

Korozijska oštećenja u sustavima gospodarenja vodom

Piličić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:469406>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

DIPLOMSKI RAD

Marko Piličić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Marko Piličić

Zagreb, 2022.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Vesni Alar na ukazanoj pomoći i susretljivosti tijekom pisanja rada. Također se zahvaljujem pokojnom dr.sc. Vinku Šimunoviću koji je uvelike pomogao u izradi diplomskog rada te ostalim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala na ukazanoj pomoći.

Posebne zahvale mojim roditeljima Mirku i Jeli, braći Luki i Mateju te rodbini na strpljenju i podršci tijekom studiranja.

Marko Piličić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

| | |
|--|---------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum: | Prilog: |
| Klasa: 602-14/22-6/1 | |
| Ur. broj: 15-1703-22- | |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **MARKO PILIČIĆ** Mat. br.: 0035205909

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska oštećenja u sustavima gospodarenja vodom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion damages in water management systems**

Opis zadatka:

U tehnološkim procesima koji se koriste za obradu voda, poput postrojenja za pripremu vode za piće, postrojenja za pripremu tehnoloških voda, postrojenja za desalinizaciju, obradu otpadnih voda i sl., ali i sustavima cjevovoda za distribuciju vode poput vodovoda i sustava hladne i tople vode u objektima koriste se različiti konstrukcijski materijali pri čemu svaki od njih ima svoja svojstva korozijske otpornosti ili pak sklonosti pojedinim specifičnim korozijskim procesima. Posljedica korozijskih oštećenja su veliki troškovi kao i značajni gubici vode.

U teorijskom dijelu rada potrebno je prikazati štete nastale uslijed korozije u vodnom gospodarstvu i dati prikaz konstrukcijskih materijala koji se koriste u sustavima gospodarenja vodom te njihovih svojstava korozijske otpornosti. Detaljno izučiti korozijske fenomene karakteristične za pojedine materijale i dati smjernice za izbjegavanje korozijskih oštećenja.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti odgovarajuća ispitivanja uzoraka realnih korozijskih oštećenja nastalih prilikom eksploatacije, a koji su dostupni u Laboratoriju za zaštitu materijala, s ciljem utvrđivanja uzroka pojave korozije i vrste mehanizma razaranja. Analizirati rezultate i izvesti zaključke.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
29. rujna 2022.

Rok predaje rada:
1. prosinca 2022.

Predviđeni datum obrane:
12. prosinca do 16. prosinca 2022.

Zadatak zadao: *V. Alar*
prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednica Povjerenstva:
Biserka Runje
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

| | |
|---|------|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | IV |
| POPIS OZNAKA | V |
| POPIS KRATICA | VI |
| SAŽETAK..... | VII |
| SUMMARY | VIII |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. KOROZIJA U SUSTAVIMA GOSPODARENJA VODOM..... | 2 |
| 2.1. Utjecajni čimbenici na korozivnost vode..... | 4 |
| 2.1.1. Sadržaj klorida | 4 |
| 2.1.2. Temperatura | 6 |
| 2.1.3. Brzina strujanja vode | 6 |
| 2.1.4. Mikrobiološka aktivnost | 6 |
| 2.1.5. Razina otopljenog kisika u vodi..... | 7 |
| 2.2. Korozivno djelovanje vode | 8 |
| 2.3. Najčešće primjenjivani materijali u vodnom gospodarstvu..... | 10 |
| 2.4. Korozija kao uzrok onečišćenja pitke vode | 11 |
| 2.5. Štetni materijali za ljudsko zdravlje koji se primjenjuju u vodnom gospodarstvu | 13 |
| 2.5.1. Olovo..... | 13 |
| 2.5.2. Bakar | 13 |
| 2.5.3. Željezo..... | 14 |
| 3. ŠTETE USLIJED KOROZIJE U VODNOM GOSPODARSTVU | 15 |
| 3.1. Postrojenja za pripremu i distribuciju vode za piće | 15 |
| 3.2. Korozijska oštećenja recirkulacijskog cjevovoda tople vode | 18 |
| 3.3. Prikazi korozijskih oštećenja na različitim cjevovodima..... | 20 |
| 4. Najčešći tipovi korozijskih oštećenja u sustavima gospodarenja vodom..... | 25 |
| 4.1. Mikrobiološki poticana korozija | 25 |
| 4.2. Opća korozija | 28 |
| 4.3. Rupičasta korozija (pitting)..... | 30 |
| 4.3.1. PREN – otpornost materijala na rupičastu koroziju | 31 |
| 4.4. Metode zaštite od korozije | 32 |
| 5. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA..... | 33 |
| 5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom | 33 |
| 5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ok} | 34 |
| 5.1.2. Linearna polarizacija..... | 35 |
| 5.1.3. Tafelova ekstrapolacija (potenciodinamička polarizacijska metoda)..... | 36 |
| 5.1.4. Ciklička polarizacija | 38 |
| 6. EKSPERIMENTALNI DIO | 41 |

| | |
|---|----|
| 6.1. Uvod..... | 41 |
| 6.2. Kemijski sastav ispitnih uzoraka..... | 42 |
| 6.3. Priprema uzoraka za elektrokemijsko ispitivanje | 43 |
| 6.4. Elektrokemijska ispitivanja ugljičnog čelika | 44 |
| 6.4.1. Određivanje korozijskog potencijala ugljičnog čelika..... | 44 |
| 6.4.2. Određivanje polarizacijskog otpora ugljičnog čelika..... | 45 |
| 6.4.3. Određivanje brzine korozije ugljičnog čelika | 46 |
| 6.5. Elektrokemijska ispitivanja nehrđajućeg čelika..... | 47 |
| 6.5.1. Ispitivanje korozijskog potencijala nehrđajućeg čelika | 47 |
| 6.5.2. Ispitivanje piting potencijala i zaštitnog potencijala nehrđajućeg čelika..... | 48 |
| 7. ZAKLJUČAK..... | 49 |
| LITERATURA..... | 50 |

POPIS SLIKA

| | | |
|-----------|---|----|
| Slika 1. | Distribucijski sustav vodoopskrbe [4] | 2 |
| Slika 2. | Posljedice puknuća cjevovoda [6] | 3 |
| Slika 3. | Prikaz dijela aerobnih i anaerobnih bakterija povezanih s MIC procesima [10] | 7 |
| Slika 4. | Cijev korištena u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda [11]..... | 8 |
| Slika 5. | Elektrokemijske reakcije u vodenoj otopini [14] | 9 |
| Slika 6. | Korozijski produkti unutar cjevovoda tehnološke vode [10] | 11 |
| Slika 7. | Propuštanje vode u području zavarenog spoja na čeliku AISI 304L izazvano korozijskim procesima uslijed mikrobiološkog djelovanja [10] | 16 |
| Slika 8. | Nakupine u području zavarenih spojeva na unutarnjim stjenkama cjevovoda čelika AISI 304L (lijevo) i korozijski produkti i propuštanje vode na vanjskim stjenkama (desno) [10] | 17 |
| Slika 9. | Prikaz oštećenja – propuštanje vode i oštećivanje objekta [10] | 18 |
| Slika 10. | Shematski prikaz sustava tople vode [10] | 19 |
| Slika 11. | Rovna korozija uzduž zavara ispod nakupina hrđe [10] | 19 |
| Slika 12. | Korozija recirkulacijskog cjevovoda [18] | 20 |
| Slika 13. | Korozija cjevovoda u sustavu tople vode [19] | 21 |
| Slika 14. | Korozija cjevovoda u podzemnoj garaži [18] | 22 |
| Slika 15. | Oštećenje cjevovoda od ugljičnog čelika [19] | 23 |
| Slika 16. | Nakupine bakterija na zavarenom spoju stijenke cijevi od čelika EN 1.4307 [20] | 27 |
| Slika 17. | Ujednačena (ravnomjerna) i neravnomjerna opća korozija te visokotemperaturni napad [21]..... | 28 |
| Slika 18. | Korozija parne cijevi | 29 |
| Slika 19. | Vrste jamica nastalih zbog rupičaste korozije [18] | 30 |
| Slika 20. | Mjerna oprema za elektrokemijska ispitivanja..... | 33 |
| Slika 21. | Prikaz elektroda kod elektrokemijskih ispitivanja [26]..... | 34 |
| Slika 22. | Dijagram koji prikazuje iznos korozijskog potencijala (E_{kor}) u vremenu [26]..... | 35 |
| Slika 23. | Određivanje polarizacijskog otpora R_p [26] | 36 |
| Slika 24. | Potenciodinamička polarizacija [26] | 38 |
| Slika 25. | Dijagram cikličke polarizacije (za uzorak sklon pitingu) [28]..... | 40 |
| Slika 26. | Uređaj za ispitivanje kemijskog sastava uzoraka - prijenosni X-Ray uređaj | 42 |
| Slika 27. | Ispitni uzorak ugljičnog čelika prije i nakon brušenja | 43 |
| Slika 28. | Ispitni uzorak nehrđajućeg čelika EN 1.4301 | 43 |
| Slika 29. | Dijagram korozijskog potencijala za ugljični čelik u ovisnosti o vremenu | 44 |
| Slika 30. | Dijagram linearne polarizacije ugljičnog čelika u vodovodnoj (crveno) i destiliranoj (plavo) vodi | 45 |
| Slika 31. | Dijagram potenciodinamičke polarizacije ugljičnog čelika u vodovodnoj (crvena) i destiliranoj (plava) vodi | 46 |
| Slika 32. | Dijagram korozijskog potencijala nehrđajućeg čelika u ovisnosti o vremenu u destiliranoj (plava) i vodovodnoj (crvena) vodi | 47 |
| Slika 33. | Dijagram cikličke polarizacije nehrđajućeg čelika u destiliranoj (plava) i vodovodnoj (crvena) vodi | 48 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Vrste voda s obzirom na sadržaj klorida [9]..... | 5 |
| Tablica 2. Tvrdoća pitke vode s obzirom na koncentraciju otopljenih iona CaCO_3 [9] | 5 |
| Tablica 3. Prikaz rangiranih nehrđajućih čelika s obzirom na PREN [24] | 31 |
| Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka ugljičnog i nehrđajućeg čelika..... | 42 |
| Tablica 5. Korozijski potencijal za ugljični čelik..... | 44 |
| Tablica 6. Polarizacijski otpor ugljičnog čelika | 45 |
| Tablica 7. Parametri korozije za ugljični čelik dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom..... | 46 |
| Tablica 8. Korozijski potencijal za nehrđajući čelik (EN 1.4301) u destiliranoj i vodovodnoj vodi..... | 47 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Mjerna jedinica | Opis oznake |
|--------------------|------------------------|--|
| E_{pit} | mV | Potencijal nastanka rupičaste korozije |
| E_{kor} | mV | Korozijski potencijal |
| E_{zpit} | mV | Zaštitni potencijal |
| j_{kor} | A/m ² | Gustoća korozijske struje |
| v_{kor} | mm/god | Brzina korozije |
| β_{k} | V/dek | Nagib katodnog pravca |
| β_{a} | V/dek | Nagib anodnog pravca |
| R_{p} | Ω | Polarizacijski otpor |
| i | Am ⁻² | Gustoća struje |
| t | s | Vrijeme |
| ρ | kg/m ³ | Gustoća materijala |
| η | V | Prenapon |
| i_0 | Am ⁻² | Gustoća struje izmjene |
| T | K | Temperatura |

POPIS KRATICA

| Kratika | Opis |
|---------|---|
| MIC | <i>Microbiologically influenced corrosion</i> – mikrobiološki poticana korozija |
| ISO | <i>International organization for standardization</i> – Međunarodna organizacija za standardizaciju |
| PREN | <i>Pitting resistance equivalent number</i> – ekvivalentni otpor prema rupičastoj koroziji |
| ZKE | Zasićena kalomel elektroda |
| ppm | <i>Parts per milion</i> – dijelova na milijun (10^{-6}) |
| OCP | <i>Open circuit potential</i> – potencijal otvorenog strujnog kruga |
| AISI | <i>American iron and steel institute</i> – Američki institut za željezo i čelik |
| pH | <i>Potential hydrogen</i> - mjera kiselosti, odnosno lužnatosti otopine |
| EN | <i>European standards</i> – europski standardi |
| ZUT | Zona utjecaja topline kod zavarenog spoja |
| EW | <i>Equivalent weight</i> – ekvivalentna masa tijela |

SAŽETAK

U sustavima gospodarenja vodom upotreba cjevovoda i raznih tehnoloških procesa koji se koriste za obradu voda poput postrojenja za pripremu vode za piće, postrojenja za pripremu tehnoloških voda, postrojenja za desalinizaciju, obradu otpadnih voda i slično koriste se različiti konstrukcijski materijali. Svaki od materijala ima svoja svojstva otpornosti ili sklonosti specifičnim vrstama korozijskih procesa. Korozija materijala koji se koriste u sustavim gospodarenja vodom ima za posljedicu vrlo velike troškove i značajne gubitke vode, s toga je nužno posebnu pažnju posvetiti pravilnom odabiru materijala, uzimajući u obzir agresivni okoliš u kojem će se nalaziti.

U teorijskom dijelu rada prikazane su štete koje su nastale kao posljedica korozije u vodnom gospodarstvu te su prikazani konstrukcijski materijali koji se koriste u sustavima gospodarenja vodom. Također je dan prikaz najčešćih pojava oblika korozije te mogućnosti sprečavanja istih.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je elektrokemijsko ispitivanje istosmjernom strujom na uzorcima od nehrđajućeg (EN 1.4301) i ugljičnog čelika te su analizirani dobiveni rezultati.

Ključne riječi: voda, cjevovod, korozija, ugljični čelik, nehrđajući čelik

SUMMARY

In water management systems, the use of pipelines and various technological processes used for water treatment, such as plants for the preparation of drinking water, plants for the preparation of technological water, plants for desalination, wastewater treatment and so on, various construction materials are used. Each of the materials has its own properties of resistance or tendency to specific types of corrosion processes. Corrosion of the materials used in the water management system results in very high costs and significant water losses, with the fact that it is necessary to pay special attention to the correct selection of materials, taking into account the aggressive environment in which they will be located.

In the theoretical part of the paper, the damage caused by corrosion in water management is presented, and the construction materials used in water management systems are presented. It is also a presentation of the most common forms of corrosion and the possibility of preventing them.

In the experimental part of the work, electrochemical testing with direct current was carried out on stainless steel (EN 1.4301) and carbon steel samples, and the obtained results were analyzed.

Key words: water, pipeline, corrosion, carbon steel, stainless steel

1. UVOD

Voda je sastavni dio čovjeka, njegove povijesti i budućnosti življenja. Sve civilizacije rasle su i padale s vodom tako da je i problem našeg opstanka usko povezan s osiguranjem dovoljnih količina i kakvoće vode. Eksponencijalni rast čovječanstva usporedno prati i eksponencijalni rast potrošnje vode. Osiguranje dovoljne količine i kakvoće vode postaje globalni svjetski problem 21. stoljeća. Iz tog razloga ulaganja u proizvodnju vode pokazuju ekonomsku opravdanost i imaju svoju budućnost [1].

Od ukupne količine vode mali dio od cca 1 % slatke vode stoji nam na raspolaganju za sve aktivnosti te se ta voda koristi za piće, hlađenje, grijanje, industrijsku namjenu, sport, rekreaciju itd. Ovaj mali djelić ukupne mase vode trebao bi biti sasvim dovoljan za normalan život čovječanstva, ali zbog neravnomjerne rasprostranjenosti sve više se poseže za vodom iz mora kako bi se zadovoljile svakodnevne potrebe [1].

Problem pucanja vodovodnih cijevi također nije novost. Sve češće se može naići na vijesti o tome kako je dio grada ostao bez vode. Takvi slučajevi, osim što su neugodni za građane zbog onemogućenog pristupa vodi za piće, tuširanje, pranje i slično još su veći problem za poduzeća koja moraju zaustaviti svoj pogon radi nedostatka vode izazvanim puknućima cijevi. U takvim slučajevima najmanji problem je sama zamjena cijevi, nego upravo troškovi koji nastaju zbog zaustavljanja cijelog pogona tijekom zamjene vodovodnih cijevi.

Do puknuća u velikoj većini dolazi zbog korozije. Korozija podzemnih konstrukcija složen je proces koji ima elektrokemijsku prirodu. U kontaktu sa zemljom koja sadrži različite pokretače procesa korozije, vlagu, minerale, bakterije itd. navedene konstrukcije počinju brzo korodirati [2].

