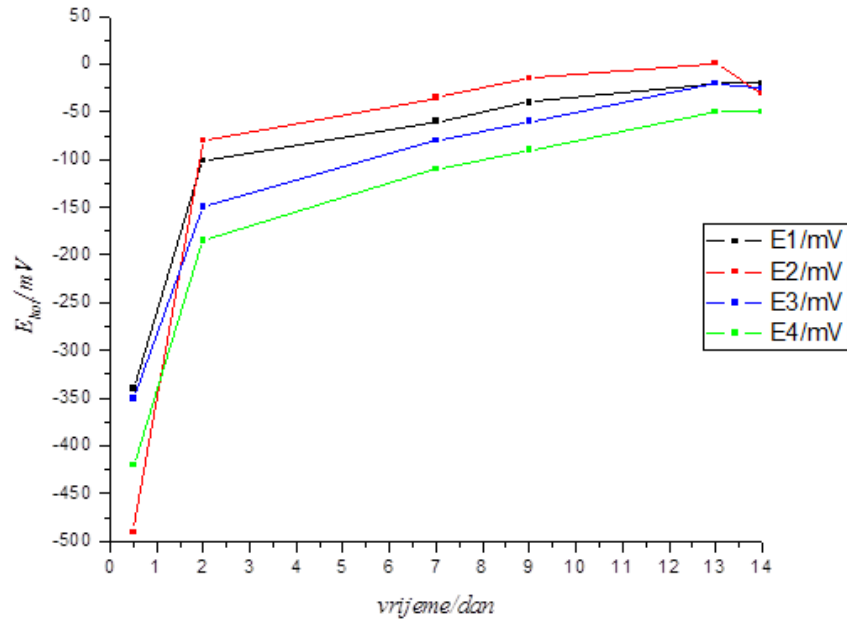
**Slika 4-6:** Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za leguru Cu-Ni pri temperaturi od 30°C



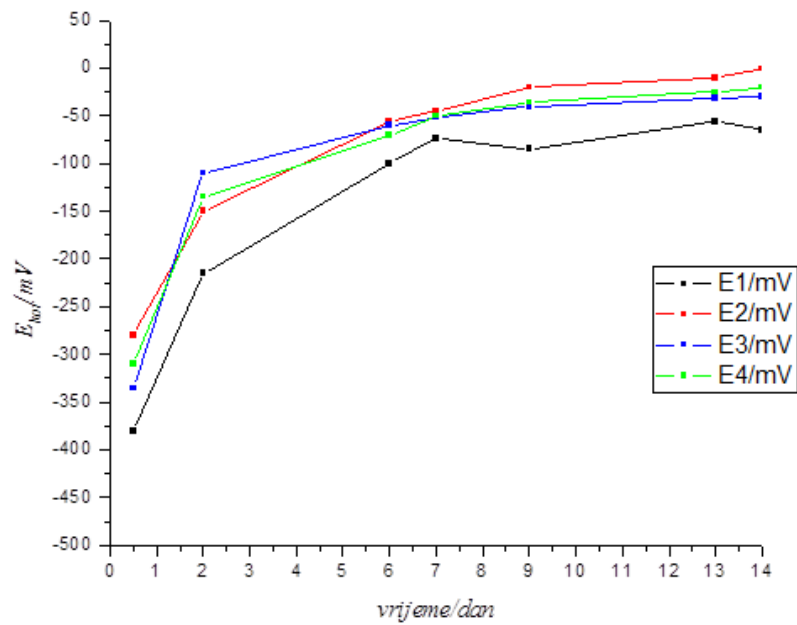
**Slika 4-7:** Ovisnost korozijskog potencijala o vremenu za leguru Cu-Ni pri temperaturi od 50°C



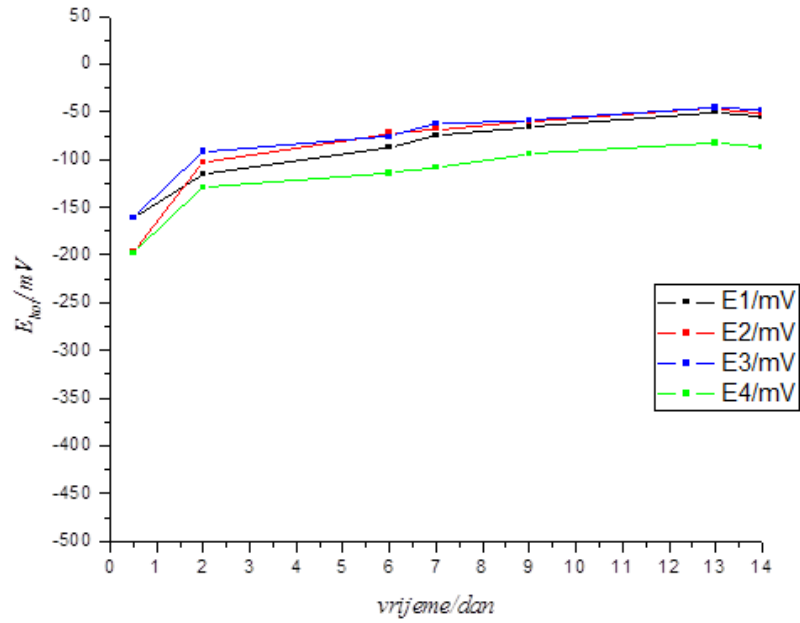
**Slika 4-8:** Ovisnost korozijskog potencijala o vremenu za leguru Cu-Ni pri temperaturi od 60°C



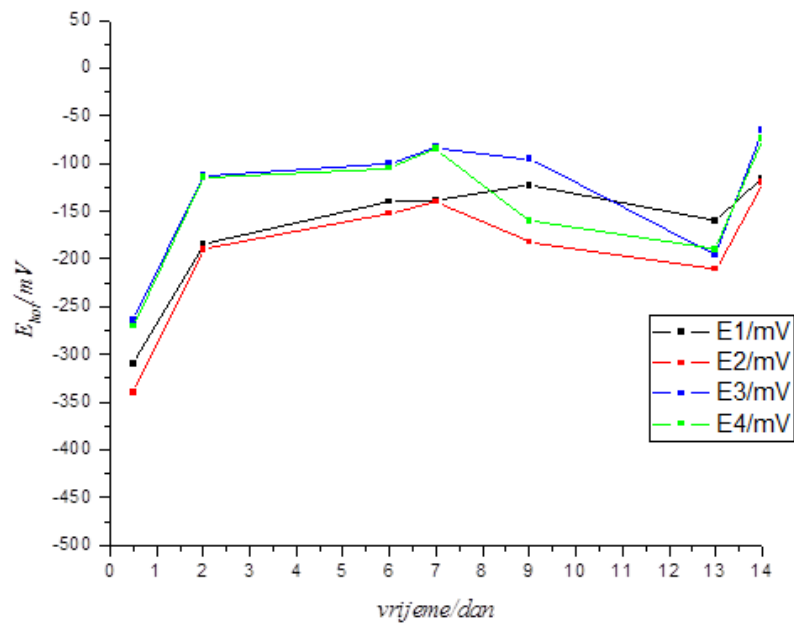
Slika 4-9: Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za uzorak titana pri temperaturi od 23°C



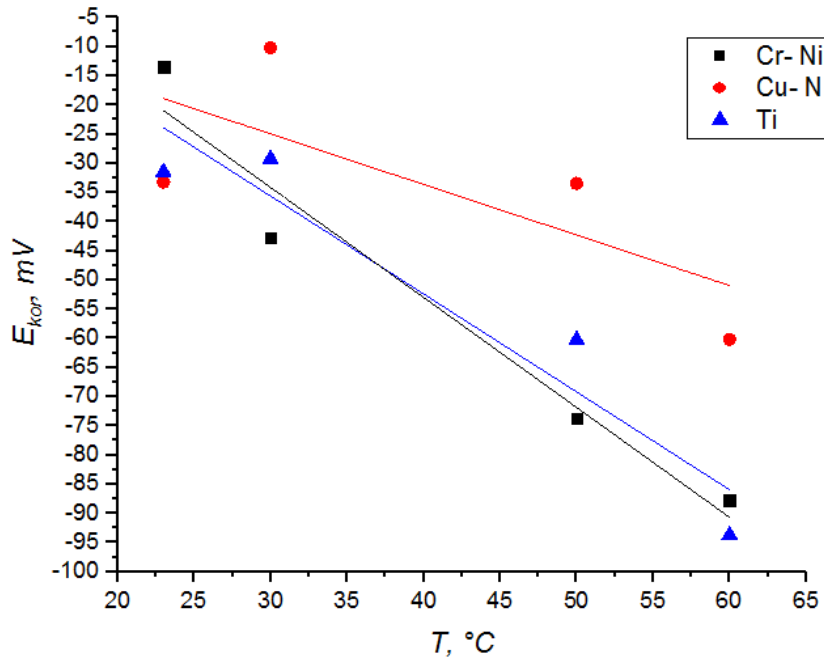
Slika 4-10: Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za uzorak titana pri temperaturi od 30°C



