

Katodna zaštita konstrukcija od nelegiranog čelika

Injac, Marijo

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:235:286330>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marijo Injac

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović, dipl. ing.

Dr. sc. Marin Kurtela, dipl. ing.

Student:

Marijo Injac

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem mentoru izv.prof.dr.sc. Ivanu Stojanoviću na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se prof.dr.sc.Vesni Alar i ostalim zaposlenicima Laboratorija za zaštitu materijala na savjetima i pomoći koju su mi pružili tijekom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se djelatnicima knjižnice Fakulteta strojarstva i brodogradnje koji su uvijek bili tu za pomoć i dodatni vjetar u leđa.

Zahvaljujem se Hrvatskom registru brodova na pomoći prilikom dokumentacije i obrade praktičnog primjera te što su mi ustupili materijale iz arhive.

Najviše od svega se zahvaljujem svojoj obitelji koja me podržavala i bila strpljiva tijekom mog školovanja jer bez njih ovaj uspjeh ne bi bio moguć.

Marijo Injac



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: **MARLIO INJAC** Mat. br.: 0035200297

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Katodna zaštita konstrukcija od nelegiranog čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Cathodic protection on structures of carbon steel**

Opis zadatka:

Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite metala od korozije čiji je osnovni princip polarizacija metalne konstrukcije na potencijal kod kojeg proces otapanja metala prestaje, tj. pomak njegovog elektrokemijskog potencijala u negativno područje. Polarizacija metalne konstrukcije može se provesti na dva načina: pomoću vanjskog izvora struje i pomoću žrtvovanih anoda.

U radu je potrebno opisati i usporediti ova dva postupka katodne zaštite metala. Navesti prednosti i nedostatke te prikazati primjere iz prakse.

U eksperimentalnom dijelu rada odrediti stupanj zaštite nelegiranog čelika u vodovodnoj i morskoj vodi vanjskim izvorom struje u usporedbi sa žrtvovanim anodama. 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.

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

Zadatak zadao:
izv. prof. dr. sc. Ivan Stojanović

Komentor:
dr. sc. Marin Kurtela

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Diserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA.....	VI
POPIS KRATICA.....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY.....	IX
1. UVOD.....	1
2. KOROZIJA MATERIJALA.....	2
2.1. Vrste korozije prema geomteriji kemijskog razaranja.....	3
2.2. Ekonomski značaj korozije.....	9
3. UGLJIČNI NELEGIRANI ČELICI.....	12
3.1. Svojstva nelegiranih čelika.....	12
3.2. Konstrukcijski materijali nelegiranog čelika.....	13
3.3. Čelici za strojogradnju.....	14
4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA I METODE ZAŠTITE.....	15
4.1. Katodna zaštita.....	18
4.2. Katodna zaštita žrtvenom anodom.....	28
4.3. Katodna zaštita narinutom strujom.....	33
4.4. Uređaji i oprema za katodnu zaštitu.....	41
4.4.1. Uređaji i oprema za katodnu zaštitu žrtvovanom anodom (protektorima).....	42
4.4.2. Uređaji i oprema za katodnu zaštitu narinutom strujom.....	45
4.5. Područje primjene katodne zaštite.....	48
4.6. Proračun katodne zaštite podvodnog dijela brodskog trupa.....	49
4.6.1. Plan katodne zaštite brodske konstrukcije na primjeru kruzera.....	50
5. EKSPERIMENTALNI DIO.....	56
5.1. Priprema za ispitivanje.....	56
5.1.1. Ispitivanje kemijskog sastava materijala.....	57
5.1.2. Priprema uzoraka.....	59
5.2. Postavljanje uzoraka za ispitivanje.....	59
5.3. Ispitivanje uzoraka katodne zaštite.....	61
5.3.1. Ispitivanje katodne zaštite žrtvenom anodom.....	61
5.3.2. Ispitivanje katodne zaštite narinutom strujom.....	64
5.4. Analiza rezultata ispitivanja.....	65
6. ZAKLJUČAK.....	67
LITERATURA.....	68
PRILOZI.....	71

POPIS SLIKA

Slika 1. Podjela korozije prema geometriji kemijskog razaranja [3].....	4
Slika 2. Opća korozija materijala [3].....	4
Slika 3. Primjer djelovanja korozije u procijepu (lijevo) i mehanizam (desno) [3].....	5
Slika 4. Propagacija pukotine pitting korozije [3].....	6
Slika 5. Mehanizam nastajanja napetosne korozije [3].....	6
Slika 6. Propagacija napetosne korozije po granicama zrna [3].....	7
Slika 7. Djelovanje erozijske korozije na materijal [3].....	7
Slika 8. Shematski prikaz nastajanja galvanske korozije [1].....	8
Slika 9. Mehanizam nastajanja interkristalne korozije [3].....	9
Slika 10. Mehanizam djelovanja selektivne korozije i oštećenje [3].....	9
Slika 11. Kvalitativni opis troškova nastalih korozijom [3].....	11
Slika 12. Podjela ugljičnih (nelegiranih) čelika [3].....	12
Slika 13. Mikrostruktura konstrukcijskih čelika [1].....	13
Slika 14. Shematski pojednostavljen prikaz sustava elektrokemijske korozije [3].....	15
Slika 15. Intenzitet korozije nezaštićenih konstrukcija u morskoj vodi [8].....	16
Slika 16. Pourbaixov dijagram za čelik [3].....	17
Slika 17. Shematski prikaz spoja dvaju elemenata u procesu galvanizacije [2].....	20
Slika 18. Područje zaštitnog potencijala, predzaštite i podzaštite [6].....	21
Slika 19. Sustav katodne zaštite žrtvovanom anodom i narinutom strujom [13].....	22
Slika 20. Interval potencijala korozije, katodne zaštite i prepolarizacije niskougljičnog čelika mjerena prema Ag/AgCl odnosno Zn referentnoj elektrodi [1].....	23
Slika 21. Polarizacijska krivulja [13].....	27
Slika 22. Evanov dijagram [13].....	28
Slika 23. Mehanizam nastajanja korozije u betonu [3].....	29
Slika 24. Sustav katodne zaštite žrtvenom anodom [3].....	30
Slika 25. Postavljanje žrtvenih anoda na trup broda [11].....	31
Slika 26. Shematski prikaz procesa katodne zaštite narinutom strujom [18].....	34
Slika 27. Pojednostavljeni ICCP sustav katodne zaštite [19].....	35
Slika 28. Sustav katodne zaštite podzemnih cjevovoda [12].....	36
Slika 29. Grafitna anoda [17].....	38
Slika 30. Platinirana anoda [17].....	40
Slika 31. Tlocrt i bokocrt brodskog trupa kruzera [22].....	53
Slika 32. Raspored i broj zaštitnih anoda [22].....	54
Slika 33. Balastni tankovi i vrijednosti za različite dimenzije iz projekta KZ HRB [22].....	55
Slika 34. Specifikacija kombinirane zaštite ICCP i MGPS [22].....	56
Slika 35. Parametri katodne zaštite narinutom strujom određeni projektom [22].....	57
Slika 36. Ispitivani uzorci s pripadajućim cinkovim anodama.....	59
Slika 37. Trajna anoda nehrđajućeg čelika za ispitivanje narinutom strujom.....	59
Slika 38. Priprema uzoraka za ispitivanje.....	62
Slika 39. Uzorci uronjeni u elektrolit.....	63
Slika 40. Parametri i postavljanje uzoraka za ispitivanje narinutom strujom.....	64
Slika 41. Anode Z1' i Z2' s pripadajućim uzorcima.....	65
Slika 42. Anoda Z1 s pripadajućim uzorkom.....	65
Slika 43. Anoda Z2 s pripadajućim uzorkom.....	66

POPIS TABLICA

Tablica 1. Godišnji ekonomski utjecaj korozijskog djelovanja [5].....	10
Tablica 2. Elementi i njihove vrijednosti potencijala [5].....	19
Tablica 3. Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struje [11].....	25
Tablica 4. Odnos količine anoda i oplakane površine broda za vrijeme zaštite od 1 godine [11]	32
Tablica 5. Svojstva raznovrsnih anoda za proces katodne zaštite narinutom strujom [17].....	41
Tablica 6. Karakteristike materijala za žrtvene anode [13].....	44
Tablica 7. Usporedba sustava katodne zaštite kod morskih objekata [21].....	50
Tablica 8. Kemijski sastav uzoraka.....	61
Tablica 9. Rezultati mjerenja mase cinkovih anoda kroz vremenski period.....	66
Tablica 10. Efikasnost korozije uzoraka žrtvenim anodama.....	67
Tablica 11. Priprema za ispitivanje i vizualni pregled pločica za narinutu struju.....	67
Tablica 12. Rezultati mjerenja mase nelegiranih pločica.....	68
Tablica 13. Efikasnost zaštite korozije narinutom strujom.....	68

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
<i>A</i>	m^2	površina
<i>c</i>	Ah/kg	anodni kapacitet
<i>E</i>	J	energija
<i>f</i>	Hz	frekvencija
<i>I</i>	A	jakost struje
<i>J</i>	A/m^2	gustoća električnog polja
<i>l</i>	m	duljina
<i>m</i>	kg	masa
<i>P</i>	W	snaga
<i>R</i>	Ω	otpor
<i>R_e</i>	Pa	granica razvlačenja
<i>R_m</i>	Pa	vlačna čvrstoća
<i>T</i>	°C	temperatura
<i>t</i>	s	vrijeme
<i>U</i>	V	napon struje
<i>V</i>	m^3	volumen
<i>v</i>	m/s	brzina
ρ	kg/m^3	gustoća

POPIS KRATICA

<i>AC</i>	<i>Alternating Current</i> – Izmjenična struja
<i>AE</i>	<i>Anode Efficiency</i> - Efikasnost anode
<i>BR</i>	<i>Brodski registar</i>
<i>CB</i>	<i>Coated Back</i> – Premaz materijala
<i>CP</i>	<i>Cathodic Protection</i> - Sustav za sprječavanje rasta morskih organizama
<i>DC</i>	<i>Direct Current</i> – Istosmjerna struja
<i>HVPL</i>	<i>High Volume Low Pressure</i> - Veliki volumen niski tlak
<i>ICCP</i>	<i>Impressed Current Cathodic Protection</i> - Katodna zaštita narinutom strujom
<i>KZ</i>	<i>Katodna zaštita</i>
<i>MGPS</i>	<i>Marine Growth Prevention System</i> – Sustav za sprječavanje rasta morskih organizama
<i>RE</i>	<i>Referentne elektrode</i>

SAŽETAK

Ovaj diplomski rad sastoji se od dva dijela, teorijskog i eksperimentalnog.

U prvom dijelu teorijskog rada proučavaju se proces i sustav katodne zaštite kao i mehanizam djelovanja u svrhu reduciranja i sprječavanja štetnih korozivskih procesa elektrokemijske naravi za konstrukcije od nelegiranog čelika. Objasnen je proračun katodne zaštite te primjer katodne zaštite iz prakse.

U eksperimentalnom dijelu prikazani su simulirani uvjeti katodne zaštite u laboratoriju u sustavu medija vodovodne i morske vode (3,5% otopina NaCl) te je, pomoću izvedenih mjerenja, donesena analize i zaključci koji se uspoređuju s podacima prikazanima i naučenima iz literature.

Ključne riječi: katodna zaštita, elektrokemijska zaštita, nelegirani čelik, morska voda, potencijal, anoda, redukcija

SUMMARY

This thesis consists of two parts, theoretical and experimental.

In the first part of the theoretical work, the processes, and systems of cathodic protection, as well as the mechanisms of action are studied for the purpose of reducing and isolating harmful corrosion processes of an electrochemical nature for structures made of unalloyed steel. The calculation of cathodic protection and the preparation of cathodic protection are explained using an example from practice.

In the experimental part, the simulated conditions of cathodic protection in the laboratory in the medium system of tap and sea water (3.5% NaCl) are presented, and with the help of the performed measurements, analyzes and conclusions are drawn which are compared with the literature data.

Key words: cathodic protection, electrochemical protection, unalloyed steel, sea water, potential, anode, reduction

1. UVOD

Korozija predstavlja štetno razaranje konstrukcijskih i drugih materijala djelovanjem agensa iz okoliša. Najčešće se prvo primjećuje prema tome što nagriza i razara površinski sloj materijala, no može se javljati i po granicama zrna, bez da je vidljiva golim okom. Djelovanjem korozije mijenjaju se estetska i uporabna svojstva materijala, uređaja i sustava koji su izgrađeni od materijala koji korodira. Korozija je trošenje materijala, a u osnovi se dijeli na kemijsku (neelektrolit) i elektrokemijsku (elektrolit), no to je samo jedna od mnogih sistematičnih podjela korozijskih procesa prema različitim stavkama.

U ovom radu će se pozornost usmjeriti na elektrokemijsku koroziju, konkretno na mehanizam nastajanja i metode zaštite od elektrokemijske korozije. Elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna, a u ovom radu se nadalje pažnja usmjerava na metode katodne zaštite od korozije. Katodna zaštita djeluje na način da se potencijal metalne konstrukcije mijenja na vrijednost pri kojoj taj materijal ostaje imun u djelovanju elektrolitskog medija. Metal se katodno polarizira i smanjuje se njegov potencijal da bi postao otporniji na uvjete korozivne sredine i da bi se smanjila duljina trajanja i brzina korozije, čime se produljuje sam vijek materijala, što znači da će proizvod izrađen od tog materijala i zaštićen na naveden način biti sigurniji za dugogodišnju eksploataciju.

Metode katodne zaštite koje su najviše rasprostranjene kod nelegiranih konstrukcijskih čelika su metoda zaštite narinutom strujom i metoda zaštite žrtvenom anodom. Obje se koriste kod zaštite brodskih konstrukcija koje su osjetljive na ovaj tip korozije s obzirom da je njihova površina u većem dijelu konstantno u dodiru s morskom vodom. Dugotrajna izloženost takvim uvjetima eksploatacije zahtjeva kombinaciju više sustava zaštite od kojih se, u kombinaciji s već navedenima, najviše koristi zaštita premazima.