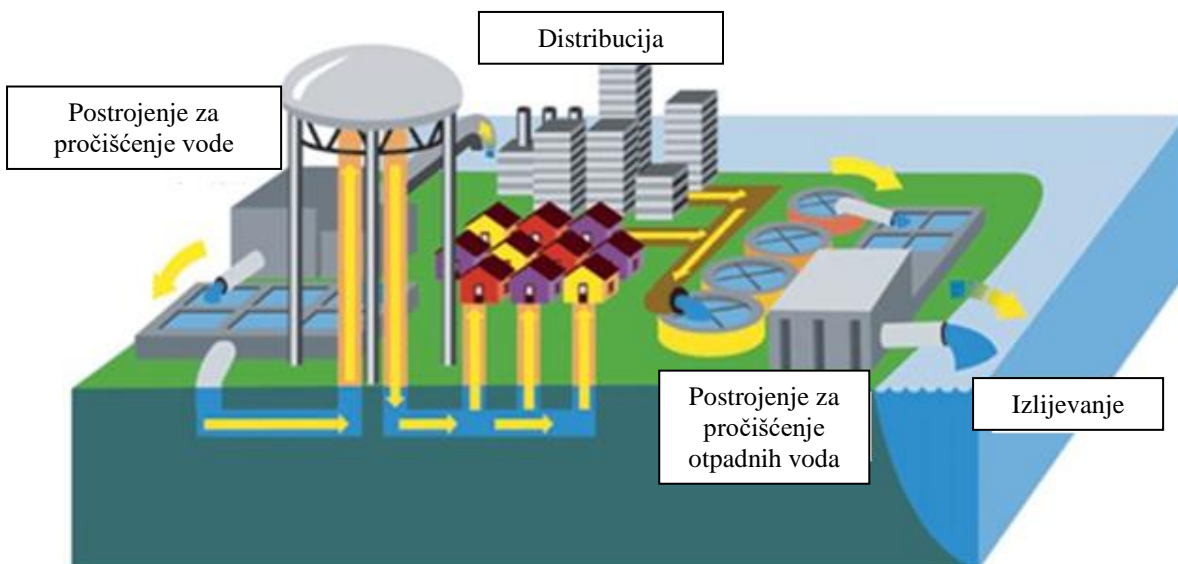
U ovome radu određena je brzina korozije ugljičnog i nehrđajućeg čelika u vodovodnoj i destiliranoj vodi.

2. KOROZIJA U SUSTAVIMA GOSPODARENJA VODOM

Upravljanje vodama je temeljna djelatnost za to zaduženih državnih ustanova prema kojima se u skladu načela održivoga razvoja, ostvaruje cjeloviti nadzor i upravljanje. Voda je najvrjednija prirodna sirovina, tvar prijeko potrebna za opstanak svih živih organizama, ali i za industrijski i tehnološki napredak čovječanstva. Nedovoljna količina vode na širem geografskom području može biti zapreka u razvijanju društvenih i gospodarskih djelatnosti na tom prostoru. Osim opasnosti nedostatka vode, potrebno je brinuti i o čistoći vode, odnosno poduzeti sve mjere kako bi se spriječio kako gubitak, tako i zagađivanje vode.

Sustavi distribucije vode sastoje se od međusobno povezanih nizova komponenti (slika 1), a uključuju [3]:

- cijevi
- skladišne objekte
- komponente koje prenose pitku vodu.



Slika 1. Distribucijski sustav vodoopskrbe [4]

Sustavi distribucije vode zadovoljavaju potrebe zaštite od požara u [3]:

- gradovima
- domovima
- školama
- bolnicama
- poduzećima
- industriji.

Među najvažnijim pitanjima je problem korozije vodovodnih cijevi i njezini složeni međusobno povezani uzročni čimbenici. Kada materijal cijevi dođe u dodir s vodom, neizbježno dolazi do degradacije zbog elektrokemijskih reakcija. Različiti sastojci pročišćene pitke vode, raznolikost materijala koje su konstruktori odabrali za sustave cjevovoda za vodu, čimbenici okoliša kao što su uvjeti tla i raznolikost tehnika koje se usvajaju za sprječavanje korozije, sve to zajedno stvara vrlo složen problem [5]. Slika 2 prikazuje posljedice nastale korozijom cjevovoda.



Slika 2. Posljedice puknuća cjevovoda [6]

2.1. Utjecajni čimbenici na korozivnost vode

Korozija je elektrokemijska oksidacijska reakcija koja ponovno pretvara metal u njegovo izvorno stanje rude (metalni oksid) u kojem ostaje stabilan. Gotovo svi metali će korodirati u prisutnosti kisika i vlage. Različiti metali povezani izravno ili preko elektrolita tvore galvanski članak koji pokreće reakciju korozije [5].

Bitni parametri kvalitete vode koji u osnovi utječu na elektrokemijsko propadanje cjevovodnih sustava uključuju kemijski sastav vode i pH vrijednost. Sadržaj klorida, mikrobiološka aktivnost vode, temperatura, brzina vode te otopljeni kisik i drugi plinovi utječu na pojavu korozije. Ovi parametri vode mogu utjecati na stvaranje kamenca, dugotrajnost zaštitnih premaza i stopu propadanja materijala cijevi [5].

2.1.1. Sadržaj klorida

Iako voda sama po sebi ima definiranu molekularnu strukturu, slatka voda koju nalazimo u cjevovodima, rashladnim sustavima, postrojenjima za desalinizaciju, itd. nije čista tvar te u sebi sadrži brojne razgrađene elemente i spojeve. Neki od tih elemenata i spojeva su kalcij, magnezij, mangan, sumpor, željezo, bakar, olovo, kloridi, sulfati, karbonati te bikarbonati. Kemija je jedan od najbitnijih čimbenika koji utječe na koroziju metala u vodi. Razgrađene soli, kao kloridi i sulfati, ne samo da povećavaju agresivnost vode, nego utječu i na sposobnost vode da stvara zaštitne naslage. Generalno gledajući, sa porastom klorida u vodi raste i njena korozivnost kao medija [7].

Kloridni ioni se obično nalaze u svim vrstama voda i u mnogim vrstama soli. Koncentracija klorida u vodi ovisi o kvaliteti vode [8].

Tablica 1 prikazuje grube procjene razine klorida u različitim vodama.

Tablica 1. Vrste voda s obzirom na sadržaj klorida [9]

| Vrsta vode | koncentracija Cl ⁻ , ppm |
|------------|-------------------------------------|
| čista | - |
| pitka | do 350 |
| svježa | do 1000 |
| boćata | 1.000 – 15.000 |
| morska | > 15.000 |
| slana | > 25.000 |

Pod pojmom čiste vode smatramo destiliranu i demineraliziranu vodu. Osim udjelom otopljenih klorida pitka voda karakterizira se prema "tvrdoći" koja ovisi o udjelu otopljenog kalcijevog karbonata (CaCO₃) kako je prikazano u tablici 2.

Tablica 2. Tvrdoća pitke vode s obzirom na koncentraciju otopljenih iona CaCO₃ [9]

| Pitka voda | CaCO ₃ , ppm |
|---------------|-------------------------|
| meka | 0-75 |
| srednje tvrda | 76-150 |
| tvrda | 150-300 |

2.1.2. Temperatura

Korozivnost vode obično raste s povećanjem temperature. Treba biti posebno oprezan pri odabiru materijala, jer povišena temperatura u kombinaciji s višom koncentracijom halogenih elemenata može biti izrazito pogodna za pojavu korozijskih oštećenja [8].

Iznimka tome su materijali kod kojih je prisutan biofilm. Kod takvih uvjeta, voda povišene temperature može pozitivno utjecati na korozijsku otpornost, jer biofilm obično nije aktivan pri temperaturama od 15 do 40 °C [8].

2.1.3. Brzina strujanja vode

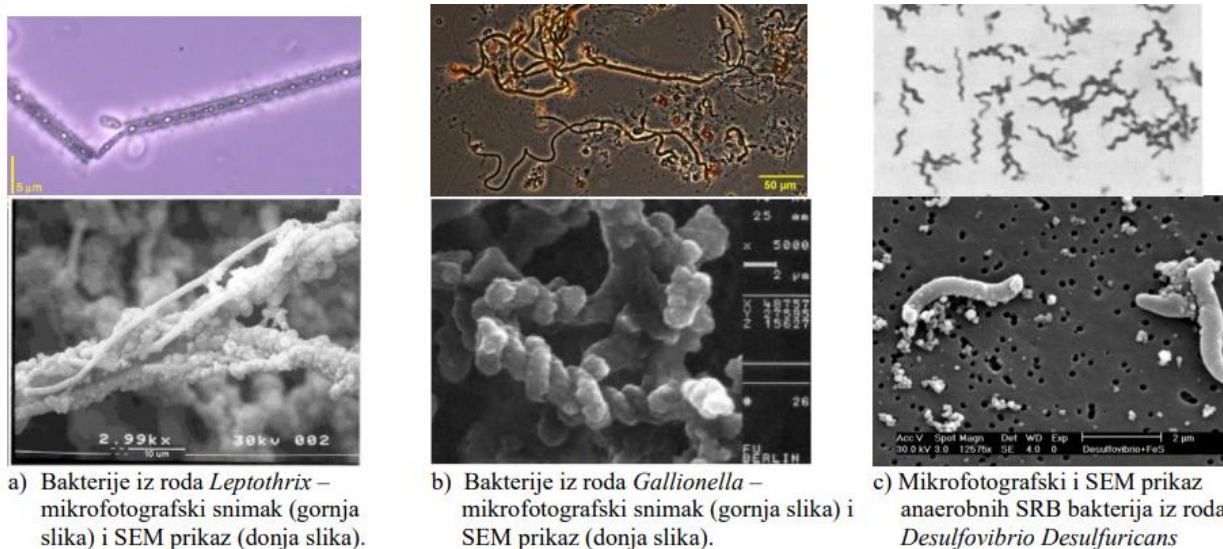
Utjecaj brzine strujanja vode na korozijske procese razlikuje se ovisno o vrsti materijala. Kod materijala koji svoju otpornost na koroziju postižu stvaranjem pasivnog filma oksida, kao što je npr. nehrđajući čelik sa svojim zaštitnim slojem kromovih oksida debljine svega par nanometara, strujanje vode povoljno utječe na korozijska svojstva jer gibanjem vode kisik se bolje rasprostire vodom, te tako olakšava uspostavljanje i održavanje pasivnog filma oksida. Nehrđajući čelik tolerira strujanje vode brzinom do 30 m/s. Sa gledišta sigurnost na rupičastu koroziju, strujanje vode pozitivno utječe na korozijska svojstva čelika. Veća je vjerojatnost za pojavom rupičaste korozije u vodama stajaćicama [8].

2.1.4. Mikrobiološka aktivnost

Nakon dužeg vremena izloženosti uvjetima prirodne vode, dolazi do lokalnog rasta i nakupljanja mikroorganizama na površini nehrđajućeg čelika. Takva pojava može imati izrazito štetne posljedice te izazvati korozijske reakcije ispod nakupine biofilma.

Svježa voda je svaka površinska ili podzemna voda koja sadrži do 1000 ppm klorida; tu su također uključene otpadna voda iz kućanstava i otpadna voda iz industrije. Od pitke vode razlikuje se u postavljenim uvjetima kemijskog sastava i postupcima obrade kroz koje ove vode prolaze. S obzirom da svježe vode nisu pročišćene u njima su prisutne organske tvari i mikroorganizmi koji mogu biti aerobni i anaerobni.

Aerobne bakterije (npr. *Leptothrix* ili *Gallionella*) (slika 3a i 3b) mogu prouzročiti koroziju stvaranjem depozita željeza ili mangana. Anaerobni organizmi (bakterije koje reduciraju sulfate, npr. *Desulfovibrio Desulfuricans*) (slika 3c) utječu na pojavu korozije stvaranjem biomase i izlučivanjem hidrogen sulfida [10].



a) Bakterije iz roda *Leptothrix* – mikrofotografski snimak (gornja slika) i SEM prikaz (donja slika).

b) Bakterije iz roda *Gallionella* – mikrofotografski snimak (gornja slika) i SEM prikaz (donja slika).

c) Mikrofotografski i SEM prikaz anaerobnih SRB bakterija iz roda *Desulfivibrio Desulfuricans*

Slika 3. Prikaz dijela aerobnih i anaerobnih bakterija povezanih s MIC procesima [10]

Biofilm gubi svoj katalitički efekt ukoliko se voda zagrije do kritične temperature. Kritična temperatura ovisi o mikrobiologiji vode, a kreće se između 15 i 40 °C. Na odgovarajućoj temperature korozivnost vode uvelike se smanjuje [8].

2.1.5. Razina otopljenog kisika u vodi

S obzirom da su reduksijske reakcije dominantne kod katodne reakcije u vodi, otopljeni kisik važan je čimbenik koji utječe na agresivnost vode. U svrhu rješavanja tog problema mogu se vodi dodati razni oksidirajući kemijski spojevi, prvenstveno oni koji sadrže kloride [8].

U prisutnosti jakih oksidansa, potencijal otvorenog kruga, skraćeno OCP (eng. open circuit potential) može polarizirati nehrđajući čelik u pozitivnom, anodnom smjeru te potaknuti rupičastu koroziju ili koroziju u procjepu ukoliko potencijal bude prevelik.

Iz tog razloga moguć je i povećani rizik od lokalne korozije na mjestima gdje se oksidansi dodaju u vodi [8].

2.2. Korozivno djelovanje vode

Ispitivanje korozije u slatkovodnim okruženjima provodi se kako bi se odredile karakteristike vode, ocijenilo ponašanje različitih materijala kada su izloženi vodi i procijenila vrsta zaštite koju je potrebno provesti. Na primjer, voda u rashladnim sustavima često je analizirana kako bi se odredilo koliko korozije bi se moglo pojaviti na odabranom materijalu. Razna ispitivanja se koriste kako bi se odabrao prigodan materijal za izradu cjevovoda. Različite alternativne vrste ispitivanja vode mogu se provesti u pilot postrojenjima [7].

Voda je ekonomski resurs koji nam stoji na raspolaganju u ograničenoj količini. Međutim voda je i jedan od glavnih uzročnika problema korozije. Korozija metala rezultat je kemijskih (ili elektrokemijskih) reakcija materijala s drugim metalom i okolišem, a rezultira razaranjem materijala. Za vrijeme odvijanja korozije, u kontaktu površine metala i elektrolita događaju se elektrokemijske reakcije oksidacije i redukcije pri čemu se razvija kisik odnosno vodik. Brzina reakcija određena je brzinom izmjene elektrona koja za posljedicu ima razaranje materijala [7].

Na slici 4 prikazana je cijev koja se koristila u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, ovaj slučaj korozije uzrokovali su mikrobi pod nazivom sulfat-reducirajuće bakterije koje su čest slučaj u postrojenjima otpadnih voda.

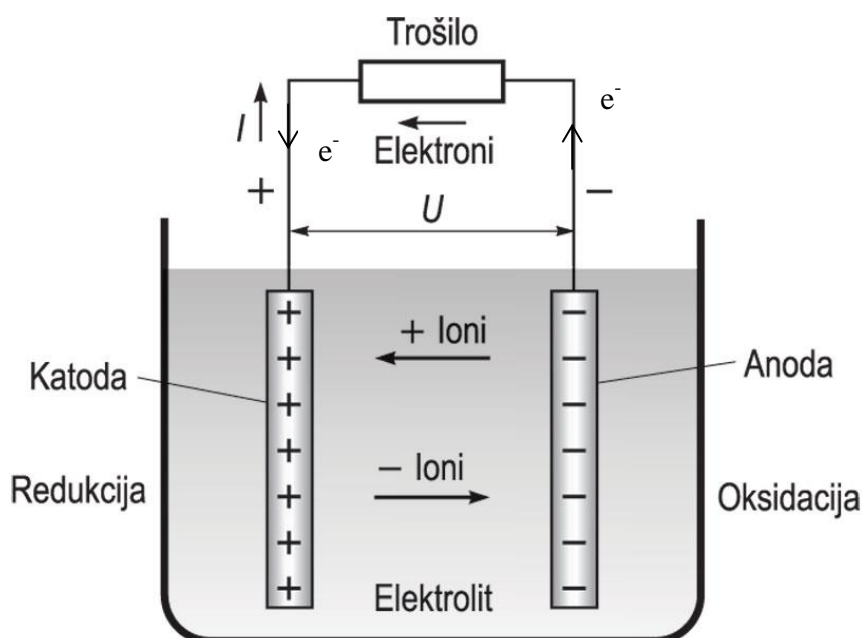


Slika 4. Cijev korištena u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda [11]

Ove bakterijske kolonije mogu se razviti u cijevima za samo 10 dana nakon što su one očišćene. One cijevi razgrađuju na dva osnovna načina. Prvo, mikrobi izvlače elektrone sa površine metala tijekom respiracije. Drugo, zbog toga što bakterije koriste organsku materiju u vodi, stvaraju korozivni vodikov sulfid [11].