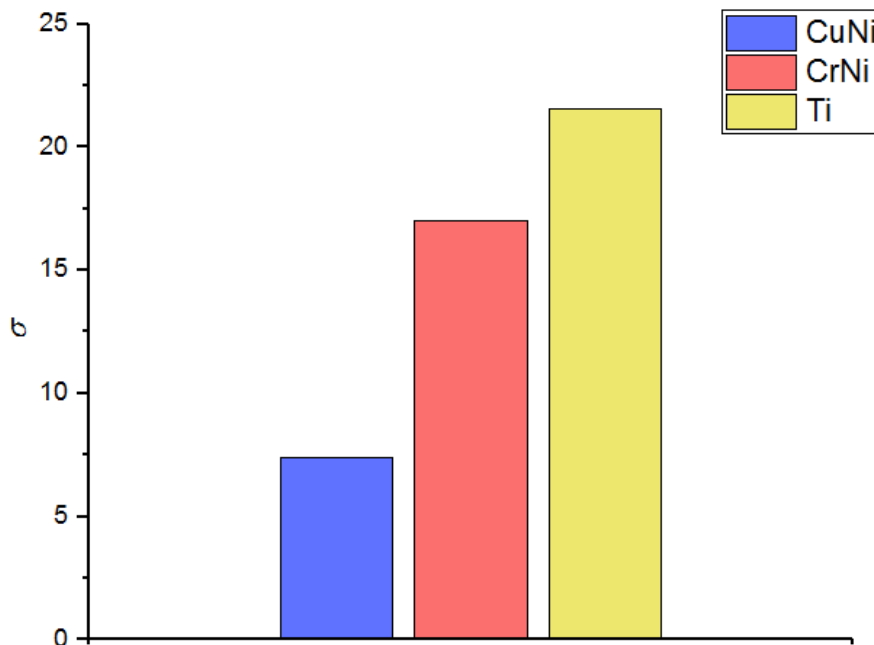
Slika 4-11: Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za uzorak titana pri temperaturi od 50°C



Slika 4-12: Ovisnost korozivnog potencijala o vremenu za uzorak titana pri temperaturi od 60°C



**Slika 4-13:** Ovisnost aritmetičke sredine zadnjih vrijednosti korozivnog potencijala o temperaturi za ispitivane materijale



**Slika 4-14:** Prikaz standardnih devijacija svih uzoraka za svaki metal u svrhu usporedbe pouzdanosti materijala

## 4.2 Elektrokemijska impedancijska spektrometrija

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni su impedancijski spektri. Većina dobivenih impedancijskih spektara modelirana je modelom  $R(Q(R(QR)))$  dok je za pojedine slučajeve primijenjen model  $R(QR)$ . Prvi model opisuje ponašanje metala prekrivenog poroznim slojem oksida ili korozijskih produkata dok drugi model opisuje ponašanje metala bez korozijskih produkata ili metala koji je u potpunosti prekriven pasivnim slojem zbog čega elektrolit ne dolazi u kontakt s metalnom podlogom.

Impedancijski spektri za Cr- Ni (slike 4-15.- 4-18.) pokazuju uglavnom jedan maksimum faznog kuta pri niskim frekvencijama koji s vremenom postaje jako širok što je karakteristika metala u pasivnom stanju. U slučaju Cr- Ni za očekivati je da nastaje pasivni sloj u kojem dominiraju kromovi oksidi. Kod nekih mjerenja se uočavaju naznake još jednog faznog maksimuma pri visokim frekvencijama, no on se može povezati s impedancijom žica na potenciostatu i zbog toga nije razmatran u ovom radu.

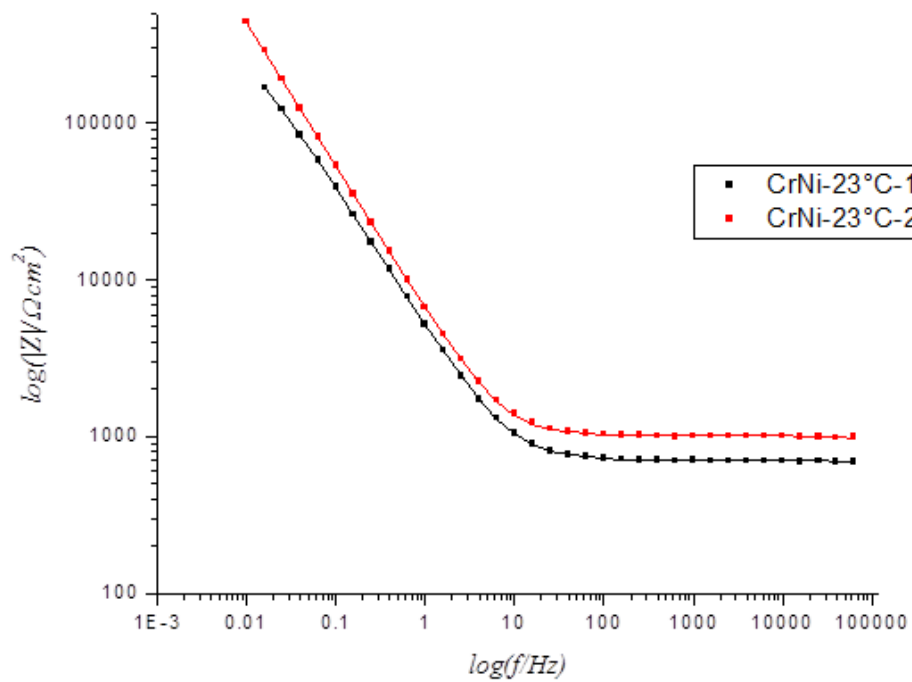
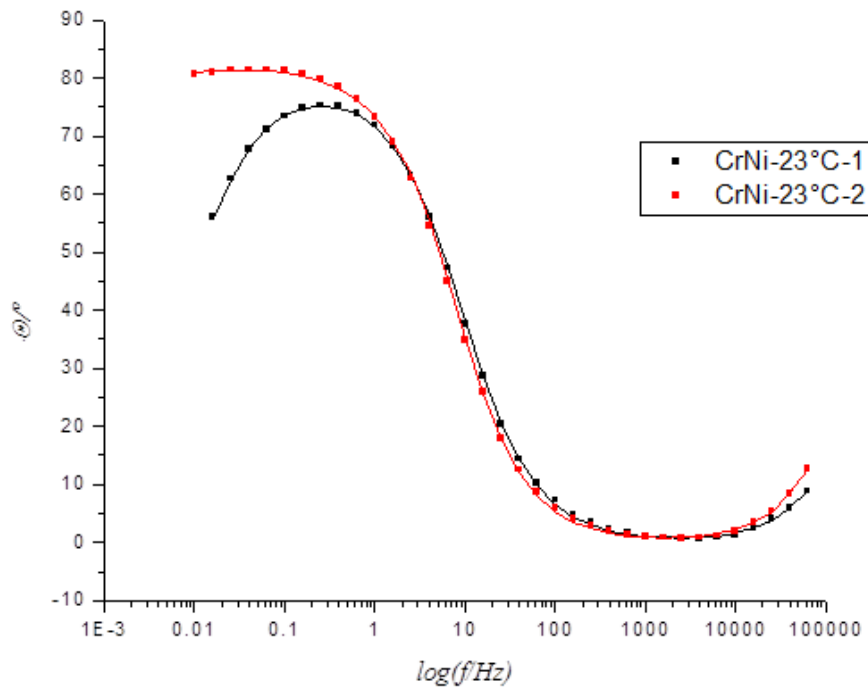
Parametri dobiveni modeliranjem EIS spektara za Cr- Ni prikazani su tablici 4-1. Može se uočiti da otpor elektrolita ( $R_{el}$ ) opada s temperaturom, što je i očekivano ponašanje. Općenito otpor elektrolita je dosta visok što je posljedica male koncentracije otopljenih iona u desaliniziranoj vodi. Otpor  $R_1$  raste u vremenu za dva reda veličina za sve ispitivane temperature što također potvrđuje pretpostavku o nastanku pasivnog sloja kao i činjenica da dolazi do smanjenja kapaciteta oksida  $Q_1$  (oksid postaje deblji) i povećanja  $n_1$  (bolja homogenost površine). Najveće vrijednosti  $R_1$  zabilježene su pri temperaturi 30°C dok su najmanje pri 60°C što ukazuje da pri 60°C korozija Cr- Ni postaje izraženija, odnosno da nastali oksidni sloj slabije štiti metalnu podlogu.

U slučaju Cu- Ni elektroda, na impedancijskim spektrima (slike 4-19.- 4-21.) uočavaju se dva fazna vrha pri nižim frekvencijama te je za njihovo modeliranje korišten električni ekvivalentni krug  $R(Q(R(QR)))$ . Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4-2. Vidljivo je da s vremenom dolazi i do porasta otpora oksidnog sloja  $R_1$  i otpora odvijanja korozijske reakcije na površini metala  $R_2$ , osim kod 60°C. Može se pretpostaviti da pri ovoj temperaturi dolazi do izraženijeg otapanja korozijskih produkata zbog čega se korozijski proces ne usporava u vremenu.

