

# Analiza djelotvornosti katodne zaštite spremnika tople vode

---

Vican, Ana-Marija

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:149:176668>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**



*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

Ana-Marija Vican

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2017.

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

Ana-Marija Vican

ANALIZA DJELOTVORNOSTI KATODNE ZAŠTITE SPREMNIKA TOPLE  
VODE

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

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

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr.sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, 2017.

*Diplomski rad izrađen je u tvrtki PA-EL d.o.o. „Katodna zaštita – zaštita ukopanih/uronjenih konstrukcija od korozije“ 49124 Veliko Trgovišće, Dubrovčan 33 B.*

*Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković na strpljenju, pomoći i savjetima tijekom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem se dipl. kem. ing. Krešimiru Kekezu na pruženim materijalima, izdvojenom vremenu te uloženom trudu.*

*Zahvaljujem se djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, osobito doc. dr.sc. Vesni Alar na ustupljenom prostoru i izdvojenom vremenu.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi svo ovo vrijeme bili velika podrška, a osobito jedno veliko hvala Nikoli i Dinu.*

## SAŽETAK

Ovaj rad se temelji na problemu iz prakse gdje je došlo do korozije unutarnjih stjenki spremnika tople vode (bojlera). Bojlери su iz tog razloga šticeeni katodnom zaštitom s vanjskim izvorom struje. Cilj rada bio je analizirati djelotvornost katodne zaštite koja je primijenjena u svrhu zaštite bojlера.

Eksperimentalni dio ovog završnog rada sastoji se od provedbe anodnih i katodnih polarizacijskih mjerenja na uzorcima ugljičnog čelika pri četiri različite temperature (26°C, 40°C, 60°C i 80°C) simulirajući tako stvarne uvjete u bojleru. Također, provedena su depolarizacijska mjerenja na bojlerima za toplu vodu.

Snimanjem polarizacijskih krivulja dobiveni su rezultati koji ukazuju na to da se porastom temperature smanjuje korozijska otpornost metala, a korozijski potencijal poprima sve negativnije vrijednosti. S porastom temperature dolazi i do porasta potrebne zaštitne struje. Pri najvišoj temperaturi područje zaštite je usko, i lako dolazi do neželjene reakcije razvijanja vodika, zbog čega je provođenje katodne zaštite otežano.

Depolarizacijskim mjerenjem dobivene su tri grupe depolarizacijskih krivulja. Prvu grupu čine one očekivanog ponašanja gdje se potencijali isključenjem iz sustava asimptotski približavaju korozijskom potencijalu. Drugu i treću grupu čine krivulje koje bilježe neočekivano ponašanje, nagli pad ili nagli rast potencijala. Ovo ponašanje povezuje se sa prisustvom bakrenih grijača koji mogu uzrokovati formiranje galvanskog članka s ugljičnim čelikom.

Ključne riječi: korozija, spremnici vode, katodna zaštita, polarizacijske krivulje, depolarizacijske krivulje

## ABSTRACT

This work is based on the practical problem where corrosion of the inner walls of the water tanks (boilers) has occurred. For this reason, the boilers are protected by cathodic protection with an external current source. The aim of this work was to analyze the efficacy of the cathodic protection applied for the boiler protection.

In the experimental part of this final work anodic and cathodic polarization measurements were conducted on carbon steel samples at four different temperatures (26°C, 40°C, 60°C and 80°C), simulating the actual conditions in the boiler. Also, depolarization measurements were performed on boilers for hot water.

From the obtained polarization curves, it can be concluded that with increase of temperature decreases the corrosion resistance of the metal, and the corrosion potential shifts to more negative values. As the temperature rises, the required protection current increases. At the highest temperature the protection potential range is narrow, and unwanted hydrogen reduction reaction easily occurs, which is why the cathodic protection is more difficult to apply.

Three groups of depolarization curves were obtained by depolarization measurement. The first group make those with expected behaviour where, upon switching off cathodic protection, steel potentials approach asymptotically corrosion potential. The second and third group consist of curves that show unexpected behavior, sudden drop or sudden increase of potential. This behavior is associated with the presence of copper heaters that can form galvanic couple with carbon steel.

Key words: corrosion, water tanks (boilers), cathodic protection, polarization curves, depolarization curves.

# SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO.....	2
2.1	Korozija .....	2
2.1.1	Mehanizmi procesa korozije .....	2
2.1.2	Klasifikacija korozije prema obliku korozijskog napada.....	3
2.2	Elektrokemijski fenomeni na granici faza elektroda/elektrolit .....	3
2.2.1	Elektrokemijski dvosloj .....	4
2.2.2	Elektrokemijske reakcije na granici faza .....	4
2.2.3	Elektrodni proces pod aktivacijskom kontrolom.....	5
2.2.4	Elektrodni proces pod difuzijskom kontrolom.....	7
2.3	Elektrokemijske tehnike zaštite od korozije .....	8
2.3.1	Katodna zaštita .....	8
2.3.1.1	Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom .....	9
2.3.1.2	Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje .....	11
2.3.1.2.1	Elektrodne reakcije u procesu katodne zaštite .....	13
2.4	Katodna zaštita unutarnjih stjenki zatvorenih posuda .....	13
2.4.1	Posebne mjere za elektrokemijsku zaštitu unutarnjih ploha .....	14
2.5	Spremnici za vodu .....	15
2.5.1	Spremnici za pitku vodu .....	15
2.5.2	Spremnici za hladnu vodu.....	16
2.5.3	Spremnici za toplu vodu (bojleri).....	18
2.5.4	Bojleri zaštićeni emajlom i izolacijskim premazima .....	18
2.5.5	Mjera za uklanjanje opasnosti od vodika .....	19
3	EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1	Priprema katoda.....	20
3.2	Aparatura.....	22



4	REZULTATI I RASPRAVA .....	25
5	ZAKLJUČAK .....	35
6	SIMBOLI .....	36
7	LITERATURA .....	38
8	ŽIVOTOPIS .....	39

# 1 UVOD

Korozijski procesi su jedni od najštetnijih pojava redoks reakcija. Mehanizam korozijskog procesa se sastoji od najmanje dvije elektrokemijske parcijalne jednadžbe koje su međusobno povezane i odvijaju se istodobno na metalnoj površini koja je u interakciji s okolinom pri čemu se metal oksidira (anodna reakcija), a tvar iz okoline reducira (katodna reakcija). Korozijski proces čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi, a to su ioni, soli, oksidi i hidroksidi. Korozija je spontan proces, koji se ne može spriječiti, već se može samo usporiti [1].

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite: katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom i katodna zaštita s vanjskim izvorom struje. Katodna zaštita je moguća samo onda, kad su konstrukcija koja se želi zaštititi i pomoćna (galvanska ili inertna) elektroda istovremeno i u električnom i u elektrolitnom kontaktu. Danas katodna zaštita slovi kao jedna od najprimjenjenijih metoda za zaštitu vanjske površine ukopanih, podvodnih i uronjenih metalnih konstrukcija, te unutarnje površine raznih konstrukcija koje sadrže korozivni elektrolit.

Katodna zaštita unutarnjih ploha aparata, posuda, cijevi i pumpnih stanica primjenjuje se u kemijskoj, energetske i petrokemijskoj industriji. Elektrolit koji se nalazi u kontaktu s metalom, je najčešće slatka voda, morska i bočata, manje ili više zagađena riječna voda. Kod ovakvih sustava efikasna i ekonomična katodna zaštita, najčešće je moguća samo kombiniranje sa različitim organskim premazima i prevlakama. Kod spremnika za toplu vodu (bojlera) ugrađeni su elementi za zagrijavanje vode koji najčešće djeluju kao dodatni stimulatori korozije, te na taj način smanjuju djelotvornost unutarnje katodne zaštite. U većini slučajeva radi se o bakrenim grijačima koji mogu biti u električnom kontaktu s glavnim posudom i stvarati veliki bimetalni korozijski članak pri čemu može doći do otapanja bakra i taloženja na stjenku posude a time i do ubrzane korozije posude. Najveći problem zaštite unutarnjih sustava je nemogućnost pogleda u unutrašnjost [2]. U ovom radu provedena je analiza djelotvornosti katodne zaštite spremnika tople desalinizirane vode.

## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Korozija

Korozija je proces razaranja materijala koji se temelji na kemijskim i elektrokemijskim reakcijama, a odvija se zbog termodinamičke nestabilnosti materijala u okolini. Korozijski procesi se mogu podijeliti prema mehanizmu i s obzirom na oblik korozije koja se pojavljuje. Korozija se javlja i kod metalnih i kod nemetalnih konstrukcijskih materijala, pa se koristi i podjela na koroziju metala i koroziju nemetala. Prema mehanizmu procesa korozije metala, razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. S obzirom na pojavni oblik korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna. Korozija nemetala u svim medijima redovito je srodna koroziji metala u plinovima jer nemetali, uglavnom, nisu električni vodiči pa ne mogu izravnom elektrokemijskom reakcijom prijeći u ione.

#### 2.1.1 Mehanizmi procesa korozije

Kemijska korozija metala zbiva se uglavnom u plinovima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Najvažniji mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala svakako su vrući plinovi i organske tekućine. Kemijska korozija odvija se kroz reakciju atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt.

Kemijska korozija u vrućim plinovima (plinska korozija) teče samo uz uvjet da su ti plinovi suhi, tj. da zbog visoke temperature na metalu ne mogu nastati ni tekuća voda ni vodena otopina, bilo kondenzacijom bilo adsorpcijom, jer čim dođe do jedne od tih pojava, odvija se elektrokemijska korozija. Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije [3].

Drugi tip mehanizma korozijskog procesa je elektrokemijska korozija. Ista se zbiva u elektrolitima, tj. u medijima s ionskom vodljivošću. To je redoks proces pri kojemu dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa (donora elektrona) u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona).

Elektrokemijska korozija se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu, u medijima biološkog porijekla, u talinama soli, oksida i hidroksida te u atmosferi.

Elektrokemijska korozija je vrlo raširena jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Posebno pogodni uvjeti za razvoj ovih procesa postoje u energetskim i metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji [3].

### **2.1.2 Klasifikacija korozije prema obliku korozijskog napada**

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja, korozija se dijeli na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu.

Opća korozija zahvaća čitavu površinu materijala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili ga zamijeniti s novim. Neravnomjerna opća korozija je puno opasnija. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije. Ovaj oblik korozije kontrolira se korištenjem organskih ili metalnih prevlaka

Lokalna korozija napada samo neke dijelove izložene površine, te je ujedno i najrašireniji pojavni oblik korozije. Lokalna korozija se može podijeliti na pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktnu [3].

## **2.2 Elektrokemijski fenomeni na granici faza elektroda/elektrolit**

Površina uz čvrstu fazu koja je u dodiru s kapljevinom i čija se svojstva razlikuju od unutrašnjosti obje faze naziva se međufaza. Na njenu strukturu utječu elektroni, molekule otapala i ionske i molekulske vrste čija se raspodjela i lokalna koncentracija mijenja s udaljenosti, idući od površine metala prema unutrašnjosti elektrolita. Oni ioni koji su najbliži površini elektrode sudjeluju u izmjeni elektrona s elektrodom.