2. KOROZIJA MATERIJALA

Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem okoline. Kemijskim procesom između barem jedne faze ili komponente metala i barem jedne komponente okoline događa se korozija u neelektrolitima ili kemijska korozija. Posljedica su spojevi-najčešće oksidi ili sulfidi. Javlja se u vrućim plinovima, (npr. dimni plinovi) i u nevedenim (goriva, maziva) koja ne provode električnu struju. [1]

U spojenom stanju metali imaju manji sadržaj energije i stoga su nestabilniji. Kada se metali ekstrahiraju iz ruda, oni imaju više energije, postaju nestabilni i imaju tendenciju ponovnog uspostavljanja stabilnosti vraćanjem u prvobitno stanje. Inženjerski materijali stoga reagiraju s agresivnim vrstama okoline i stvaraju spojeve poput metalnih oksida, klorida, sulfida, karbonata itd. Taj je proces poznat kao metalna korozija i prirodni je fenomen.

Stvaranje metalnih oksida, sulfida, klorida itd. su oksidacijski procesi. U tom procesu metal gubi elektrone i stvara pozitivno nabijene ione. Elektroni teku kroz metal i reagiraju s okolinom na nekom drugom mjestu kroz elektrokemijsku reakciju s reaktivnom okolinom. Protok elektrona i nabijenih iona stvara električnu struju, što dovodi do procesa korozije na istoj metalnoj površini. Postoje dva bitna zahtjeva za odvijanje procesa korozije [1]:

1. okolina mora biti vodljiva
2. treba postojati neka popratna reakcija koja može preuzeti elektron(e).

Točka iz koje struja izlazi iz metala u elektrolitičkoj otopini poznata je kao anoda, a točka gdje struja ulazi u metal iz elektrolitičke otopine poznata je kao katoda. Područje koje korodira je anodne prirode.

Korozija duguje svoje podrijetlo stvaranju elektrolitičke ćelije između anodnih i katodnih mjesta ili područja iste metalne površine izložene korozivnom okruženju. Ova vrsta elektrokemijske heterogenosti na površini metala nastaje zbog različitih čimbenika kao što su neotopljene nečistoće, talozi na površini metala, razlika u veličini neuravnoteženih sila metalnih kristalnih rešetki, zaostala ili primijenjena naprezanja, razlika u uvjetima okoline kao što je sol koncentracija, diferencijalna aeracija itd. [2]

Korozija metalnih konstrukcija od nelegiranih čelika izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenih od konstrukcijskog materijala i medija u kojem se nalazi. Očituje se kao kemijska korozija u neelektrolitima i elektrokemijska korozija u elektrolitima.

Primarna zaštita metalnih konstrukcija iziskuje niz aktivnosti i mjera koje se primjenjuju zavisno o štíćenom materijalu i uvjetima radne sredine i okoliša.

Načini primjene zaštite od korozije [2]:

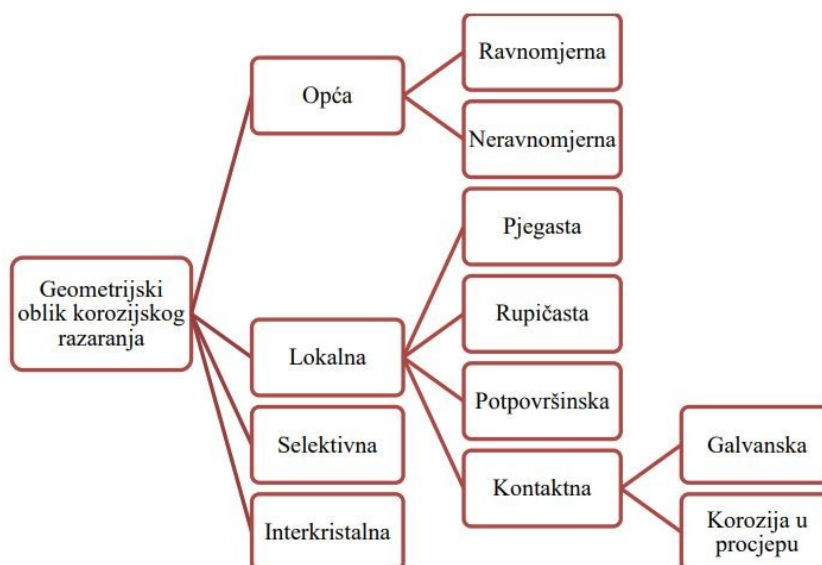
- Zaštitni premazi (organske i anorganske prevlake)
- Katodna zaštita
- Izbor materijala
- Konstrukcijsko-tehnološke mjere
- Modifikacija okoliša.

Mjere antikorozivne zaštite primjenjuju se kao alternativni izbor samostalno ili pak shodno potrebama i tehnološkim konstrukcijskim zahtjevima. Katodna zaštita kao metoda se najčešće upotunjava sa zaštitnim prevlakama kao sekundarnim izborom, ali neophodne su u sprječavanju korozije metalnih konstrukcija. [1]

2.1. Vrste korozije prema geometriji kemijskog razaranja

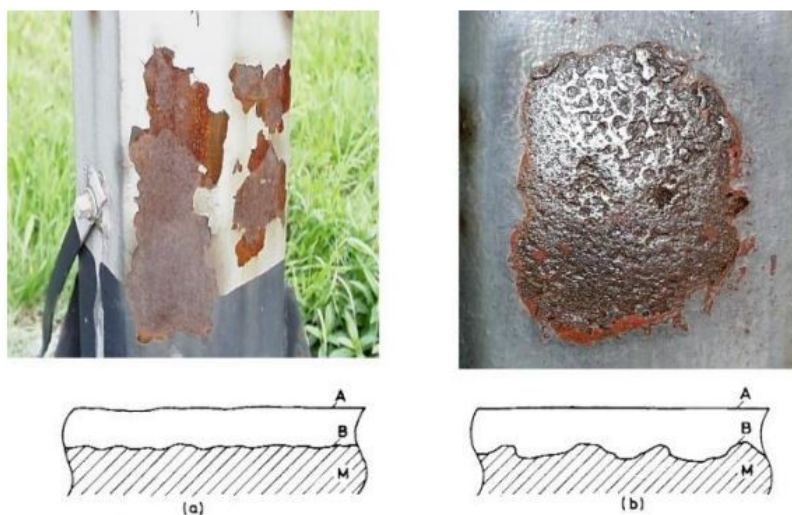
Podjela korozije nije jednostavna s obzirom na veliki broj čimbenika koji utječu na njen nastanak, propagaciju, agresivnost. Općenita podjela korozije je prema različitim pojavnim oblicima, a to su (slika 1) [1]:

1. opća korozija
2. korozija u procijepu
3. rupičasta (pitting) korozija
4. napetosna korozija
5. erozijska korozija
6. galvanska korozija
7. interkristalna korozija
8. selektivna korozija.



Slika 1. Podjela korozije prema geometriji kemijskog razaranja [3]

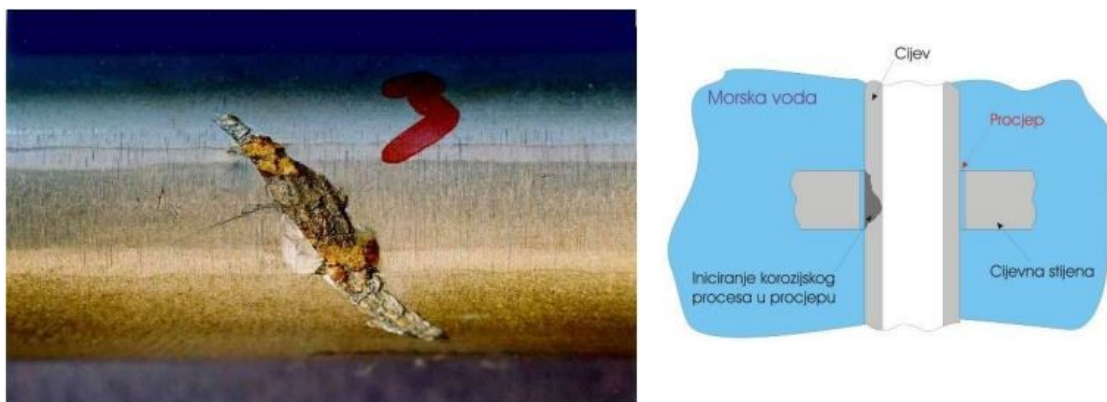
Opća korozija je korozija manje opasnog oblika. Ovaj pojavni tip korozije je lako uočljiv prostim okom. Karakterizirana je ravnomjernim smanjivanjem debljine metala. Brzina se očituje dubinom prodiranja u mm/god ili pak mm/dm^2 na dan. Može biti ravnomjerna i neravnomjerna. Primjer opće korozije prikazan je na slici 2. [3]



Slika 2. Opća korozija materijala [3]

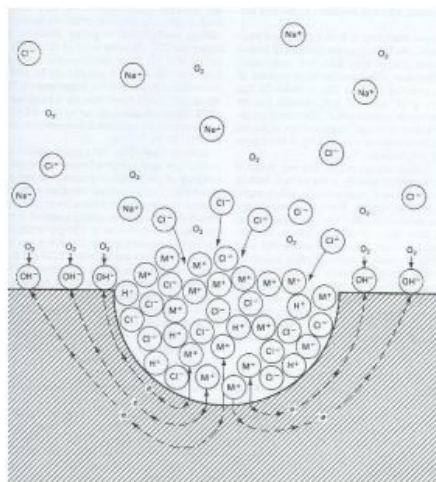
Kada je potpuna površina materijala izložena djelovanju agresivne sredine pod jednakim ili približno jednakim uvjetima, dolazi do pojave opće korozije. Opća korozija se najčešće javlja na ploham velikih površina (limovi, plohe).

Korozija u procijepu je oblik korozije koja se manifestira u područjima kontakta dvaju dijelova istog konstrukcijskog materijala ili između metala i nemetala. Isključivo se javlja u uskim površinskim pukotinama (procijepima) materijala koji imaju isti korozijski potencijal. Procijepi su mjesta gdje dolazi do nakupljanja vode i nečistoća uslijed čega se povećava kiselost otopine, smanjuje pH - vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procijepa poprima ulogu anodnog područja, što znači da se na vanjskom dijelu procesa odvija katodni proces. Ovaj korozijski oblik se prvenstveno pojavljuje zbog loše provedene konstrukcijske i tehnološke izvedbe. Korozija u procjepu javlja se i ispod naslaga, nečistoća, na mjestima gdje se dugotrajno zadržava agresivni medij, odnosno tamo gdje je lošim konstrukcijskim rješenjima to omogućeno. Na slici 3 prikazan je primjer djelovanja korozije u procijepu i mehanizam nastajanja.



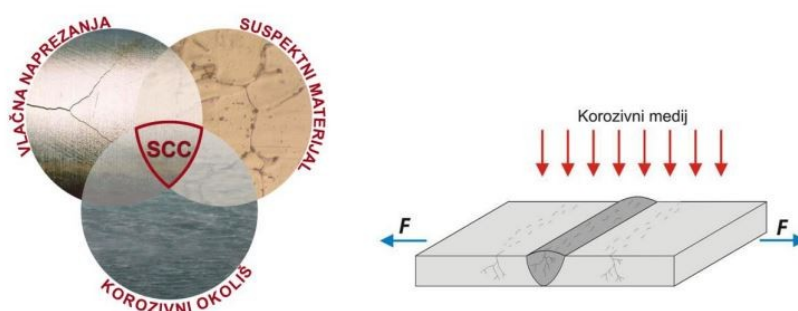
Slika 3. Primjer djelovanja korozije u procijepu (lijevo) i mehanizam (desno) [3]

Rupičasta (pitting) korozija je najčešći pojavni oblik korozije elektrokemijskog tipa koja je uzrokovana lokalnom depasivacijom metala u pasivnom stanju. Izazvana je zbog nastalih uvjeta male anodne površine i velike katodne površine. Specifičan agresivni čimbenik koji često uzrokuje koroziju na čeličnim materijalima (posebice nehrđajućih čelika u pasivnom stanju) je prisutnost klorida. Mnogi metalni kationi su topivi u kloridnim otopinama i dolazi do razaranja pasivnog filma. Rupičasta korozija se svrstava pod autokatalitičke procese. Kada nastane „rupica“ (pit), dolazi do promjene medija unutar pita koji ostaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. kisik). Novonastali kloridni medij je izrazito agresivne prirode, sprječava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju pukotine (slika 4). Uzroci ove korozije mogu biti lokalna kemijska ili mehanička oštećenja zaštitnoga pasivnoga filma na površini metala, nehomogenosti u strukturi metala ili lokalno djelovanje mikroorganizama. [3]



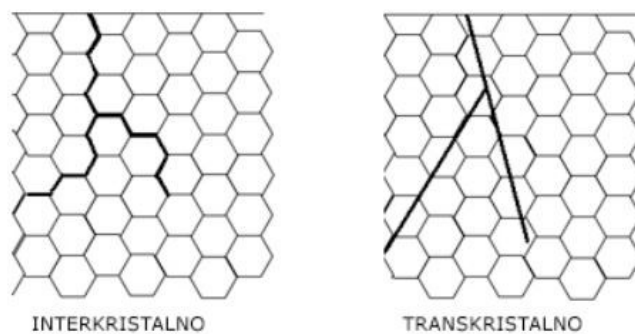
Slika 4. Propagacija pukotine pitting korozije [3]