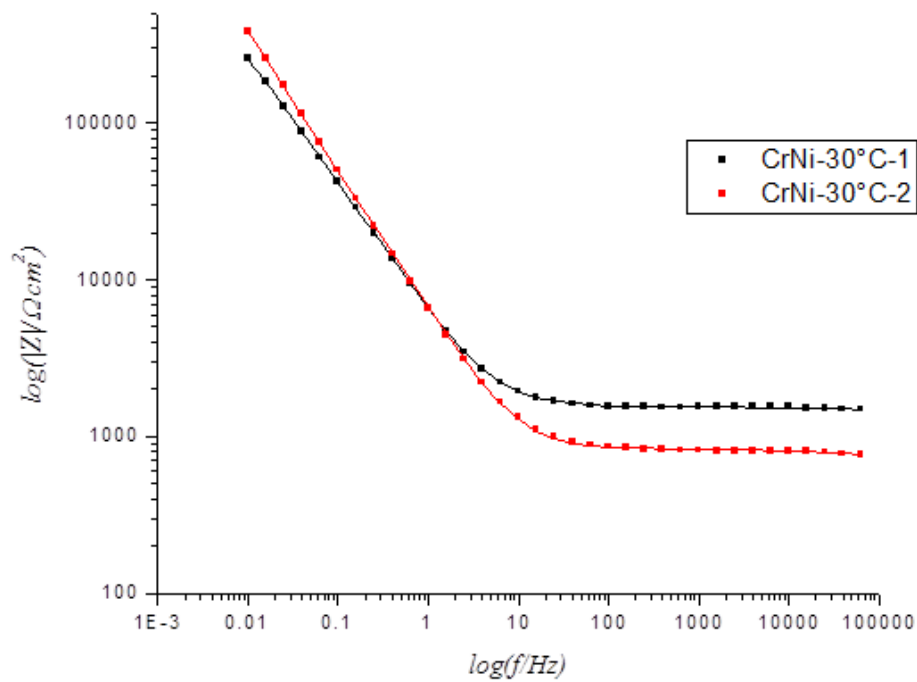
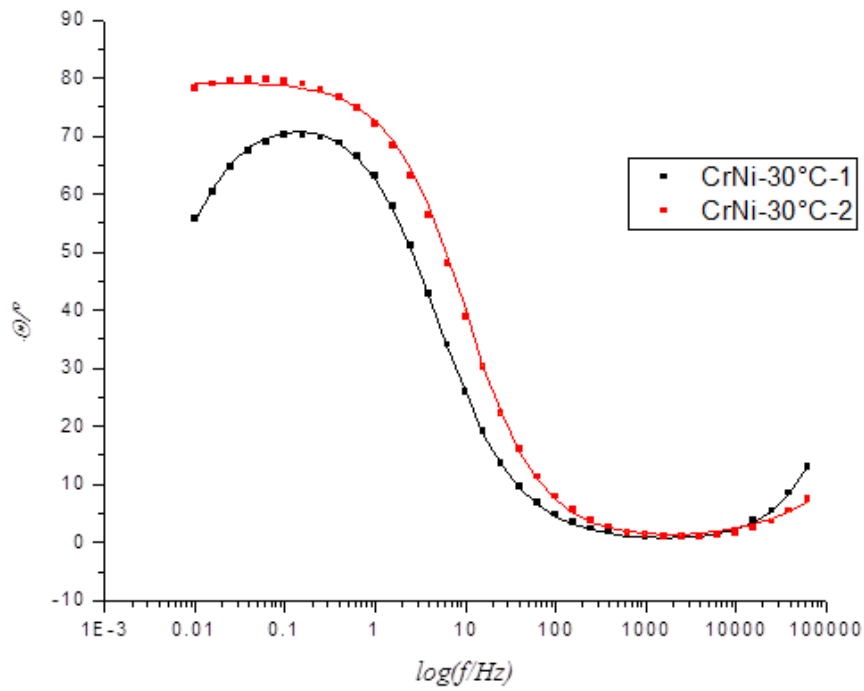
U impedancijskim spektrima za Ti (slike 4-22.- 4-25.) vidljiv je jedan maksimum faznog kuta pri niskim frekvencijama što ukazuje na stvaranje pasivnog sloja na površini

metala. Parametri dobiveni modeliranjem prikazani u tablici 4-3. Ukazuju na pad otpora elektrolita  $R_{el}$  s povećanjem temperature. Zbog velike ekstrapolacije mjernih podataka kod drugog mjerenja za svaku temperaturu dobivene vrijednosti  $R_1$  nisu potpuno pouzdane i vjerojatno su precijenjene, no jasno je da nakon 14 dana dolazi značajnog porasta otpora oksida. S povećanjem temperature također dolazi do porasta otpora oksidnog sloja  $R_I$  i pada kapaciteta oksida  $Q_I$  što ukazuje na stvaranje znatno debljeg pasivnog sloja na površini titana nego što je slučaj kod Cr- Ni.

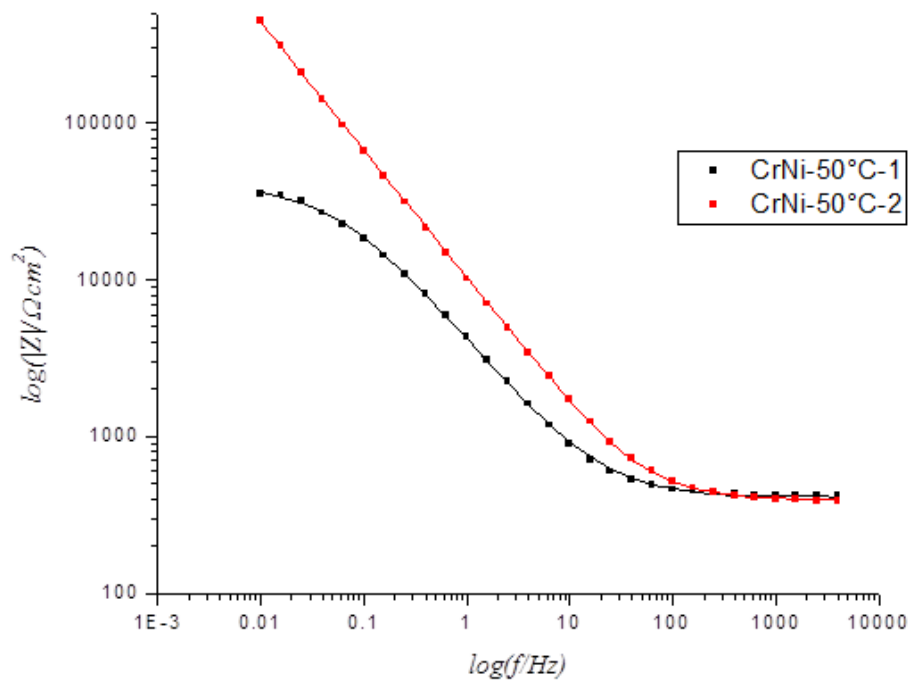
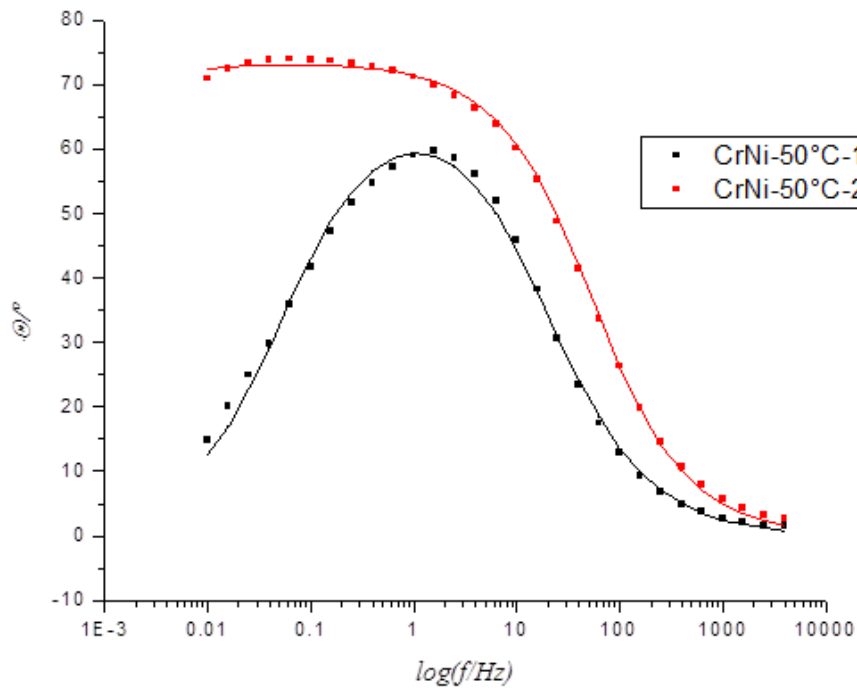