### 2.2.1 Elektrokemijski dvosloj

Kada se metal i elektrolit dovedu u kontakt dolazi do prijelaza elektrona s jedne faze na drugu jer sustav teži uspostavljanju dinamičke ravnoteže. U ravnoteži ne postoji prijenos naboja iz jedne faze u drugu, već se ravnoteža održava razlikom potencijala na graničnoj plohi između dvije faze, a te faze su nabijene istom količinom naboja ali različitog predznaka. Dakle, postojanje razlike potencijala znači da je u sustavu raspodjela naboja nejednolika. Uvjet da svaka faza za sebe mora biti neutralna dovodi do zaključka da se odjeljivanje tih električnih naboja vezano za potencijal na graničnoj plohi događa u blizini granice faza. Takav fenomen raspodjele naboja naziva se elektrokemijski dvosloj. Sile koje postoje u masi elektrode i u masi elektrolita drugačije su od onih koje postoje na granici faza. U masi otopine nema viška naboja niti je određena orijentacija molekulskih dipola, dok elektrolit na granici faza sadrži višak naboja, a dipoli su orijentirani prema električnom polju u elektrokemijskom dvosloju. Prema prihvaćenoj pretpostavci dvosloj se sastoji od linearnog dijela (Helmholtzov dio dvosloja) u kojem se potencijal mijenja linearno s udaljenošću od elektrificirane granice faza elektroda/elektrolit i difuznog dijela dvosloja, (Gouy-Chapmanov dvosloj) s eksponencijalnom promjenom potencijala. Ta pretpostavka je zapravo Sternov model dvosloja [4].

Difuzni dio dvosloja nastaje ako dođe do nekog većeg poremećaja kod raspodjele naboja u otopini, a sam poremećaj je uzrokovan privlačenjem naboja istog predznaka u Helmholtzovom dijelu sa nabojem suprotnog predznaka izvan toga dijela. Proces korozije nekog metala koji je u doticaju s nekom otopinom je primjer elektrokemijskog procesa. Brzina korozije metala ovisi o samom metalu kao i strukturi elektrokemijskog dvosloja, pa možemo reći da elektrokemijski dvosloj uvelike utječe na stabilnost površine metala i na njegovu čvrstoću [2].

### 2.2.2 Elektrokemijske reakcije na granici faza

Elektrodni procesi su kemijske reakcije kod kojih dolazi do kemijskih promjena prilikom prijelaza elektrona s elektrode na reaktant ili obrnuto. Elektrokemijske reakcije se odvijaju na samoj granici faza elektroda/elektrolit i obuhvaćaju sve pojave koje su karakteristične za heterogene procese i zato se još nazivaju heterogene kemijske

reakcije. Tanki sloj elektrolita koji je u kontaktu s elektrodom naziva se međufaza i na njoj se odvija prijelaz elektrona. Na međufazi dolazi do pada napona, točnije do pojave razlike potencijala između elektrode i elektrolita i ta se razlika ne može eksperimentalno odrediti. Termodinamički proračuni procjenjuju da se radi o razlici potencijala od nekoliko volti što rezultira električnim poljima od nekoliko stotina  $\text{kV m}^{-1}$  pa sve do  $\text{MV m}^{-1}$ . Tako visoka električna polja na međufaznim granicama znatno utječu na prijelaz elektrona. Prijelaz elektrona preko granice faza predstavlja usmjeren tok naboja pri čemu se stvara električna struja koja se bilježi i prati u vanjskom strujnom krugu. Brzina elektrokemijske reakcije izražava se najčešće gustoćom struje. Tijekom odvijanja elektrokemijske reakcije dolazi do smanjenja koncentracije reaktanata, a posljedično do povećanja koncentracije produkata. Zbog razlike u koncentracijama između granice faza i mase otopine dolazi do procesa prijenosa tvari što je ujedno uvjet da bi se reakcija dalje odvijala. Dakle, elektrodne reakcije se sastoje od tri stupnja:

1. Prijenosa reaktanata do površine elektrode
2. Izmjene naboja
3. Prijenosa produkata prema masi otopine [5].

### **2.2.3 Elektrodni proces pod aktivacijskom kontrolom**

Kad se elektroda uroni u elektrolit na granici faza dolazi do uspostave ravnoteže pri čemu je anodna struja oksidacije jednaka katodnoj struji redukcije, a ukupna struja koja protječe kroz granicu faza jednaka je nuli. Postoje dvije vrste reakcija prijenosa naboja na elektrodama.

Prva je reakcija prijenosa elektrona u kojoj se oksidirani i reducirani oblik nalaze u elektrolitu, a elektroda je inertna i služi kao izvor ili ponor elektrona. U tom slučaju su ioni na dvosloju gotovo nepokretni dok su elektroni pokretni i prelaze s elektrode u elektrolit i obrnuto.

Druga vrsta reakcije je reakcija prijenosa iona. Uranjanjem elektrode u elektrolit dolazi do uspostave ravnoteže otapanja i taloženja metala. Tijekom anodne reakcije otapanja ioni metala prelaze iz rešetke metala u otopinu, a tijekom katodne reakcije

dolazi do prijelaza iona iz otopine u metalnu rešetku.

U ravnotežnom stanju na površini elektrode formira se električni dvosloj, a razlika potencijala elektrode i elektrolita jednaka je reverzibilnom ili ravnotežnom potencijalu. Ako se elektroda spoji s protuelektrodom u strujni krug i priključi na istosmjerni izvor struje dolazi do polarizacije iste. Polarizacija može biti negativna (katodna) ili pozitivna (anodna). Za vrijeme polarizacije potencijal na granici faza poprima novu vrijednost. Razlika potencijala elektrode na kojoj se odvija faradayska reakcija i reverzibilnog potencijala naziva se prenapon. Promjena potencijala prilikom anodne ili katodne polarizacije utječe na potencijalnu barijeru, točnije energiju aktivacije odvijanja reakcije oksidacije odnosno redukcije. Dogovorom je uzeto da je anodna struja pozitivna dok je katodna negativna, a u ravnotežnom stanju one su jednakog iznosa. Struja koja u ravnotežnom stanju prolazi kroz granicu faza zove se gustoća struje izmjene,  $j_0$ , a pošto su u ravnoteži  $j_k = j_a$  ukupna struja jednaka je nuli. Ako se uzme u obzir i anodna i katodna komponenta struje, kao i gustoća struje izmjene i prenapon, dobije se Butler-Volmerovu jednadžbu iz koje se vidi da promjena pojedine komponente struje s prenaponom ovisi samo o promjeni aktivacijske energije, i tad kažemo da su obje reakcije pod aktivacijskom kontrolom [4].

## 2.2.4 Elektrodni proces pod difuzijskom kontrolom

Elektrodni proces ne mora nužno biti pod aktivacijskom kontrolom koja uključuje neograničen dotok elektron donora i/ili akceptora iz otopine do elektrode na kojoj se odvija reakcija. Elektrodni proces može ovisiti potpuno ili djelomično o difuziji iona do ili od površine elektrode i tad biti pod difuzijskom kontrolom ili mješovitom aktivacijsko-koncentracijskom kontrolom reakcije. Kad je aktivacijski prenapon zanemariv ili se može potpuno isključiti tad kažemo da je proces pod difuzijskom kontrolom. Takvi sustavi u stanju ravnoteže karakterizirani su brzim prijenosom naboja na elektrodi, tj. gustoća struje izmjene,  $j_0$  za tu reakciju je jako velika. Prenapon u ovakvom sustavu je posljedica razlike površinske koncentracije elektron akceptora od koncentracije u masi otopine [4].

U katodnoj zaštiti primarne su katodne reakcije na granici faza štice konstrukcija/korozivni medij, pa je prijenos tvari iz mase elektrolita do površine elektrode jedna od bitnijih stvari. Taj prijenos tvari prema površini elektrode opisan je jednadžbom toka [2]:

$$N = -D\nabla C - zuFC\nabla E + v_b C \quad (1)$$

gdje je:  $N$ -tok tvari,  $D$ -difuzijski koeficijent,  $z$ -broj izmijenjenih elektrona u reakciji,  $u$ -pokretljivost elektroaktivne vrste,  $v_b$ -brzina gibanja elektrolita u masi,  $C$ -koncentracija elektroaktivne vrste,  $E$ -električno polje i  $\nabla$ -diferencijalni operator. Negativni predznak pokazuje da se prijenost tvari difuzijom i migracijom odvija u suprotnom smjeru od koncentracijskog gradijenta tj. električnog polja. Zadnji (konvektivni) član u jednadžbi otpada, jer elektrolit mora biti elektroneutralan a konvekcija pridonosi struji samo preko utjecaja na koncentracijski gradijent. Drugi član je također zanemariv ako je elektroaktivna vrsta molekula npr.  $O_2$ , a u slučaju da se radi o ionskoj vrsti taj član se mora uzeti u obzir. Na kraju ostaje samo prvi (difuzijski) član jednadžbe, pa je difuzija glavni mehanizam prijenosa tvari prema elektrodnoj površini. Taj mehanizam dobro je opisan prvim Fickovim zakonom difuzije [2]:

$$\frac{j}{zF} = N = -D \frac{dC}{dy} /_{y=0} \quad (2)$$

Nernstov difuzijski sloj je sloj elektrolita koji se nalazi uz elektrodu a koncentracija mu se linearno mijenja od koncentracije  $C_b$  u masi elektrolita do koncentracije  $C_o$  na površini elektrode [2].



$$j = -zDF \frac{dc}{dy} = -zDF \frac{c_b - c_0}{\delta_D} \quad (3)$$

Sva elektroaktivna vrsta koja pristigne na površinu elektrode pri dovoljno velikim brzinama reakcije se reducira trenutno, a koncentracija na površini elektrode pada na nulu. Jedan od važnijih parametara u korozijskom inženjerstvu je gustoća granične struje,  $j_g$  koja odgovara maksimalnoj vrijednosti koncentracijskog gradijenta [2]:

$$j_g = -zFD \frac{c_b}{\delta_D} \quad (4)$$

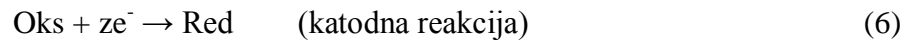
## 2.3 Elektrokemijske tehnike zaštite od korozije

Elektrokemijske tehnike zaštite se temelje na tome da se metal održava ili u pasivnom stanju tj. u području potencijala pasivacije ili u imunom stanju pri potencijalima nižim od stacionarnih, kada metal ne korodira. Elektrokemijske tehnike zaštite se upotrebljavaju kao korozijska zaštita čeličnih konstrukcija prvenstveno u konstrukcijama koje su ukopane i uronjene (cjevovodi, brodovi, lučka postrojenja, rezervoari, kondenzatori, izmjenjivači topline i dr.). Elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna ovisno o načinu polarizacije.