Napetosna korozija nastaje kada kombinacija osjetljivog materijala i medija uz djelovanje vlačnih naprezanja dovedu do pojave pukotina na materijalu (slika 5). Za razliku od opće korozije, napetosnu koroziju je teško predvidjeti i uočiti iz razloga što na konstrukciji nema lako uočljivih naznaka koji bi omogućili uočavanje inicijacije pukotine ili loma prije njihovog nastajanja. [3]



Slika 5. Mehanizam nastajanja napetosne korozije [3]

Analogno tome, posljedica napetosne korozije je pojava krhkog loma. Naprezanja uslijed kojih se javlja napetosna korozija su mala (ispod granice razvlačenja). Pojavljuje se na mjestima gdje su zaostala naprezanja (mjesto na materijalu koja su hladno oblikovana). Također se javlja u neposrednoj okolini zavarenih spojeva. Napreduje transkristalno ili interkristalno (slika 6). Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije. [4]



Slika 6. Propagacija napetosne korozije po granicama zrna [3]

Erozijska korozija obuhvaća istodobno djelovanje kemijskog (korozijskog) i fizikalnog (erozijskog) oštećenja materijala. Erozijska je mehanički potpomognut proces trošenja materijala, a definira se kao progresivan gubitak materijala s površine konstrukcije zbog mehaničkog međudjelovanja površine i medija. Nastaje u slučaju djelovanja u agresivnom korozivnom mediju te oštećenja su značajna i propagiraju veoma brzo zbog međusobnog djelovanja korozije i velike brzine strujanja medija (slika 7). [3]



Slika 7. Djelovanje erozijske korozije na materijal [3]

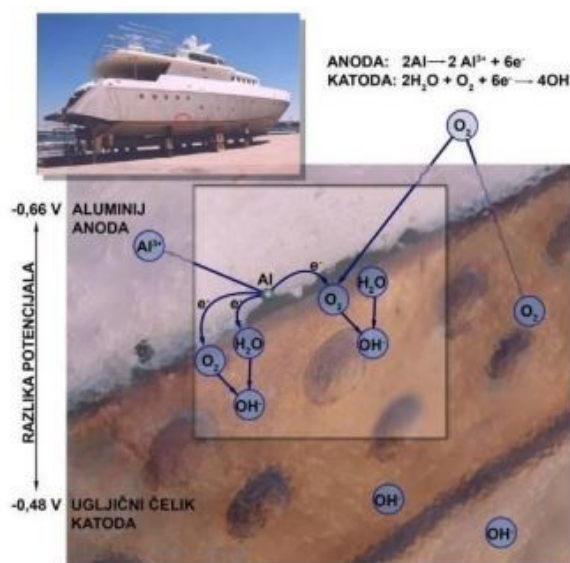
Udari agresivnog korozivnog medija na materijal rezultiraju pojavom umora površine. Na površini i ispod nje nastaju pukotine. Njihovim postupnim širenjem dolazi do otkidanja materijala s površine. Otkinuti materijal ostavlja tragove trošenja u obliku jamica ili kopita.

Galvanska korozija nastaje kada su u električnom kontaktu međusobno spojeni materijali različitih elektronskih potencijala u određenom elektrolitu. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode, odnosno do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal. Materijal niže „plemenitosti“ postaje anoda, a intenzitet galvanske korozije ovisiti će o iznosu razlike potencijala između materijala koji su međusobno spojeni kao dio konstrukcije. [3] Ukoliko su ovi materijali u elektrolitu, ali izolirani, do korozijskog procesa neće doći. Uranjanjem metala u otopinu dolazi do intenzivnijeg odvijanja anodne reakcije (oksidacija manje plemenitog metala). Ovi procesi se

odvijaju sve dok ne dođe do stanja dinamičke ravnoteže, odnosno izjednačenja brzine katodne i anodne reakcije. Na pojavu i intenzitet galvanske korozije utjecaj imaju [3]:

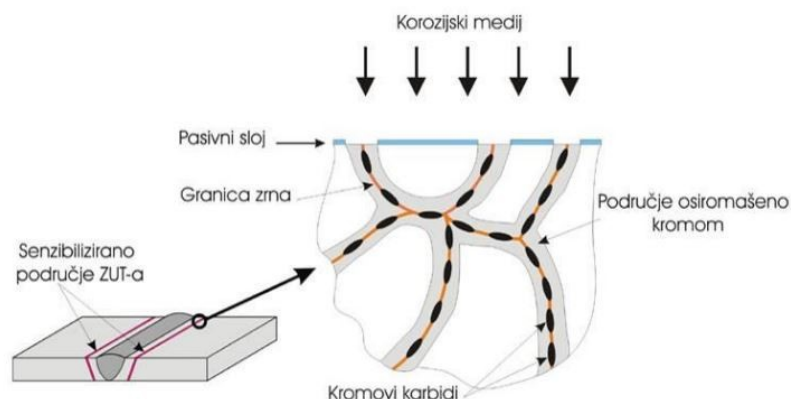
- Odnos površina anode i katode
- Temperatura
- Protok fluida
- Sastav i vodljivost elektrolita.

Primjer shematskog prikaza galvanske korozije prikazan je na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz nastajanja galvanske korozije [1]

Interkristalna korozija je jedan od opasnijih oblika korozije koji se javlja na granicama zrna i dalje se širi dublje uzrokujući iznenadno smanjenje čvrstoće i žilavosti materijala te naposljetku lom materijala. Austenitni i feritni nehrđajući čelici su posebno osjetljivi na ovaj pojavni tip korozije zbog velikog afiniteta kroma prema stvaranju Cr_{23}C_6 nepoželjnih karbida na granicama kristalnog zrna pri temperaturama od 400 do 800 °C. Uz granice zrna nastaju lokaliteti manjeg udjela kroma koji je nužan za osiguravanje koruzijske otpornosti. Mehanizam interkristalne korozije prikazan je na slici 9. [3]



Slika 9. Mehanizam nastajanja interkristalne korozije [3]

U današnje vrijeme interkristalna korozija uglavnom ne stvara probleme u industriji te postoji više načina kojima se uklanja mogućnost senzibilizacije.

Selektivna korozija je tip korozije koja razara samo jednu fazu ili jednu komponentu višefaznog ili višekomponentnog materijala. Najčešće se javlja kao proces decinkacije mjedi i grafitizacije sivog lijeva. Selektivna korozija može biti opća i lokalna. Njenom propagacijom čvrsti i duktilni materijali postaju krhki i slabi. Primjer na slici 10 prikazuje jedno takvo oštećenje nastalo na zavarenom spoju od nehrđajućeg Cr-Ni čelika kao i mehanizam djelovanja selektivne korozije. [3]



Slika 10. Mehanizam djelovanja selektivne korozije i oštećenje [3]

2.2. Ekonomski značaj korozije

Korozivski procesi oštećuju metal i smanjuju njegovu uporabnu vrijednost kao sirovine, poluproizvoda i proizvoda, kao i sam vijek trajanja proizvoda. Za sobom donosi dodatne troškove kao što su troškovi održavanja, zastoji u radu te dodatno smanjuje kvalitetu samog proizvoda. Materijali koji korodiraju su uglavnom dijelovi nekih većih sklopova ili

konstrukcija te dolazi do toga da oni dijelovi sklopova koji nisu podlegli procesu korozije, prestaju biti upotrebljivi. Osim direktnih gubitaka, korozija za posljedicu stvara značajne indirektno troškove (zastoji, onečišćenje proizvoda, popuštanje medija u kojem se skladišti i transportira). [5]

Globalni troškovi korozije procjenjuje se na 2,5 trilijuna američkih dolara, što je ekvivalentno 3,4% globalnog BDP-a (2013.) što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Godišnji ekonomski utjecaj korozijskog djelovanja [5]

Ekonomске regije	Poljoprivreda, US\$ mlrd.	Industrija, US\$ mlrd.	Usluge, US\$ mlrd.	Ukupni troškovi korozije, US\$ mlrd.	Ukupan BDP, US\$ mlrd.	% BDP
SAD	2,00	303,20	146,0	451,30	16,72	2,7%
Indija	17,70	20,30	32,30	70,30	1,67	4,2%
EU	3,50	401	297	701,50	18,33	3,8%
Arapski poluotok	13,30	34,20	92,60	140,10	2,79	5,0%
Kina	56,20	192,50	146,20	394,90	9,33	4,2%
Rusija	5,40	37,20	41,90	84,50	2,11	4,0%
Japan	0,60	45,90	5,10	51,60	5,01	1,0%
„Azijski tigrovi“	1,50	29,90	27,30	58,60	2,30	2,5%
Ostatak svijeta	52,40	382,50	117,60	552,50	16,06	3,4%
Ukupno	152,70	1446,7	906,0	2505,40	74,32	3,4%

Korištenjem dostupnih praksi kontrole korozije, procjenjuje se da bi se mogle ostvariti uštede između 15 i 35% trenutnih troškova korozije; tj. između 375 i 875 milijardi američkih dolara godišnje na globalnoj razini. [5]

Ti troškovi obično ne uključuju pojedinačnu sigurnost ili posljedice za okoliš. Kroz različite incidente, prisilna isključenja (ispade), nesreće, itd., nekoliko industrija je shvatilo da nedostatak upravljanja korozijom može biti vrlo skupo i da se, kroz pravilno upravljanje istom, mogu postići značajne uštede tijekom vijeka trajanja konstrukcija. [3] Primjer određenih troškova uzrokovanih korozijom prikazani su na slici 11.

DIREKтни TROŠKOVI IZAZVANI KOROZIJOM

- Zamjena korodirane opreme
- Održavanje
- Provođenje zaštite

**INDIREKтни TROŠKOVI IZAZVANI KOROZIJOM**

- Zaustavljanje proizvodnje/pogona
- Gubitak proizvoda (propuštanje iz tankova i cjevovoda)
- Smanjenje stupnja iskoristivosti - efikasnosti
- Onečišćenje / kontaminacija proizvoda
- Onečišćenje okoliša
- Predimenzioniranje konstrukcija

**Slika 11. Kvalitativni opis troškova nastalih korozijom [3]**

Da bi se trošak istraživanja korozije povezoao s globalnim troškom korozije, potrebno je uspostaviti odnos između gospodarskih sektora i troškova korozije. Nadalje, treba poznavati BDP gospodarskih sektora po zemlji kako bi se omogućila upotreba postotka troška korozije po gospodarskom sektoru unutar ekstrapolacije globalnih troškove korozije.

3. UGLJIČNI NELEGIRANI ČELICI

Ugljični čelici svrstavaju se pretežno prema mehaničkim svojstvima. Imaju nisku relativnu otpornost prema koroziji, odnosno pretvaraju se u feri-hidrokside koji se drugim imenom nazivaju hrđa. Čelici malih masenih udjela ugljika služe nam za izradu raznih postrojenja i cjevovodnih trasa prijenosa fluida. Ugljični i niskolegirani čelici su najkorišteniji materijali u uvjetima morskog okoliša, kako za strukturne komponente, tako i za sustave pod tlakom. Svi nelegirani čelici primjenjuju se u sirovom stanju (bez toplinske obrade). [6]

3.1. Svojstva nelegiranih čelika

Ugljični nelegirani čelici malog su masenog udjela ugljika ($< 0,6\% C$). Koriste se za izradu zavarenih nosivih konstrukcija velikih površina i masa. Ovi čelici su bolje zavarljivi, što je posljedica manje vrijednosti ugljičnog ekvivalenta ($C_{ekv} < 0,4$). Mikrostruktura im je feritno-perlitna. Nezajamčenog su kemijskog sastava te u sebi sadrže male količine primjesa magnezija i silicija te se javljaju nečistoće poput sumpora i fosfora. Na slici 12 prikazana je opća podjela konstrukcijskih čelika. [3]

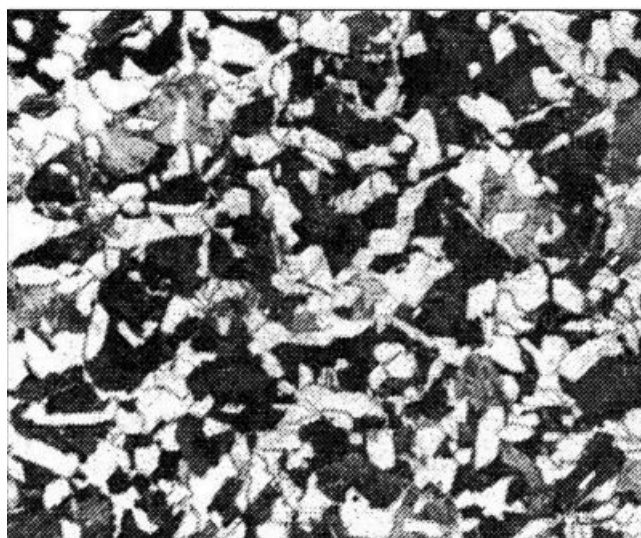
UGLJIČNI (NELEGIRANI) ČELICI	
Opće namjene	Posebne namjene
<ul style="list-style-type: none"> • obična kvaliteta • kvalitetni čelici 	<ul style="list-style-type: none"> • za građevinarstvo • za brodogradnju i željeznice • za kotlove i posude pod tlakom • za karoserijske limove • za cijevi, žice i zakivke • za zavarene lance • čelici za automate • za elektrotehniku
LEGIRANI ČELICI	
Opće namjene	Posebne namjene
<ul style="list-style-type: none"> • za poboljšavanje • za površinsko kaljenje • za cementaciju • za nitriranje 	<ul style="list-style-type: none"> • za opruge • za kotrljajuće ležajeve • za rad pri niskim temperaturama • za ventile • čelici povišene čvrstoće

Slika 12. Podjela ugljičnih (nelegiranih) čelika [3]

3.2. Konstrukcijski materijali nelegiranog čelika

Opći čelici su čelici široke upotrebe u konstrukciji i izgradnji pa ih sukladno tome nazivamo i konstrukcijskim čelicima. Najčešće služe za izradu vratila, osovina, zupčanika, nosača opruga, vijaka, poklopaca, ventila, kućišta itd. Kemijski sastav ovih čelika nije zagarantiran pa stoga ne ulaze u čelike koji su pogodni za toplinsku obradu. Ovi čelici sadrže mali maseni udio ugljika (do 0,6%) te male udjele propisanih nečistoća (S, P do 0,045 %), Al (do 0,1 %), Mg (do 0,8 %), Ti (0,1 %) i Cu (0,2 %). [6]

Ovi čelici moraju ispuniti određene zahtjeve u pogledu nosivosti i sigurnosti, što se ispituje prema zahtjevima na materijal. U glavna tehnološka svojstva spada zavarljivost materijala, a da bi materijal imao svojstvo dobre zavarljivosti, potrebno je da vrijednost ekvivalenta ugljika (C_{ekv}) bude što niža. Mikrostruktura je prikazana na slici 13.