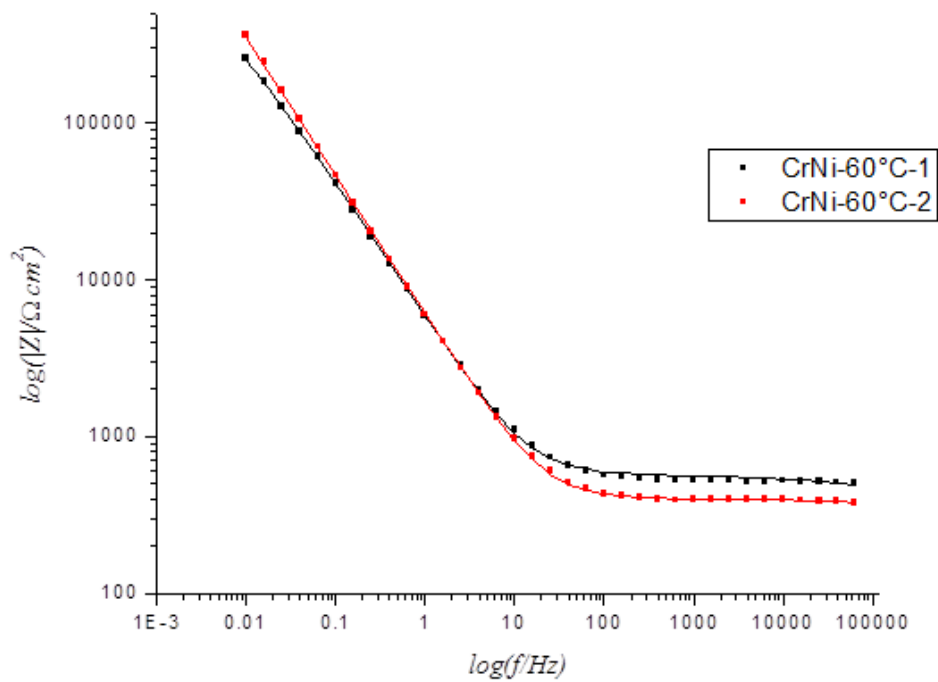
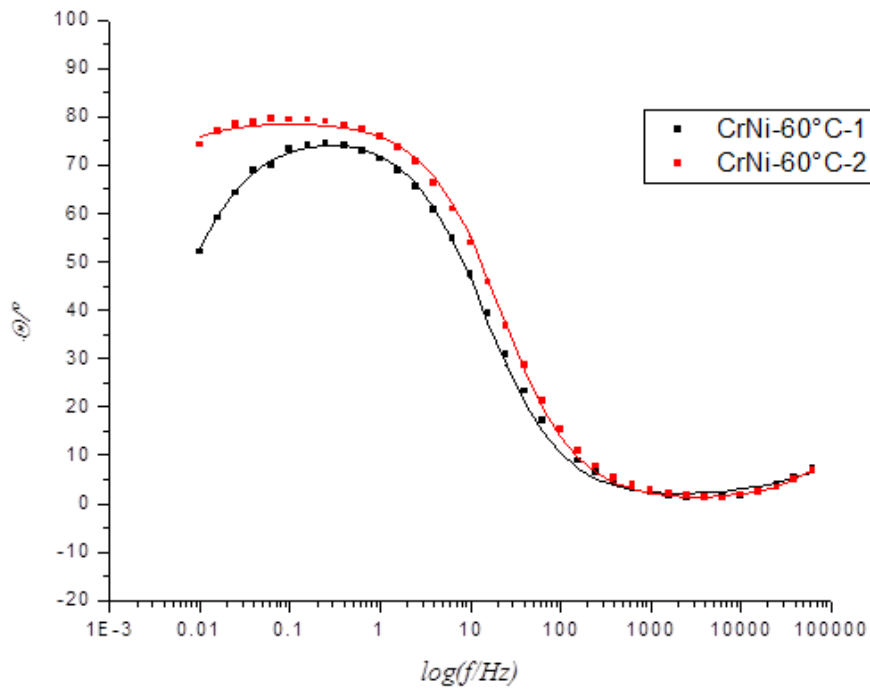
**Slika 4-15:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cr- Ni pri 23°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



**Slika 4-16:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cr- Ni pri 30°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



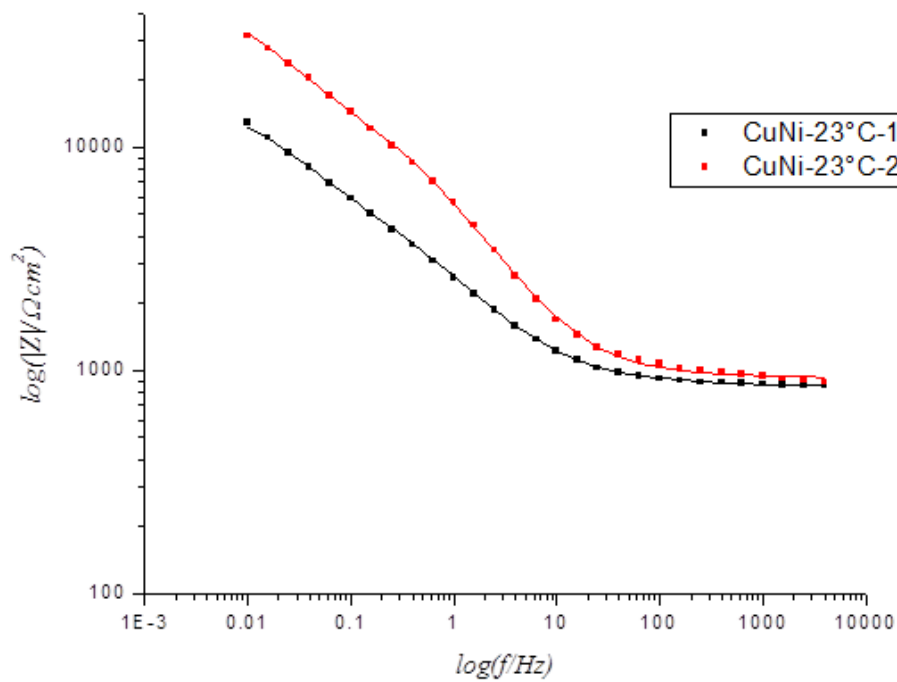
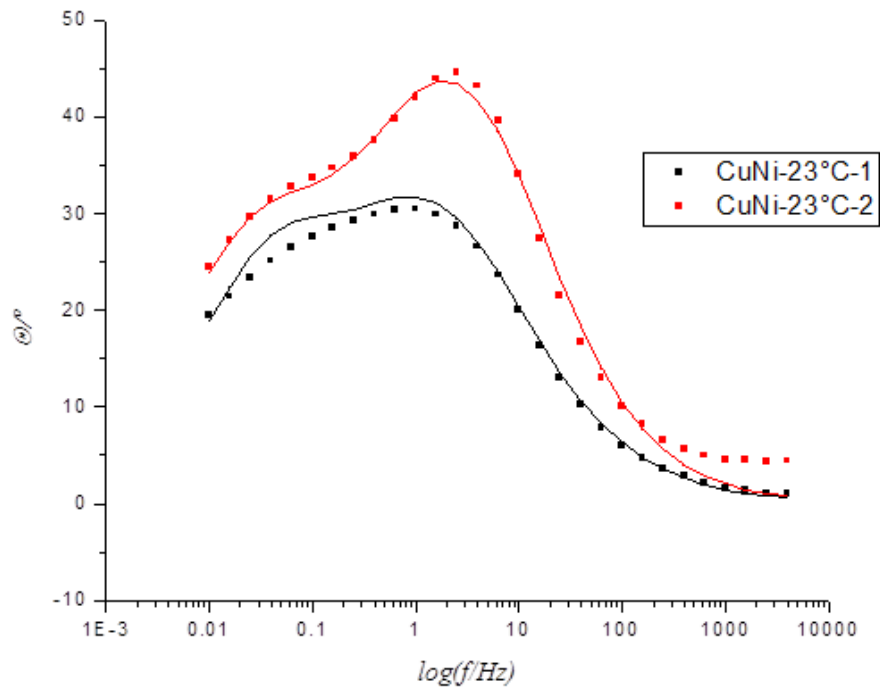
**Slika 4-17:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cr- Ni pri 50°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