### 2.3.1 Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Definira se kao smanjenje ili uklanjanje korozije metalnih konstrukcija, a postiže se tako, da se konstrukcija učini električki negativnom u odnosu na korozivni medij, tj. da ona postane katoda. Druga elektroda u strujnom krugu postaje električki pozitivna i predstavlja protuelektrodu, tj. anodu. Postoje dvije tehnike katodne zaštite: katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom i katodna zaštita s vanjskim izvorom struje. Katodna zaštita je moguća samo onda, kad su konstrukcija koja se štiti i pomoćna elektroda istovremeno i u električnom i u elektrolitnom kontaktu. Električni kontakt konstrukcije i anode ostvaruje se metalnim vodičima, dok se elektrolitni kontakt postiže elektrolitom.

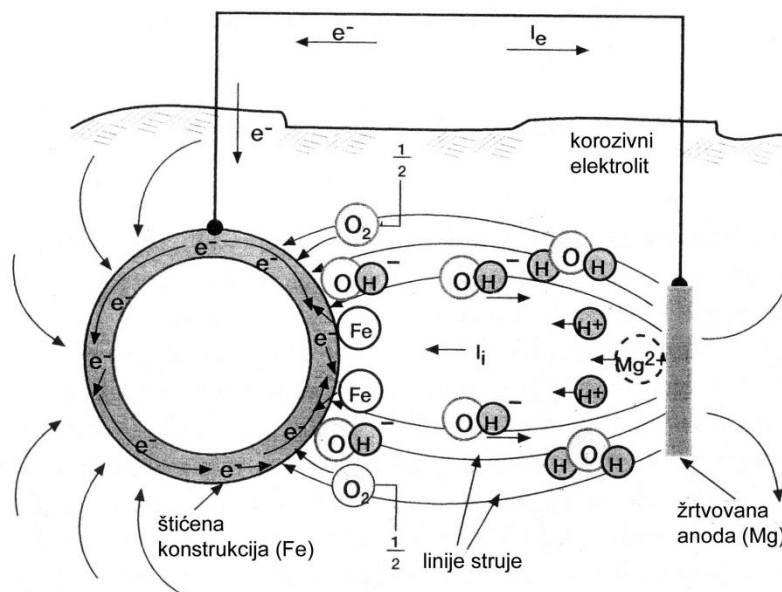
Korozijski proces je u većini slučajeva elektrokemijski proces. Elektroni koji su oslobođeni u anodnoj reakciji troše se u katodnoj, obje reakcije se odvijaju simultano, a rezultat toga je otapanje metala [2].



Katodnom (negativnom) polarizacijom smanjuje se brzina korozije, te kad vrijednost polarizacije bude dovoljno velika, može doći do potpunog zaustavljanja korozijskog procesa.

### **2.3.1.1 Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom**

Ova metoda se temelji na direktnom električnom kontaktu dva različita metala koja su uronjena u isti elektrolit. Ovaj sustav je analogan korozijskom članku u kojem se anodna i katodna reakcija odvijaju na prostorno odijeljenim površinama. Princip ovakve katodne zaštite je da se formira galvanski članak u kojem se žrtvovana anoda ponaša kao manje plemeniti materijal. Zbog razlike između korozijskog potencijala anode i korozijskog potencijala materijala koji se štiti, u vanjskom strujnom krugu teče elektronska struja  $I_e$ , dok u elektrolitu teče ionska struja  $I_i$ . Dogovorno je uzeto da je smjer struje suprotan toku elektrona, u elektrolitu pozitivni ioni vode struju tj. struja teče od anode prema katodi. Na taj način elektropozitivniji (plemenitiji) metal postaje katoda (metal koji želimo zaštititi), a elektronegativniji (aktivni) metal, anoda. Metal koji je izabran za anodu je žrtvovan i mora se povremeno zamijeniti, jer struja koja teče između anode i katode ubrzava otapanje tj. koroziju anode [2].



**Slika 2-1:** Katodna zaštita cjevovoda u tlu pomoću galvanske (žrtvovane) anode [2].

Prednosti ove metode su [6]:

- + neovisnost o izvoru struje
- + jednostavnost ugradnje
- + potreban nizak sustav održavanja
- + samoregulacija sustava
- + relativno mali rizik od prezaštite
- + jednolika raspodjela potencijala

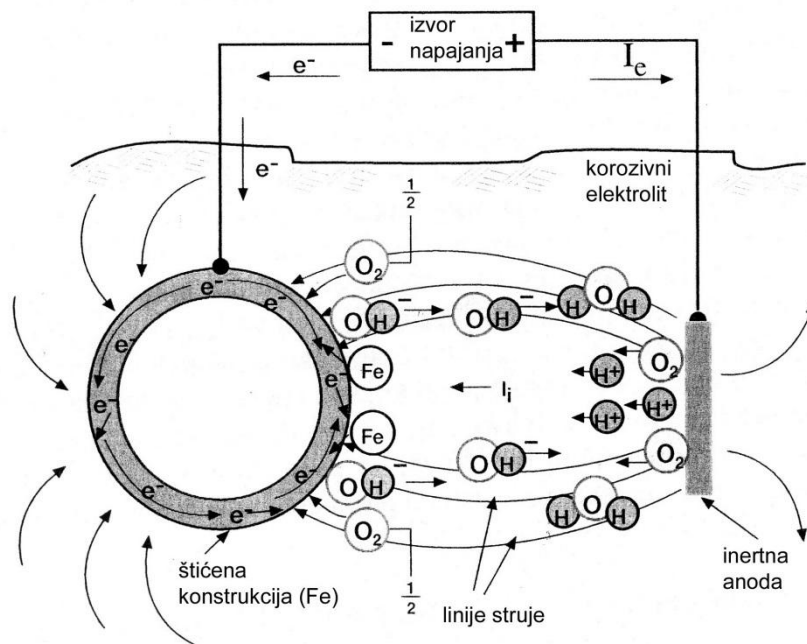
Nedostaci ove metode su [6]:

- nepovratni gubitak materijala anode i potreba za povremenim mijenjanjem
- zagađivanje okoliša od strane produkata korozije anoda,
- neprimjenjivost u sredinama sa većim otporom
- relativno male zaštitne struje
- anode mogu povećati težinu cjelokupne strukture

Protektorima se uspješno štite cjevovodi (vanjske strane), ukopani rezervoari, cisterne za gorivo, rashladni uređaji, tankovi za naftu s morskom vodom, kablovi, vodovodne i plinovodne instalacije itd.

### 2.3.1.2 Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje

Kod katodne zaštite s vanjskim izvorom struje kao izvor struje služi ispravljač koji izmjeničnu struju pretvara u istosmjernu. Iz tog izvora dobiva se zaštitna struja  $I_z$  i potencijal se pomiče prema zaštitnom potencijalu  $E_z$ . Anoda je napravljena od materijala koji se ne otapa tj. od inertnog materijala, pa se na njoj ne odvija reakcija oksidacije već neka druga elektrokemijska reakcija. Tok struje je suprotan toku elektrona, a elektroni teku vanjskim strujnim tokom dok u elektrolitu teče ionska struja [2].



**Slika 2-2:** Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje i inertnom anodom [2]

Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje može se provesti na konstrukcijama koje se štite, na dva načina: konstantnim potencijalom (potenciostatskom metodom) i konstantnom strujom (galvanostatskom metodom). Polarizacijske krivulje procesa koji se odvija na granici faza štíćena konstrukcija/korozivni medij, najbolje opisuju princip katodne zaštite s vanjskim izvorom struje. Anodna reakcija je otapanje materijala same konstrukcije, dok redukcija otopljenog kisika predstavlja katodnu reakciju. Difuzija kisika do površine konstrukcije, određuje brzinu katodne reakcije, a sama brzina difuzije kisika ovisi o hidrodinamičkim uvjetima miješanja u korozivnom mediju. Kako bi se konstrukcija katodno zaštitila potrebno ju je polarizirati na zaštitni potencijal koji se održava stalnim uz pomoć narinute struje iz vanjskog izvora pri čemu se postiže granična struja redukcije kisika [2].

Katodna zaštita uz pomoć konstantnog potencijala postiže se održavanjem zaštitnog potencijala konstrukcije  $E_z$ , koji se dobiva iz uređaja ručnim namještanjem ili iz ispravljača s automatskom kontrolom potencijala, stalnim u odnosu na referentnu elektrodu. Kod ručnog namještanja zaštitnog potencijala zbog mogućnosti hidrodinamičkih promjena koje ubrzavaju koroziju može doći do povećanja korozijske gustoće struje  $j_{kor}$ . Iz istog razloga, za održavanje stalnog zaštitnog potencijala potrebna je i veća zaštitna gustoća struje koju je tada nužno podesiti ručno. Automatska regulacija potencijala posjeduje kontrolnu jedinicu koja zaštitni potencijal konstrukcije održava konstantnim u odnosu na referentnu elektrodu na taj način da dozvoljava kontinuiranu promjenu struje koja je potrebna da bi se katodna zaštita održavala stalnom. Automatska regulacija potencijala ima veliku prednost nad ručnom npr. oštećenjem izolacijskog premaza ili prevlake povećava se gola površina koja korodira, a zahvaljujući automatskoj regulaciji koja potencijal i gustoću struje održava stalnim, a povećava ukupnu struju  $I_{uk}$ , konstrukcijski materijal je pod stalnom kontrolom i zaštitom. Danas se ista koristi i pri pojavi lutajućih struja [2].

Katodna zaštita uz konstantnu struju zasniva se na održavanju konstantne struje zaštite  $I_z$ , koja se dobiva iz nekog vanjskog izvora, najčešće ispravljača. Ukoliko se u sustavu katodne zaštite primjenjuje zaštita konstantnom strujom, promjenom hidrodinamičkih uvjeta povećava se i brzina korozije, pa konstrukcija nije adekvatan stupanj zaštite cijelo vrijeme. Dobro je istaknuti, da sustav katodne zaštite s galvanskom anodom (koja ima malu polarizibilnost), postiže gotovo istu zaštitu koja je postignuta katodnom zaštitom s vanjskim izvorom struje uz održavanje stalnog potencijala [2].

Prednosti katodne zaštite vanjskim izvorom struje su [7]:

- + visoka struja i raspon jačine izlaza
- + sposobnost prilagodbe razinama zaštite
- + veliko područje zaštite
- + nizak broj anoda, čak i u najotpornijim okolišima
- + mogu se zaštititi i loše premazane strukture

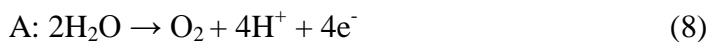
Nedostaci katodne zaštite s vanjskim izvorom struje su [7]:

- relativno visok rizik uzrokovanja smetnji
- loša pouzdanost i veći troškovi održavanja
- povećan rizik oštećenja od prezaštite
- rizik od spajanja na pogrešni polaritet

- troškovi potrošnje vanjske struje
- ovakvi sustavi su manje robusni od žrtvovanih anodnih sustava kod nekih primjena

### **2.3.1.2.1 Elektrodne reakcije u procesu katodne zaštite**

Kad se površina konstrukcije koja se želi zaštititi, katodno polarizira vanjskim izvorom struje, metalna konstrukcija postaje katoda u tako novonastalom kemijskom članku i zaštićena je od korozije. Tada dolazi do povećanja koncentracije elektrona koji ubrzavaju željenu reakciju redukcije  $O_2$ , a samim time usporavaju ili blokiraju neželjenu reakciju redukcije  $H_2$ . Na taj način se usporava anodno otapanje metala i u konačnici zaustavlja proces korozije. Razvijeni  $H_2$  može uzrokovati vodikovu krtost i oštetiti izolaciju, a u najgorem slučaju može s  $O_2$  stvoriti plin praskavac i dovesti do eksplozije, pa je iz tog razloga redukcija  $H_2$  nepoželjna reakcija. Anoda je inertni materijal i ne otapa se, nego na njoj dolazi do reakcije redukcije  $H_2O$ .