Slika 13. Mikrostruktura konstrukcijskih čelika [1]

Prema udjelu ugljika dijelimo ih na [1]:

- Ugljične (0,05 % - 0,25 % C) - feritna struktura.
- Srednje ugljične (0,25 % - 0,6 % C) - perlitno-feritna struktura.
- Visokougljične (0,6 % - 1,7 % C) - perlitno-cementitna struktura.

Ugljični čelici s manganom pokrivaju širok raspon sastava, ovisno o svojstvima koja se traže od materijala. U slučaju da su potrebna dodatna svojstva, mogu se dodati mali udjeli nikla, kroma, molibdena i bakra, pojedinačno ili u kombinaciji, za dobivanje određenih niskolegiranih čelika.

Srednje ugljični čelici koriste se uglavnom u normaliziranom stanju. Mogu se koristiti i u poboljšanom stanju za dijelove malih presjeka. Čelici višeg postotka ugljika (0,5-0,6 %C) se uglavnom primjenjuju kod materijala kod kojih se zahtjeva otpornost na trošenje. [1]

Tehnička svojstva koja se zahtijevaju od ovih materijala:

- Zavarljivost.
- Oblikovljivost.
- Rezljivost.

Od mehaničkih svojstava se od općih konstrukcijskih čelika očekuje dovoljna nosivost i sigurnost. Mehanički parametri koji se uzimaju u obzir [3]:

- Granica razvlačenja $R_e = 190-370 \text{ N/m}^2$
- Tlačna čvrstoća $R_m = 330-370 \text{ N/m}^2$
- Istezljivost $A = 10-28 \%$.
- Temperatura korištenja $T = -40 \text{ }^\circ\text{C} - 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Čelici za strojogradnju

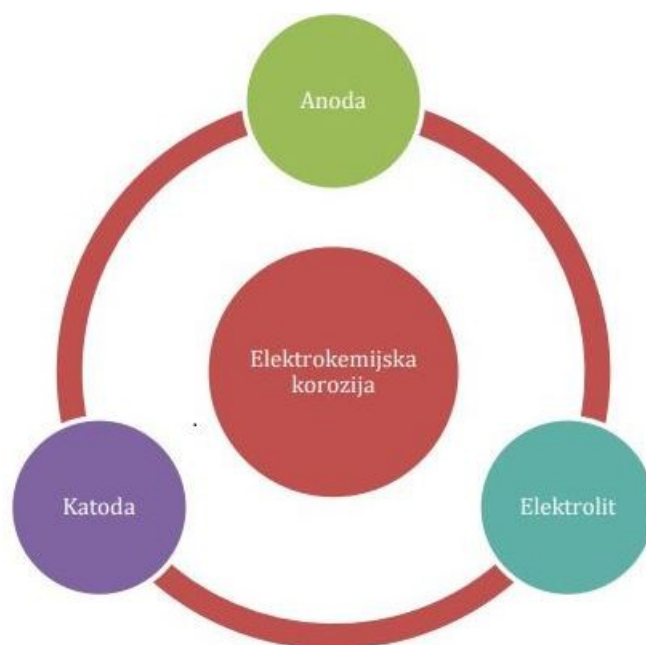
Čelici za strojogradnju su čelici viših postotaka ugljika i slabije zavarljivosti. Zahvaljujući svom višem udjelu ugljika u strukturi otporniji su na korozijske procese. Voda i kisik su faktori utjecaja na koroziju ugljičnih čelika u prirodi. Uronjene konstrukcije koje su u potpunosti u otopinama brže korodiraju, dok kod mirujućih otopina je suprotan slučaj.

Čelici za brodogradnju su u obliku limova i profila od mekog čelika, dok za izradu željeznica su u obliku valjanih proizvoda. [1]

4. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA I METODE ZAŠTITE

Elektrokemijska korozija se često naziva i korozijom različitih metala. Elektrokemijska korozija nastaje uslijed razlike potencijala između dva metala. U kontaktu dvaju različitih metala dolazi do pojave pri kojoj se jedan materijal ponaša kao katoda, a drugi kao anoda u elektrolitu. Elektrolit ne mora biti tekućina u koju je uronjen metal, već može biti i sama vlaga iz zraka, što znači da do pojave elektrokemijske korozije može doći i u suhim medijima na mjestima koja nisu dobro zaštićena od prodiranja vlage. Anoda počinje ubrzano korodirati, a katoda je zaštićena od djelovanja korozije. U većini slučajeva je ovaj efekt neželjen, no u određenim slučajevima (jednokratne baterije) se ovaj efekt može iskoristiti za stvaranje izvora struje. [7]

U većini slučajeva korozijski procesi su elektrokemijski procesi. Odvijanje reakcije na granici faza metal/korozivni medij se očituje izmjenom elektrona na površini metala s ionima koji se nalaze u elektrolitu. Elektroni se nastavljaju kretati dok god između dvaju metala postoji razlika u potencijalima. Na slici 14 prikazan je simplificiran sustav elemenata koji moraju postojati da bi došlo do elektrokemijske korozije. [7]

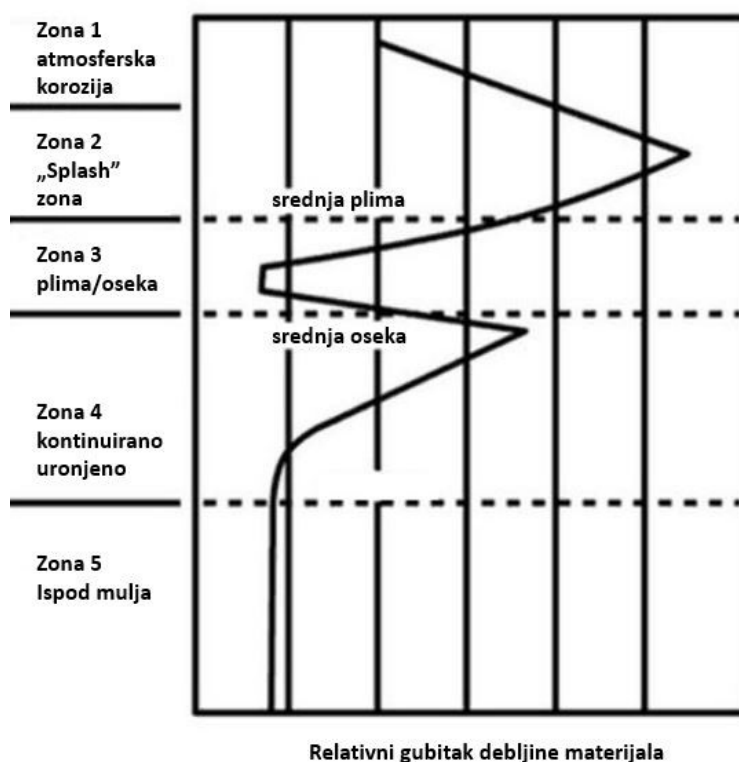


Slika 14. Shematski pojednostavljen prikaz sustava elektrokemijske korozije [3]

Metoda elektrokemijske zaštite temelji se na principu održavanja metala u području imunosti ili pasivacije, tj. potencijalu nižim od stacionarnog, terminskog intervala

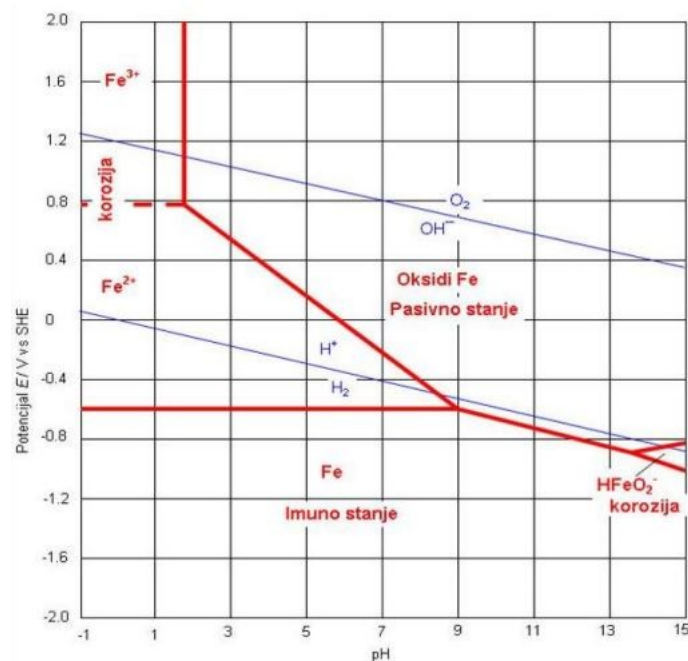
nekorodiranja. Brzina elektrokemijske korozije efikasno se usporava ili dovodi do granica tolerantnosti postupkom polarizacije metalnih površina, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala na one vrijednosti potencijala gdje proces otapanja prestaje ili se odvija zanemarivom brzinom. [7] Povišenjem potencijala ispod korozivne zone odvija se katodna zaštita ili imunizacija, dok se povišenjem potencijala iznad korozivne zone javlja anodna zaštita (pasivacija). Upravo ovi načini polarizacije dijele i razlikuju elektrokemijsku zaštitu na anodnu i katodnu.

Intenzitet korozije nezaštićenih čeličnih konstrukcija u morskoj vodi izrazito ovisi o zoni u kojoj se nalazi čelik (slika 15).



Slika 15. Intenzitet korozije nezaštićenih konstrukcija u morskoj vodi [8]

Ovisnost potencijala metala o pH vrijednostima otopine i raspodjeli potencijala na određenom metalu najbolje prikazuju Pourbaixovi dijagrami. Na slici 16 prikazan je Pourbaixov dijagram za čelik.



Slika 16. Pourbaixov dijagram za čelik [3]

Pourbaixovi dijagrami ili potencijal-pH dijagrami su grafički prikazi ravnotežnih (reverzibilnih, redoks) potencijala, iskazanih u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE), u ovisnosti o pH, pri zadanim koncentracijama i određenoj temperaturi.

Dijagram definira tri tipa područja termodinamičke stabilnosti [3]:

- Područje stabilnosti metala
- Područje stabilnosti iona metala
- Područje stabilnosti oksida, hidratiranih oksida i hidroksida metala i spojeva u čvrstom stanju.

Područje stabilnosti metala je zona mirovanja pokretnih sila korozije, metal je u imunom stanju. U području stabilnosti iona pokretne sile korozije počinju djelovati i nastupa ionizacija metala. Metal postaje aktivan, sklon koroziji i nastaje aktivno stanje metala. U ovoj fazi stabilnosti iona, učinak i efekt elektrokemijske zaštite postaje značajan, metoda se aktivira suprotstavljajući se pokretnim silama korozije.

U području djelovanja čvrstih spojeva formiraju se na površini metalne konstrukcije pasivni barijevi filmovi koji će zaštititi metal, korozija prestaje i metal postaje pasivan te je njegovo stanje stabilno.

Dijagram potencijala pH određuje uvjete kod kojih dolazi do korozije, imuniteta i pasivacije metala.

Prva praktična primjena elektrokemijske zaštite pripisuje se Sir Humphry Davyju koji je 1820. istraživao koroziju na brodovima Britanske ratne mornarice. Davy je ustanovio da se bakrena oplata može zaštititi u morskoj vodi spajanjem na nju malih količina čelika ili cinka, na temelju čega bakar postaje katodno zaštićen. To je otkrio na brodu HMS Alarm na kojem su se čelični čavlići, koji su bili postavljeni da drže bakrenu oplatu, anodno otopili. [9] Nakon provedenih istraživanja Davy je na oplatu pričvrstio cinkovu žrtvovanu anodu koja se u moru anodno otapala te katodno štitila čelične čavlice.