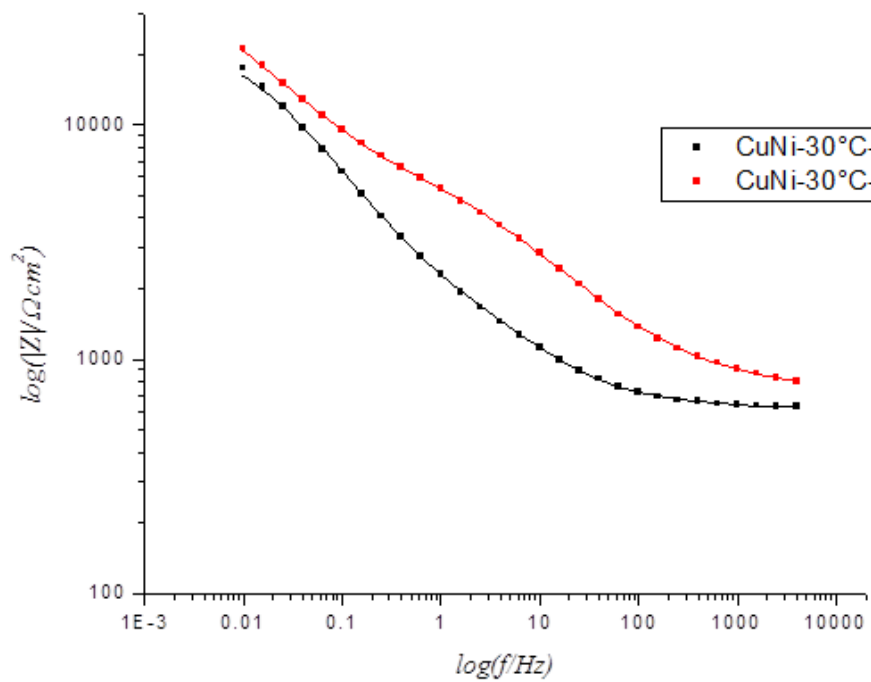
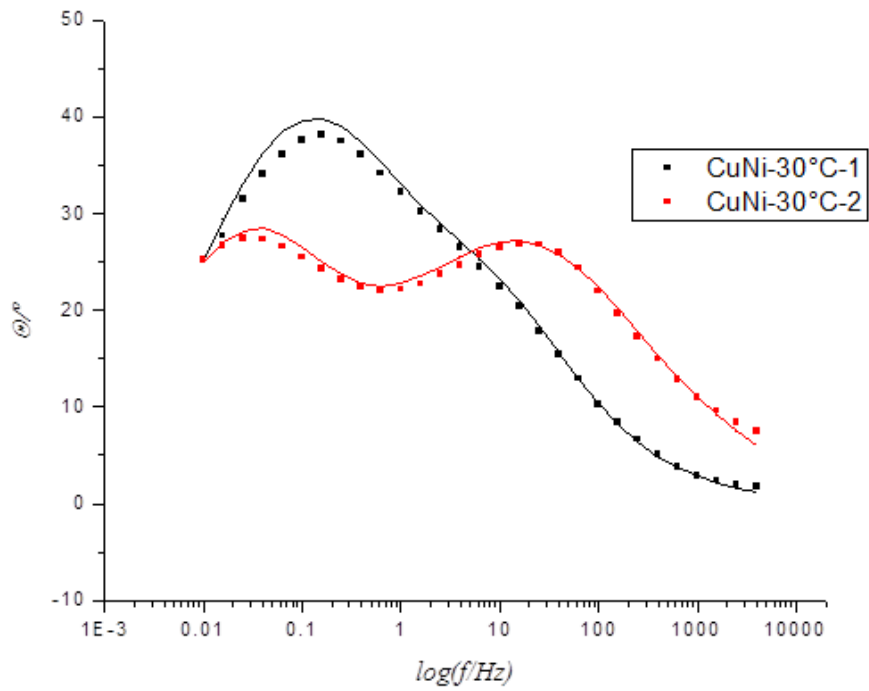
**Slika 4-18:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cr- Ni pri 60°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.

**Tablica 4-1:** Otpori i kapaciteti ispitivanih Cr- Ni uzoraka dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara

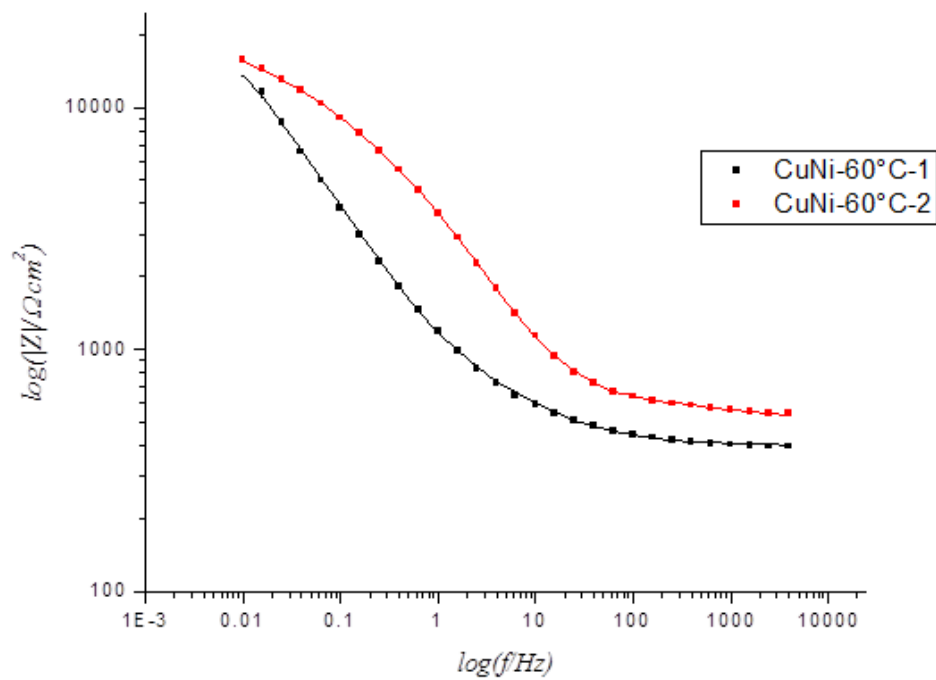
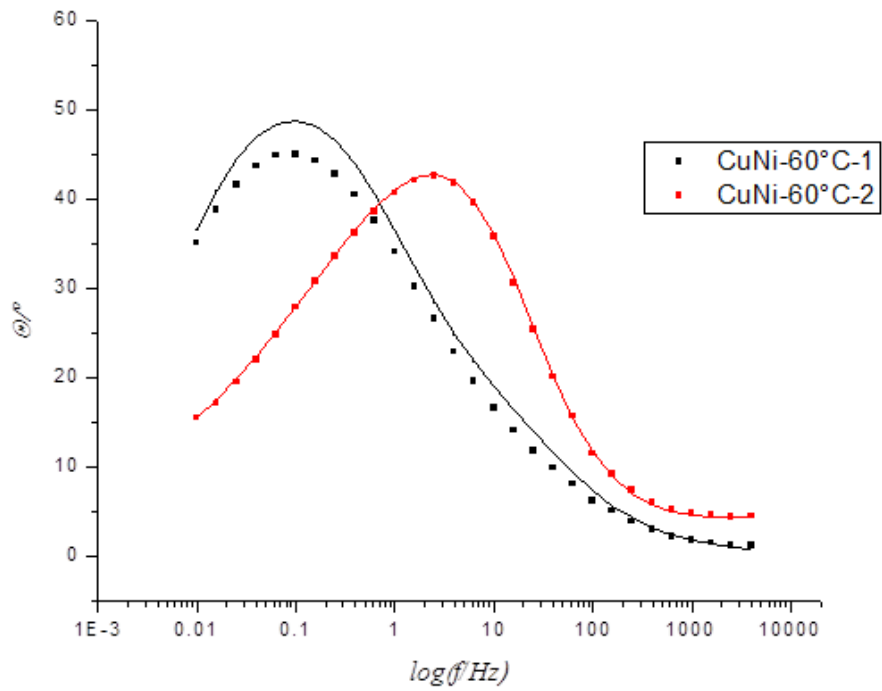
Uzorak	$R_{el}, \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1, S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$R_1, \Omega \text{ cm}^2$
CrNi (23°C); 1. mjerenje	704,7	$3,852 * 10^{-5}$	0,8878	$4,08 * 10^5$
CrNi (23°C); 2. mjerenje	1012	$2,868 * 10^{-5}$	0,9123	$2,386 * 10^7$
CrNi (30°C); 1. mjerenje	1533	$3,495 * 10^{-5}$	0,8428	$7,059 * 10^5$
CrNi (30°C); 2. mjerenje	834,6	$3,026 * 10^{-5}$	0,8860	$4,287 * 10^7$
CrNi (50°C); 1. mjerenje	410,3	$5,759 * 10^{-5}$	0,7769	$3,934 * 10^4$
CrNi (50°C); 2. mjerenje	392,4	$2,187 * 10^{-5}$	0,8170	$2,209 * 10^7$
CrNi (60°C); 1. mjerenje	568,9	$3,476 * 10^{-5}$	0,8671	$6,157 * 10^5$
CrNi (60°C); 2. mjerenje	399,2	$3,234 * 10^{-5}$	0,8832	$5,644 * 10^6$



**Slika 4-19:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cu- Ni pri 23°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



**Slika 4-20:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cu- Ni pri 30°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.