## **2.4 Katodna zaštita unutarnjih stjenki zatvorenih posuda**

Katodna zaštita je najčešće primjenjivana zaštita za objekte koji su ukopani u tlo ili uronjeni u vodu, osim toga ovakav način zaštite primjenjiv je i praktičan za objekte tj. posude koje sadrže elektrolit, kao što su: spremnici za vodu, cjevovodi za transport rashladne morske vode, balastni tankovi u brodovima itd. Elektroliti koji su u kontaktu s metalom, kod ovakvog sustava katodne zaštite, su različiti, to može biti: slatka voda, manje ili više zagađena riječna, bočata i morska voda, koje se najčešće koriste kao rashladni medij. Unutarnja katodna zaštita, čest je primjer zaštite u kemijskoj, energetskoj i petrokemijskoj industriji.

## 2.4.1 Posebne mjere za elektrokemijsku zaštitu unutarnjih ploha

Kod katodne zaštite unutarnjih stjenka posuda postoje ograničenja koja se najčešće javljaju zbog kasnije primjene elektrolita koji se u njoj nalazi. Neka od tih ograničenja su:

- a) Raznolikost materijala i medija koji zahtijevaju pojedinačno određivanje mirujućih potencijala kao i područja zaštitnih potencijala.
- b) Nepovoljna geometrija tj. odnos volumena medija prema površini koja se štiti, pa je mogućnost dobre raspodjele struje ograničena. Kako bi se omogućila najbolja moguća raspodjela struje, u ovakve sustave se ugrađuje veći broj elektroda.
- c) Jedan od bitnijih problema tj. ograničenja koji se javljaju kod unutarnje katodne zaštite su produkti elektrokemijske reakcije koji se formiraju na stjenkama štícene posude i elektrode. Ovisno o zahtjevima za kvalitetu elektrolita odnosno medija, treba obratiti pažnju pri odabiru samog materijala posude i elektrode kao i na vrste elektrokemijskih reakcija u sustavu i njihov intenzitet.
- d) Ukoliko se uz katodnu zaštitu primjenjuju zaštitni premazi, prije primjene potrebno je ispitati njihovu otpornost na elektrokemijske utjecaje
- e) Jedan od problema koji se pojavljuje kod ovakvih sustava je izlučivanje vodika koji može uzrokovati nastanak zapaljive smjese plinova. Vodik može nastati prilikom djelovanja zaštitne struje i vlastite korozije galvanskih anoda. Bitnu ulogu kod korozije anoda ima i pH vode, ako je pH medija  $< 5$  brzina korozije će se povećati. Elektrode od plemenitih metala s katalitičkim djelovanjem se ne smiju instalirati u ovakvim sustavima ako postoji mogućnost stvaranja zapaljive smjese plinova.
- f) Ako u sustavu, u kojem je primijenjena katodna zaštita, postoje armature koje su izolirane od objekta i nisu pod zaštitom, potrebno je utvrditi postoje li negativni utjecaji zaštitne struje, i ako postoje, koje mjere je potrebno poduzeti kako bi se taj utjecaj uklonio.
- g) Potrebno je ispitati koje je mjere potrebno poduzeti ukoliko dođe do problema u tehnološkom procesu npr. zastoja u protoku, promjene temperature i koncentracije elektrolita itd.
- h) Ovisno o zaštitnom sustavu potrebno je instalirati odgovarajući broj mjernih mjesta za mjerenje potencijala objekt/medij, i omogućiti mjerenje potencijala na mjestima gdje se očekuje minimalna zaštita.

Kad se mijenjaju pogonski parametri preferiraju se uređaji s regulacijom potencijala (potenciostati) pred uređajima s regulacijom struje (galvanostatima). U sustavu katodne

zaštite unutarnjih stjenki, kao referentne elektrode koriste se jednostavne metalne elektrode sa stabilnim mirujućim potencijalom.

Kako bi se provela unutarnja katodna zaštita potrebno je imati sljedeće podatke:

- Strojarski nacrt s podacima o materijalima koji su korišteni u cijelom sustavu
- Kemijski sastav medija s mogućim odstupanjima
- Podaci o visini punjenja posude, temperatura, tlak, brzina strujanja, područje oscilacija ovih veličina

Uz katodnu zaštitu korisno je kombinirati i zaštitne premaze jer se na taj način smanjuje potrebna zaštitna struja i dobiva se bolja raspodjela struje.

## **2.5 Spremnici za vodu**

Spremnici za vodu imaju ulogu skladištenja i držanja hladne i tople pitke vode, kondenzata, otpadne i rashladne vode. Mogu se koristiti kao filterske stanice za čišćenje vode i kao reakcijske posude za fizikalnu i kemijsku obradu vode. Spremnici za vodu najčešće imaju ugrađene grijače, rashladna tijela, cjevovode i druge armature koje se sa cijelom konstrukcijom uspješno štite uz pomoć dobro raspoređenih anoda. Najčešće primjenjivani materijali za spremnike i instalacijske dijelove su: nelegirani čelik, vruće pocinčani čelik, nehrđajući čelik, bakar i njegove legure. Spremnici se zaštićuju katodnom zaštitom koja se u većini slučajeva kombinira s raznim vrstama prevlaka i premaza [2].

### **2.5.1 Spremnici za pitku vodu**

Ovakvi spremnici se najčešće koriste za skladištenje vode ili kao tornjevi za gravitacijsku distribuciju vode. Voda koja se nalazi u spremnicima, dovodi se iz cjevovoda, skladišti se u njima i zatim se, uz pomoć pumpa ili gravitacijski, uvodi u cjevovod koji je dio distribucijske mreže. Osim različitih vrsta čelika, bakra i njegovih legura, za izradu spremnika za pitku vodu koristi se aluminij. Oblik i veličina spremnika može biti različit. Kod katodne zaštite spremnika za pitku vodu treba obratiti pozornost pri odabiru anoda čiji produkti reakcije po vrsti i po koncentraciji moraju biti potpuno bezopasni za ljudsko zdravlje. Najčešće se koriste galvanske Mg-anode, Al-anode uz vanjski izvor struje, anode

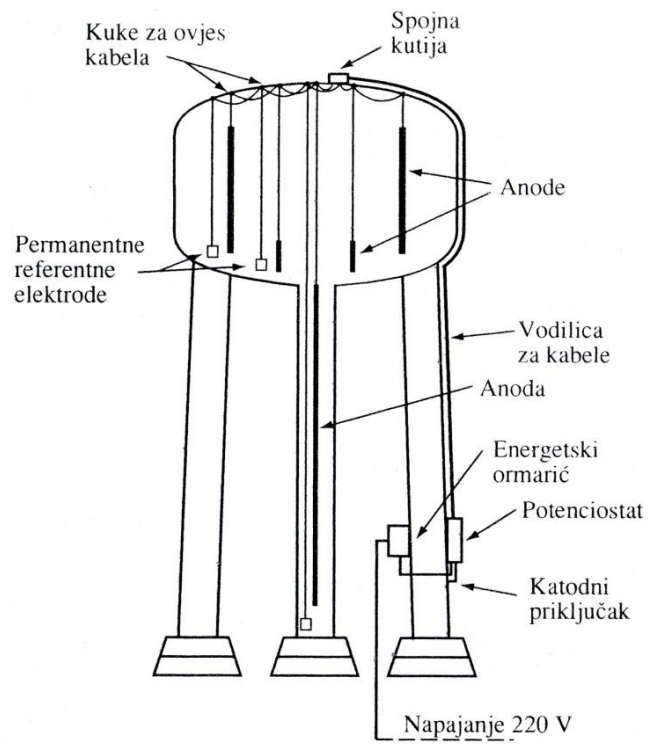


od plemenitog metala, Pt/Ti anode, Ti presvučen metalnim oksidom, magnetitne anode, jer pri katodnoj zaštiti sprječavaju porast bakterija i gljivica u pitkoj vodi.

Katodna zaštita kombinira se sa zaštitinim prevlakama i premazima jer su tako potrebne manje zaštitne struje, raspodjela zaštitne struje je bolja, a samim time povećana je zaštita najteže šticeđenih dijelova kao što su džepovi i uglovi. Pitka voda ima veliku električnu otpornost i mogućnost taloženja kalcijevog karbonata koji djeluje kao zaštitni sloj, pa je iz tog razloga mogućnost pojave opće korozije smanjena a povećana za rupičastu koroziju kojoj prethodno navedeni uvjeti pogoduju. Najzastupljenija korozija kod ovakvih sustava je galvanska korozija. Spremnici u većini slučajeva imaju bakrene grijače ugrađene na konstrukciji, a bakar kao plemenitiji metal se taloži na čeličnu stjenku i potiče galvansku koroziju. Galvanska korozija je značajna i kad se radi o vrlo maloj koncentraciji bakrenih iona. Jedan od katalizatora korozije u spremnicima za vodu je visoka temperatura. Pri visokoj temperaturi električna otpornost vode je manja, a razlika u temperaturi između pojedinih dijelova spremnika dovodi do nastanka makrokorozijskih članaka.

### **2.5.2 Spremnici za hladnu vodu**

Korozija u spremnicima za hladnu vodu je sporija nego u spremnicima za toplu vodu iz prethodno navedenih razloga. Mali spremnici za pitku vodu se uglavnom izrađuju od plastičnih nekorodirajućih materijala, a ukoliko se radi o većim konstrukcijama, za zaštitu se primjenjuje sustav katodne zaštite s vanjskim izvorom struje s anodama od platiniranog titana ili dimenzijski stabilne (DSA)-anode. Ovakve anode su korisne jer oksidiraju prisutne kloride u hipoklorit, što može biti korisno pri suzbijanju mikroorganizama u vodi. Pri zaštiti spremnika pitke vode postoje ograničenja kod odabira referentnih elektroda. Tako se ne smiju koristiti bakar/bakrov sulfat elektrode jer bakar štetno utječe na ljudsko zdravlje, a ujedno ubrzava koroziju. Kao zamjena za takve elektrode uzima se čisti cink ili referentna elektroda Ag/AgCl. Spremnici su najčešće napravljeni u obliku vodenog tornja s niskotlačnom vodovodnom mrežom kao što je prikazano na slici. Toranj ima centralnu cijev koja pridržava tank sfernog ili elipsoidnog oblika, pošto i cijev i spremnik sadrže vodu potrebno ih je zaštititi katodnom zaštitom. Spremnik se obično štiti grupom inertnih ili magnezijevih anoda, a cijev galvanskim anodama ili inertnom anodom od platiniranog titana [2].