Aktivni elektrokemijski sustavi zaštite kod ukopanih i uronjenih metalnih konstrukcija od nelegiranog čelika sekundarni su izbori zaštite i kombiniraju se s pasivnim metodama zaštite. Primjena ove metode kod metalnih konstrukcija većih površina zahtjeva i neophodan izbor zaštite šticeđenih objekata u raznim korozivnim sredinama. [9]

4.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite metalnih konstrukcija od korozije principom polarizacije metalne konstrukcije na potencijale u kojima se metal održava u imunom stanju. Kada se na strukturu primijeni dovoljna struja, cijela će struktura imati gotovo isti potencijal; prema tome, mjesta anode i katode neće postojati. [9] Negativna polarizacija metalnu konstrukciju „pomiče“ u negativno područje u kojemu se nalazi metal bez afiniteta prema koroziji. Pomak elektrokemijskog potencijala, tj. njegov pad postiže se primjenom struje katodne polarizacije. Potencijal određenih materijala koji se mogu koristiti u procesu katodne zaštite prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Elementi i njihove vrijednosti potencijala [5]

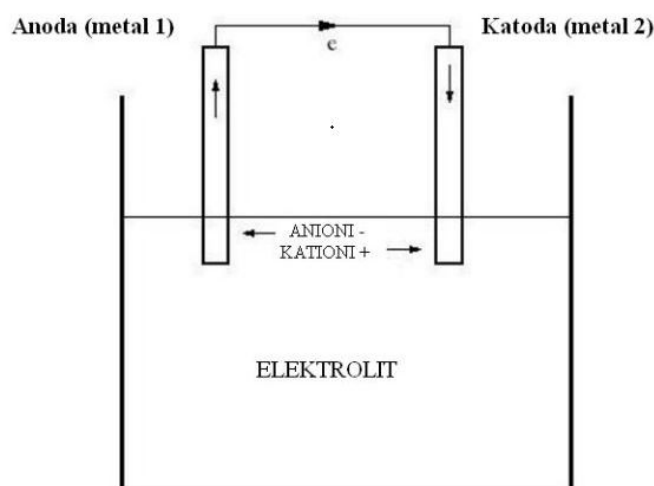
Element	Simbol	Vjerojatnost korozije	Potencijal (V)
<i>Kalij</i>	K	AKTIVNA	-2,922
<i>Aluminij</i>	Al		-1,670
<i>Cink</i>	Zn		-0,762
<i>Željezo</i>	Fe		-0,440
<i>Nikal</i>	Ni		-0,250
<i>Vodik</i>	H	Referentna	0,000
<i>Bakar</i>	Cu	PASIVNA	+0,345
<i>Srebro</i>	Ag		+0,800
<i>Platina</i>	Pt		+1,118
<i>Zlato</i>	Au		+1,680

Katodna zaštita jedina je pouzdana, učinkovita i ekonomična metoda zaštite svih pomorskih konstrukcija uključujući brodske trupove i podmornice od korozije u morskoj vodi. Kao što je gore spomenuto, tehnika katodne zaštite prvenstveno djeluje tako što smanjuje prirodni korozijski potencijal strukture na zaštitni potencijal gdje ne korodira. [10]

Kako je osnova tehnika katodne zaštite proces galvanske korozije, one moraju sadržavati sve elemente koji tvore galvansku reakciju, a to su [10]:

- Katodu
- Anodu
- Električnu vezu između njih
- Elektrolit u koji su uronjeni.

Kako se elektrolitski kontakt između metalne konstrukcije i anode ostvaruje elektrolitom, tako se električni kontakt ostvaruje preko metalnih vodiča. Iz toga proizlazi se sustavu katodne zaštite osigurava kontinuirani izvor elektrona prema metalu koji se štiti. (slika 17).



Slika 17. Shematski prikaz spoja dvaju elemenata u procesu galvanizacije [2]

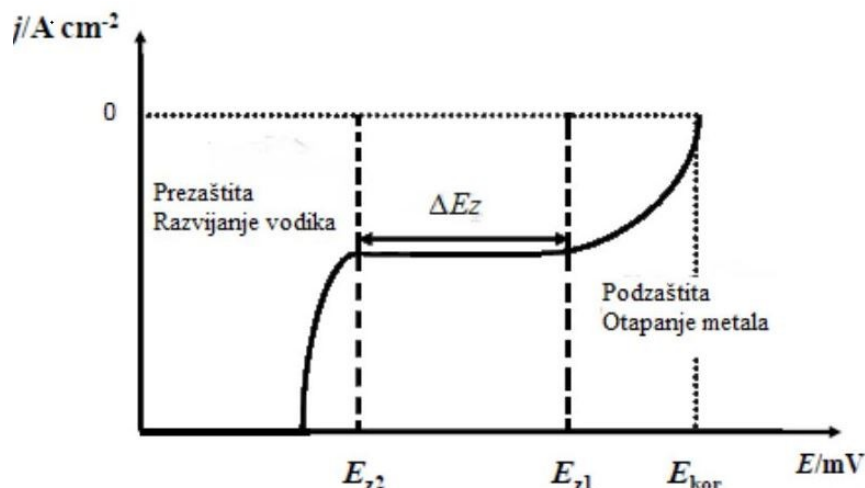
Polarizacija metalne konstrukcije na potencijal izaziva katodnu reakciju na cijeloj površini konstrukcije dok se anodna reakcija ne odvija ili se odvija zanemarivom brzinom. Štićeni metalni objekt postaje katoda. Nastoji se postići zaštitni potencijal te ovisno o materijalu metalne konstrukcije održavati u području zaštitnog potencijala. Najučinkovitija je metoda zaštite od korozije na uronjenim i ukopanim konstrukcijama te je primjena iste imperativ u njihovom održavanju. [11]

Područja primjene [11]:

- cjevovodi (naftovodi, plinovodi, toplovodi)
- brodovi (konstrukcije trupa)
- mostovi
- energetski kablovi i telekomunikacijski vodovi
- mostovi, stupovi
- dokovi
- naftne bušotine
- građevinsko – betonske konstrukcije
- izmjenjivači topline
- nadzemni i podzemni spremnici, rezervoari, kotlovi.

Preliminarna zaštita (slika 18) se provodi pri izradi ukopanih i uronjenih konstrukcija od nehrđajućih čelika. Mjere prethodne zaštite imaju za cilj analiziranje i usporavanje brzine korozijske agresije. Provodi se optimalan izbor lokacije ukopanih objekata te ograničenje

lutajućih struja eliminacijom njihovog izvora. Shodno istome s razlogom je potrebno pri projektiranju i investicijskom planu uvrstiti ovaj zadatak kako bi se pronašle adekvatne lokacije ako to svrha i geometrijska konstrukcija planiranih objekata dopuštaju.



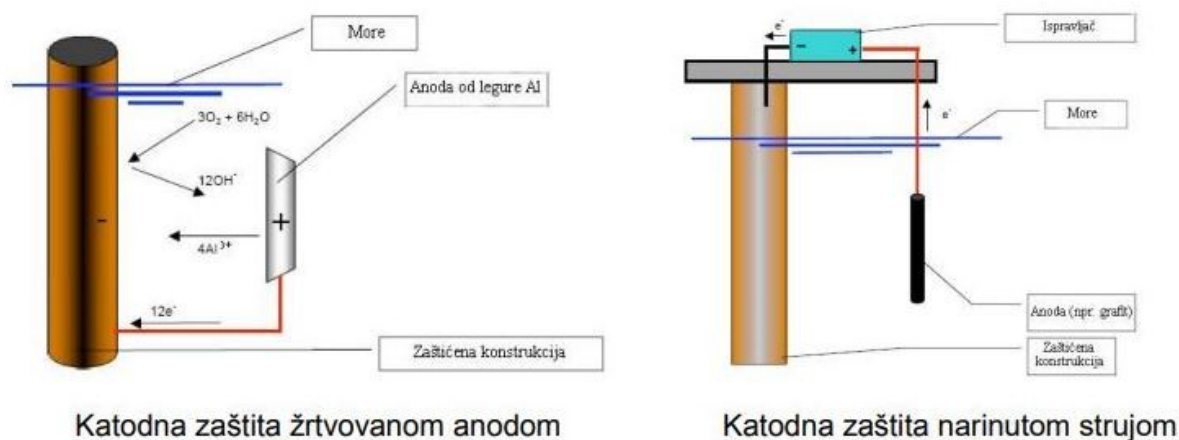
Slika 18. Područje zaštitnog potencijala, predzaštite i podzaštite [6]

Proces korozije se ne odvija u okolišu bez kisika. U lužnatom okolišu hidroksilni ioni smanjuju mogućnost korozije (iznad pH 12 korozijski procesi se ne odvijaju).

Katodna zaštita pod utjecajem struje koristi se zajedno s organskim premazima za zaštitu velikih metalnih konstrukcija poput brodova. Glavna neizvjesnost kod korištenja premaza u kombinaciji s katodnom zaštitom je degradacija premaza s vremenom. Fizička oštećenja prevlake, stvaranje mjehura i katodno odvajanje će smanjiti sposobnost prevlake da izolira čelik od morske vode. [12] To će onda povećati trenutnu potražnju za katodnom zaštitom. Kada je katodna zaštita projektirana za strukturu s premazom, mora se uzeti u obzir proboj premaza. Također povezanost sustava utisnute struje s organskom prevlakom potiče jaku lužnatost na međupovršini prevlaka/metal i time dovodi do katodnog odvajanja prevlake. Posljedično, potrebna je veća struja za zaštitu metalne strukture tijekom određenog vremenskog razdoblja. [12] Na kraju, zahtjevi za strujom mogu premašiti mogućnosti dizajna sustava za narinutu struju s visokim anodnim strujama koje uzrokuju veća oštećenja premaza, posebno u područjima gdje postoji visoka koncentracija hidroksilnih iona. To implicira da organski premazi koji su skloni saponifikaciji nisu prikladni za korištenje u kombinaciji s katodnom zaštitom pod utjecajem struje. Epoksidne smole općenito se koriste u izradi formulacija boja za izradu antikorozijskih premaza. Aktivne mjere zaštite metalnih konstrukcija - vanjskom strujom i zaštita unutarnjom strujom (protektorska zaštita). [13]

Temelj djelovanja i elektrokemijske reakcije katodne zaštite metalnih konstrukcija zahtjeva katodnu polarizaciju kontaktom s negativnim polom struje (istosmjerna struja). Aktivacija ove metode realizira se dolaskom viška elektrona koji ubrzavaju katodnu reakciju, a u isto vrijeme bitno smanjuju ili anuliraju anodnu reakciju. Pri efektivnoj anulaciji anode metalna konstrukcija postaje katoda. Osnova ove metode zaštite temelji se na održivosti metala u imunom stanju. [13]

Sustav katodne zaštite – narinuta struja (vanjski izvor struje poput ispravljača) i protektor (slika 19). Nema teorijske razlike u bazi djelovanja.

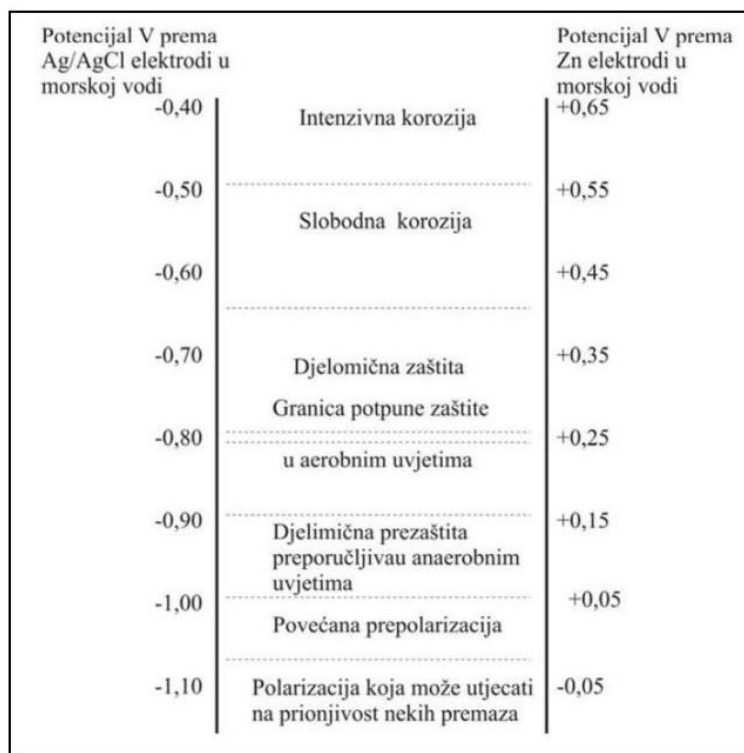


Slika 19. Sustav katodne zaštite žrtvovanom anodom i narinutom strujom [13]

Kriteriji katodne zaštite u određenim okolnostima predstavljaju parametre katodne zaštite i definiraju okolnosti koji sprječavaju koroziju metalnih konstrukcija.

- zašćitni potencijal (minimalni i maksimalni)
- zašćitna gustoća struje.

Zašćitni potencijal čelika je različit ovisno o sredinama u kojima se koristi. U anaerobnim sredinama potencijal iznosi $-0,95$ V (dolazi do redukcije bakterija iz sulfata u sulfite), dok u prirodnoj sredini korozijski potencijal čelika iznosi $-0,55$ V, a gustoće struje iznose od 20 do 40 mA/m^2 . Niskougljični čelik je potpuno katodno zašćićen ako je interval potencijala od $+250$ mV do -50 mV u odnosu na referentnu anodu [13], što je detaljnije prikazano na slici 20.



Slika 20. Interval potencijala korozije, katodne zaštite i prepolarizacije niskougljičnog čelika mjerena prema Ag/AgCl odnosno Zn referentnoj elektrodi [1]

Katodno odvajanje je gubitak adhezije između katodne prevlake i njezine metalne podloge zbog produkata reakcije katodne redukcije (reakcija korozije) koji se odvijaju na površini prevlake. [14]

Sustavi katodne zaštite KZ (Katodna zaštita) ugrađuju se kako bi se spriječila korozija metala. Do odvajanja prevlake dolazi kada prevlake u sustavu katodne zaštite međusobno djeluju bilo kemijski ili fizički, što u konačnici uzrokuje koroziju ispod prevlake. [14]

KZ sustavi, struja koja prolazi kroz metal može osloboditi atome vodika, uzrokujući odvajanje premaza. Ova struja prolazi samo kroz grešku na metalnoj prevlaci, a količina protoka struje ovisi o veličini greške na prevlaci. Ako se veličina kvara poveća, to rezultira padom napona na sučelju, uzrokujući katodno odvajanje. Ako nema greške na prevlaci, ne dolazi do katodnog odvajanja.

Učinkovitost katodnog odvajanja puno je dosljednija pri debljinama preko 200 μm ; stoga treba izbjegavati debljine manje od 200 μm kako bi se postigla dobra katodna zaštita od odvajanja. [14]

Čimbenici koji utječu na odvajanje:

- debljina
- formulacija proizvoda
- postotak samoobnavljanja.