Kemijski potpuno čista voda električni je izolator (ne provodi električnu struju). Ipak, s obzirom na svojstva vode kao odličnog otapala, u vodi uvijek nalazimo otopljene tvari. Voda u kojoj su otopljene tek male količine npr. soli dobro provodi električnu struju, jer soli disociraju na slobodne ione čime se stvaraju uvjeti za dobro provođenje električne struje. Mineralne tvari otopljene u prirodnim vodama utječu na korozijske procese na konstrukcijama u kontaktu s vodom.

Prilikom odvijanja korozije željezo (iz čelika) otpušta elektrone i oksidira u željezni ion Fe^{2+} . Slobodni elektroni putuju kroz metal do vodikovih iona (H^+) prisutnih blizu površine metala koji ih na sebe preuzimaju, slika 5. Vodik se reducira i prelazi u neutralno stanje tvoreći molekule vodika (H_2) koje kao mjehurići izlaze iz otopine. Voda u ovom slučaju služi kao elektrolit ili prenosioč iona (Fe^{2+} i H^+) [9 12 13].



Slika 5. Elektrokemijske reakcije u vodenoj otopini [14]

2.3. Najčešće primjenjivani materijali u vodnom gospodarstvu

Razvodne cijevi izrađuju se od cementa, lijevanog željeza, nodularnog lijeva, plastike, armiranog betona ili čelika. Iako nije čvrst kao željezo, cement je zbog svoje otpornosti na koroziju i lakoće ugradnje poželjan materijal za sekundarne dovodnike promjera do 41 cm. Dijelovi cijevi lako se spajaju pomoću spojne čahure i brtve s gumenim prstenom. Lijevano željezo ima izvrsnu evidenciju upotrebe, s mnogim instalacijama koje još uvijek rade nakon 100 godina. Nodularni ljev, čvršći i elastičniji tip lijevanog željeza, koristi se u novijim instalacijama [15].

Željezne cijevi isporučuju se u promjerima do 122 cm i obično su presvučene kako bi se spriječila korozija. Podzemne sekcije spojene su zvonastim spojevima, pri čemu se završetak cijevi jednog dijela cijevi gura u kraj zvona susjednog dijela. Brtva od gumenog prstena na zvonastom kraju je komprimirana kada su dva dijela spojena, stvarajući vodonepropusnu, fleksibilnu vezu. Prirubnički i vijčani spojevi koriste se za nadzemne instalacije [15].

Plastične cijevi dostupne su u promjerima do 61 cm. Lagane su, lako se postavljaju i otporne su na koroziju, a njihova glatkoća osigurava dobre hidrauličke karakteristike. Plastične cijevi se spajaju ili kompresijskim spojem zvona i nastavka ili vijčanim spojnica s navojem.

Armirano-betonski dijelovi cijevi promjera do 366 cm koriste se za glavne cijevi. Armirano-betonske cijevi su jake i izdržljive. Spajaju se spojem u obliku zvona i naglavka koji je zabrtvljen cementnim mortom. Čelične cijevi se ponekad koriste za glavne cijevi u nadzemnim instalacijama. Vrlo je čvrsta i lakša od betonske cijevi, ali mora biti zaštićena od korozije oblogom iznutra te bojanjem i omotavanjem izvana. Dijelovi čeličnih cijevi spajaju se zavarivanjem ili mehaničkim spojnim uređajima [15].

2.4. Korozija kao uzrok onečišćenja pitke vode

Brojna istraživanja dokazala su povezanost korozije metalnih cijevi povećanjem koncentracije iona teških metala u pitkoj vodi. Prema nastajanju razlikujemo jednoliku koroziju, koju u prvom redu izazivaju kemijske reakcije, a pojavljuje se na cijeloj površini predmeta, i lokalnu koroziju, koju većinom izazivaju elektrokemijske reakcije, a ograničena je na određena mjesta na predmetu.

Vodovodi ukopani u tlu izloženi su kemijskom i elektrokemijskom korozivnom djelovanju tla i protočnog medija. Podložnost koroziji u najvećoj mjeri ovisi o vrsti materijala od kojeg je izrađen cjevovod. U pravilu koroziji najviše podliježu metalni cjevovodi. Kemijska korozija vanjskih površina metalnih cijevi ovisi o sastavu tla, a najizraženija je u a visokoagresivnim tlima (treset, mulj, tla kontaminirana naftom, pepelom, otpacima, tla koja sadrže ugljen). Na zdravstvenu ispravnost vode za piće utječe korozija unutrašnjih površina cjevovoda [16].

Slika 6 prikazuje koroziju unutrašnje strane cijevi tehnološke vode. Vide se debele naslage klorida i hidroksida, te karbonata.



Slika 6. Korozijski produkti unutar cjevovoda tehnološke vode [10]

Proces redukcije metala ovisi o slijedećim utjecajima [16]:

- Vrsta metala - manje plemeniti metali lakše oksidiraju u vodi. Neki metali (Pb, Zn, Al) na površini stvaraju teško topive slojeve oksida, koji predstavljaju barijeru za daljnju koroziju. Koncentracija metalnih iona u vodi u tom je slučaju ovisna o topivosti metalnog oksida.
- pH vrijednost vode - metali i njihovi oksidi lakše se otapaju u kiselijim vodama (manja pH vrijednost). U Hrvatskoj su dopuštene pH vrijednosti pitke vode između 6,5 i 8,5.
- Tvrdoća vode - pod tvrdoćom vode podrazumijeva se otopljeni udio Ca i Mg spojeva. Meke vode, s neznatnim udjelom tih spojeva, pospješuju otapanje metala i njihovih oksida.
- Sadržaj Cl^- i SO_4^{2-} iona - visoki sadržaj ovih iona ima posebno veliki utjecaj na postojanost legiranih čelika, aluminijskih, bakra i cijevi od pocinčanih materijala.
- Kontakt s drugim metalima - ako su cijevi iz različitih metala u kontaktu (direktno ili indirektno preko vodljivog medija), zbog galvanjske reakcije otapa se metal koji ima negativniji standardni elektrodni potencijal.
- Brzina protoka vode - na većim brzinama protoka manje su koncentracije metalnih iona.
- Strana tijela (nečistoće) u vodi, kao na primjer pijesak, metalne strugotine, ostaci gumenih brtvi, uzrokuju kontaktnu koroziju metala i vode do povećanja njihove koncentracije u pitkoj vodi.

2.5. Štetni materijali za ljudsko zdravlje koji se primjenjuju u vodnom gospodarstvu

Kvaliteta vode može se pogoršati unutarnjom korozijom cjevovoda u distribucijskim sustavima. To uključuje koroziju površina i spojeva metalnih cijevi. U tom slučaju može doći do zdravstvenih problema, a promjene su često vidljive u samoj vodi: promjena boje, okusa i mirisa u vodi.

Zdravstvena zabrinutost povezana je s ispuštanjem metala u tragovima poput olova, bakra ili željeza u vodu. Izloženost olovu može kod djece uzrokovati kašnjenja u tjelesnom i mentalnom razvoju. Dugotrajna izloženost bakru može uzrokovati oštećenje jetre i bubrega. Visoka ili dugotrajna izloženost željezu može prouzročiti oštećenje različitih organa. Korozija željeznih materijala uzrokuje promjenu boje vode koja izgleda kao boje hrđe ili crvena voda [17].

2.5.1. Olovo

Olovne cijevi uglavnom su se koristile za kućne instalacije međutim danas je njihova primjena zabranjena. Na topljivost olova u vodi utječu brojni fizikalni i kemijski faktori. Pospješuju je meka, kisela voda, veliki sadržaj otopljenog kisika, duga vremena stajanja, male protočne brzine, mali promjer cijevi i povišene temperature. U starijim cjevovodima formira se sloj oksida, koji smanjuje daljnju kontaminaciju. Olovo u usporedbi s ostalim kemijskim onečišćenjima izaziva najteža oštećenja organizma. U Hrvatskoj je njegova dopuštena koncentracija u pitkoj vodi ograničena na 50 µg/l. Kod kućnih instalacija od olova ta je vrijednost često prekoračena. Već kod malih kontaminacija pitke vode od 10 do 20 µg/l udio olova unijetog u organizam u odnosu na ukupni unos iznosi oko 15% [16].

2.5.2. Bakar

Bakar je često korišten materijal za kućne instalacije. Zbog lake prerade i neškodljivosti dugo je smatran idealnim materijalom za vodovode. U različitim publikacijama istraživao je utjecaj različitih parametara vode na otapanje bakra. Utvrđeno je da su ključni faktori otapanja

tvrdća vode i pH. Osobito je agresivna meka voda koja pospješuje otapanje i ostalih metalnih cijevi. Vrlo veliki sadržaj bakra zabilježen je kod kiselih voda (pH vrijednost oko 6,5 koja je još dopuštena). Kod starijih cjevovoda je sadržaj bakra u vodi manji zbog stvaranja zaštitnog sloja oksida) [16].

2.5.3. *Željezo*

Željezo je osnovni element u tragovima i od centralnog je značaja za ljudski organizam. Za pokrivanje dnevnih potreba potrebno je oko 5-30 mg Fe, koji se u organizam unosi hranom ili pitkom vodom. Sadržaj Fe u pitkoj vodi leži daleko ispod granice štetne za ljudski organizam (200 mg/l). Ipak, ako su u vodi prisutne tako velike količine, ioni željeza u kontaktu s otopljenim kisikom stvaraju koloidalne nakupine, što za posljedicu ima obojenje, замуćenje, taloženje i metalni okus vode. Iz tih se razloga već male količine željeza u vodi smatraju nepoželjnim. Željezni materijali danas imaju značajan udio na tržištu materijala za vodovode. Budući da čelik jako korodira u vodi koja sadrži otopljeni kisik, cijevi od željeznih materijala koje se koriste u sustavima vodovoda moraju se zaštititi od korozije. Zbog toga se u sustavima vodovoda koriste cijevi od pocinčanog i legiranog čelika (kućne instalacije) i nodularnog lijeva (glavni vodovi) [16].

Kako bi se provela kontrola unutrašnjih površina cjevovoda koriste se razne tehnike kao što su podešavanje pH vrijednosti, razine karbonata i kalcija kako bi se istaložio kalcijev karbonat na katodnim dijelovima površine cjevovoda koja štiti unutrašnju stranu cijevi od korozije. Također, često se doziraju i inhibitori korozije [17].

3. ŠTETE USLIJED KOROZIJE U VODNOM GOSPODARSTVU

Cjevovodi za distribuciju vode moraju biti otporni na unutarnje i vanjske sile, kao i na koroziju. Cijevi su izložene pritisku unutarnjeg pritiska vode, težine tla iznad njih i vozila koja prolaze iznad. Možda će morati izdržati sile vodenog udara; oni se događaju kada se ventili prebrzo zatvore, uzrokujući valove pritiska kroz sustav. Osim toga, metalne cijevi mogu hrđati iznutra ako je opskrba vodom korozivna ili izvana zbog korozivnih uvjeta u tlu [15].

Nakon dugotrajnog puštanja u rad vodovoda, doći će do pogoršanja strukturnih, kvalitetnih i hidrauličkih karakteristika. Strukturno pogoršanje može biti uzrokovano mnogim razlozima. Cijevi na bazi metala razvijaju unutarnju i vanjsku koroziju, što uzrokuje stanjivanje ili propadanje zidova cijevi. Na kraju mogu procuriti ili propasti. Cijevi na bazi cementa podvrgavaju se cementnoj matrici i ojačanom čeliku. Sve cijevi su podvrgnute lomovima spojeva. Pogoršanje kvalitete vode uključuje skaliranje ili tuberkulaciju, taloženje i stvaranje biofilma. Skaliranje je stvaranje tvrdih naslaga na unutarnjem zidu cijevi. To može biti nusprodukt korozije cijevi koja se kombinira s kalcijem u vodi, što se naziva tuberkulacija. Sedimentacija je kada se krute tvari talože unutar cijevi, obično u udubljenjima između nakupina kamenca. Kada dođe do promjene brzine protoka vode (kao što je iznenadna upotreba vatrogasnog hidranta), talog će se uzburkati, što dovodi do promjene boje vode. Biofilmovi se mogu razviti u jako skaliranim cijevima, gdje je moguć rast bakterija, što je veća hrapavost unutarnjeg zida, to je teže dezinficijensu biti učinkovit u dosezanju površine zida cijevi. Hidrauličko propadanje koje utječe na tlakove i protoke može biti rezultat drugih pogoršanja koja ometaju protok vode [17].

3.1. Postrojenja za pripremu i distribuciju vode za piće

Nehrđajući visokolegirani Cr-Ni čelici se sve češće koriste za izradu različitih postrojenja u sustavima vodnog gospodarstva. Brojni su primjeri upotrebe različitih zavarenih konstrukcija od nehrđajućih austenitnih čelika u sustavima za obradu voda kod kojih niti nakon dugotrajne izloženosti ne dolazi do korozijskih procesa. No, prisustvo pojedinih mikroorganizama u vodi,

čije djelovanje postaje očito tek nakon određenog vremena, mogu u vrlo kratkom razdoblju, kako je to prikazano na slučaju razaranja zavarenih spojeva na cjevovodima postrojenja za pripremu i distribuciju vode za piće dovesti do izrazito intenzivnih i razornih lokalnih korozijskih procesa, koji najčešće imaju lokalni karakter – oblik rupičaste korozije ili korozije u procijepu. U svega nekoliko mjeseci korištenja nastala su intenzivna lokalna korozijska oštećenja na postrojenju za pripremu i distribuciju vode za piće i to isključivo u području zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika AISI 304L izazvana mikrobiološki poticanom korozijom (slika 7) [10].



Slika 7. Propuštanje vode u području zavarenog spoja na čeliku AISI 304L izazvano korozijskim procesima uslijed mikrobiološkog djelovanja [10]

Slika 8 prikazuje unutrašnje stjenke cjevovoda u području zavarenih spojeva. Vidljivo je da postoje gomoljaste nakupine bakterija i korozijskih produkata ispod kojih se odvijaju, uslijed metaboličkih procesa prisutnih bakterija, korozijski procesi koji se očituju kao pojava propuštanja vode [10].



Slika 8. Nakupine u području zavarenih spojeva na unutarnjim stjenkama cjevovoda čelika AISI 304L (lijevo) i korozijski produkti i propuštanje vode na vanjskim stjenkama (desno) [10]

U područjima ispod nastalih nakupina utvrđena su izrazita jamičasta korozijska oštećenja dominantno u područjima zavarenih spojeva. Osim oštećenja u području zavarenih spojeva, na cjevovodima su nastala i oštećenja u područjima spoja prirubnica, tj. u procijepima nastalim takvom vrstom spoja koji znatno olakšavaju naseljavanje bakterija i razaranje MIC procesima.

Važan čimbenik prema do sada obavljenim istraživanjima, korozijske postojanosti zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika je stanje površine – svaka nehomogenost površine uz zavareni spoj, u prvom redu prisustvo zona toplinskih nijansi nastalih unosom topline postupkom zavarivanja značajno negativno utječe na otpornost koroziji pa tako i na otpornost spram mikrobiološki potaknute korozije. Stoga, da bi se očuvala svojstva ovih materijala u područjima zavarenih spojeva nužno je voditi računa o tome da se sve nehomogenosti uklone i omogućiti izvorna pasivnost Cr-Ni čelika u zoni zavarenog spoja [10].