**Slika 2-3:** Zaštita čeličnog vodotornja s narinutom strujom; raspored anoda [2]

### 2.5.3 Spremnici za toplu vodu (bojleri)

U spremnicima za toplu vodu ugrađeni su elementi za zagrijavanje vode tj. grijači koji su izrađeni od bakra, pokositrenog bakra ili od Cu-Ni legura. Bakar zbog svog pozitivnog potencijala u odnosu na čelik može djelovati kao dodatni stimulator korozije i dovesti do nastanka galvanske korozije. Čak i mala koncentracija bakrenih iona (1ppm) ne smije se zanemariti. Bakar u vrućoj vodi može ukloniti zaštitnu prevlaku sa svih cijevi u vrlo kratkom roku. Kod sustava katodne zaštite bojlera za kućanstvo primjenjuju se anode od magnezija. Takve anode mogu pružiti dobru zaštitu samo ako su dimenzionirane tako da daju zaštitnu struju od 20 do 30 mA po m<sup>2</sup> stjenke bojlera. Eksperimentalno je dokazano da galvanizirani bojleri u tvrdoj vodi, zbog stvaranja zaštitnog sloja kalcijevog karbonata, imaju vijek trajanja od 15 do 20 godina. U slučaju da je medij u bojleru mekana voda, neće doći do taloženja kamenca i korozija je znatno ubrzana [2].

### 2.5.4 Bojleri zaštićeni emajlom i izolacijskim premazima

Emajlirani bojleri zaštićuju se katodno s Mg-anodama već dugi niz godina. Tek nekoliko godina u nazad primijenjena je i zaštita s vanjskim izvorom struje i reguliranim potencijalom. Zaštitni sloj omogućava jednoliku raspodjelu struje i štiti konstrukciju od pojave korozije. Ukoliko na emajlu nastanu oštećenja, doći će do stvaranja korozijskog članka između oštećenog dijela i armature pozitivnijeg korozijskog potencijala. Neke od ugrađenih armatura nisu izolirane od stjenke spremnika pa će veći dio zaštitne struje teći prema njima a mjesta na kojima je emajl oštećen neće primiti dovoljno struje i bit će slabije zaštićena od korozije. Iz tog razloga bilo bi poželjno da su grijača tijela izolirana od stjenke bojlera. Kako bi se postigla izolacija grijača od bojlera, grijaće tijelo se ne uzemljuje i dijelovi koji su van bojlera prekrivaju se izolatorom. Na mjestima izlaska struje postoji velika opasnost od korozije, zato se ugrađuju otpornici koji izjednačavaju potencijal cijevi i stjenke spremnika. Cijev je na taj način uključena u sustav katodne zaštite i opasnost od korozije više ne postoji. Anode se montiraju tako da je moguća njihova praktična i jednostavna zamjena te kontrola rada. Inertne i Mg-anode postavljaju se kroz provrt na stjenci uz izolacijske tuljce, a priključak same anode je postavljen van bojlera i spaja se na njega preko kabela. Najčešće se radi o čeličnim spremnicima za vodu koji se primjenjuju u različite svrhe čime i temperatura vode varira od 30°C do 95°C, ovisno o kasnijoj primjeni. U praksi se najviše u sustavu zaštite koriste magnetitne i ferosilicijske anode koje s

dodatkom molibdena pokazuju veliku izdržljivost i u prokuhaloj vodi. Galvanske anode nisu praktične za zaštitu spremnika vode jer je potrebno instalirati veći broj anoda kako bi zaštita bila funkcionalna [2].

### **2.5.5 Mjera za uklanjanje opasnosti od vodika**

Pri unutarnjoj katodnoj zaštiti spremnika za vodu može doći do stvaranja vodika, koji s kisikom iz vode, zraka ili nastalim anodnom reakcijom, stvara plin praskavac ( $H_2 + O_2$ ). U ovakvim neizoliranim zatvorenim spremnicima za vodu, ne smiju se koristiti anode od plemenitih metala ili ventilnih metala presvučenim s plemenitim metalom, jer djeluju kao katalizator za nastanak plina praskavca i u njihovom prisustvu može doći do eksplozije. Zapaljiva plinska smjesa se uklanja automatskim otplinjačem koji mora imati dovoljno velik promjer. Vodovi za odvod plina su dijelom uvučeni u spremnik da ne bi došlo do uvlačenja zraka u odvod. U prostorima koji se nedovoljno zrače, vodovi za odvod plinova postavljaju se s nagibom prema gore sve do otvorenog prostora. Neki spremnici za vodu ne moraju imati otplinjač ako: je spremnik zaštićen kvalitetnom zaštitnom prevlakom ili emajlom, ako se radi o katodnoj zaštiti s galvanskim anodama čija površina nije veća od  $5 \text{ dm}^2$  po  $\text{m}^2$  zaštićene površine, ili pak ako je zaštita provedena s vanjskim izvorom struje s automatskom regulacijom potencijala zaštitne struje  $<150 \text{ mA}$ .

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio ovog završnog rada sastoji se od provedbe anodnih i katodnih polarizacijskih mjerenja na četiri uzorka ugljičnog čelika pri četiri različite temperature (26°C, 40°C, 60°C i 80°C) kojima su bili izloženi spremnici za toplu vodu simulirajući tako stvarne uvjete temperature elektrolita u bojleru. Sastav ispitivanog uzorka ugljičnog čelika od kojeg su izrađeni bojleri čini: 0,17% C, 0,03% Si, 0,020% Al, 0,035% S, 0,55% Cu, 0,060% Mo, 0,008% V, 1,40% Mn, 0,035% P, 0,012% N, 0,305% Cr, 0,305% Ni, 0,350% nečistoća. Ispitivanje uzoraka metala je provedeno u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji, potenciodinamičkom metodom na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Također, provedena su depolarizacijska mjerenja u hotelskom kompleksu kod Zadra na bojlerima za toplu vodu, koji su izrađeni od isti ugljičnog čelika kao što je onaj na kojem su izmjerene anodne i katodne polarizacijske krivulje.

#### 3.1 Priprema katoda

Četiri uzorka ugljičnog čelika, tj. metala od kojeg su izrađeni bojleri za toplu vodu, pripremljeni su tako što su izrezani uzorci kružnog oblika istih dimenzija ( $R=50\text{mm}$ ), na kojima su zavareni metalni vijci za učvršćivanje metalne stopice kroz koju je omogućen vodljivi kontakt izoliranog kabela s uzorkom elektrode. Potom su uzorci metala zaliveni s epoksidnom smolom u svrhu izolacije kako bi samo jednu stranu uzoraka, pripremili za mjerenje anodnih i katodnih polarizacijskih krivulja, te izložili procesu korozije.



**Slika 3-1:** Primjer uzorka katoda

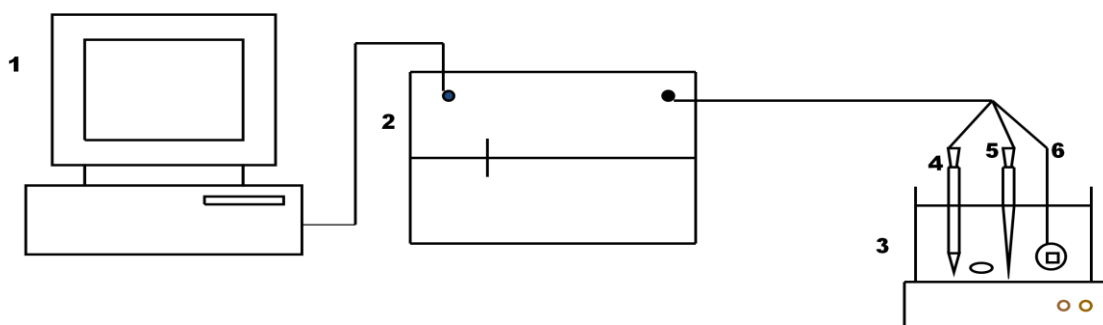
Drugi dio ispitivanja proveden je bez pripreme uzoraka, izravno na bojlerima za toplu vodu u hotelskom kompleksu kod Zadra. Depolarizacijska mjerenja provedena su na način da je napojna stanica isključena iz funkcije rada, te su mjereni elektrodni potencijali katodno šticećenih bojlera, različitih vremenskih perioda prekida u trajanju od 128 min.



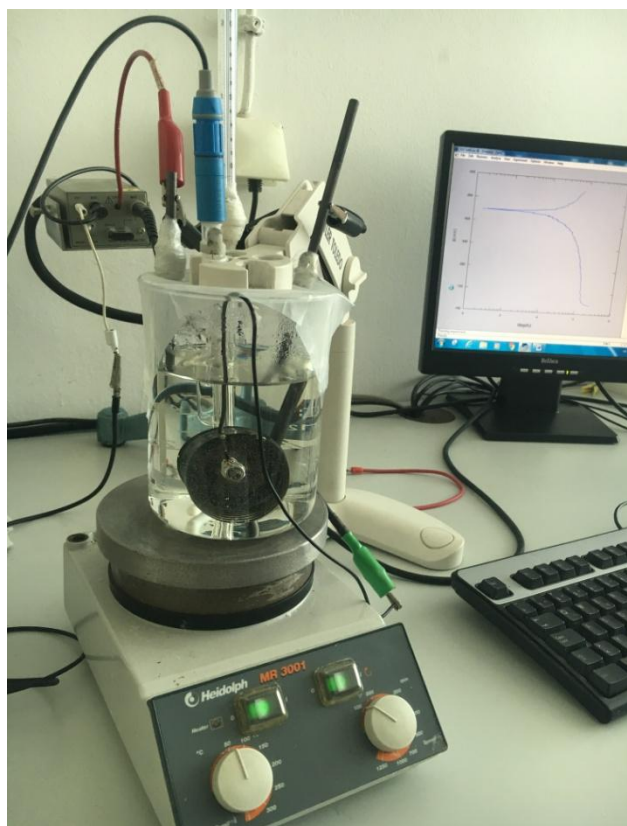
**Slika 3-2:** Bojler za toplu vodu

## 3.2 Aparatura

Aparatura za izvođenje polarizacijskih mjerenja na četiri uzorka katoda od ugljičnog čelika sastoji se od elektrokemijske ćelije, tj. troelektrodnog sustava sastavljenog od radne elektrode (katode), referentne elektrode (ZKE) i protuelektrode (grafitna elektroda), povezanih i uronjenih u demineraliziranu vodu koja je dopremljena direktno iz bojlera. Elektrode su spojene pripadajućim kabelima na mjerni uređaj potenciostat/galvanostat Model 273A *EG&G PRINCENTON APPLIED RESEARCH*, a dobiveni rezultati su obrađeni na računalu u programu 352SoftCorrIII.



**Slika 3-3:** Shema aparature (1-računalo, 2-potenciostat, 3-troelektrodni sustav: 4-protuelektroda, 5-referentna elektroda, 6-radna elektroda)



**Slika 3-4:** Elektrokemijska ćelija za provedbu polarizacijskih mjerenja

Depolarizacijska mjerenja provedena su na katodno štice metalnim bojlerima koji su smješteni u podrumskim prostorima hotela, čiji uvid u stanje održavanja pokazuju kontrolne katodne stanice s vanjskim izvorom konstantne istosmjerne struje. U svakoj katodnoj stanici nalaze se po tri kontrolne napojne jedinice za svaki boiler pojedinačno.