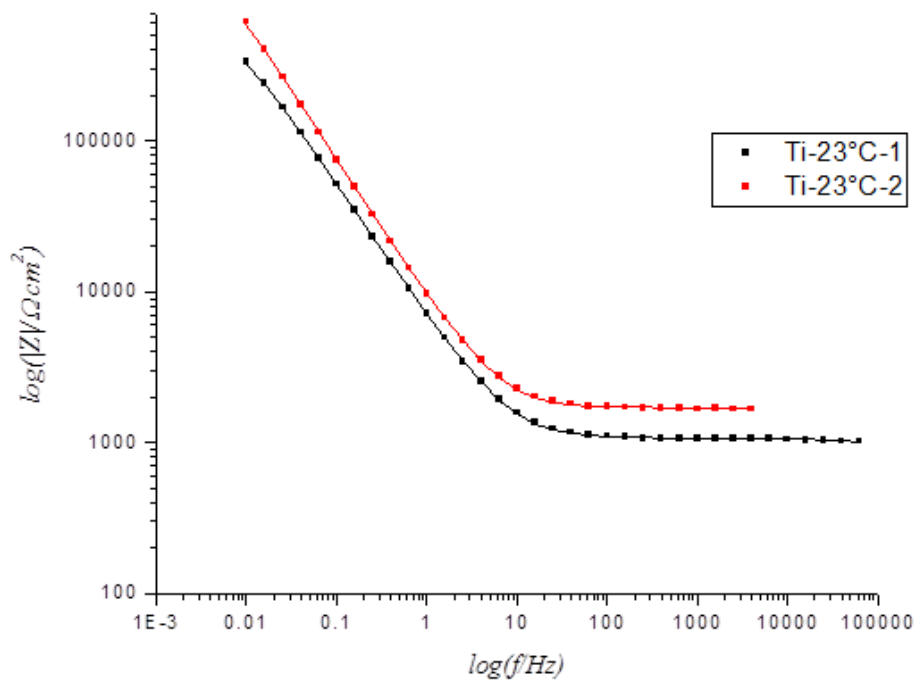
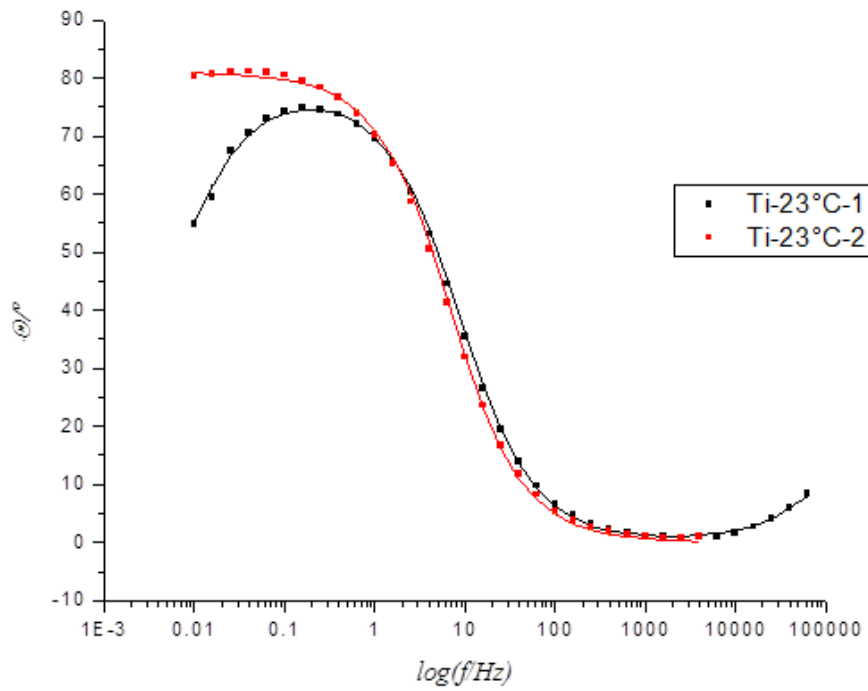


**Slika 4-21:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za leguru Cu- Ni pri 60°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.

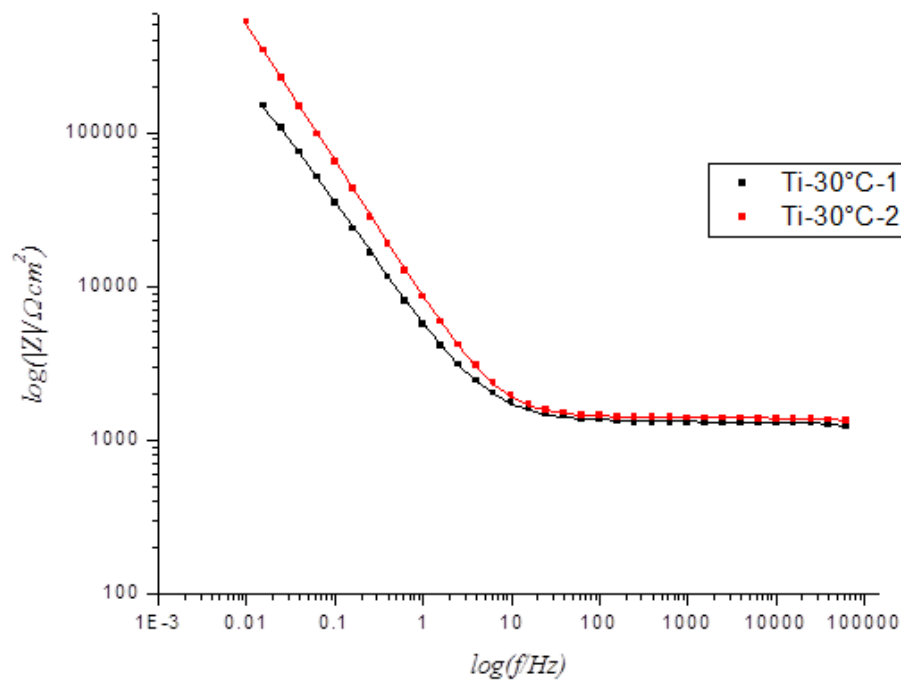
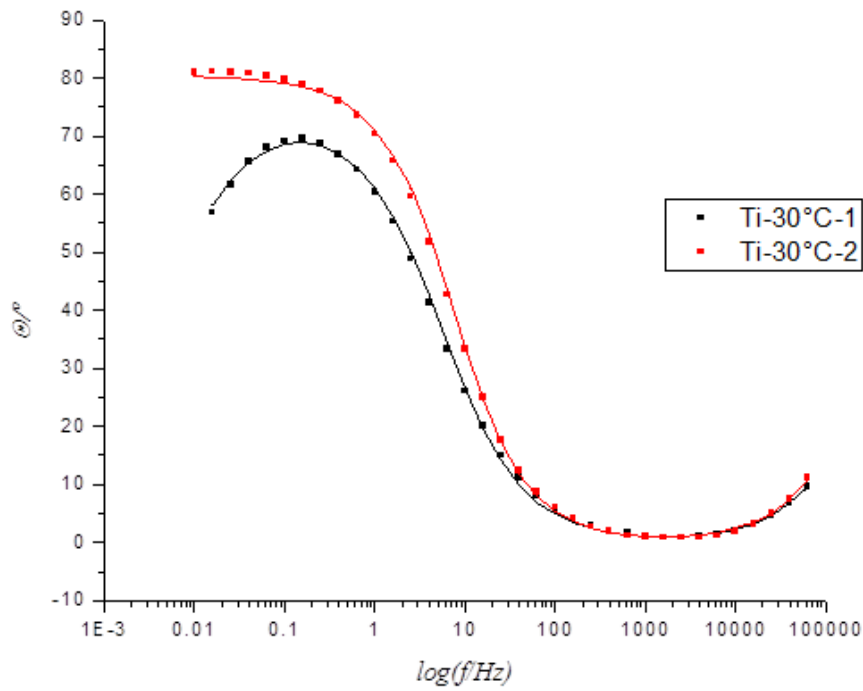


**Tablica 4-2:** Otpori i kapaciteti ispitivanih Cu- Ni uzoraka dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara

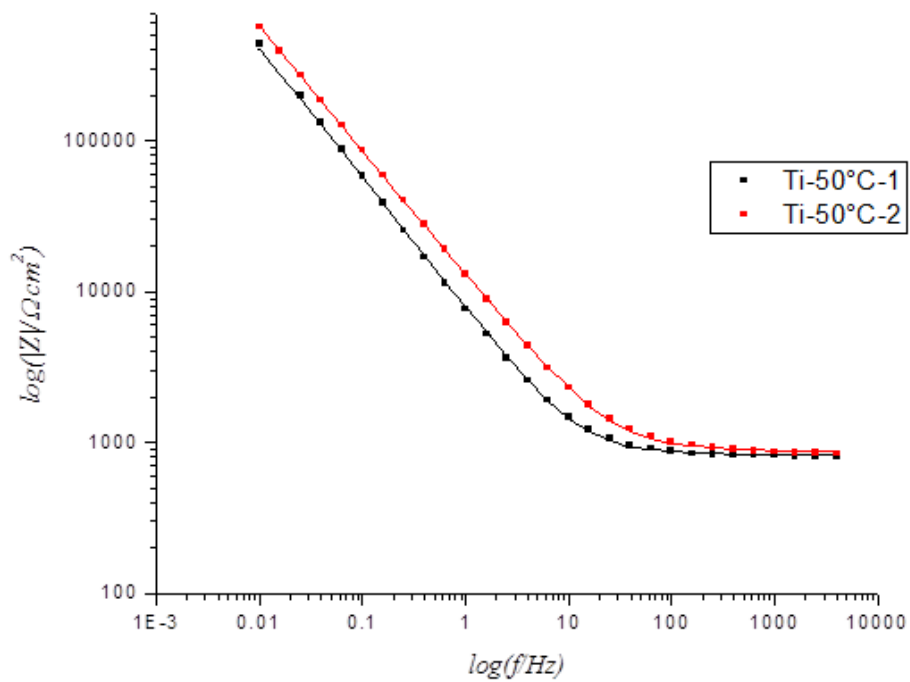
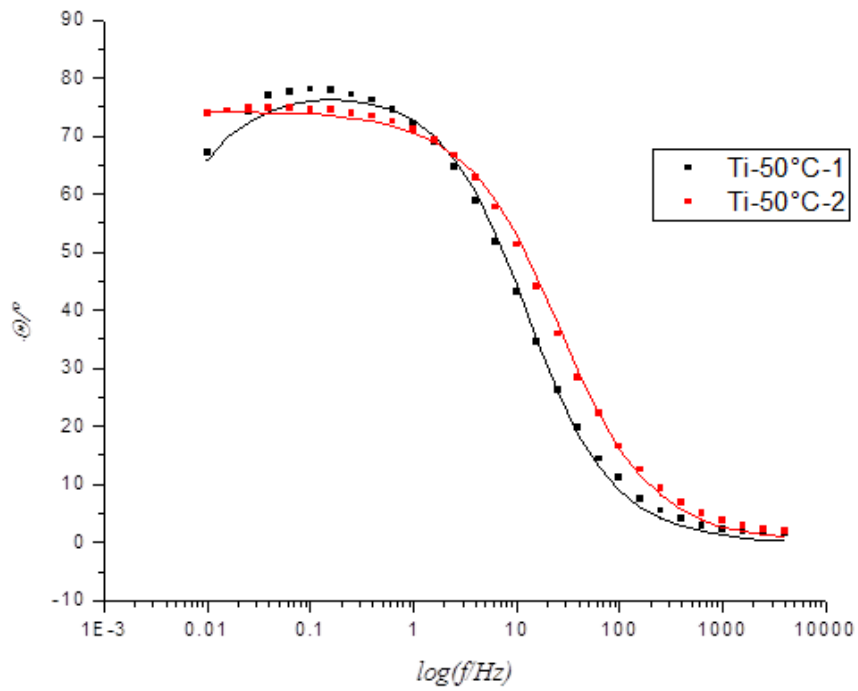
Uzorak	$R_{el}, \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1, S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$R_1, \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2, S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_2$	$R_2, \Omega \text{ cm}^2$
CuNi (23°C); 1. mjerenje	853,4	$1,197 * 10^{-4}$	0,6586	6112,0	$3,824 * 10^{-4}$	0,7467	9444,0
CuNi (23°C); 2. mjerenje	929,9	$4,149 * 10^{-5}$	0,7395	$1,403 * 10^4$	$1,598 * 10^{-4}$	0,6935	$3,539 * 10^4$
CuNi (30°C); 1. mjerenje	617,7	$9,861 * 10^{-5}$	0,6348	2267,0	$1,275 * 10^{-4}$	0,6685	$2,317 * 10^4$
CuNi (30°C); 2. mjerenje	725,0	$3,881 * 10^{-5}$	0,5328	$7,288 * 10^3$	$2,218 * 10^{-4}$	0,6644	$3,000 * 10^4$
CuNi (60°C); 1. mjerenje	402,0	$1,708 * 10^{-4}$	0,6854	653,8	$1,923 * 10^{-4}$	0,6937	$2,809 * 10^4$
CuNi (60°C); 2. mjerenje	393,6	$7,570 * 10^{-5}$	0,3707	251,3	$3,184 * 10^{-5}$	0,8127	$2,480 * 10^4$



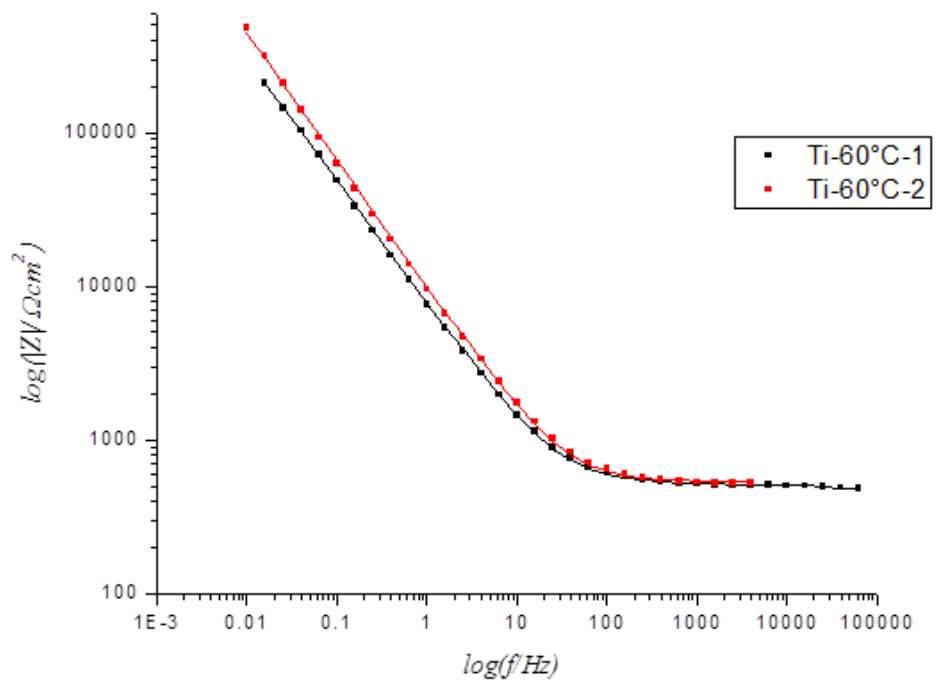
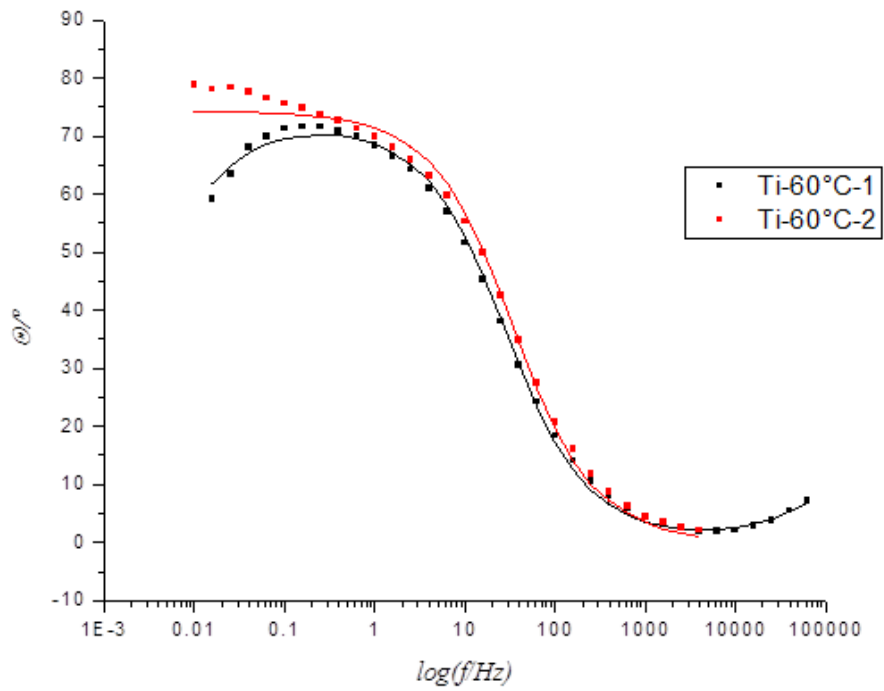
**Slika 4-22:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za uzorak titana pri 23°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



**Slika 4-23:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za uzorak titana pri 30°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



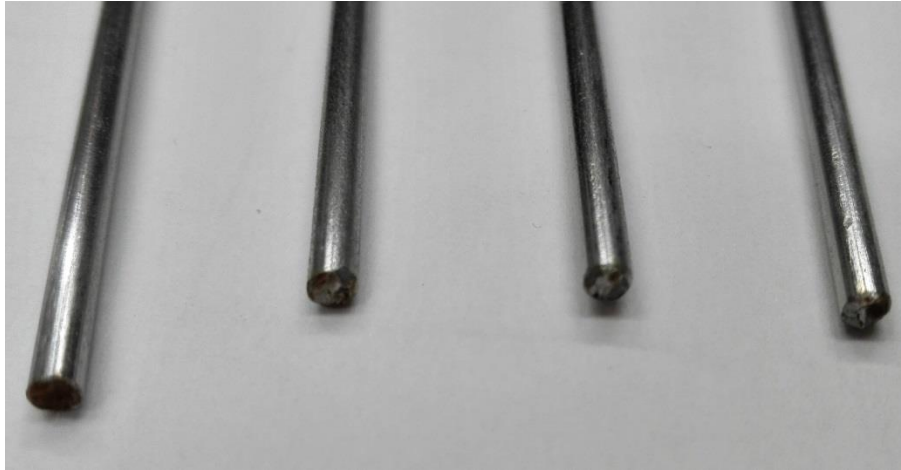
**Slika 4-24:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za uzorak titana pri 50°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.