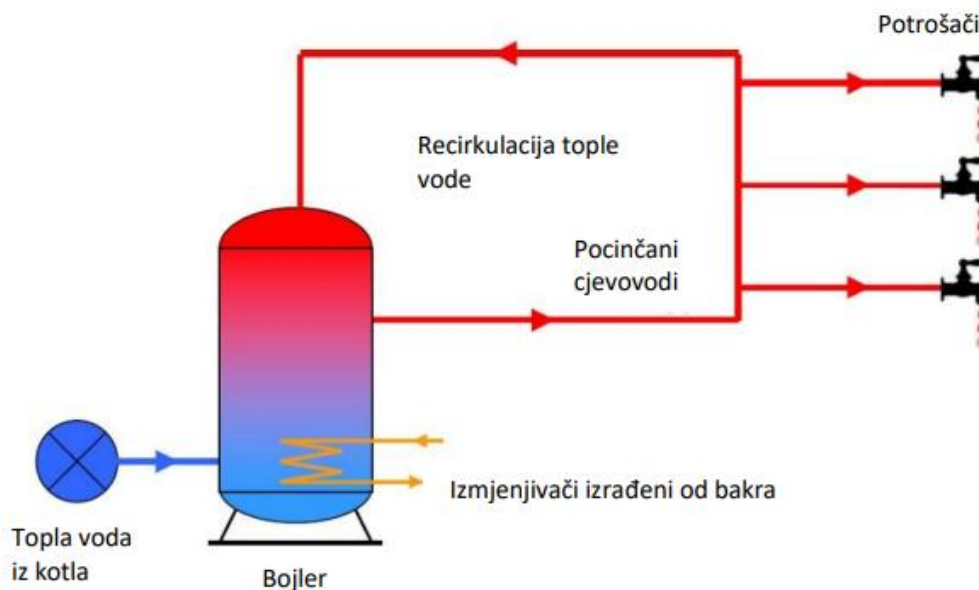
3.2. Korozijska oštećenja recirkulacijskog cjevovoda tople vode

Prilikom rekonstrukcije hotelskog kompleksa zamijenjen je cjelokupni sustav pripreme i distribucije tople sanitarne vode što je uključivalo nove kotlove, bojlere i ostalu opremu u kotlovnici hotela te nove cjevovode tople (i hladne) vode izrađene od vruće pocinčanog ugljičnog čelika. Debljina stijenke cijevi bila je 2 do 3 mm. Nakon manje od godinu dana na novo ugrađenim cjevovodima tople vode uočena su prva oštećenja koja su dovela do propuštanja vode i oštećivanja građevinskih elemenata, slika 9.



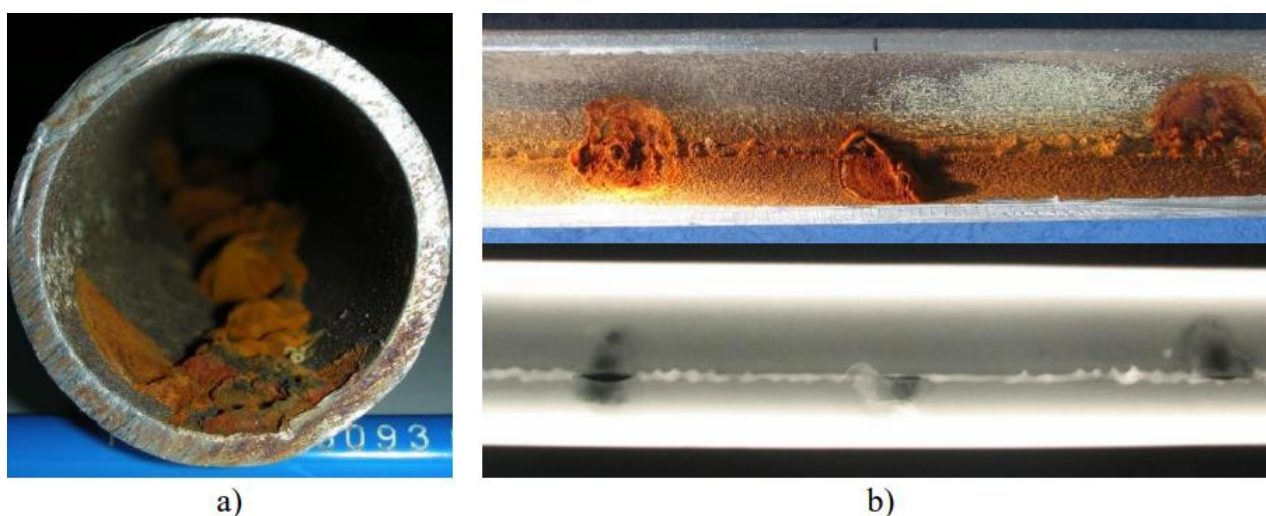
Slika 9. Prikaz oštećenja – propuštanje vode i oštećivanje objekta [10]

Topla sanitarna voda priprema se na način da se toplom vodom koju zagrijavaju kotlovi pomoću izmjenjivača topline u bojlerima (izrađenim od bakra) vrši zagrijavanje tople sanitarne vode, pri čemu se osim svježe vode, obzirom da je instalacija tople vode izvedena s recirkulacijom (slika 10), u bojlerima vrši i miješanje i ponovno dogrijavanje navedene vode iz recirkulacije [10].



Slika 10. Shematski prikaz sustava tople vode [10]

Na poprečnom presjeku (slika 11a) uzdužno zavarenih pocinčanih cijevi iz sustava vidljiva je hrđa, nastala lokalnom korozijom čelika isključivo u području zavora. Podalje od njega sačuvana je – potpuno ili djelomično - Zn-prevlaka. Uzduž zavora na međusobnoj udaljenosti od nekoliko cm nalaze se veće nakupine hrđe. Ispod tih nakupina otkrivaju se radiografskim ispitivanjem duboka oštećenja čelika rovnom korozijom (engl. grooving corrosion), duga nekoliko mm do 2 i više cm (slika 11b). Takva oštećenja izazivaju i perforacije stjenke cijevi [10].

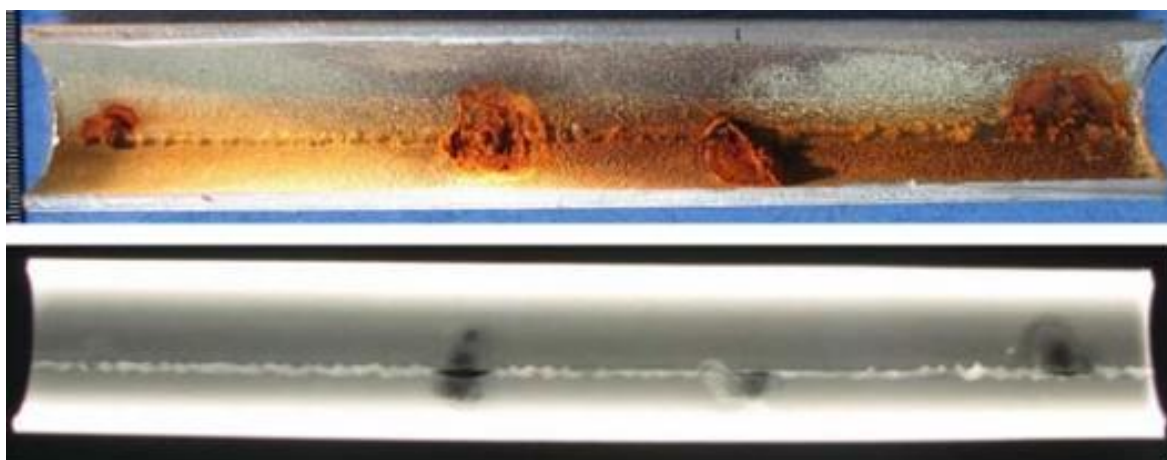


Slika 11. Rovna korozija uzduž zavora ispod nakupina hrđe [10]

Povećana otpornost prema rovnoj koroziji postiže se reduciranjem promjera cijevi na mjeru razvlačenjem nakon uzdužnog elektrotopnog zavarivanja uz naknadno normalizacijsko žarenje. Rovnu je koroziju moguće izbjeći i zamjenom uzdužnog elektrotopnog zavarivanja drugim postupcima (npr. zavarivanjem u peći, Fretz-Moonovim postupkom vrućeg prešanja i sl.). Izgleda, ipak, da te mjere nisu u stanju osigurati potpuno homogenu strukturu u zavaru, čime bi se sasvim isključila vjerojatnost rovne korozije [10].

3.3. Prikazi korozijskih oštećenja na različitim cjevovodima

Slika 12 prikazuje koroziju recirkulacijskog cjevovoda izrađenog od vruće pocinčanog čelika. Prikazani dio cjevovoda koristio se godinu dana u mreži za distribuciju tople vode nakon čega je došlo do korozijskih oštećenja.



Slika 12. Korozija recirkulacijskog cjevovoda [18]

Na cijevi su vidljiva lokalizirana oštećenja koja se pojavljuju duž uzdužnih zavarenih spojeva. Unutar cjevovoda protjecala je vruća voda (pH vrijednosti od 7,1 do 7,4) temperature 70 °C, udjel klorida bio je oko 75 ppm, povišena razina željeza (10000 ppm) te cinka (3500 ppm) koji potječe od same korozije cijevovoda te na kraju bakra (150 ppm) koji potječe od korozije izmjenjivača topline koji je izrađen od bakra.

Intenzivna „utorna“ korozija na uzdužnim zavarima unutar pocinčanih čeličnih cijevi u distribuciji mreže za toplu vodu izazvana je prisutnošću Cu^{2+} iona i „suspendiranih“ korozivnih produkata bakra nastalih iz bakrenih cijevi u izmjenjivačima topline za pripremu tople vode.

Dolazi do taloženja bakrenih krhotina ionskom zamjenom Cu^{2+} sa Zn i Fe.

Krhotine se uglavnom nalaze na uzdužnim površinama zavara koje su hrapave i opterećene neravninama zavara koje iniciraju brzu bimetalnu koroziju cinka i čelika u dodiru s bakrom.

Zaključak koji se može izvesti iz ovog slučaja je da se istodobno korištenje instalacija s pocinčanim i nepocinčanim čeličnim cijevima nizvodno od bakrenih cijevi mora izbjegavati [18].

Na slici 13 prikazana je cijev koja je bila korištena u sustavu tople vode iz slavine. Prikazana cijev izrađena je od ugljičnog čelika te je bila u funkciji oko godinu i pol dana i u tom vremenu došlo je do izrazite korozije te je cijev morala biti zamijenjena.

Korozijski fenomen prikazan na slici 13 je rupičasta korozija sa tuberkulacijom. (tuberkulacija je nusprodukt korozije u kombinaciji s kalcijem iz vode).



a) koljeno

b) produkti kalcija

Slika 13. Korozija cjevovoda u sustavu tople vode [19]

Voda koja je tekla krzo cijev je deferizirana bunarska voda koja sadrži kisik; hidrogenkarbonat (HCO_3^-) 0,4 mg/l (20 ppm CaCO_3) temperature 45 °C.

Do korozije u ovoj cijevi došlo je iz nekoliko razloga.

Glavni uzrok je upotreba neobrađenog čelika u vodi koja sadrži visoku razinu otopljenog kisika; također, zbog niskog udijela bikarbonata u vodi, odnosno niske tvrdoće vode, nije bilo mogućnosti da se stvori zaštitni sloj vapnenca koji bi štiti unutrašnju površinu cijevi od korozije. Kako su se korozijski produkti sve više nakupljali unutar cijevi, smanjena je migracija kisika kroz slojeve produkata korozije. Regije ispod slojeva korozijskih produkata u potpunosti su osiromašene kisikom što dovodi do članka diferencijalne aeracije. To za posljedicu ima stvaranje „stanica“ sa koncentracijom kisika, korozija se prirodno koncentrira u malim područjima ispod hrđe i to za posljedicu ima pojavu tuberkulacije.

Najoptimalnije rješenje, koje bi spriječilo pojavu korozije u ovom slučaju bila bi upotreba cijevi napravljene od nehrđajućeg čelika AISI 316 (EN 1.4401) ili od polimera [19].

Slika 14 prikazuje oštećenje cjevovoda izrađenog od austenitnog nehrđajućeg čelika (EN 1.4571, AISI 316Ti). Do oštećenja je došlo (već nakon par mjeseci) na zavarenom spoju cijevi, na kojemu je vidljiva pojava korozije u procijepu i mikrobiološki poticana korozija (MIC).



Slika 14. Korozija cjevovoda u podzemnoj garaži [18]

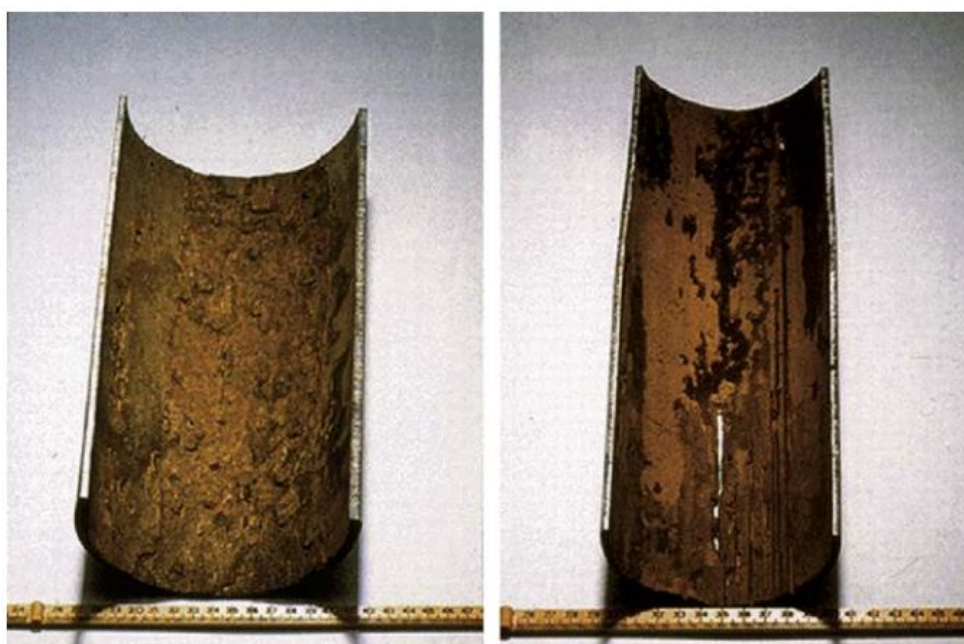
Sustav je bio napunjen pitkom vodom, ali tijekom hidrostatskog ispitivanja koristila se i „sirova“ netretirana voda. U oba slučaja razina klorida u vodi bila je niža od 75 ppm.

Oštećeni zavareni spojevi nisu bili dovoljno kvalitetni jer korijen zavara nije bio potpuno provaren što je za posljedicu imalo stvaranje pukotine u kojoj je započela korozija pod mikrobiološkim utjecajem (MIC) što je rezultiralo brojnim jamicama koje su perforirale u materijal. Osim toga, zavareni spojevi nisu očišćeni nakon zavarivanja (toplina boje nisu uklonjene) što znači da nije uklonjena zona utjecaja topline (ZUT), što je također znatno smanjilo ukupnu otpornost zavarenog spoja na koroziju.

Riješenje prikazanog slučaja je ispravno zavarivanje (potpuni provar zavara) i obrada površine radi uklanjanje zone utjecaja topline (ZUT-a).

Korištenje neobrađene vode tijekom hidrostatičkog ispitivanja treba izbjegavati kako bi se rizik od MIC-a sveo na minimum [18].

Na slici 15 je prikazan dio cjevovoda koji se koristio u sustavu hladne vode. Materijal cjevovoda izrađen je od ugljičnog čelika na kojem je došlo do korozije uslijed ugljične kiseline, do korozije prikazane na slici došlo je 5 godina nakon ugradnje cijevi.



Slika 15. Oštećenje cjevovoda od ugljičnog čelika [19]

Oštećenja su vidljiva na velikom području, s lokaliziranom korozijom i uskim, dubokim utorima u uzdužnom smjeru cijevi. Kroz cijev je tekla korozivna, neobrađena, anaerobna voda

iz bunara; temperature oko 15 °C te su ugljični dioksid iz vode u kombinaciji s velikom brzinom protoka izazvali korozijska oštećenja.

Dobro rješenje za ovaj konkretni slučaj je izraditi cijev od polimera ili prevučenog (obloženog) čelika [19].

4. Najčešći tipovi korozijskih oštećenja u sustavima gospodarenja vodom

4.1. Mikrobiološki poticana korozija

Može se primijetiti da kod velikog broja cjevovoda dolazi do mikrobiološki poticane korozije. Takav zaključak ne iznenađuje s obzirom da uvijeti unutar cjevovoda pogoduju nastanku raznih bakterija koje izazivaju korozijska oštećenja.

S toga u ovom poglavlju opisana su najbitnija obilježja mikrobiološki poticane korozije te njeno pojavljivanje u vodovodnim cijevima.

Često se intenzivna neočekivana lokalna oštećenja pogotovo u medijima čija korozivnost nije tolikog intenziteta da bi mogla inicirati nastanak ozbiljnijeg razaranja materijala pripisuju i nedeovoljno istraženom fenomenu mikrobiološki poticane korozije (engl. Microbiologically influenced corrosion – MIC).