**Slika 3-5:** Katodna stanica

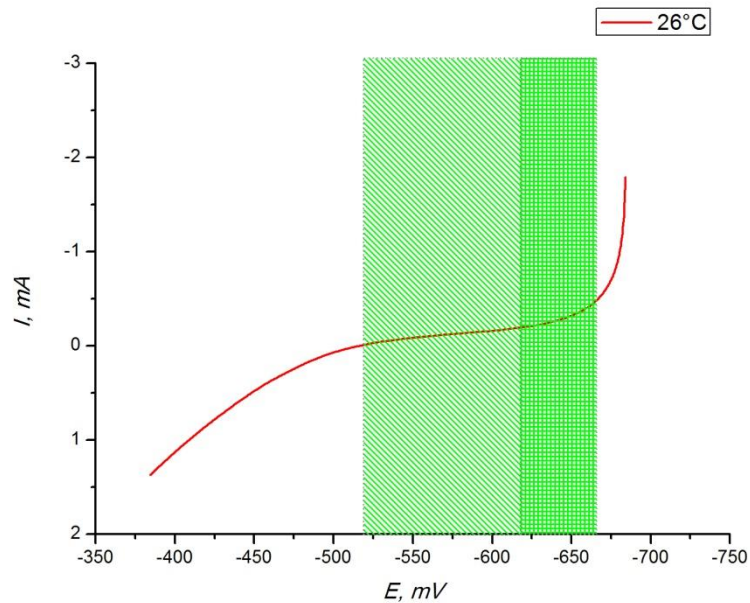


**Slika 3-6:** Tri kontrolne napojne jedinice

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

Dobiveni rezultati polarizacijskih mjerenja su  $I$ - $E$  krivulje snimljene pri različitim temperaturama: 26°C, 40°C, 60°C i 80°C i obrađene u programskom paketu *Origin*.

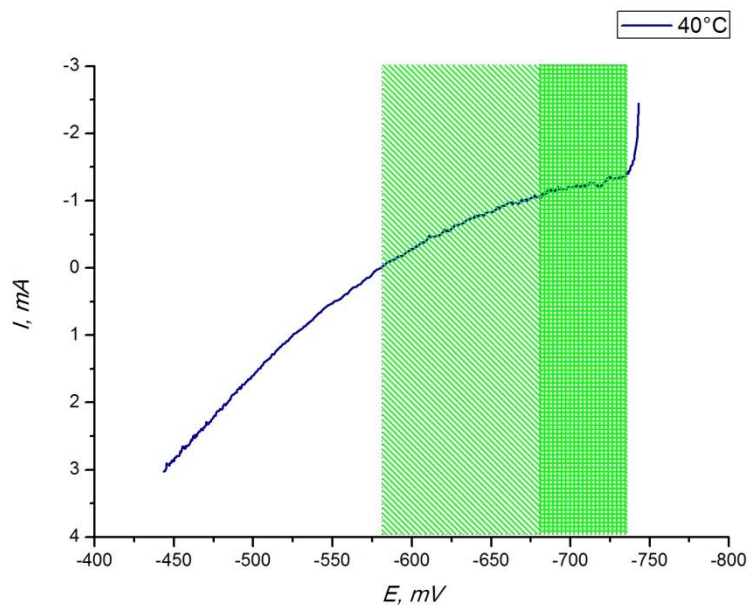
Slika 4-1 prikazuje grafičku ovisnost izmjerene struje o potencijalu na pripremljenom uzorku metalne pločice, tj. katode pri sobnoj temperaturi od 26°C.



**Slika 4-1:** Polarizacijska krivulja za uzorak ugljičnog čelika pri 26°C

Grafički prikaz na slici 4-1 prikazuje linearni trend promjene mjerene struje s potencijalom u anodnom dijelu krivulje. Potencijal kod kojeg struja postaje nula je korozijski potencijal. Uobičajeno se smatra da je područje katodne zaštite u području potencijala koji su barem za 100 mV negativniji od korozijskog potencijala. Između korozijskog potencijala i područja zaštite nalazi se područje predzaštitnih katodnih potencijala, od -525 mV do -620 mV (svijetlo zeleno područje). To područje označava djelomičnu katodnu zaštitu. Usko tamno zeleno područje zaštitnih potencijala od -620 mV do -670 mV nudi potpunu katodnu zaštitu metalne katodne metalne pločice pri sobnoj temperaturi od 26°C. Pri još negativnijim potencijalima dolazi do naglog porasta struje što pokazuje da dolazi do neželjene katodne reakcije redukcije vodika. U području predzaštite i potpune zaštite struja sporo raste s promjenom potencijala što ukazuje da je katodni proces redukcije kisika pod djelomičnom difuzijskom kontrolom.

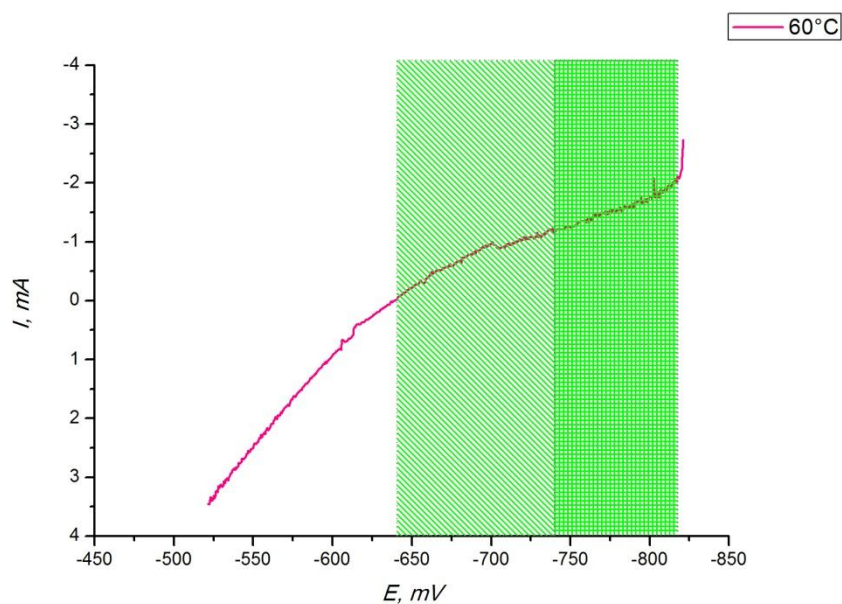
Slika 4-2 prikazuje grafičku ovisnost izmjerene struje o potencijalu na katodnoj pločici pri temperaturi od 40°C.



**Slika 4-2:** Polarizacijska krivulja za uzorak ugljičnog čelika pri 40°C

Polarizacijska krivulja snimljena pri 40°C prikazuje vidljivo na slici 4-2 strmiji porast struje u ovisnosti o potencijalu i u katodnom i u anodnom dijelu krivulje. Došlo je i do pomaka područja zaštitnog potencijala prema negativnijim vrijednostima u odnosu na  $I$ - $E$  krivulju izmjerenu pri 26°C. Područje djelotvorne katodne zaštite je malo šire nego kod niže temperature i kreće se od -680 mV do -740 mV.

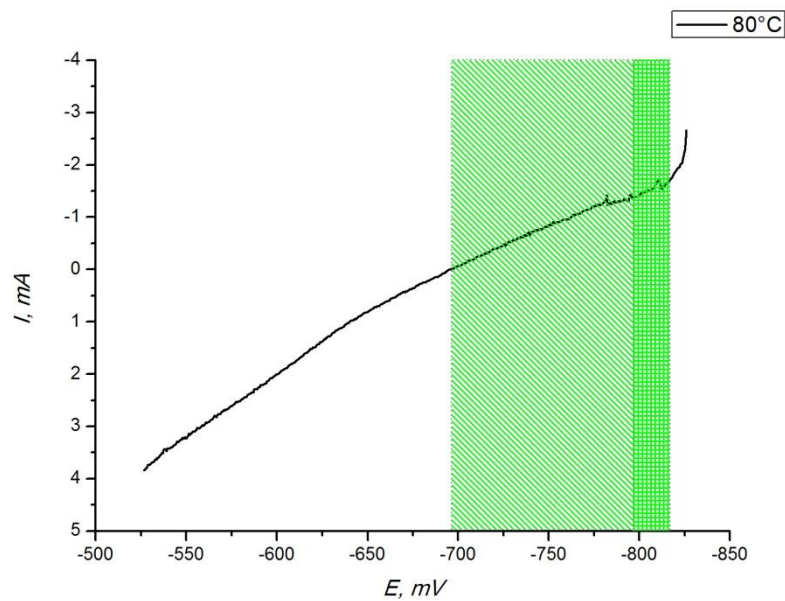
Slika 4-3 prikazuje grafičku ovisnost struje o elektrodnom potencijalu katode od ugljičnog čelika pri temperaturi od 60°C.



**Slika 4-3:** Polarizacijska krivulja za uzorak ugljičnog čelika pri 60°C

Iz slike 4-3 vidljive su oscilacije struje s porastom potencijala koje eventualno upućuje na smetnje prilikom mjerenja. Također, može se zamijetiti da je pri višim temperaturama nagib polarizacijske krivulje u sigurnosnom pojasu tj. platu (zeleno područje) nešto strmiji u odnosu na polarizacijske krivulje pri nižim temperaturama što ukazuje na manji utjecaj difuzije na katodnu reakciju redukcije kisika. Djelomična katodna zaštita uzorka ugljičnog čelika pri 60°C se proteže od -640 mV do -740 mV, dok se potpuna katodna zaštita postiže u intervalu zaštitnih potencijala od -740 mV do -820 mV. Područje potpune katodne zaštite je šire nego kod nižih temperatura, što ukazuje na povećanu sigurnost djelotvornije katodne zaštite pri višim temperaturama nego pri nižim temperaturama.

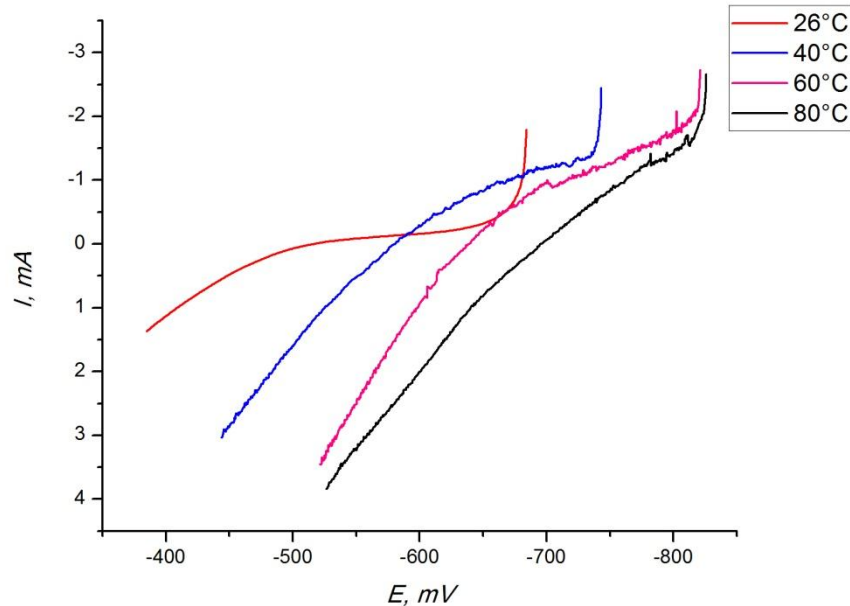
Slika 4-4 prikazuje grafičku ovisnost izmjerene struje o potencijalu katode od ugljičnog čelika pri temperaturi od 80°C.