**Slika 4-25:** Ovisnost faznog kuta i logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije za uzorak titana pri 60°C; točkama su prikazane izmjerene vrijednosti, a linijama vrijednosti izračunate prema modelu.

**Tablica 4-3:** Otpori i kapaciteti ispitivanih uzoraka titana dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara

Uzorak	$R_{el}, \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1, \text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_1$	$R_1, \Omega \text{ cm}^2$
Ti (23°C); 1. mjerenje	1069,0	$2,888 * 10^{-5}$	0,8750	$7,932 * 10^5$
Ti (23°C); 2. mjerenje	1698,0	$2,023 * 10^{-5}$	0,9000	$1,780 * 10^{15}$
Ti (30°C); 1. mjerenje	1316,0	$4,139 * 10^{-5}$	0,8264	$5,142 * 10^5$
Ti (30°C); 2. mjerenje	1403,0	$2,327 * 10^{-5}$	0,8935	$4,688 * 10^{13}$
Ti (50°C); 1. mjerenje	829,1	$2,610 * 10^{-5}$	0,8746	$1,778 * 10^6$
Ti (50°C); 2. mjerenje	872,2	$1,713 * 10^{-5}$	0,8255	$1,426 * 10^{15}$
Ti (60°C); 1. mjerenje	517,1	$2,943 * 10^{-5}$	0,8074	$1,042 * 10^6$
Ti (60°C); 2. mjerenje	529,6	$2,234 * 10^{-5}$	0,8256	$3,221 * 10^{15}$



**Slika 4-26:** Izgled legure Cr- Ni nakon 14 dana pri temperaturi od 50°C



**Slika 4-27:** Izgled titana nakon 14 dana pri temperaturi od 60°C



**Slika 4-28:** Izgled legure Cu-Ni nakon 14 dana pri temperaturama od 23°C, 30°C, 50°C i 60°C

Po završetku mjerenja vizualnim pregledom uzoraka utvrđeno je da se kod legure Cr-Ni korozijska promjena javlja pri temperaturama od 50°C i 60°C, dok pri manjim temperaturama nije prisutna. Površina titana korodirala je tek pri temperaturi od 60°C, a površina legure Cu- Ni korodirala je pri svim zadanim temperaturama.



## 5 ZAKLJUČAK

Mjerenjem korozijskog potencijala titana, nikel70- krom30 te bakar70- nikel30 legura u periodu od 14 dana pri različitim temperaturama željela se ustanoviti pouzdanost njihove primjere kao pseudoreferentnih elektroda u praksi. Odabir pseudoreferentnih elektroda temelji se na stabilnosti njihovih potencijala. U periodu od 14 dana može se primjetiti postupno postizanje stabilnosti ispitivanih metala, no za potpunu stabilizaciju ravnotežnog potencijala potrebno je više vremena. Nakon inicijalnog perioda od 2 dana, najmanje oscilacije u potencijalu, kao i najmanje razlike među pojedinim uzorcima pokazuje Cu- Ni legura dok su razlike najveće kod titana. Utvrđeno je da s temperaturom korozijski potencijal svih ispitivanih materijala postaje negativniji, pri čemu je u području temperatura 30°C-60°C dobivena približno linearna ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi.

Analizom standardne devijacije korozijskog potencijala dokazano je najmanje raspršenje podataka kod legure Cu- Ni, dok je najveće raspršenje prisutno kod titana. Samim time može se zaključiti kako je uporaba legure Cu-Ni kao pseudoreferentne elektrode najpouzdanija.

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dobiven je uvid u svojstva korozijske otpornosti ispitivanih metala. Dokazano je da kroz 14 dana izlaganja desaliniziranoj vodi dolazi do stvaranja pasivnog sloja na površini titana te Cr- Ni legure, kao što je i očekivano. S obzirom na rezultate može se zaključiti da je sloj oksida na površini titana ima bolja zaštitna svojstva u odnosu na leguru Cr- Ni. Za razliku od toga, legura Cu-Ni ne pokazuje svojstva pasivnosti. Pri višim temperaturama dolazi do izraženijeg otapanja korozijskih produkata na njenoj površini zbog čega se korozijski proces ne usporava u vremenu. Na temelju toga može se zaključiti da je legura Cu- Ni sklonija koroziji koja je primjećena na svakom ispitivanom uzorku.

Za izradu ovog rada odabrani su komercijalno dostupni te ekonomski povoljni metali čija bi primjena u budućnosti mogla pospješiti rad sustava unutarnje katodne zaštite.

## 6 SIMBOLI

$a_{oks}$  - Aktivitet oksidiranog oblika

$a_{red}$  - Aktivitet reduciranog oblika

$b_a$  i  $b_k$  - Nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

$D$ , cm - Promjer

$E$ , V - Potencijal

$E'$ , V - Realna komponenta potencijala

$E''$ , V - Imaginarna komponenta potencijala

$E^\ominus$ , V - Standardni elektrodni potencijal

$F$ , C mol<sup>-1</sup> - Faradayeva konstanta

$f$ , Hz - Frekvencija

$I$ , A - Struja

$I_z$ , A - Struja zaštite

$I'$ , A - Realna komponenta struje

$I''$ , A - Imaginarna komponenta struje

$j_g$ , Acm<sup>-2</sup> - Gustoća granične struje

$j_{kor}$ , Acm<sup>-2</sup> - Gustoća korozijske struje

$j_z$ , Acm<sup>-2</sup> - Gustoća zaštitne struje

$L$ , cm - Duljina

$n$  i  $m$  - Stehiometrijski koeficijenti oksidiranog, odnosno reduciranog oblika

$R$ , J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> - Opća plinska konstanta

$R$ ,  $\Omega$  - Otpor

$R_{el}$ ,  $\Omega$  - Otpor elektrolita

$z$  - Broj izmjenjenih elektrona u redoks- reakciji

$Z$ ,  $\Omega$  - Impedancija

$|Z|$ ,  $\Omega$  - Modul impedancije

$Z', \Omega$  - Realna komponenta impedancije

$Z'', \Omega$  - Imaginarna komponenta impedancije

$\theta, ^\circ$  - Fazni kut

$\omega, \text{rads}^{-1}$  - Kutna frekvencija

## 7 LITERATURA

1. Gabrić, I., Šitić, S., Materijali II, Sveučilišni odjel za stručne studije, Sveučilište u Splitu (2015)
2. Pavliša, S., Samaržija, J., Katodna zaštita i prostori koji su potencijalno ugroženi eksplozivnom atmosferom, Ex Bilten, 41, 1-2 (2013)
3. Elektrokemijska zaštita metala, Laser Ing., preuzeto 21. Srpnja 2017., s internetske stranice: <http://www.laser-ing.hr/blog/elektrokemijska-zastita-metala/> (2017)
4. Otmačić Ćurković, H., Metalni materijali, korozija i zaštita, predavanja, FKIT (2015)
5. Jarić, B., Rešetić, A., Korozija- Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert (2003)
6. Roberge, Pierre R., Handbook of Corrosion Engineering, Mcgraw- Hill Handbooks (1999)
7. Hamdy Salam, A., El- Shenawy, E., El- Bitar, T., Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3,5% NaCl, International Jurnal of Electrochemical Science, 1, 171-180 (2006)
8. Letardi, P., Cano, E., Electrochemical Assessment of Protection Systems on Metal Artefacts, Electrochemistry in Historical and Archaeological Conservation Workshop (2010)
9. Petrović, Ž., Vježba 4., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015)
10. Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments (2004)
11. Martinez, S., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, predavanje, FKIT (2015)
12. O' Donaghue, M., Garrett, R., Datta, V., Roberts, P., Aben, T., Electrochemical Impedance Spectroscopy: Testing Coatings for Rapid Immersion Service, Issue of Materials Performance (2003)
13. GoodFellow, preuzeto 05. Rujna 2017., s internetske stranice: <http://www.goodfellow.com/catalogue/> (2017)

## 8 ŽIVOTOPIS

Barbara Šimanović [REDACTED] Osnovnu školu „Klinča Sela“ završila je 2009. godine u Klinča Selima, a 2013. godine završila je srednju školu „Prirodoslovna škola Vladimira Preloga“ u Zagrebu, smjer kemijski tehničar. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala upisuje 2013. godine. Stručnu praksu odradila je u radoblju od 01. do 30. rujna 2016. godine u Pilot postrojenju u PLIVI d.o.o.