Pritom je potrebno naglasiti da mikrobiološka korozija nije neka nova zasebna forma – oblik korozije, već proces kojim se biološkim putem stvaraju pogodni uvijeti za odvijanje korozijskih procesa, koji najčešće imaju karakter rupičaste korozije ili korozije u procijepu. Pogodni uvijeti za odvijanje korozijskih procesa mogu u osnovi nastati jer biološkom aktivnošću [2]:

- Nastaju elektrokemijski članci (npr. tzv. članci diferencijalne aeracije ispod tvorbi bakterijskih zajednica – biofilma u kojima je smanjen udio i dostupnost kisika), ili nastaju koncentracijski članci uslijed lokalne promjene u sastavu elektrolita ili pH vrijednosti.
- Dolazi do nastanka korozivnog medija uslijed metaboličkih procesa u kojima nastaju agresivni spojevi poput sumporne kiseline, organskih kiselina ili dušične kiseline, koje napadaju metal.
- Dolazi do aktivacije korozijskog članka jer bakterije apsorbiraju u svojem metabolizmu vodik nastao katodnim procesom ubrzavajući anaerobnu koroziju katodnom depolarizacijom, ili pak do ubrzavanja korozije dolazi olakšavanjem anodne polarizacije uslijed metaboličkim procesima nastalih organskih kiselina ili pak zbog

nastanka jakih oksidansa mikrobiološkim putem koji mogu pomaknuti potencijal u transpasivno područje izrazite korozije.

Po svojoj definiciji, mikrobiološki poticana korozija je povezana s djelovanjem mikroorganizama koji su prisutni u određenom sistemu, te je stoga predmet interdisciplinarnog područja koje povezuje znanost o materijalima, kemiju, mikrobiologiju i biokemiju.

Tako se problemi povezani s MIC-om susresti u sustavima za hlađenje tehnološke vode, izmjenjivačima topline, ukopanim i uronjenim konstrukcijama (npr. plinovodi, naftovodi i sl.), industriji nafte (bušotine, transport, prerada), u vodnom gospodarstvu, različitim spremnicima vode, protupožarnim instalacijama kao i kod brodskih spremnika tereta, postrojenjima za proizvodnju papira te mnogim drugim konstrukcijama.

Trošak koji izaziva MIC je vrlo velik – postoje procjene da je npr 1972. godine godišnji trošak što ga je izazvala mikrobiološka korozija na ukopanim cjevovodima negdje između 500 milijuna \$ pa sve do 2 milijarde \$ samo u SAD-u. U Velikoj Britaniji na primjer, 1964. godine, pretpostavljalo se da je čak 50% korozije koja se zbiva na ukopanim metalnim konstrukcijama mikrobiološkog porijekla. Novije pretpostavke ukazuju da se oko 20 % svih šteta od korozije su uzrokovane mikroorganizmima.

Iako elektrokemijska priroda mehanizma korozije vrijedi i u slučaju mikrobiološki poticane korozije, sudjelovanje mikroorganizama u samom procesu ima za posljedicu brojne jedinstvene učinke, a najvažniji je među njima promjena na granici faza metal – okoliš uslijed nastanka biofilma [2].

Osim toga, prilikom proučavanja mikrobiološki poticane korozije neophodno je uzeti u obzir da se tom prilikom cijeli mehanizam oštećivanja „pomiče“ s dvokomponentnog sistema (metal – okoliš (elektrolit)) u trokomponentni sistem (metal – okoliš (elektrolit) – mikroorganizmi (biofilm)). Danas se smatra da su glavne značajke korozije koja nastaje uz poticanje mikroorganizama upravo modifikacije medija korozijskog sistema uslijed nastanka velikih koncentracijskih gradijenata kao i zbog stvaranja neočekivanih kemikalija na metalnoj površini [2].

Sve već primjena nehrđajućih čelika u industrijskim područjima, gdje su se ranije koristili drugi konstrukcijski materijali (npr. ugljični čelici zaštićeni različitim prevlakama itd.), popraćena je i cijelim nizom problema čiji uzrok je vrlo često prisustvo različitih mikroorganizama koji dovode do pojave MIC-a. Posljednjih godina, zabilježeni su brojni

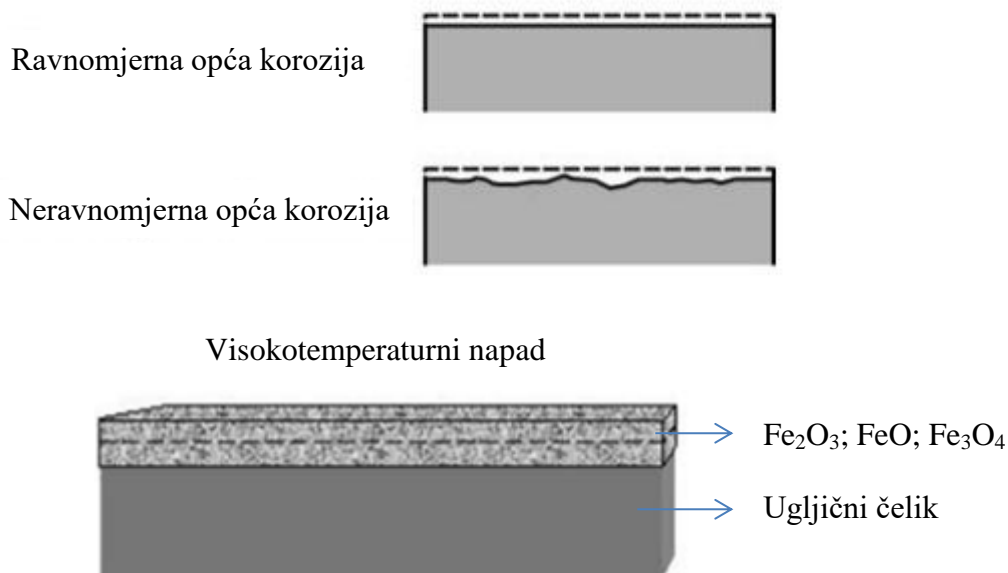
slučajevi MIC-a na austenitnim nehrđajućim čelicima izazvani mikroorganizmima u vodi, tijekom hidrostatskih proba, u sustavima za hlađenje, balastnim prostorima, sustavima za zaštitu od požara ili u različitim spremnicima vode. Cjevovodi, spremnici i izmjenjivači topline, uz ostalu procesnu opremu najčešće su pogođeni ovim procesom razaranja. Željezne aerobne bakterije u većini slučajeva dominantna su mikrobiološka vrsta uključena u proces MIC-a na austenitnim nehrđajućim čelicima, slika 16 prikazuje jedan takav slučaj.



Slika 16. Nakupine bakterija na zavarenom spoju stijenke cijevi od čelika EN 1.4307 [20]

4.2. Opća korozija

Prvi i najčešći oblik korozije je opća korozija. Opća korozija karakteristična je za crne čelike. Može biti ujednačena, kvazijednolika (skoro jednolika korozija) ili neravnomjerna opća korozija (slika 17). Opća korozija predstavlja najveći gubitak materijala. Međutim, opća korozija je predvidljiva, odnosno odmah se primijećuje te je moguće izbjeći katastrofalne probleme koje korozija može uzrokovati. Elektrokemijska opća korozija u vodenom mediju može uključivati galvansku ili bimetalnu korozija, atmosfersku korozija, otapanje lutajućim strujama i biološku korozija.



Slika 17. Ujednačena (ravnomjerna) i neravnomjerna opća korozija te visokotemperaturni napad [21]

Otapanje čelika ili cinka u sumpornoj ili klorovodičnoj kiselini tipičan je primjer jednolike elektrokemijske korozije. Legure čelika i bakra osjetljivije su na opću korozije više nego ostale legure. Ravnomjerna opća korozija često je posljedica izlaganja atmosferi (zagađena industrijska okruženja); izloženost slatkim, boćatim i slanim vodama; ili izloženost materijala kemikalijama te uvijetima u tlu. Hrđanje čelika, zelena patina na bakru, tamnjenje srebra i bijele hrđe na cinku pri izlaganju atmosferi posljedica su jednolike opće korozije [21].

Na slici 18 prikazana je opća (visokotemperaturna) korozija parne cijevi koja je napravljena od ugljičnog čelika. Do korozije na slici došlo je godinu dana nakon implementacije. Temperatura pare bila je 154 °C te je zbog odabira krivog materijala došlo do korozije.



Slika 18. Korozija parne cijevi

Brzina i tijek korozije ovise o metalu koji korodira, agresivnoj okolini u kojoj se nalazi, korozijskim produktima, fizikalnim uvjetima uz koje se proces zbiva te brzini gibanja medija. Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja opće korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzorka prije izlaganja agresivnoj sredini i nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda). Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske površine izloženog materijala, prava je mjera za napredovanje korozije [22].

Treba napomenuti da pri koroziji ne dolazi uvijek do smanjenja mase. Ako se korozijski produkti čvrsto drže uz površinu metala može doći i do porasta mase.

$$v_{\text{kor}} = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \quad (1)$$

gdje je:

v_{kor} – brzina korozije, g/cm² dan

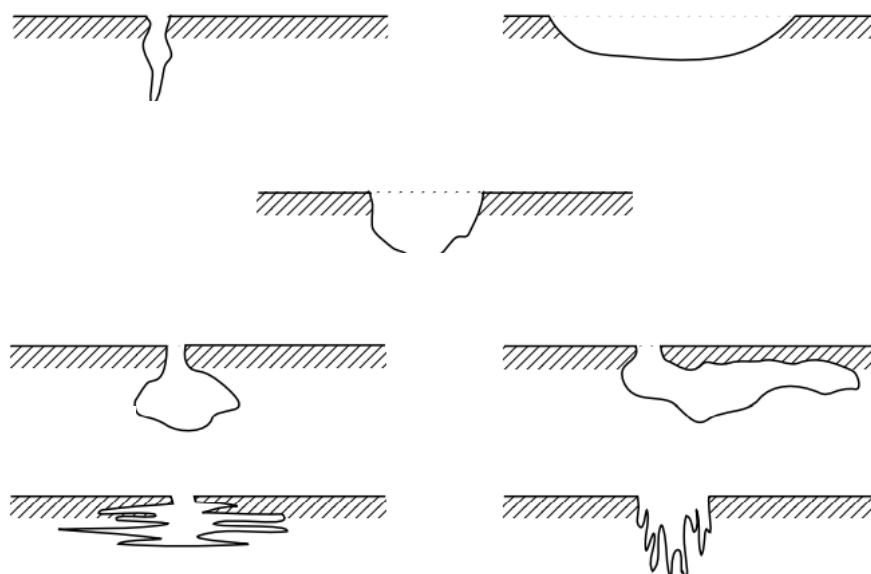
Δm – prirast ili gubitak mase, g

s – površina uzorka, cm²

t – vrijeme, dan.

4.3. Rupičasta korozija (pitting)

Rupičasta (ili jamičasta) korozija je lokalizirani oblik korozije u kojem se stvaraju šupljine ili rupe (jamice) u materijalu. Rupičasta korozija se smatra opasnijom od opće korozije jer ju je teško otkriti, predvidjeti i pravilno odabrati materijal koji bi onemogućio takva lokalna oštećenja. Korozijski produkti često pokrivaju jamice što čini rupičastu koroziju još teže uočljivom. Mala, uska jamica s minimalnim gubitkom materijala može dovesti do kvara cijelog sustava. Može poprimiti različite oblike, na slici 19 su prikazane moguće vrste oštećenja koje nastaju u materijalu zbog rupičaste korozije.



Slika 19. Vrste jamica nastalih zbog rupičaste korozije [18]

Unutar jamice, metal M se otapa što omogućava kloridnim ionima da poprime pozitivni naboj unutar jamice. Rezultirajuća hidroliza (razgradnja) metalnog klorida tvori netopljivi hidroksid i klorovodičnu kiselinu. Područje bogato kloridima ima veliki utjecaj na piting. Dobar primjer je morska voda, koja se često koristi za hlađenje i može napraviti puno štete. Nehrđajući čelici i ostali pasivni metali poput nikla, titana i aluminijski osjetljivi su na rupičastu koroziju zbog halogenih iona. Takvi ioni penetriraju u zaštitni sloj oksida i također ometaju oporavak oštećenih dijelova površine. Pasivni sloj može biti uništen različitim (kemijskim i mehaničkim) procesima pa metal postaje lokalno aktivan. To rezultira formiranjem galvanске ćelije sa velikom pasivnom katodnom površinom i malom aktivnom anodnom površinom. Prisutnost kloridnih iona može spriječiti repasivaciju oštećenih dijelova što dovodi do pojave pitinga [18].

4.3.1. PREN – otpornost materijala na rupičastu koroziju

Gledajući korisne elemente nehrđajućih čelika kao što su Cr, Mo i N, veliki broj laboratorijskih ispitivanja pokazala su kako se otpornost određenog čelika na rupičastu koroziju može prikazati preko djelotvorne sume - PREN-a (eng. Pitting Resistance Equivalent Number). Empirijski, PREN se računa prema sljedećim jednadžbama:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \text{ (feritni)} \quad (2)$$

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.0/3.3 \times \% \text{Mo} + 30 \times \% \text{N} \text{ (austenitni)} \quad (3)$$

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \text{ (dupleks)} \quad (4)$$

Pravilo je, što je veći PREN, to je otpornosti čelika na rupičastu koroziju bolja. Prema tome, može se zaključiti da dva čelika koji imaju isti PREN također imaju i istu otpornost na rupičastu koroziju. Pomoću PREN-a može se napraviti lista (tablica 3) na kojoj su rangirani čelici od onoga s najvišim PREN-om do onoga s najnižim [24].

Tablica 3. Prikaz rangiranih nehrđajućih čelika s obzirom na PREN [24]

| | Cr | Mo | N | PREN |
|---------------------------------|------|-----|------|------|
| 2.4819 / Hastelloy C-276 | 15 | 16 | - | 67.8 |
| 1.4547 / 254 SMO | 20 | 6.2 | 0.2 | 43.7 |
| 1.4529 / AL6XN | 19 | 6.0 | 0.15 | 41.2 |
| 1.4410 (superduplex) | 25 | 4.5 | 0.3 | 43.0 |
| 1.4462 (UNS S32205) | 22 | 3.0 | 0.15 | 34.3 |
| 1.4539 / 904L | 20 | 4.0 | - | 33.2 |
| 1.4462 (UNS S31803) | 21 | 2.5 | 0.10 | 30.9 |
| 1.4460 | 25 | 1.3 | 0.05 | 30.1 |
| 1.4435 | 17.0 | 2.5 | - | 25.3 |
| 1.4062 (lean duplex 2202) | 22 | - | 0.20 | 25.2 |
| 1.4432 / 4436 | 16.5 | 2.5 | - | 24.8 |
| 1.4362 (duplex 2304) | 23 | - | 0.10 | 24.6 |
| 1.4162 (lean duplex 2101) | 21 | 0.1 | 0.20 | 24.5 |
| 1.4401 / 4404 / AISI 316(L) | 16.5 | 2.0 | - | 23.1 |
| 1.4571 / AISI 316Ti | 16.5 | 2.0 | - | 23.1 |
| 1.4521 / AISI 444 | 17.0 | 1.8 | - | 22.9 |
| 1.4301 / 4307 / AISI 304(L) | 17.5 | - | - | 17.5 |
| 1.4509 / AISI 441 | 17.5 | - | - | 17.5 |
| 1.4541 / AISI 321 | 17.0 | - | - | 17.0 |
| 1.4305 / AISI 303 | 17.0 | - | - | 17.0 |
| 1.4016 / AISI 430 | 16 | - | - | 16.0 |
| 1.4057 / AISI 431 (0.12-0.22 C) | 15.0 | - | - | 15.0 |
| 2.4816 / Inconel 600 | 14.0 | - | - | 14.0 |
| 1.4034 (0.43-0.50 C) | 12.5 | - | - | 12.5 |
| 1.4021 (0.16-0.25 C) | 12.0 | - | - | 12.0 |
| 1.4003 / AISI 410 | 11.0 | - | - | 11.0 |

4.4. Metode zaštite od korozije

Postoje razni načini zaštite metalnih konstrukcija od napada korozije. Metode zaštite od korozije uključuju [23]:

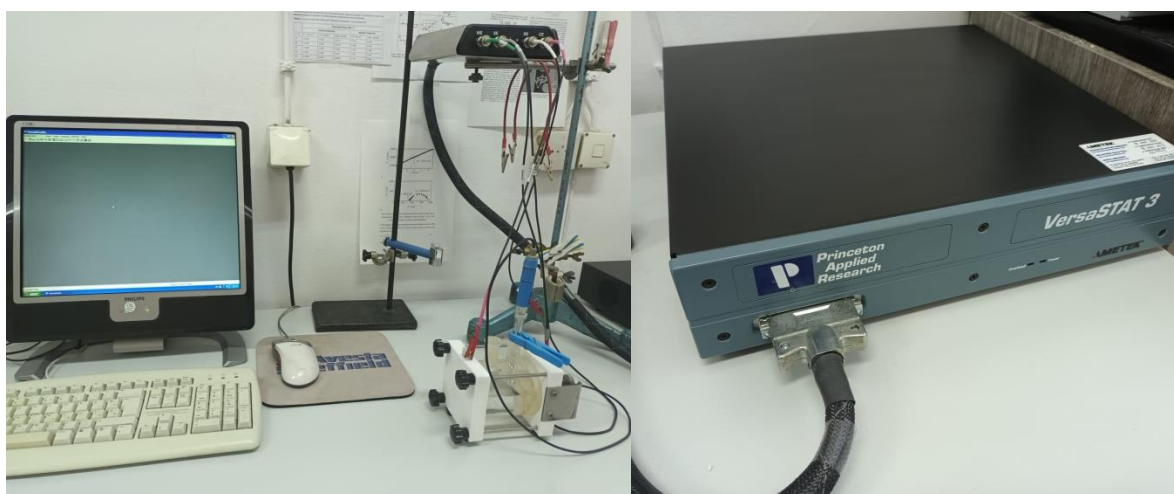
1. Izbor korozijski postojanog materijala
2. Nanošenje zaštitnih prevlaka
 - a. metalne prevlake
 - b. anorganske nemetalne prevlake
 - c. organske prevlake
3. Primjenu konstrukcijsko – tehnoloških mjera
4. Smanjenje agresivnosti medija
5. Primjenu električnih metoda zaštite od korozije
 - a. katodna zaštita
 - b. anodna zaštita.

5. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

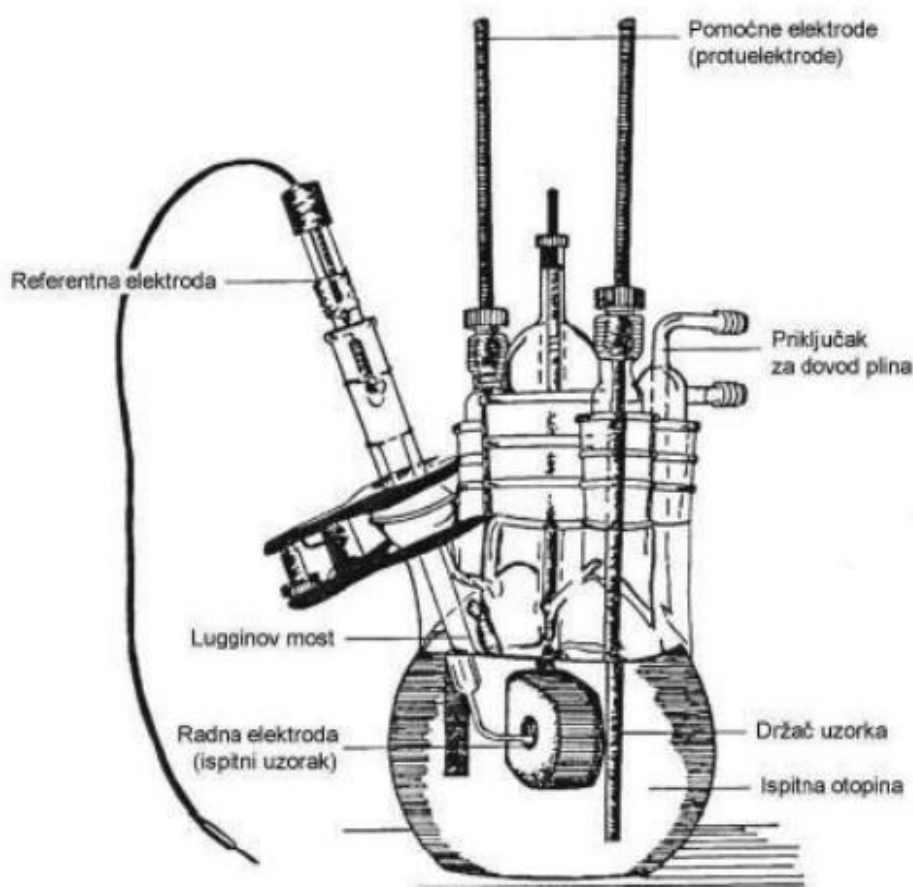
Da bi se odredio intenzitet elektrokemijske korozije koriste se dvije različite mjerne tehnike; s izmjeničnom i istosmjernom strujom. Kako se pri ispitivanju uzoraka u eksperimentalnom dijelu rada koristila elektrokemijska metoda ispitivanja istosmjernom strujom ista je i detaljnije objašnjena u sljedećem poglavlju.

5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Za elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom koriste se polarizacijske metode mjerenja. Elektrokemijska ispitivanja se provode u elektrokemijskim ćelijama koje se sastoje od tri elektrode kao što je prikazano na slici 20 i 21. Jedna elektroda spojena je na ispitivani uzorak i ona se naziva radnom elektrodom, elektrolitu se izlaže površina od 1 cm^2 . Druga elektroda, koja je poznatog potencijala, naziva se referentna elektroda i ne sudjeluje u strujnom krugu. Referentna elektroda izrađena je od $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Pomoću referentne elektrode mjeri se potencijal radne elektrode. Prilikom ispitivanja najčešće se koristi zasićena kalomel elektroda (ZKE) standardnog elektrodnog potencijala od $+242 \text{ mV}$ s obzirom na vodikovu elektrodu. I na kraju treća elektroda je pomoćna ili protuelektroda koja je izrađena od platine ili grafita, ona je vodič koji zatvara strujni krug. Pomoćna elektroda mora biti dobre električne vodljivosti i korozijski postojana. Elektrode se spajaju na potenciostat, slika 20 [25].



Slika 20. Mjerna oprema za elektrokemijska ispitivanja



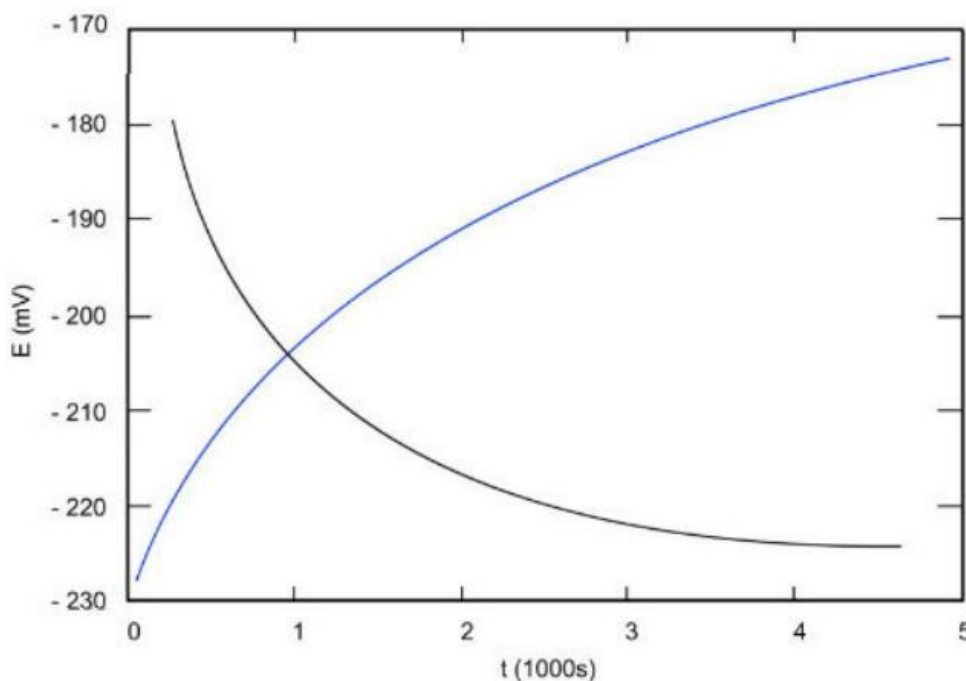
Slika 21. Prikaz elektroda kod elektrokemijskih ispitivanja [26]

5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ok}

Sustav je potrebno stabilizirati prije polarizacijskog mjerenja. Nakon što se uzorak uroni u elektrolit, strujni krug između protuelektrode i radne elektrode ostavlja se otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se u funkciji vremena. Oblici krivulja u dijagramu $E-t$ ovise o materijalu uzorka koji se ispituje.

Razlika potencijala radne i referentne elektrode funkcija je vremena, dok se ne postigne stacionarno stanje kao što je prikazano na slici 22 koja prikazuje izgled krivulja. Potencijal strujnog kruga E_{ok} još se naziva i korozijski potencijal E_{kor} . Katodna struja redukcije i anodna struja otapanja metala istog su iznosa i suprotnog smjera te označavaju korozijsku struju I_{kor} . Korozijsko ponašanje ispitivanog uzorka u određenom mediju prikazano je vremenskim promjenama korozijskog potencijala. Ukoliko E_{kor} ima pozitivne vrijednosti, elektroda je stabilna, odnosno uzorak je otporan u ispitnoj vodenoj otopini. Ukoliko E_{kor} ima negativne

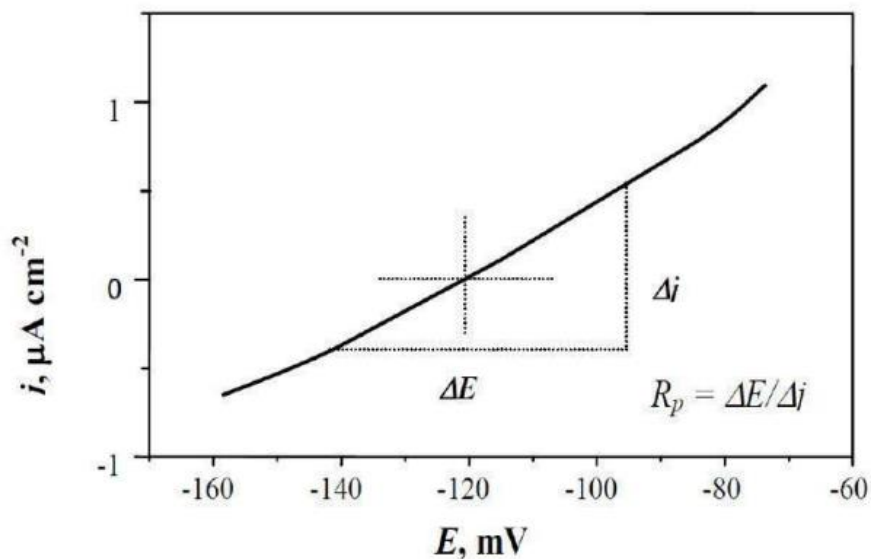
vrijednosti, elektroda je nestabilna te dolazi do otapanja materijala, odnosno korozije. Treći slučaj se naziva spontana pasivacija ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim.



Slika 22. Dijagram koji prikazuje iznos korozijskog potencijala (E_{kor}) u vremenu [26]

5.1.2. Linearna polarizacija

Otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu fazu (elektrolit) ili obratno naziva se polarizacijski otpor R_p . Polarizacijski otpor određuje se u odnosu na potencijal strujnog kruga u području od ± 20 mV. Naziv linearna polarizacija nastao je zbog linearnog odnosa potencijala i struje u tom području. Slika 23 prikazuje dijagram preko kojeg se određuje polarizacijski otpor.



Slika 23. Određivanje polarizacijskog otpora R_p [26]

Vrijednost R_p određuje se iz nagiba pravca sa slike 23 prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (5)$$

Što je veća vrijednost polarizacijskog otpora R_p , to je veća otpornost materijala prema mediju, tj. elektrolitu.

5.1.3. Tafelova ekstrapolacija (potenciodinamička polarizacijska metoda)

Tafelova ekstrapolacija koristi se za određivanje gustoće korozijske struje te za izračun brzine korozije. Temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike je Butler – Volmerova jednadžba te predstavlja ovisnost gustoće korozijske struje o primijenjenom naponu [26]:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \right\} - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \quad (6)$$

i – gustoća korozivne struje, Am^{-2}

i_0 – gustoća struje izmjene, Am^{-2}

α – koeficijent prijenosa

F – Faradayeva konstanta ($9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$)

z – broj izmijenjenih elektrona

R – opća plinska konstanta ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

η – prenapon, V

T – temperatura, K.

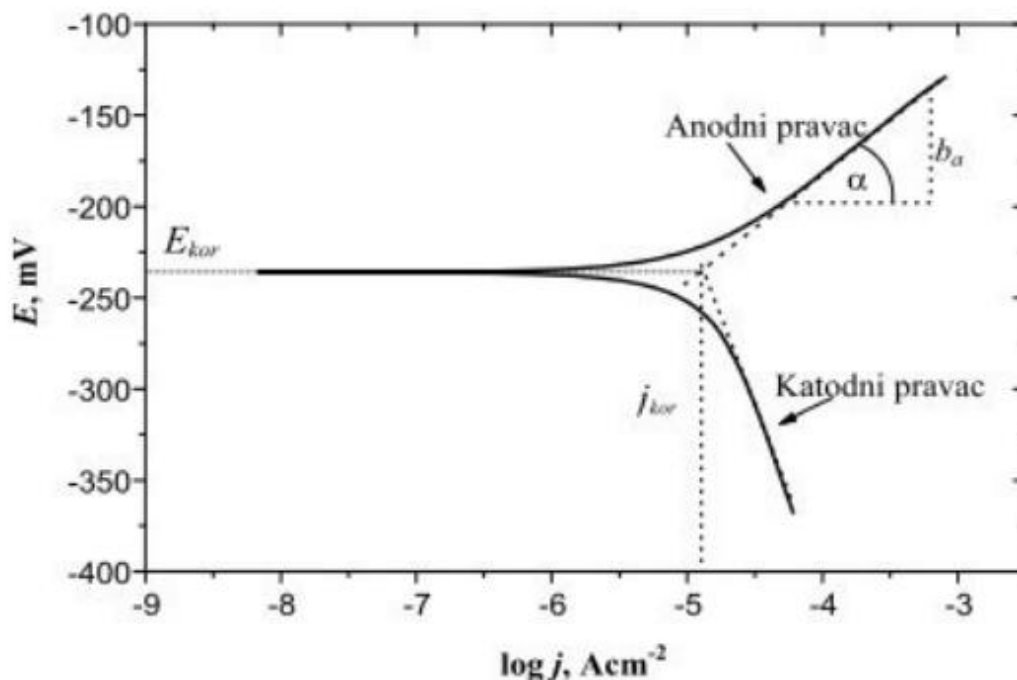
Gustoća struje je jednaka razlici anodne i katodne gustoće struje. U slučaju kada je anodni prenapon toliko velik da se katodna struja (struja redukcije) može zanemariti, jednadžba poprima sljedeći oblik (u tom slučaju ubrzan je proces oksidacije).

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (7)$$

Nakon logaritmiranja navedenog izraza dobivena je Tafelova jednadžba:

$$\eta = a + b \cdot \log \cdot i \quad (8)$$

Rezultati dobiveni katodnom i anodnom polarizacijom prikazuju se grafički u području potencijala ($E = E_{\text{kor}} \pm 250 \text{ mV}$) u polulogaritamskom obliku. Ekstrapolacijom anodnih i katodnih pravaca u njihovom sjecištu se određuju vrijednosti gustoće korozivne struje (j_{kor}) i korozivnog potencijala (E_{kor}) kao što je prikazano na slici 24.



Slika 24. Potenciodinamička polarizacija [26]

Konačno, brzina korozije određuje se izrazom:

$$v_{kor} = \frac{3,3 \cdot 10^{-3} \cdot j_{kor} \cdot EW}{\rho} \quad (9)$$

gdje je:

v_{kor} – brzina korozije, mm/god

EW – ekvivalentna masa materijala, g/mol

ρ – gustoća materijala, g/cm^3

j_{kor} – gustoća korozijske struje, $\mu\text{A/cm}^2$

5.1.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija odnosi se na anodne i katodne tehnike polarizacije koje se izvode, kao što samo ime kaže, na ciklički način. Ove tehnike mjere sklonost uzorka pitingu u danom sustavu metal-otopina.

Potencijal se prekida u jednom ciklusu (ili nešto manje od jednog ciklusa), a veličina histereze ispituje se zajedno s razlikama između vrijednosti početnog potencijala korozije otvorenog

kruga i potencijala povratne pasivizacije. Postojanje histereze obično je indikativno za piting, dok je veličina petlje često povezana s količinom pitinga.

Ciklička polarizacija je test kratkotrajne izloženosti. Pruža informacije o karakteristikama korozije i mehanizmima korozije.

Mjerenja cikličke polarizacije obično se koriste za karakterizaciju metala i legura čija otpornost na koroziju proizlazi iz stvaranja tankog pasivnog filma. Također su korisni za karakterizaciju elektroda od plemenitih metala kao što su platina i zlato, a posebno za procjenu vjerojatnosti pojave galvanske korozije između plemenitih i neplemenitih metala [27].