**Slika 4-4:** Polarizacijska krivulja za uzorak ugljičnog čelika pri 80°C

Iz slike 4-4 vidljiva je skoro potpuna linearna ovisnost izmjerene struje o potencijalu bez jasno vidljivog strujnog platoa. Također, smetnje sustava pri mjerenju kod temperature od 80°C su značajnije u vidu izražajnijih pikova koji se ukazuju u intervalu potencijala sigurne katodne zaštite. Djelomična katodna zaštita ostvarena je u intervalu potencijala od -690 mV do -790 mV, dok je potpuna zaštita postignuta u užem području potencijala u rasponu od -790 mV do -820 mV. Na slici je vidljivo da je područje potpune katodne zaštite primjetno manje od onog pri temperaturi od 60°C.

Slika 4-5 prikazuje četiri polarizacijske  $I$ - $E$  krivulje pri različitim temperaturama za isti ispitivani uzorak ugljičnog čelika.

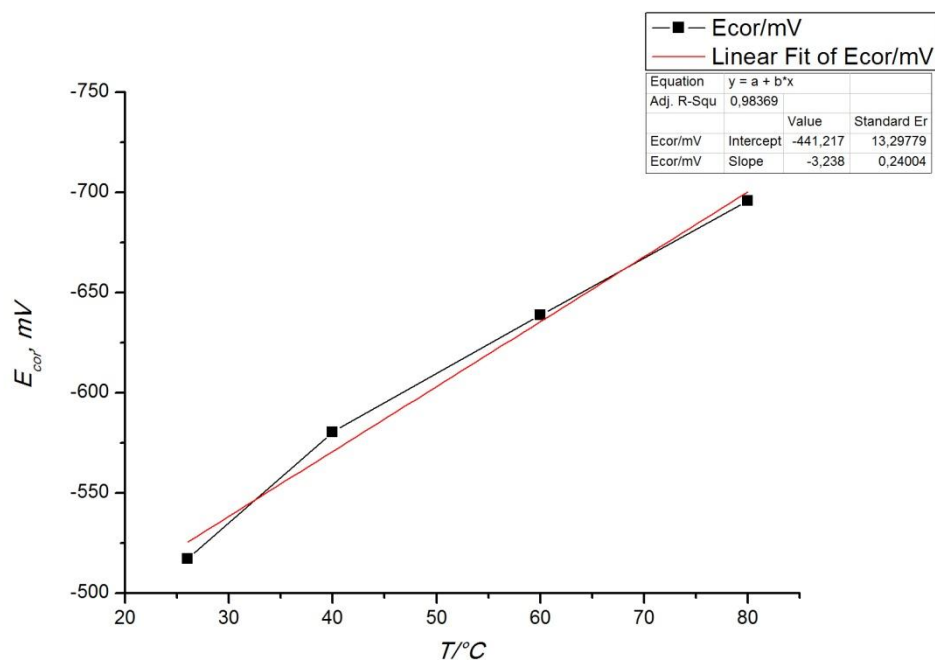


**Slika 4-5:** Četiri  $I$ - $E$  krivulje snimljene na katodi pri četiri različite temperature

Iz danog grafičkog prikaza na slici 4-5 vidljiva je razlika u snimljenim polarizacijskim krivuljama za isti uzorak ugljičnog čelika pri četiri različite temperature. U praksi je poželjno da se katodna zaštita provodi u području potencijala kod kojih je struja praktički neovisna o potencijalu. Pri temperaturi od 26°C strujni plato je jasno vidljiv, u tom području proces je pod difuzijskom kontrolom. Daljnjim porastom temperature područje u kojem je ugljični čelik potpuno katodno zaštićen sve je slabije vidljivo tj. plato je znatno strmiji u odnosu na plato pri sobnoj temperaturi. To se pripisuje tome da porastom temperature raste brzina difuzije kisika. Poznato je da najsporiji stupanj određuje brzinu reakcije, u ovom slučaju difuzija je ubrzana pa se može reći da je proces pod kinetičkom kontrolom uz limitiranu difuziju, točnije rečeno prisutna je mješovita kontrola procesa.

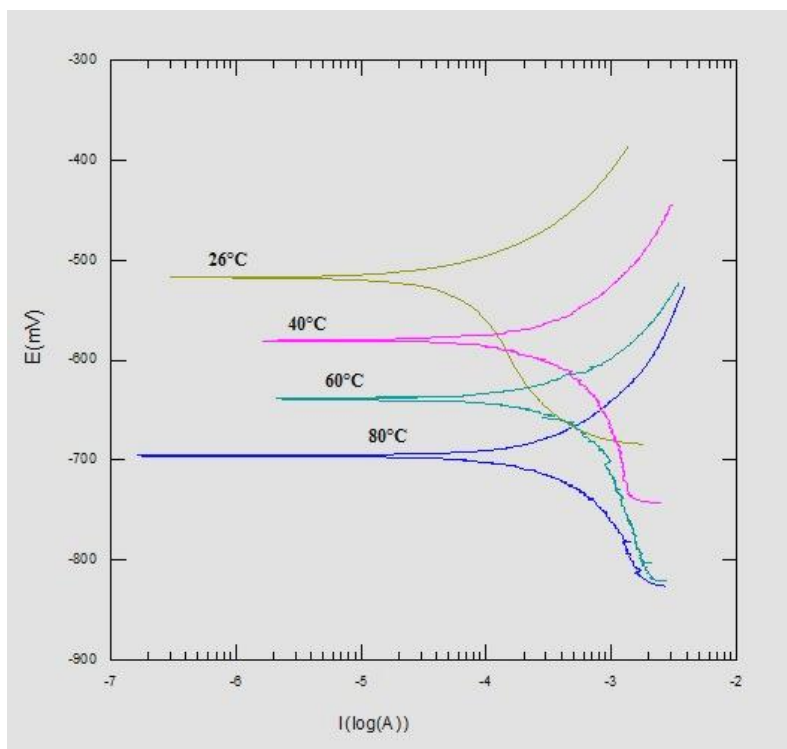
Porastom temperature djelotvorna katodna zaštita postaje kompliciranija za provedbu, što proizlazi iz činjenice da je učestalost smetnji pri mjerenju veća, a time i nestabilnost sustava raste jer potiče prijevremeno neželjenu reakciju razvijanja vodika.

Slika 4-6 prikazuje ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi. Iz grafičkog prikaza može se zaključiti da korozijski potencijal postaje sve negativniji s porastom temperature, i ta ovisnost je gotovo linearna.

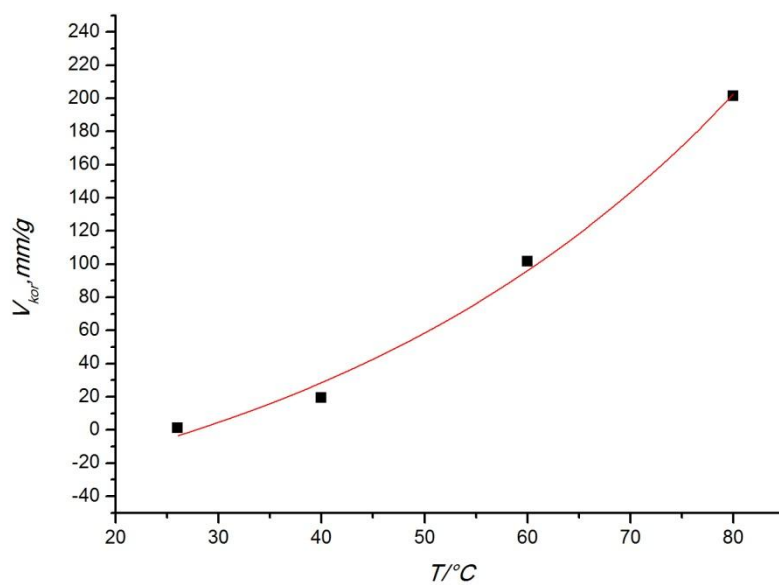


**Slika 4-6:** Ovisnost korozijskog potencijala o temperaturi

Na polulogaritamskom prikazu polarizacijskih krivulja (slika 4-7) vidljivo je da s porastom temperature od 20-80°C dolazi do porasta anodnih i katodnih struja, odnosno brzine korozije s temperaturom. Ovaj trend može se još bolje uočiti na slici 4-8. Pošto se radi o zatvorenom sustavu povećanjem temperature plinovi su manje topivi, a ovaj efekt kompenziran je povećanom brzinom difuzije. U zatvorenim sustavima, gdje kisik ostaje u posudi, brzina korozije raste i pri temperaturama iznad 80°C.

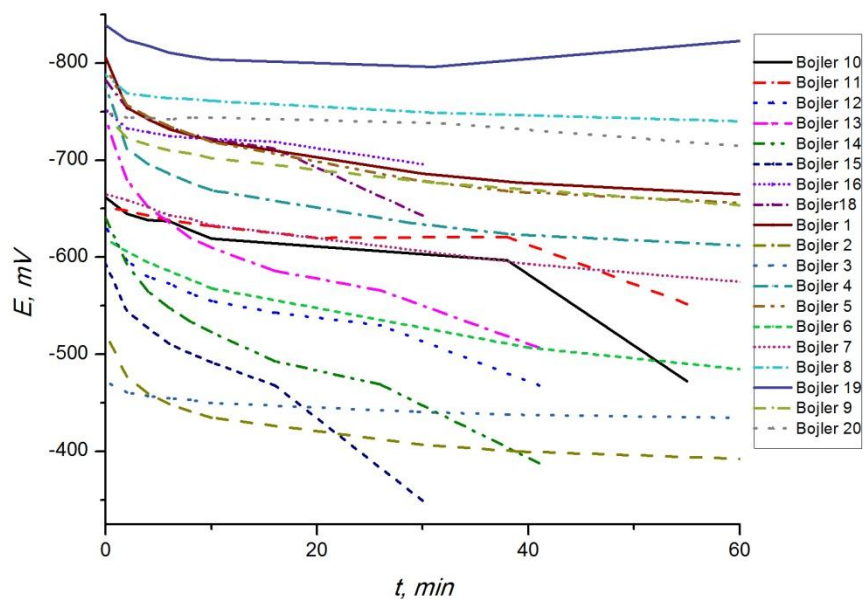


Slika 4-7: Polarizacijske krivulje dobivene pri četiri različite temperature



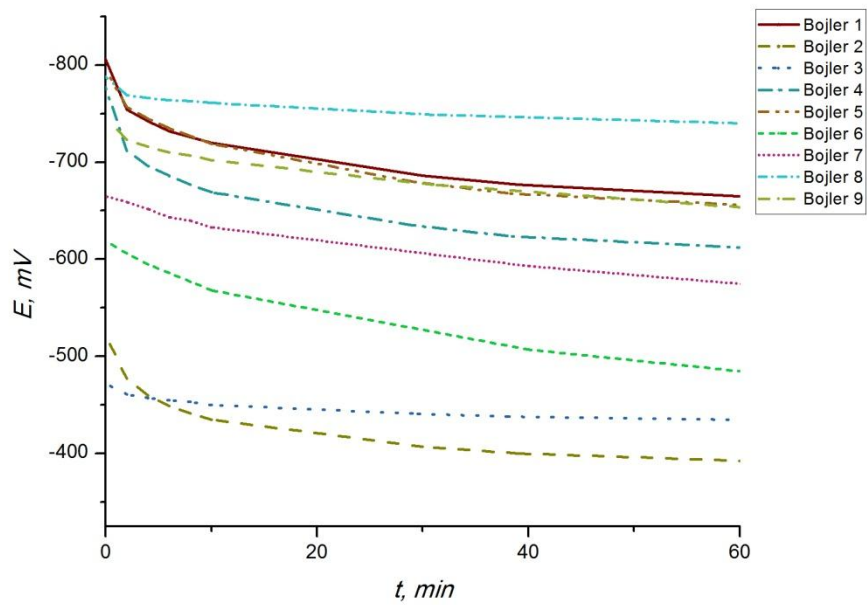
Slika 4-6: Ovisnost brzine korozije o temperaturi