Nekoliko je autora tvrdilo da se područje odvojene veze povećava linearno s vremenom, nakon početnog perioda odgode pripisanog ulasku vode i kisika u premaz. [9,14,15]

Glavni razlog za primjenu premaza u kombinaciji s katodnom zaštitom je smanjenje trenutne potrebe za katodnom zaštitom. Premaz smanjuje transport kisika, vode i iona do površine čelika i time usporava katodnu reakciju. Potrošnja anode se smanjuje, a ukupna težina anode se smanjuje. Međutim, premaz se degradira tijekom rada. Prevlaka gubi svoju sposobnost izolacije čelika od morske vode, a trenutni zahtjevi za katodnom zaštitom s vremenom rastu. U vezi s tim, izraz CB (Coated Back) koristi se za opisivanje učinka premaza.

Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struja za čelik dane su u tablici 3.

Tablica 3. Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struje [11]

Sredina i drugi uvjeti	$j_{zašt}/mA\ m^{-2}$
Nezaštićeni čelik u moru	oko 140
Čelik u moru zaštićen prevlakom	10-15
Nezaštićeni čelik u vreloj slatkoj vodi	200-400
Nezaštićeni čelik u slatkoj vodi, 25 °C	20-40
Nezaštićeni čelik u slanu vlažnom tlu	oko 400
Nezaštićeni čelik u neslanu vlažnom tlu	oko 20
Čelik omotan polietilenskom trakom u vlažnom tlu	manje od 0,3
Bitumenizirani čelik (debljina sloja oko 5 mm) s oblogom u ispravnu stanju	oko 0,5
Bitumenizirani čelik (debljina sloja oko 5 mm) s oblogom u dotrajalu stanju	oko 15
Čelik s armiranom bitumenskom oblogom debljine oko 10 mm u ispravnom stanju	oko 0,01
Čelik u betonu	oko 2

Minimalni zaštitni potencijal limitira granicu prestanka korozije metala (ovisi o metalu, tlu i vodi). Zaštitna gustoća struje je vrijednost struje pri kojoj se uspostavlja minimalni zaštitni potencijal na površinu metala (ovisno o tlu i vodi) struje zaštite.

Brzina korozije kod ugljičnih čelika ovisi o [6]:

- vrsti elektrolita
- koncentraciji vodikovih iona
- pH – vrijednosti

Prosječna brzina korozije se definira [6]:

$$v = \frac{\Delta m}{S \times t} \times \frac{g}{m^2 d} \quad (1)$$

Δm - gubitak mase konstrukcijskog materijala

S - površina koja se troši

t – vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima

Osim jednadžbe za prosječno brinu korozije, u praksi se primjenjuje i brzina prodiranja korozije u konstrukcijski materijal [6]:

$$v_p = \frac{h}{t} = \frac{\Delta m}{\rho \times S \times t} = \frac{v}{\rho} \frac{mm}{god} \quad (2)$$

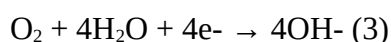
h - dubina prodiranja

ρ - gustoća materijala

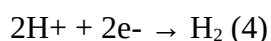
ΔV - gubitak volumena konstrukcijskog materijala

U zoni pozitivnih vrijednosti metal se otapa. U zoni negativnijih vrijednosti potencijala može doći do vodikove krhkosti, pojave razvijanja vodika koja uzrokuje lomove metala.

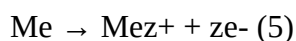
Mehanizam katodne zaštite metala temelji se na elektrokemijskim reakcijama korozije: anodnom otapanju metala i katodnim reakcijama redukcije. Provođenje KZ se vrši u neutralnom elektrolitu u kojem je prisutan kisik (tlo, morska voda). Osnovni katodni proces koji se odvija u uvjetima ravnoteže na površini konstrukcije koja nije zaštićena je reakcija redukcije kisika koja se odvija po jednadžbi: [6]:



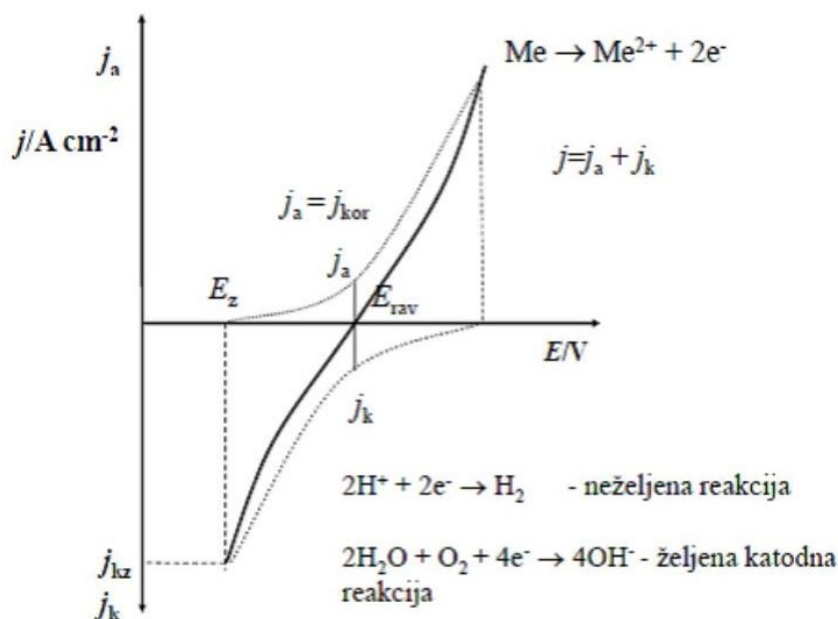
U kiselim elektrolitima, na katodnim površinama dolazi do reakcije razvijanja vodika. Odvija se prema jednadžbi [6]:



Na nezaštićenoj konstrukciji, na anodnim površinama dolazi do otapanja metala [6]:



Na površini metala koji se katodno polarizira nastaje višak elektrona. Povećanjem broja elektrona dolazi do ubrzavanja katodne reakcije, a usporavno dolazi i do usporavanja anodne reakcije otapanja metala. Navedeni proces se može prikazati polarizacijskim krivuljama (slika 21).



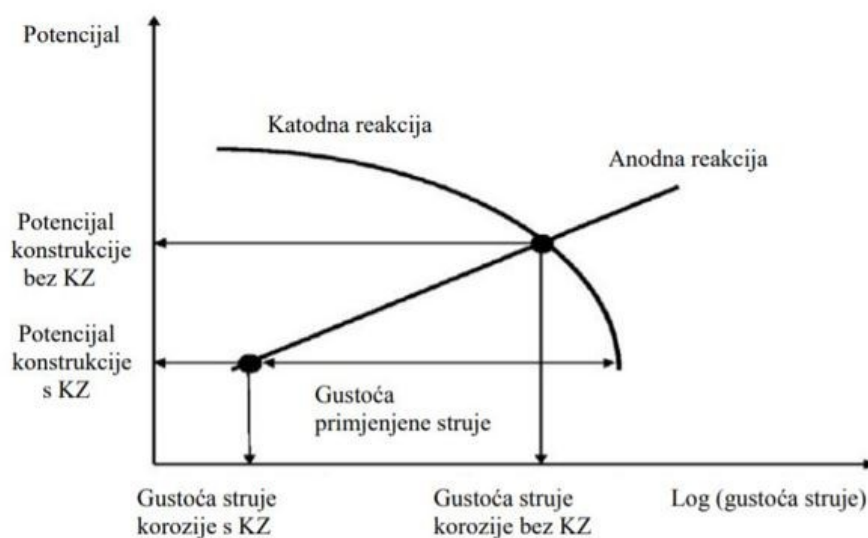
Slika 21. Polarizacijska krivulja [13]

Dijagram pokazuje kako brzina anodne i katodne reakcije ovisi o elektrodnom potencijalu. Pri $E_c = 0$ brzina katodne reakcije je 0 i povećava se kako potencijal postaje negativniji. Pri $E_a = 0$, brzina anodne reakcije je 0 i povećava se kako potencijal postaje pozitivniji. [13] Kada dođe do pojave korozije, brzina anodne reakcije je jednaka katodnoj brzini reakcije. Na slici 21 je prikazano mjesto gdje se sijeku anodna i katodna krivulja te ta točka odgovara trenutku početka korozijskog procesa. Potencijal na toj točki se naziva korozijski potencijal, E_{kor} . Brzina anodnog otapanja metala kod korozijskog potencijala odgovara brzini korozije metala. [13]

Katodna zaštita se kroz višegodišnje korištenje u praksi pokazala kao sustav korozivne zaštite koji najbolje štiti osnovni materijal. Osnovni princip ove zaštite je stvaranje zaštitnog električnog naboja na materijalu koji se pokušava zaštititi. Ovim procesom se šticeći materijal pretvara u katodu novostvorenog električnog kruga. Ovakav električni krug se može stvoriti na dva načina [13]:

- pomoću narinute struje - direktno spajanje objekta u zaštitni električni krug
- pomoću elektrokemijskih svojstva materijala - određuje se drugi materijal koji se u blizini osnovnog materijala ponaša kao anoda i tako preuzima redoks reakcije korozije na sebe umjesto osnovnog objekta.

Evanov dijagram (slika 22) može poslužiti kao podloga pri katodnoj zaštiti. Dijagram prikazuje povećanje katodne primijenjene struje i pad potencijala metala.



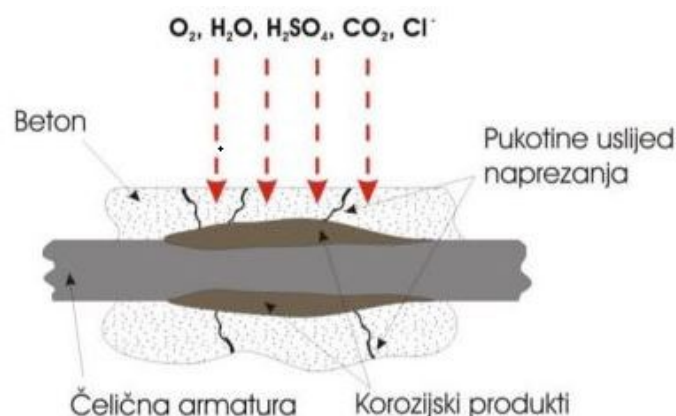
Slika 22. Evanov dijagram [13]

Realizacija katodne zaštite ostvaruje se pomakom elektrokemijskog potencijala do vrijednosti niže od zaštitne vrijednosti potencijala kemijskog članka.

Metode katodne zaštite dijelimo na:

- KZ (katodna zaštita) žrtvenom anodom (protektorom)
- KZ narintom strujom.

Katodna zaštita se može provoditi u različitim medijima, pa kako u morskoj vodi/vodovodnoj vodi, tako i u građevini i zaštiti betonskih konstrukcija. Sve betonske konstrukcije kao što su morski mostovi i lučke strukture u morskom okruženju su iscrpljene i ne mogu ispuniti svoj vijek trajanja. [6] Kloridi prodiru u beton i uzrokuju koroziju kada koncentracija klorida prijeđe kritičnu graničnu vrijednost (slika 23). Betonski materijal je porozan i njegov životni vijek će se uvelike skratiti kada bude izložen korozivnom kloridnom okruženju kao što je morska voda. [16] Korozija izazvana kloridima jedan je od glavnih fenomena propadanja koji utječe na trajnost armirano-betonskih konstrukcija. Nakon što morska voda prodre u beton, armatura postaje korodirana što rezultira širenjem proizvoda korozije do 6-10 puta u betonu. Posljedično, korozija armaturene šipke uzrokuje pukotine i/ili pucanje površinskog betona povećanjem vlačnog naprezanja, te konačno ubrzava koroziju i ugrožava trajnost konstrukcija. [17]



Slika 23. Mehanizam nastajanja korozije u betonu [3]

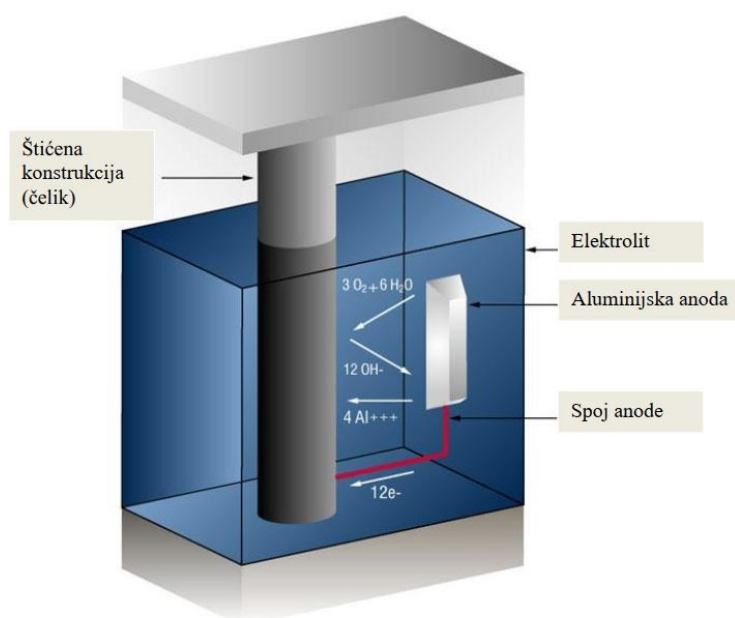
Kada je već došlo do korozije armiranog betona, teško je riješiti problem korozije, jer se oštećenja od korozije ponavljaju unatoč radovima na održavanju. Stoga je potrebno riješiti ovaj problem korozije prije nego što korozija započne. Da bi se riješio ovaj problem, uvedeno je mnogo tehnika poput dodavanja debljine pokrova, premaza, upotrebe inhibitora, katodne zaštite. Katodna zaštita u ovim tehnikama intenzivno se proučavala tijekom posljednja četiri desetljeća u području betona, a trenutno je postala dokazana tehnologija za zaštitu od korozije čelika u betonu. [17] Osim toga, katodna zaštita može biti kandidat za ova pozitivna rješenja za kontrolu korozije u pomorskim strukturama. Budući da se učinak zaštite od korozije može mijenjati brojnim elementima, tj. temperaturom, otopljenim kisikom, kloridima, kvalitetom betona itd., pokušalo se prikupiti niz eksperimentalnih podataka u vezi s tim kako bi se razvio optimalni dizajn katodne zaštite. Katodna zaštita uvelike se primjenjuje kao zaštita od korozije brodskih betonskih konstrukcija, međutim, katodna prevencija s ciljem odgađanja početka korozije, primjenjuje se kada kloridi nisu došli do armature, a čelik je još pasivan. [17]

4.2. Katodna zaštita žrtvenom anodom

Metoda zaštite zasnovana je na principu električnog kontakta dvaju metala različitog elektrodnog potencijala u istom elektrolitu ili korozivskom mediju.