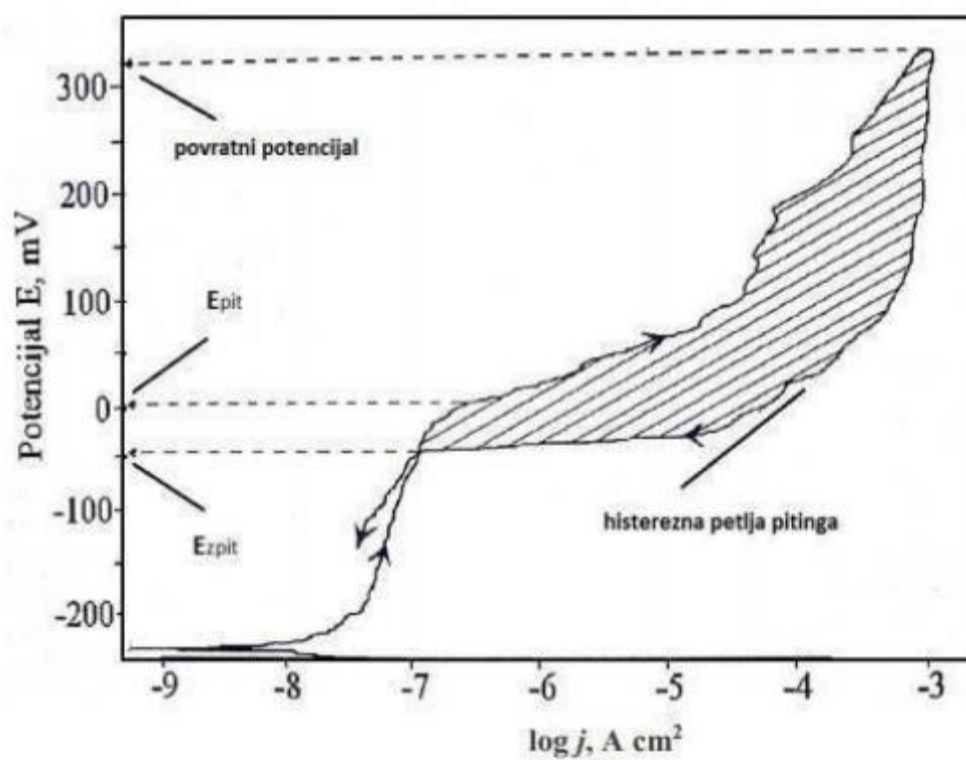
Materijali koji imaju veće vrijednosti piting potencijala E_{pit} i potencijala ponovne repasivacije R_{zpit} otporniji su na rupičastu koroziju. U agresivnom (oksidirajućem) okruženju ili za slučaj materijala koji je osjetljiv na piting, potencijal otvorenog kruga, koji je određen sjecištem polarizacijskih krivulja, biti će iznad vrijednosti E_p .

Konačna mjera osjetljivosti na piting je razlika između E_p i E_{zpit} , koja se odnosi na opseg histereze u cikličkoj polarizacijskoj krivulji [28].

Pri promatranju odnosa vrijednosti potencijala pitinga i zaštitnog potencijala za piting koroziju postoje tri slučaja: [26]

- $E_{zpit} > E_{pit}$ – ne postoji sklonost koroziji jer je zaštitni potencijal pozitivniji od potencijala pitinga
- $E_{zpit} = E_{pit}$ – u određenom mediju postoji mala sklonost ispitivanog materijala prema koroziji jer su potencijali iste vrijednost
- $E_{zpit} < E_{pit}$ – dolazi do pojave korozije jer je zaštitni potencijal negativniji od potencijala pitinga.

Općenito, legure koje su osjetljive na piting koroziju pokazuju veliku histerezu. Na slici 25 prikazan je dijagram cikličke polarizacije.



Slika 25. Dijagram cikličke polarizacije (za uzorak sklon pitingu) [28]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Uvod

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada provedena su laboratorijska ispitivanja ugljičnog i nehrđajućeg čelika čiji rezultati pokazuju važnost pravilnog odabira materijala za određeni medij.

Ispitivanja su provedena na dva uzorka. Jednom uzorku je ugljičnog čelika te drugom uzorku nehrđajućeg čelik AISI 304 (EN 1.4301) čiji su kemijski sastavi dani tablicom 4. Kako je za ugljični čelik karakteristična pojava opće korozije provedena su elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom, linearna polarizacija te Tafelova ekstrapolacija. Suprotno ugljičnom čeliku, nehrđajući čelik otporan je na opću koroziju te se provelo ispitivanje na lokalnu koroziju (pitting). Na uzorku nehrđajućeg čelika provedeno je elektrokemijsko ispitivanje istosmjernom strujom odnosno ciklička polarizacija.

Oba uzorka ispitivana su u dva medija, u vodovodnoj vodi te u destiliranoj vodi kako bi se procijenio utjecaj medija u kojemu se materijal nalazi na koroziju.

Uzorci su ispitivani elektrokemijskim metodama u prostorijama Katedre za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za uzorke ugljičnog i nehrđajućeg čelika ispitivanja otpornosti na koroziju su provedena pri temperaturi od (20 ± 2) °C u vodovodnoj i u destiliranoj vodi.

6.2. Kemijski sastav ispitnih uzoraka

Ispitivanje kemijskog sastava uzoraka ugljičnog i nehrđajućeg čelika provedeno je prijenosnim uređajem X-Ray proizvođača Olympus koji je prikazan na slici 26.



Slika 26. Uređaj za ispitivanje kemijskog sastava uzoraka - prijenosni X-Ray uređaj

Uređaj prikazan na slici radi na principu rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) – to su elektromagnetske zrake valnih duljina od 0.001 do 10 nm. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava uzoraka dani su tablicom 4.

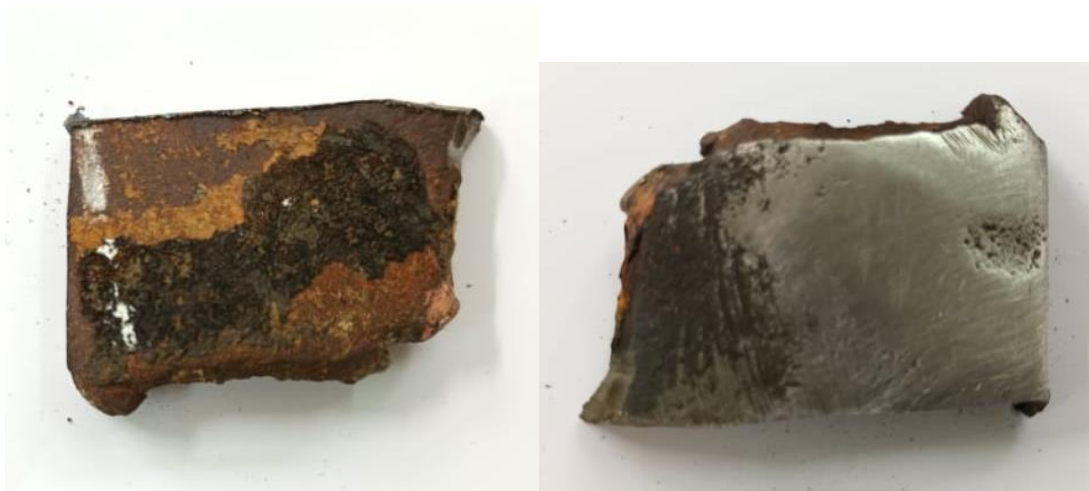
Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka ugljičnog i nehrđajućeg čelika

| Uzorak | Si, % | Cr, % | Mn, % | Ni, % | S, % | Mo, % | Fe, % |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|---------|
| Ugljični čelik | 0,44 | 0,12 | 1,02 | 0,16 | 0,34 | 0,05 | ostatak |
| Nehrđajući čelik (EN 1.4301) | 0,29 | 17,85 | 1,49 | 8,06 | / | 0,35 | ostatak |

Ovim uređajem nije moguće odrediti udio ugljika u materijalu.

6.3. Priprema uzoraka za elektrokemijsko ispitivanje

Ispitni uzorak od ugljičnog čelika je prije ispitivanja prvo brušen različitim granulacijama, završno sa P120. Nakon toga uzorak je dobro ispran destiliranom vodom i etanolom. Na slici 27 i 28 dan je prikaz uzoraka.



Slika 27. Ispitni uzorak ugljičnog čelika prije i nakon brušenja

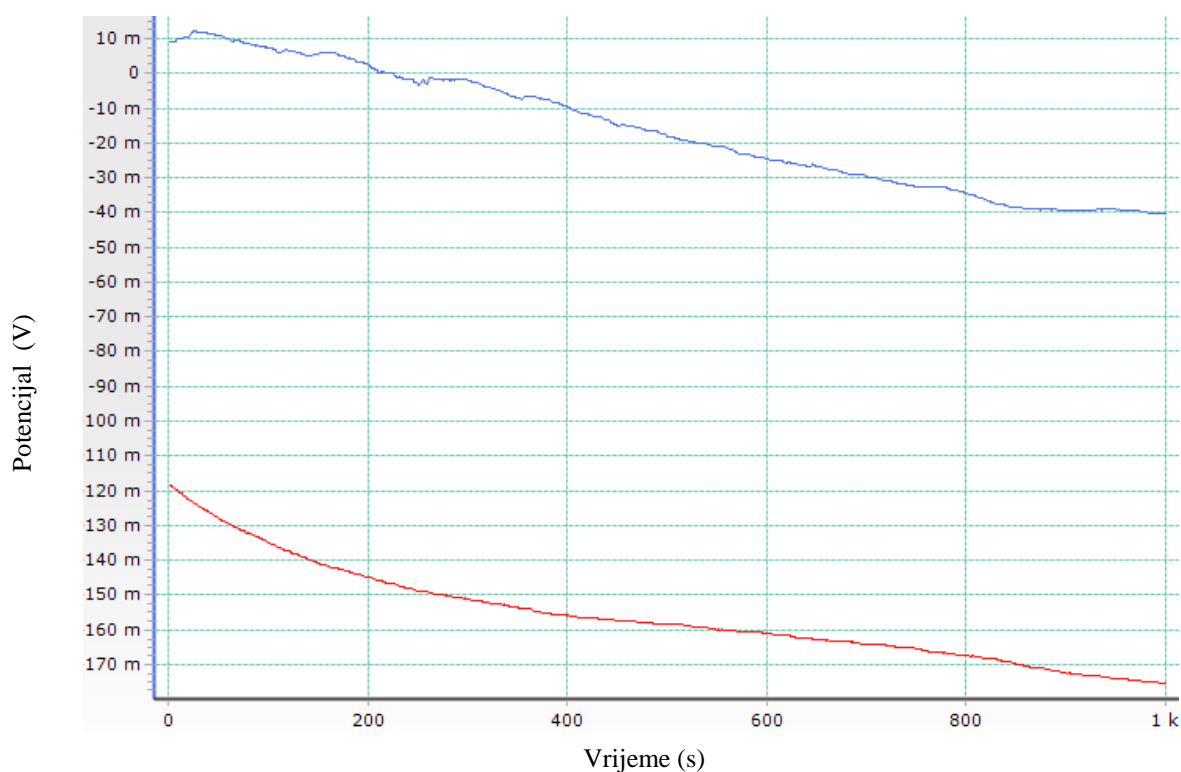


Slika 28. Ispitni uzorak nehrđajućeg čelika EN 1.4301

6.4. Elektrokemijska ispitivanja ugljičnog čelika

6.4.1. Određivanje korozijskog potencijala ugljičnog čelika

Na početku eksperimenta se provodena je stabilizacija procesa, ispitni uzorak se uranja u elektrolit i strujni krug je ostavljen otvorenim. Zatim se započinje mjerenje korozijskog potencijala koji se naziva još i potencijalom otvorenog kruga. Krivulja $E-t$ snimala se 16 min, a iz nje se iščitao korozijski potencijal u odnosu na ZKE (zasićenu kalomel elektrodu). Na slici 29. su prikazani dijagrami korozijskog potencijala pri temperaturi $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ za ugljični čelik u destiliranoj (plavo) i vodovodnoj vodi (crveno).



Slika 29. Dijagram korozijskog potencijala za ugljični čelik u ovisnosti o vremenu

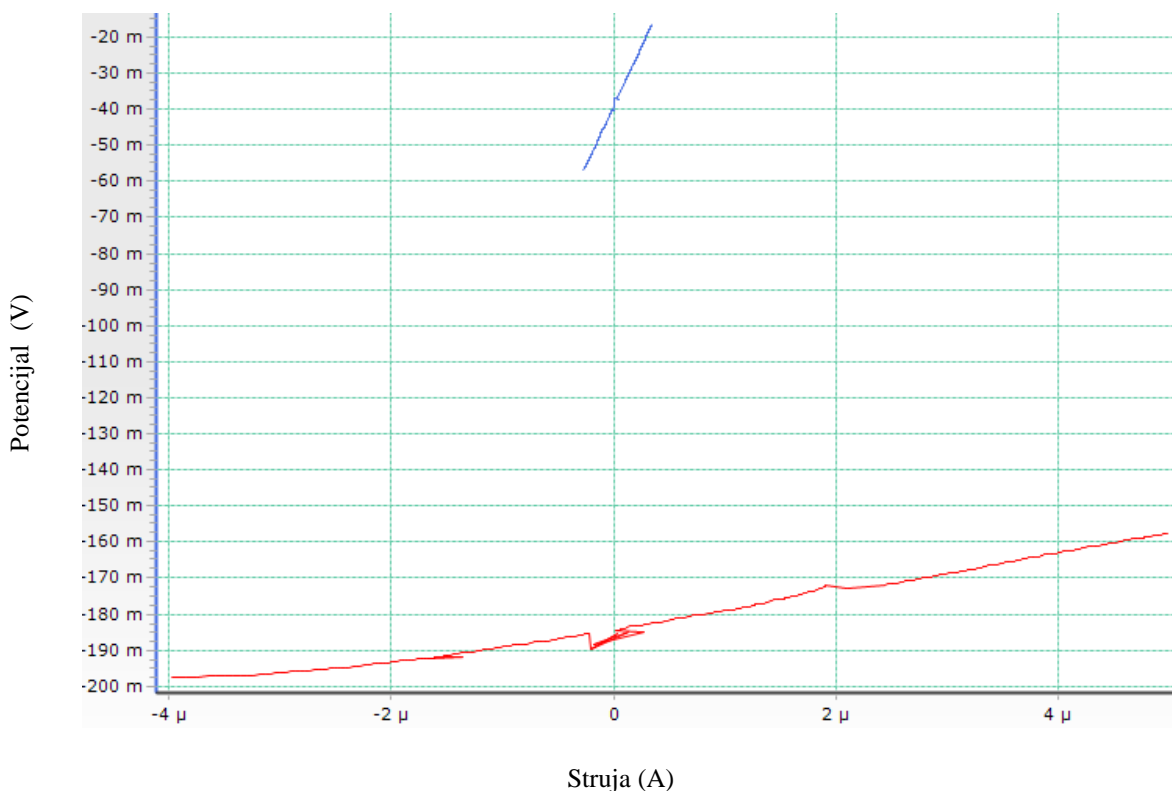
U tablici 5. su prikazani rezultati mjerenja korozijskog potencijala pri temperaturi od $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ u destiliranoj i vodovodnoj vodi.

Tablica 5. Korozijski potencijal za ugljični čelik

| | Destilirana voda | Vodovodna voda |
|----------------------|------------------|----------------|
| E_{kor}, mV | -40 | -175 |

6.4.2. Određivanje polarizacijskog otpora ugljičnog čelika

Polarizacijski otpor R_p se odredio metodom linearne polarizacije u odnosu na korozijski potencijal E_{kor} u području od ± 20 mV. Na slici 30 su prikazane krivulje linearne polarizacije za ugljični čelik.



Slika 30. Dijagram linearne polarizacije ugljičnog čelika u vodovodnoj (crveno) i destiliranoj (plavo) vodi

U tablici 6 prikazane su dobivene vrijednosti za polarizacijskog otpora (R_p) ugljičnog čelika u destiliranoj i vodovodnoj vodi.