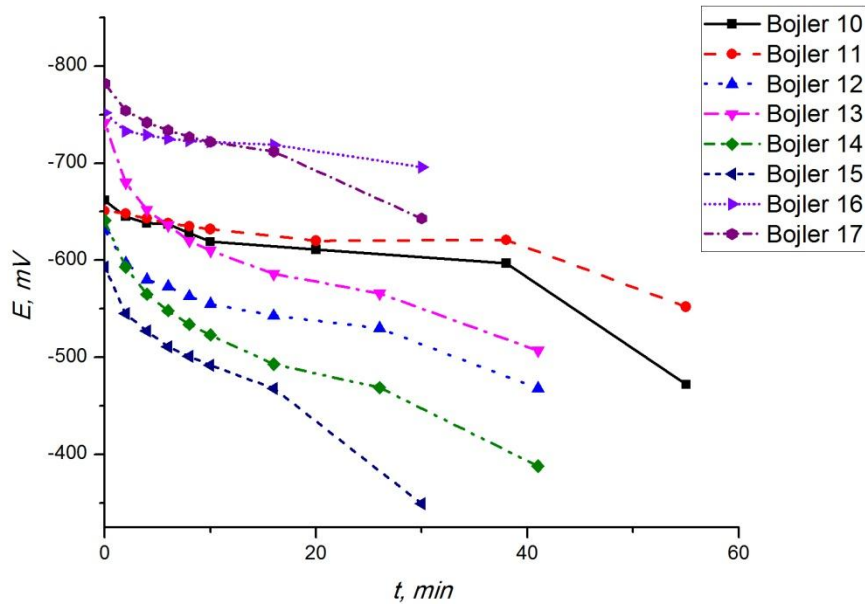
**Slika 4-7:** Depolarizacijske krivulje pojedinih spremnika vode

Depolarizacijska mjerenja provedena su direktno na bojleru isključivanjem napojne stanice iz zaštitne funkcije rada u različitim vremenskim periodima u rasponu od 128 min. Očekivano ponašanje depolarizacijskih krivulja bilježe bojleri čiji se potencijali, isključenjem iz sustava, asimptotski približavaju korozivskom potencijalu. Ostale krivulje bilježe neuobičajeno ponašanje, nagli pad ili nagli rast potencijala. Ova pojava može se objasniti činjenicom da ti bojleri imaju bakrene grijače zbog čega može doći do stvaranju galvanskog članka s ugljičnim čelikom kad se isključi napojna stanica iz funkcije rada.



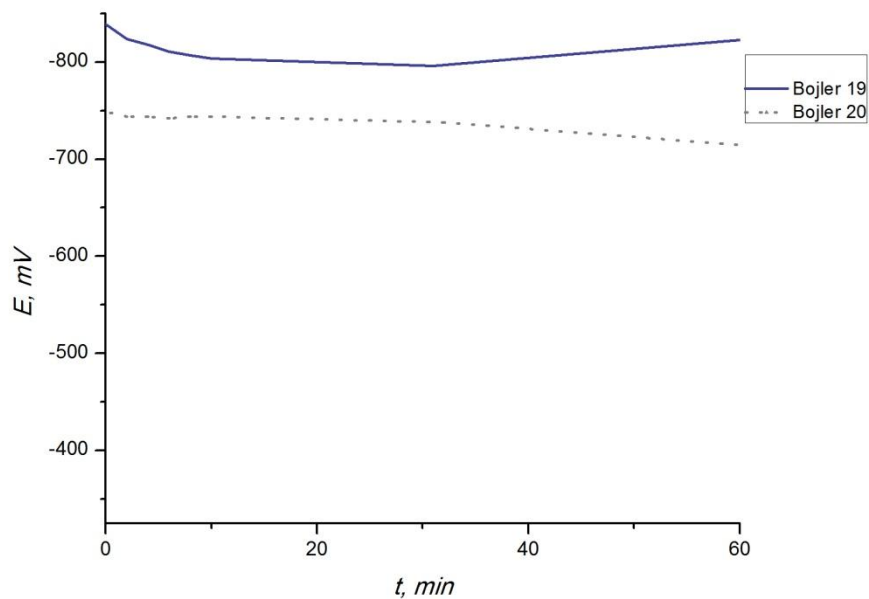
**Slika 4-8:** Očekivane krivulje depolarizacije

Na slici 4-10. prikazane su depolarizacijske krivulje spremnika 1-9 kod iz kojih je vidljivo da se potencijal asimptotski s vremenom približava korozivskom potencijalu.



**Slika 4-9:** Depolarizacijske krivulje s izraženim pomakom potencijala u pozitivnom smjeru

Slika 4-11 prikazuje drugu grupu depolarizacijskih krivulja. Ovakvo ponašanje depolarizacijskih krivulja nije uobičajeno niti očekivano. Vidljive anomalije odnosno anodni propadi potencijala u procesu depolarizacije pripisuju se prisustvu drugih metalnih vrsta u bojleru (bakreni grijači) koji nakon depolarizacije zbog galvanske različitosti stvaraju kompenzacijske struje.



**Slika 4-10:** Depolarizacijske krivulje s malim pomakom potencijala

Slika 4-12 prikazuje treću grupu depolarizacijskih krivulja. Bojleri 19 i 20 imaju ugrađene bakrene grijače u svoju konstrukciju, pa postoji mogućnost da je negdje u sustavu zaostao naboj koji potencijal štice objekta tj. bojlera drži pozitivnijim od onog kakav bi bio očekivan tijekom procesa depolarizacije. Vrijeme u kojem je provedena depolarizacija je relativno kratko, a samim time smanjena je mogućnost dobivanja novih saznanja o ovakvom netipičnom depolarizacijskom ponašanju.

## 5 ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitano je korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u desaliniziranoj vodi s ciljem određivanja ovisnosti brzine korozije o temperaturi vode kao i područja potencijala pri kojima se može provesti katodna zaštita ovog materijala. Utvrđeno je da brzina korozije ispitivanog čelika raste s porastom temperature. S druge strane s porastom temperature dolazi do pomaka korozijskog potencijala, a time i zaštitnog potencijala prema negativnijim vrijednostima. S promjenom temperature mijenja se i raspon potencijal u području potpune katodne zaštite i on je najširi pri temperaturi od 60°C.

Ispitivanja provedena na postojećim čeličnim spremnicima tople vode zaštićenima katodnom zaštitom pokazala su da kod dijela spremnika, po prekidu rada katodne zaštite, dolazi do depolarizacije sustava pri čemu se njihov potencijal asimptotski približava korozijskom potencijalu čelika. Kod spremnika koji sadrže bakrene grijače, uglavnom je uočeno da dolazi do znatnog pomaka potencijala u pozitivnom smjeru što je pripisano nastanku galvanskog članka između bakra i čelika. Na temelju ovih rezultata može se zaključiti da je katodna zaštita od iznimnog značaja za siguran rad ispitivanih spremnika.

## 6 SIMBOLI

$C$ , mol/L –koncentracija elektroaktivne vrste

$C_b$ , mol/L –koncentracija u masi elektrolita

$C_o$ , mol/L- koncentracija na površini elektrode

$D$ ,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  -difuzijski koeficijent

$E$ ,  $\text{V m}^{-1}$ -električno polje

$E_z$ , mV –zaštitini potencijal

$F$ ,  $\text{C mol}^{-1}$  - Faradayeva konstanta

$I_e$ , A - elektronska struja

$I_i$ , A - ionska struja

$I_{uk}$ , A - ukupna struja

$I_z$ , A - zaštitna struja

$j_a$ ,  $\text{Acm}^{-2}$ - gustoća anodne struje

$j_g$ ,  $\text{Acm}^{-2}$  - gustoća granične struje

$j_k$ ,  $\text{Acm}^{-2}$  -gustoća katodne struje

$j_{kor}$ ,  $\text{Acm}^{-2}$  - korozijska gustoća struje

$j_o$ ,  $\text{Acm}^{-2}$  - gustoća struje izmjene

$N$ ,  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$  - tok tvari

$u$ , - pokretljivost elektroaktivne vrste

$v_b$ ,  $\text{m s}^{-1}$  - brzina gibanja elektrolita u masi

$z$  – broj izmjenjenih elektrona u reakciji

$\delta_D$ , m - debljina Nernstovog difuzijskog sloja

$\nabla$ - diferencijalni operator

## 7 LITERATURA

1. Bos, T., Prediction of coating durability, Early detection using electrochemical methods, W.M. Bos (2008)
2. Jarić, B., Rešetić, A., Korozija- Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert (2003)
3. Rački-Weihnacht N., Boje i lakovi- jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d. Zagreb (2004)
4. Martinez, S., Huković Metikoš, M., Interna skripta- Praktikum iz elektrokemije, FKIT (2004)
5. Elektrodni procesi, preuzeto 04. Rujna 2017., s internetske stranice: [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/ELEKTRODNI\\_PROCESI\\_-\\_skripta%5B3%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/ELEKTRODNI_PROCESI_-_skripta%5B3%5D.pdf)
6. Stupnišek- Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT (2007)
7. Roberge, Pierre R., Handbook of Corrosion Engineering, Mcgraw- Hill Handbooks (1999)

## 8 ŽIVOTOPIS

Ana-Marija Vican [REDACTED] Osnovnu školu "Ivana Mažuranića" završila je 2009. godine u Posušju, a 2013. godine završila je srednju školu "Gimnazija fra Grge Martića" u Posušju. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala upisuje 2013. godine. Stručnu praksu odradila je u rujnu 2016. godine u tvornici kabela Miviko d.o.o. Posušje.