Katodna zaštita sa žrtvenim anodama izgrađena je od dvaju elektroda s različitim redoks potencijalima (slika 24). Kao rezultat električne (prvog reda ili elektronska vodljivost)

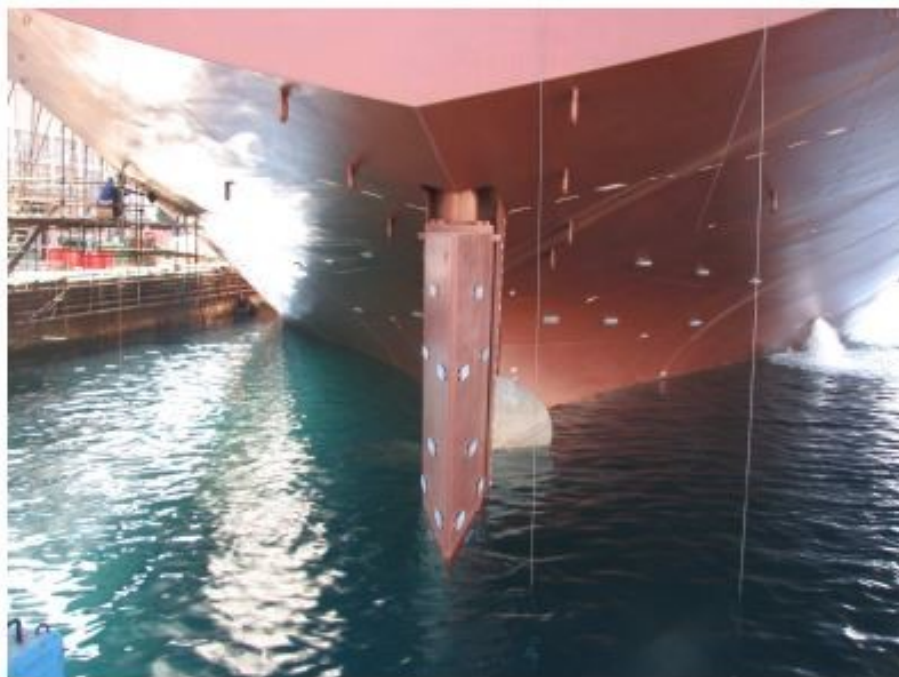
veze, redoks sustav s više negativnog redoks potencijala katodno polarizira redoks sustav (zaštićena struktura) s pozitivnijim redoks potencijalom, što rezultira smanjenjem potencijala njegove elektrode, i posljedično, smanjenjem korozije. [15] Jedan od najvažnijih uvjeta za pravilan rad katodnog sustava zaštite sa žrtvenim anodama je regulacija na koroziju sa odgovarajuću brzinu korozije anoda. Ako u ovome postoji bilo kakvo odstupanje procesa, smanjuje se ili prestaje učinkovitost katodne zaštite, dakle, osim zaštite od korozije štíćene konstrukcije, operater se bavi i korozijom žrtvenih anoda. Zaštita od korozije žrtvenom anodom također ovisi o lokalnim uvjetima, konstrukciji i radu ove vrste sustava katodne zaštite zahtijeva veći oprez nego konstrukcija i rad narinute strujne katodne zaštite. [15] Rješenje ovih tehničkih problema zahtijeva dublje razumijevanje redoks i korozijskih procesa nego što je potrebno za katodnu zaštitu narinutom strujom.



Slika 24. Sustav katodne zaštite žrtvenom anodom [3]

Diferencijalnost korozijskih potencijala metala formira galvanški članak uslijed čega manje plemeniti metal postaje žrtvenom anodom. Načelo uključeno u razvoj žrtvenih anoda u svrhu katodne zaštite jest da galvanška struja teče kada su dva različita metala električno povezana u vodljivom okruženju. [11] Plemeniti metal postaje zaštićen. Legure magnezija, cinka i aluminija osnovni su materijali, osim mekog čelika koji proizvode galvanšku struju kada se spoje s mekim čelikom u morskoj vodi, što rezultira njihovim žrtvovanim otapanjem radi zaštite mekog čelika. [11] Katodna zaštita pod utjecajem struje kontrolira koroziju

metalne površine čineći je katodom elektrokemijske ćelije. Metoda zaštite povezuje metal koji se štiti s žrtvenom anodom koji lakše korodira i djeluje kao anoda. Na slici 25 prikazan je primjer postavljanja katodne zaštite na trup broda.



Slika 25. Postavljanje žrtvenih anoda na trup broda [11]

U cilju razumijevanja rada sustava katodne zaštite žrtvenim anodama, potrebno je proučavati procesi prijenosa naboja koji se odvijaju u njima tijekom rada žrtvenih anoda. Žrtvene anode često se koriste ispred katodne zaštite narinutom strujom (eng. Impressed Current Cathodic Protection, ICCP) sustavima kada su trenutni zahtjevi niski i u okruženjima s relativno visokom vodljivošću. [11] Kapitalna ulaganja općenito će biti niža i to je često najekonomičnija metoda za kratkoročnu zaštitu morskih struktura. Dimenzioniranje anoda se uobičajeno provodi na način da osiguravaju kvalitetnu katodnu zaštitu između dva suha dokovanja. U tablici 4 prikazane su vrijednosti dimenzija anoda u odnosu na oplakanu površinu obojenog brodskog trupa, za vrijeme zaštite od 1 godinu. [11]

Tablica 4. Odnos količine anoda i oplakane površine broda za vrijeme zaštite od 1 godine [11]

Oplakana površina	Anode na trupu	Anode na krmi
Do 28 m ² (300 ft ²) morska voda	2 x 4,0 kg Zn	2 x 1,0 kg Zn
Do 28 m ² (300 ft ²) slatka voda	4 x 1,5 kg Mg	2 x 0,3 kg Mg
28,1-56 m ² (>600 ft ²) morska voda	4 x 3,5 kg Zn	2 x 1,0 kg Zn
28,1-56 m ² (>600 ft ²) slatka voda	4 x 3,5 kg Mg	2 x 0,3 kg Mg
56,1-84 m ² (>900 ft ²) morska voda	4 x 4,0 kg Zn	2 x 1,0 kg Zn
56,1-84 m ² (>900 ft ²) slatka voda	4 x 3,5 kg Mg	2 x 0,3 kg Mg
84,1-102 m ² (>1100 ft ²) morska voda	4 x 6,5 kg Zn	2 x 2,2 kg Zn
84,1-102 m ² (>1100 ft ²) slatka voda	6 x 4,5 kg Mg	2 x 0,7 kg Mg
102,1-148 m ² (>1600 ft ²) morska voda	6 x 6,5 kg Zn	2 x 2,2 kg Zn

Analogno tijeku struje vanjskog strujnog kruga postoji tok struje u elektrolitu od anode prema elektrodi. Metalna konstrukcija postaje katoda, a metal protektora anoda. Sam proces funkcionira bržim dolaskom elektrona na metalnu konstrukciju u odnosu na kisik. Katodna zaštita anodnim protektorom će biti aktivna dok god se žrtvena anoda ne potroši. [11]

Prema međunarodno prihvaćenoj praksi, potreban uvjet za dovoljnu zaštitu čelika je da potencijal čelika, kako je već navedeno u prethodnom poglavlju, mora biti na najmanje -0,85 V u odnosu na zasićenu referentnu elektrodu. Iz ovog uvjeta slijedi da vrijednost E (korozija ili radni potencijal) ne može biti pozitivniji od -0,85 V, dakle, uvjet dovoljne zaštite je: $E < -0,85 \text{ V}$. [16] Može se konstatirati da pri radnom potencijalu -0,85 V nema korozije čelika, tj. koroziju preuzima sama cinkova žrtvena anoda. [16] Drugim riječima, to znači da se razvijanje vodika odvija i na površini čelika i Zn i smanjenje kisika na površini čelika i cinka samo na štetu Zn anode. Čelik ne sudjeluje u procesima jer je u ravnotežnom stanju.

Vrlo široka industrijska primjena KZ metode (osobito u naftnoj industriji) prvenstveno je rezultat sigurnosnih problema koji se uvijek pojavljuju kada je u pitanju transport i skladištenje naftnih derivata. Pouzdanost instalacija katodne zaštite za takve sustave iznimno je važna i uvelike ovisi o homogenosti raspodjele zaštitne struje duž šticecog cjevovoda (ili spremnika). Istosmjerna struja dovodi se do metalnog sklopa pomoću anoda koje su spojene

sa strukturom kroz galvansku (žrtvenu) spojnicu, obično ostvarenu s legurama Mg, Zn ili Al. [16]

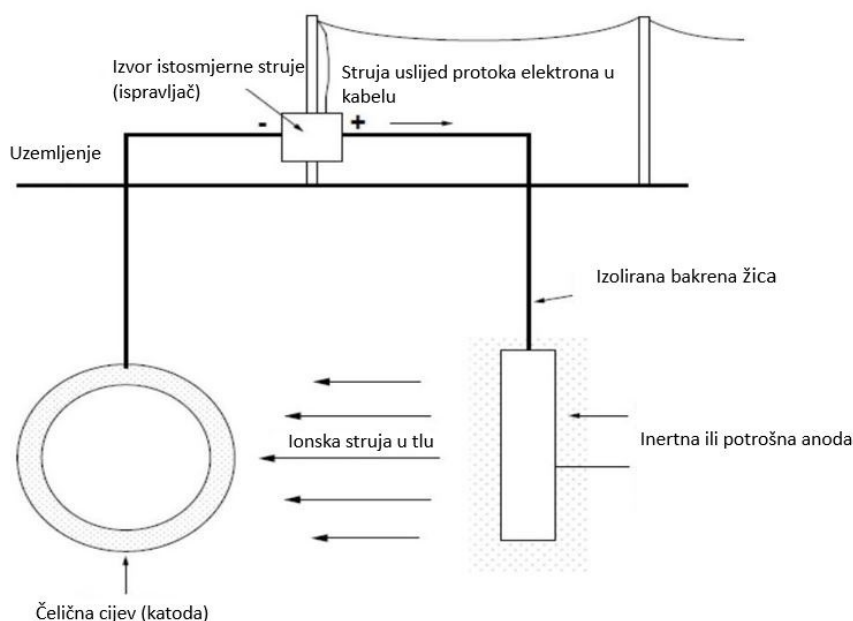
U KZ krugu, jedan od najvažnijih parametara je električni otpor između anode i okolnog korozijskog okoliša (obično tla). Ovaj otpor je ključan u određivanju parametra zaštitne struje, kao i potrošnje energije KZ sustava u radu. Različite metode se komercijalno koriste za smanjenje otpora anode i zemlje. Na primjer, galvanske anode su ugrađene u posebne, visoko vodljive i higroskopne slojeve za zatrpavanje. [7]

Planiranje, izgradnja i upravljanje sustavima žrtvenih anoda je kompliciranije od rada anoda u slučaju narinute struje katodne zaštite, jer, kao što je ranije pokazano, anode i zaštićene strukture čine bimetalni korodirajući sustav. Sposobnost katodne zaštite sa žrtvenim anodama određena je termodinamičkim i kinetičkim karakterom ovog bimetalnog korodirajućeg sustava. Uvjeti koji utječu na rad žrtvenih anoda će odrediti radnu i zaštitnu učinkovitost katodne zaštite sa žrtvenim anodama. [7]

Prednosti KZ narinutom strujom očitavaju se u minimalnim troškovima, regulaciji parametara zaštite, pouzdanosti te zamjeni anoda po potrebi ili vremenskim intervalima. Nedostatci su moguće visoke investicije ugradnje na većim konstrukcijama, mogućnosti prejake struje koja može prouzrokovati oštećenja primarne pasivne zaštite, mogućnost pogrešnog spajanja koje uzrokuje koroziju konstrukcije. [16]

4.3. Katodna zaštita narinutom strujom

Katodna zaštita vanjskim izvorom struje ostvaruje se spajanjem metalne konstrukcije na negativan pol izvora istosmjerne struje (slika 26). Zaštita je aktivna, bazirana na principu narinutog napona (strujnog kruga). Polarizacija metalne konstrukcije uspostavlja razliku elektrodnog potencijala, konstrukcija postaje katoda. [18]



Slika 26. Shematski prikaz procesa katodne zaštite narinutom strujom [18]

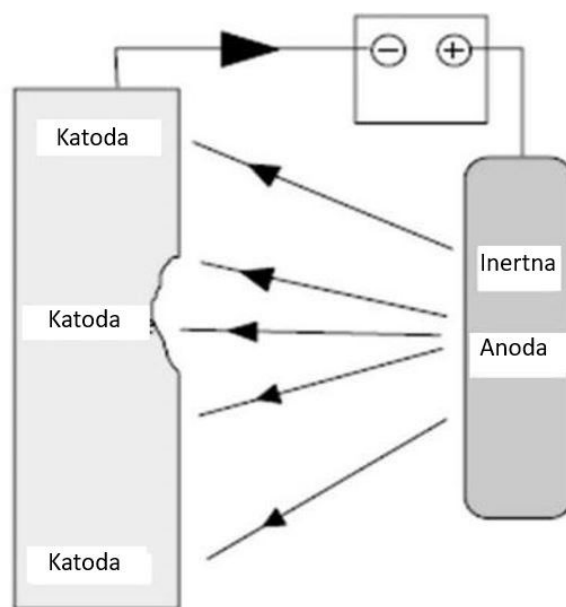
Ovaj tip zaštite se može ostvariti uporabom stalnog potencijala i uz konstantnu struju. Katodna zaštita konstantnim potencijalom temelji se na principu održavanja stalnog zaštitnog potencijala konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. Konstantni potencijal se može regulirati ručnim uređajem ili automatskom kontrolom potencijala iz ispravljača. Prednost se daje automatskoj regulaciji. [18]

Ovo je prikladan i robusan sustav koji nadilazi ograničenja protektorske zaštite i stoga se koristi u većini pomorskih struktura za njihovu zaštitu diljem svijeta. ICCP sustav sastoji se od tri bitne komponente [18]:

1. inertne anode
2. referentne elektrode i
3. jedinice za automatsko upravljanje.