Tablica 6. Polarizacijski otpor ugljičnog čelika

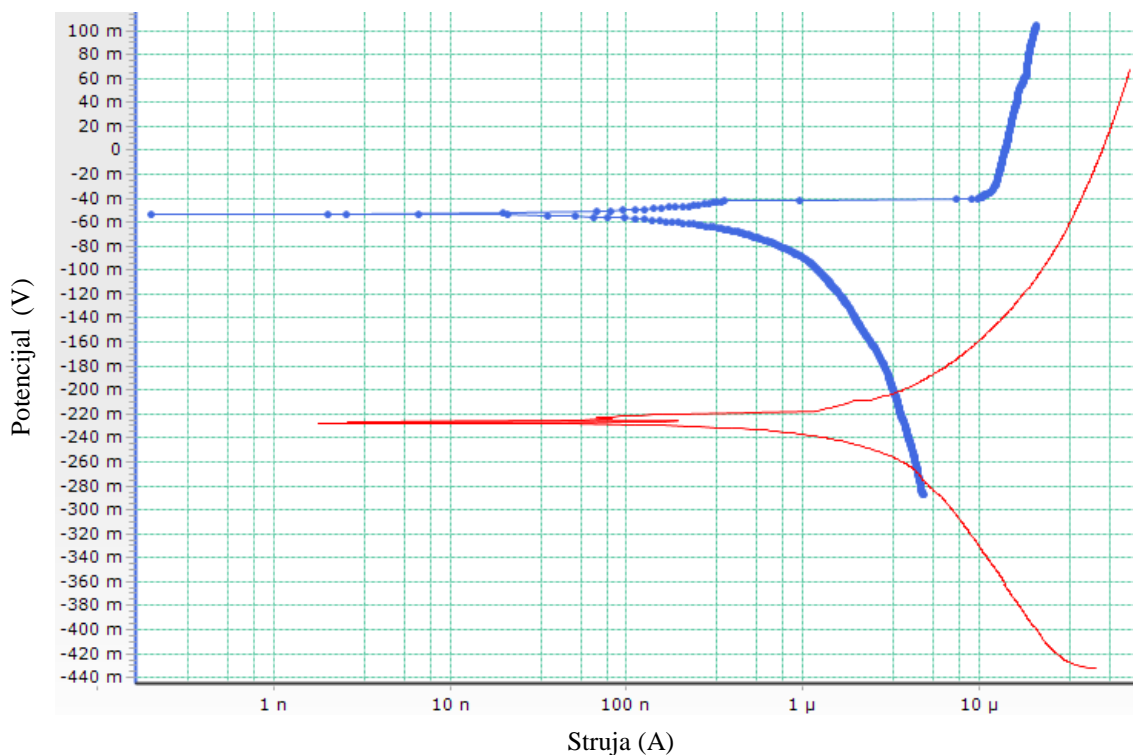
| | Destilirana voda | Vodovodna voda |
|--------------------|------------------|----------------|
| R_p , k Ω | 66,112 | 5,159 |

Vidljivo je kako polarizacijski otpor ima manju vrijednost za isti uzorak u vodovodnoj vodi u odnosu na destiliranu vodu, što je bilo i za očekivati, to nam govori kako je sklonost koroziji nešto veća u vodovodnoj vodi u odnosu na destiliranu.

6.4.3. Određivanje brzine korozije ugljičnog čelika

Brzina korozije (v_{kor}) određena je metodom potenciodinamičke polarizacije (Tafelove ekstrapolacije). Uz brzinu korozije određena je i gustoća korozijske struje j_{kor} , nagib katodnog β_k i nagib anodnog β_a Tafelovog pravca.

Na slici 31 su prikazane potenciodinamičke polarizacije (Tafelove krivulje) za ugljični čelik.



Slika 31. Dijagram potenciodinamičke polarizacije ugljičnog čelika u vodovodnoj (crvena) i destiliranoj (plava) vodi

U tablici 7 su navedeni podaci dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom (potenciodinamičkom polarizacijom).

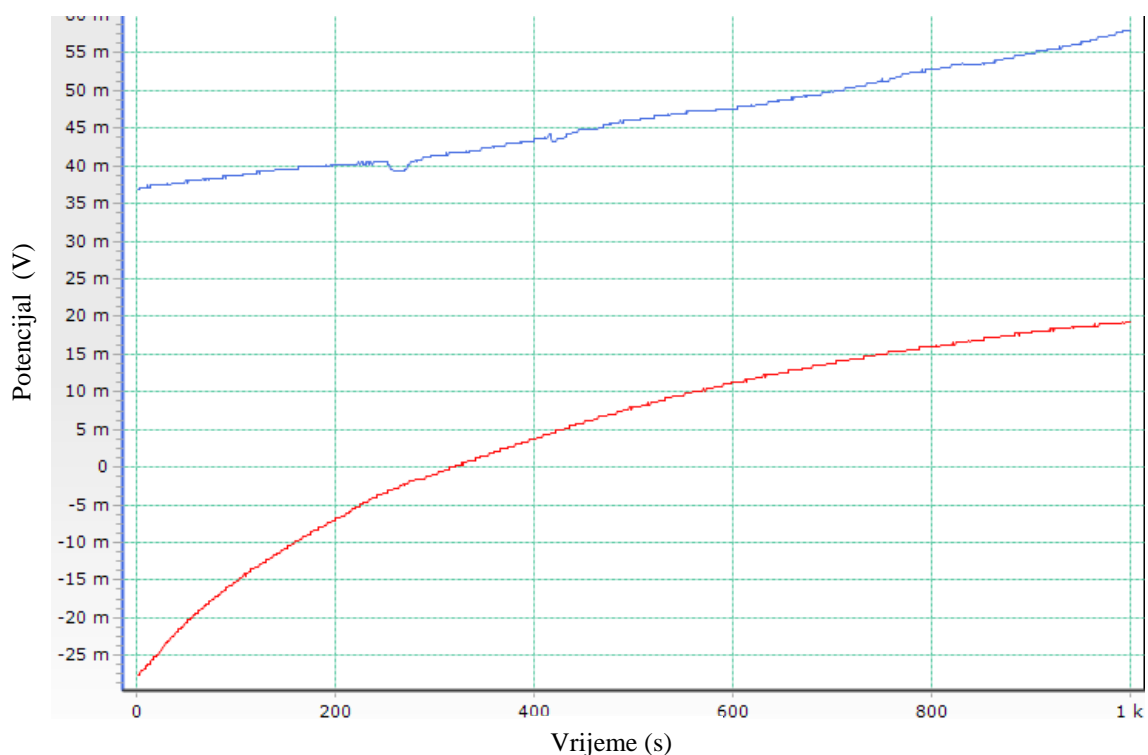
Tablica 7. Parametri korozije za ugljični čelik dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom

| | v_{kor} , mm/god | j_{kor} , nA/cm ² | β_a , mV/dek | β_k , mV/dek |
|------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| Destilirana voda | 0,0254 | 1,709 | 183,08 | 210 |
| Vodovodna voda | 0,0377 | 2,541 | 124,5 | 181 |

6.5. Elektrokemijska ispitivanja nehrđajućeg čelika

6.5.1. Ispitivanje korozijskog potencijala nehrđajućeg čelika

Na slici 32 prikazan je dijagram korozijskog potencijala u vremenu za nehrđajući čelik u destiliranoj i vodovodnoj vodi te je isčitano korozijski potencijal E_{kor} u oba slučaja i prikazan u tablici 8.



Slika 32. Dijagram korozijskog potencijala nehrđajućeg čelika u ovisnosti o vremenu u destiliranoj (plava) i vodovodnoj (crvena) vodi

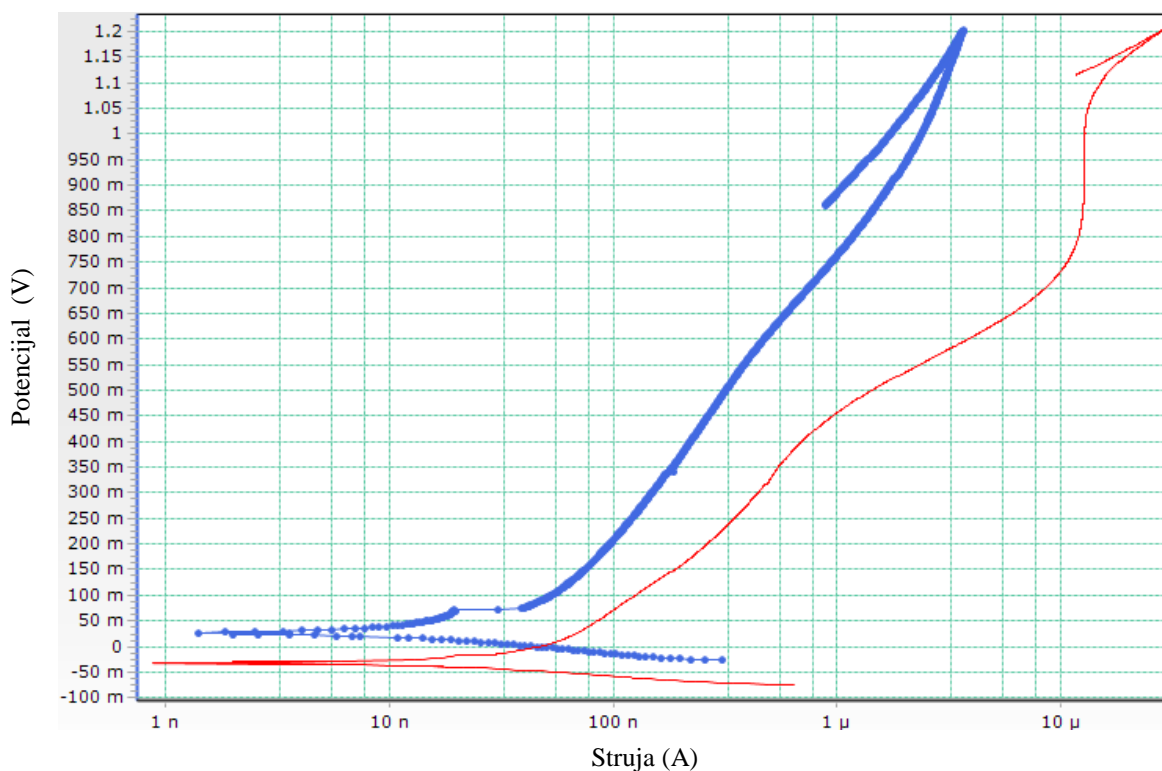
Tablica 8. Korozijski potencijal za nehrđajući čelik (EN 1.4301) u destiliranoj i vodovodnoj vodi

| Nehrđajući čelik | Destilirana voda | Vodovodna voda |
|------------------|------------------|----------------|
| E_{kor} , mV | 58 | 19 |

Iz dijagrama i tablice je vidljivo kako je nehrđajući čelik otporan na koroziju i u vodovodnoj i u destiliranoj vodi. No manji iznos korozijskog potencijala (E_{kor}) u tablici 8 pokazuje kako je vodovodna voda agresivniji medij u odnosu na destiliranu vodu.

6.5.2. Ispitivanje piting potencijala i zaštitnog potencijala nehrđajućeg čelika

Potencijal pitinga E_{pit} , zaštitni potencijal E_{zpit} i površinu histerezne petlje A dobiva se iz dijagrama metode cikličke polarizacije. Ukoliko je uzorak sklon pitingu krivulje na dijagramu prikazanom na slici 33 imale bi drugačiji izgled, zatvarale bi površinu histerezne petlje te bi u tom slučaju isčitali potencijal pitinga, zaštitni potencijal i površinu histerezne petlje. Pošto to nije slučaj za ispitivani uzorak, može se zaključiti kako je uzorak ispitivanog nehrđajućeg čelika oznake 304 otporan na piting u vodovodnoj i destiliranoj vodi na temperaturi od $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$.



Slika 33. Dijagram cikličke polarizacije nehrđajućeg čelika u destiliranoj (plava) i vodovodnoj (crvena) vodi

7. ZAKLJUČAK

Pregledom literaturnih izvora može se zaključiti da su materijali od kojih se izrađuju cjevovodi, postrojenja za otpadne vode, postrojenja za pripremu tehnoloških voda, postrojenja za pripremu vode za piće i sl., najčešće podložni rupičastoj i općoj koroziji.

Na temelju provedenih elektrokemijskih ispitivanja na uzorcima nehrđajućeg i ugljičnog čelika može se zaključiti kako u slučaju ugljičnog čelika dolazi do korozije u oba medija. Odnosno, ispitani uzorak ugljičnog čelika sklon je općoj koroziji i u destiliranoj i u vodovodnoj vodi. Također je vidljivo kako je brzina korozije u vodovodnoj vodi brža nego u destiliranoj vodi. Razlog tomu je što u vodovodnoj vodi ima puno više iona koji pogoduju oksidiranju površine uzorka, odnosno njegovom trošenju.

U drugom dijelu eksperimenta ispitivala se sklonost nehrđajućeg čelika lokalnoj koroziji (pitingu). Za razliku od ugljičnog čelika koji je sklon općoj koroziji u oba medija, uzorak nehrđajućeg čelika pokazao je otpornost lokalnoj koroziji u oba medija. Odnosno nije došlo do pojave pitinga na uzorku nakon ispitivanja u destiliranoj, ni nakon ispitivanja u vodovodnoj vodi. Iako uzorak nehrđajućeg čelika pokazuje otpornost na piting u oba medija, ipak je uočljivo kako je uzorak korozijski otporniji u destiliranoj, nego u vodovodnoj vodi.

Rezultati ispitivanja potvrdili su važnost pravilnog odabira materijala za određeni medij te važnost medija kojem se metal izlaže. Ukoliko se ne primijeni potrebna zaštita na ugljičnom čeliku doći će do korozijskih oštećenja, dok je nehrđajući čelik pokazao dobru korozijsku postojanost u ovim medijima te je stoga pravilan odabir za primjenu u vodovodnoj i destiliranoj vodi.

LITERATURA

- [1] Ivan Mijatović: Voda kao izvor života ali i uzrok korozije, Nehrđajući čelici 2008, FSB, Zagreb, 2008
- [2] I. Juraga, V. Šimunović: Korozija i zaštita materijala, poglavlje u knjizi Korozija i zaštita materijala, ITNMS, Beograd, 2012.
- [3] <https://www.epa.gov/dwsixyearreview/drinking-water-distribution-systems>, pristupljeno 15.10.2022.
- [4] <https://arescuer.com/water-supply/>, pristupljeno 16.10.2022.
- [5] <https://www.corrosionpedia.com/corrosion-management-in-water-treatment-a-look-at-water-pipeline-corrosion-and-why-its-becoming-a-problem/2/6968>, pristupljeno 19.10.2022.
- [6] <https://ip.index.hr/remote/bucket.index.hr/b/index/galleries/101879/ff86b7a5-ddbb-446e-bbdc-a563de218829.jpg>, pristupljeno 21.10.2022.
- [7] Baboian R., "Corrosion tests and standards", ASTM, Philadelphia, 1995
- [8] Corrosion handbook, Outokumpu, Espoo, 2010
- [9] Dillon C. P., "Corrosion resistance of stainless steel", Marcel Dekker Inc., New York, 1995
- [10] Šimunović, V.: Korozijska oštećenja vodovodnih cijevi, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006. Kormat
- [11] <https://www.gradjevinarstvo.rs/tekstovi/9240/820/grafen-za-zastitu-cevi-od-bakterijske-korozije>, pristupljeno 28.10.2022.
- [12] ASM International, "Corrosion: fundamentals, testing and protection", ASM handbook – Volume 13, Materials Park, 2000.
- [13] Jones D. A., "Principles and prevention of corrosion", Prentice – Hall Inc., Upper Saddle River, 1996
- [14] <https://tehnicki.lzmk.hr/clanak.aspx?id=1041>, pristupljeno 08.11.2022.
- [15] <https://www.britannica.com/technology/water-supply-system/Effluent-disposal>, pristupljeno 16.11.2022.
- [16] Ispitni laboratorij HEPLAST-PLIN d.o.o, Kralja Zvonimira 38, Prelog, Hrvatska
- [17] https://upwikihir.top/wiki/Water_distribution_system, pristupljeno 21.11.2022.
- [18] Fuad Khoshnaw, Rolf Gubner: Corrosion Atlas Case Studies, Elsevier, 2019
- [19] Evert D.D. Doring: Corrosion Atlas Case Studies, Elsevier, 2018

- [20] JACK T.R.: Biological Corrosion Failures, knjiga ASM Handbook, Volume 11 – Failure Analysis and Prevention, ASM International, Materials Park 2002, 881–898
- [21] V.S. Sastri, Edward Ghali, Mimoun Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection, WILEY
- [22] Alar V., Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015
- [23] Alar V., Juraga I., Šimunović V., Teorijske osnove korozivskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, Katedra za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012
- [24] Clauss Qvist Jessen, Stainless Steel – Handbook for Curious, Damstahl a/s, Denmark, 2018.
- [25] Robert G. Kelly, John R. Scully, David Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, , Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, 2002.
- [26] Dorocić, D.: Utjecaj kloridnih iona na napetosnu koroziju Al-legure, Završni specijalistički rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2020.
- [27] <https://www.corrosionpedia.com/2/1432/corrosion-101/an-intro-to-pipeline-corrosion-in-seawater> , pristupljeno 20.11.2022.
- [28] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjeđivih premaza, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011