Inertne anode crpe zaštitnu struju iz vlastitog električnog napajanja i utiskuju je na strukturu, koja djeluje kao katode.

ICCP koristi ispravljač (električni uređaj za pretvaranje izmjenične struje u istosmjernu) za pružanje istosmjerne struje kroz anode u metalni spremnik, cjevovod ili druge podvodne komponente kako bi se postigla zaštita od korozije. [19] Obično je potreban jedan ili više ispravljača za generiranje struje potrebne za anode. Shematski prikaz strukture s katodnom zaštitom pod utjecajem struje ICCP je prikazan na slici 27.

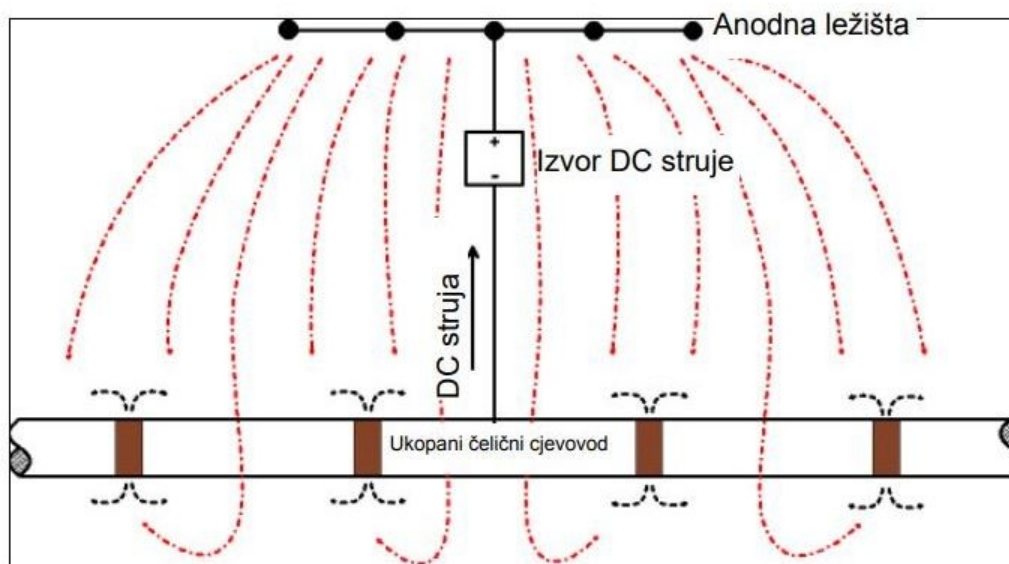


Slika 27. Pojednostavljeni ICCP sustav katodne zaštite [19]

Ispravljači se mogu jednostavno prilagoditi bilo promjenama u strujnom otporu ili strujnim zahtjevima i mogu biti opremljeni automatskim kontrolnim krugom kako bi se eliminirala potreba za ručnim podešavanjem. Sustav također može imati strujni kontrolni krug za regulaciju razine zaštite. [19] Takva regulacija je osobito korisna kada su različite strukture zaštićene istim izvorom struje. Katodna zaštita pod utjecajem struje (ICCP) široko se koristi u kombinaciji s premazima za kontrolu korozije podvodnih struktura. Potencijalni statički ICCP sustavi obično koriste kontrolu zatvorene petlje u kojoj se strujni izlaz iz istosmjernog napajanja kontrolira preko referentne elektrode (RE) koja mjeri površinski potencijal u svojoj blizini. [19] Ovaj se potencijal uspoređuje s potrebnom zaštitnom vrijednošću (postavljeni potencijal), obično -800 ili -850 mV. Izlazna struja sustava tada se mijenja, preko pogonskog napona napajanja, kako bi se održao nulti signal pogreške, a time i konstantan potencijal na RE. Strujni izlaz se tako kontrolira automatski kao odgovor na radne uvjete i sustav je, stoga, osjetljiv na zahtjeve. Proces uključeni u katodnu zaštitu su u biti elektrokemijski fenomeni na

sučeljima između vode i katodne strukture (i anodnih površina). Na strujni izlaz ICCP sustava, koji je određen održavanjem postavljenog potencijala u blizini RE(a), utjecat će brojni faktori, kao što su stanje površine, premazi i prisutnost ili protok. [19]

Prisutnost smetnji izmjenične struje AC (Alternating Current) na ukopanim cjevovodima u slobodnoj koroziji ili pod CP uvjetima može dovesti do ozbiljne lokalizirane korozije kroz debljinu cijevi. [12] U slučaju izmjenične smetnje, izvori električnih smetnji su visokonaponski dalekovodi HVPL (High Volume Low Pressure) ili AC elektrificirane željeznice (napajane visokonaponskim vodovima na 50 ili 60 Hz), prijemnik je cjevovod koji ide paralelno izvoru smetnje i mehanizmu spajanja odvija se uglavnom preko otpornog (ili vodljivog) i induktivnog (ili elektromagnetskog) mehanizma. [12] Sustav katodne zaštite podzemnih cjevovoda prikazan je na slici 28.



Slika 28. Sustav katodne zaštite podzemnih cjevovoda [12]

I DC (Direct Current) i AC smetnje mogu uzrokovati koroziju na cjevovodu zakopanom u tlo. Što se tiče prisutnosti smetnji izmjenične struje, postoji nedostatak dogovora o CP kriterijima za kontrolu smetnji i o ispravnom postupku za praćenje potencijala ukopanog cjevovoda. DC smetnje mogu biti stacionarne ili nestacionarne, ovisno o izvoru smetnje. [20] Do stacionarnih smetnji može doći kada je struktura uronjena u stacionarno električno polje koje generira na primjer CP sustav s uzemljenjem blizu strukture. Struja koju dovodi pozitivni pol trafostanice teče u zračnom kabelu, a zatim u vlaklu kroz pantograf. U povratnom putu, dio struje teče u zemlju, ometajući cjevovode paralelne s tračnicom. Neka područja cjevovoda apsorbiraju struju, pokazujući katodno ponašanje, neka druga otpuštaju

struju, poprimajući anodno ponašanje i zatim korodirajući. [20] Anodno mjesto obično se nalazi u blizini trafostanice, jer se sva struja mora vratiti na negativni pol trafostanice. Točna lokacija određena je prisutnošću nedostataka u presvlaci cjevovoda, lokalnom otpornošću tla i svim čimbenicima koji na to utječu, tj. sastav tla, zatrpavanje cjevovoda, zadržavanje vode. [20]

Izolacijska spojnica prvenstveno je potrebna kada postoji kvar ili neuravnoteženo stanje na dalekovodu i kada se velike struje i naponi prenose na zemlju tijekom HVPL kratkog spoja. Iako je vrijeme interferencije kratko, ono predstavlja opasnost za operatere i za ukopanu cijev koja odgovara nedostacima premaza. Do induktivne sprege dolazi kada izmjenična struja koja teče u faznim žicama proizvodi elektromagnetsko polje koje inducira izmjenične struje i napone u cjevovodu, koji dijeli put s dalekovodom. Inducirani izmjenični napon ovisi o duljini paralelizma s dalekovodom, a obrnuto je proporcionalan udaljenosti između HVPL-a i cjevovoda; gustoća izmjenične struje, tj. struja za jediničnu površinu, funkcija je izmjeničnog napona, veličine oštećenja premaza i otpornosti tla. [20] Danas postoji suglasnost da se korozija izazvana izmjeničnom interferencijom može pojaviti čak i na konstrukcijama od ugljičnog čelika koje u potpunosti poštuju CP kriterij i da je izmjenična korozija manja od one izazvane ekvivalentnom istosmjernom strujom, tj. uzimajući u obzir istu gustoću struje. U prisutnosti izmjenične smetnje, CP kriteriji navedeni u međunarodnim standardima nisu dovoljni da bi se dokazalo da je čelik zaštićen od korozije. U proteklih 50 godina uložen je velik napor kako bi se predložili kriteriji za procjenu vjerojatnosti AC korozije i razumjeli mehanizam kojim AC uzrokuje koroziju. [20]

Poželjna svojstva inertnih anoda [20]:

- Dobra električna svojstva
- Niska stopa potrošnje
- Niska polarizacija anode
- Dobra mehanička svojstva
- Mogućnost oblikovanja različitih oblika
- Privlačna niska cijena.

Idealna inertna anoda je ona koja zadovoljava sva gore navedena svojstva i time produljuje vijek trajanja sustava uz zadovoljavajuće performanse. Međutim, nijedan materijal ne ispunjava sve zahtjeve. Brojni materijali mogu se koristiti kao inertne anode, ali samo vrlo mali broj materijala zadovoljava sve parametre potrebne za praktičnu primjenu u pogledu

ograničenja nametnutih brzinom elektrokemijskog otapanja i/ili mehaničkom postojanošću ili oboje. Anode koje su se koristile i koriste za različite primjene su meki čelik, ferosilicij, grafit, legure olova, magnetit i anode od platiniziranog titana. Materijale od kojih se izrađuju anode dijelimo na (tablica 5):

Meki čelik se zbog svoje jednostavne dostupnosti i niske cijene dugo koristi kao ICCP anoda. Glavna prednost anode od mekog čelika je ta što zahtijeva minimalnu struju za učinkovitu zaštitu, tj. nekoliko stotina mA struje dovoljno je za zaštitu oko 10 km dobro obloženih cjevovoda. Međutim, nije ekonomski isplativo koristiti meki čelik za vrlo stare cjevovode, vrlo dugačke ili ogromne strukture, bilo za kratkoročnu ili dugoročnu zaštitu jer može dovesti do voluminoznog produkta korozije i time smanjiti učinkovitost stvaranjem filma visoke otpornosti na tome. [17]

Grafitne anode (slika 29) rade zadovoljavajuće za podzemne primjene pri gustoćama struje od 5–10 A/m² kada su ugrađene s ugljičnim zatrpavanjem. Potrošnja anode je velika kada se koristi u okruženju koje sadrži sulfatne ione i slabo vodljive vode. Relativno je otporan na napad klora i bolje radi u okruženjima s klorom. Bolji je materijal u okolišima s morskom vodom nego u slatkoj vodi gdje prevladava oslobađanje kisika. Drugi nedostatak ovog materijala je što se potrošnja anode brzo povećava na temperaturama iznad 50 °C. [17]



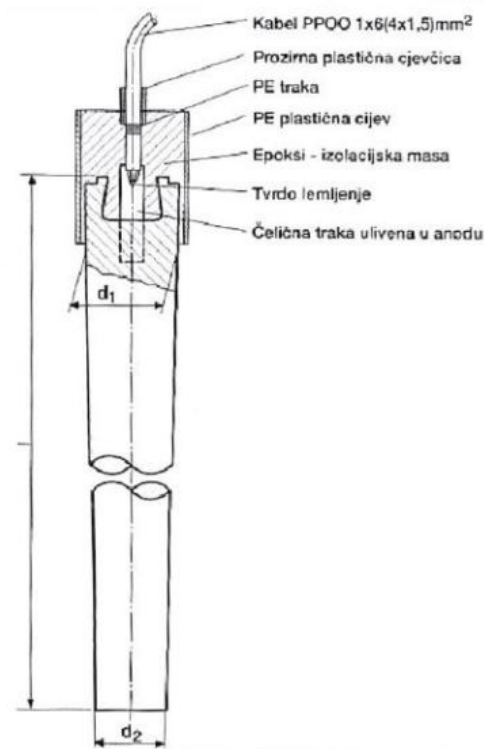
Slika 29. Grafitna anoda [17]

Si–Cr–Fe anode rade primarno stvaranjem tankog sloja hidratiziranog zaštitnog SiO₂ na površini anoda. Sadržaj silicija je oko 14,5 % u leguri za stvaranje ovog zaštitnog oksidnog sloja, a istovremeno je potrebna prethodna oksidacija za stvaranje zaštitnog oksidnog sloja. Potrošnja željeznih silicijevih anoda ovisi o okolišu.

Legure olova koje su bile ranije korištene anode imale su sastav Pb-6% Sb-1 % Ag. Studije s različitim postocima srebra pokazale su da je 2% srebra optimalno za dobivanje svih svojstava potrebnih za učinkovito funkcioniranje kao ICCP anoda. Na anodama od olovne legure stvara se sivi oksidni sloj PbO₂. Ovaj oksidni sloj je netopljiv i otporan u morskom okolišu na temperaturama do 100 °C i stoga ove anode rade zadovoljavajuće u morskom okolišu za zaštitu morskih struktura. [17]

Magnetit anode imaju princip rada takav da je čelik u visoko oksidiranom prirodnom stanju vrlo otporno na daljnju oksidaciju nakon prolaska struje i stoga je praktički inertno, poput materijala od plemenitih metala. Općenito, ove anode se lijevaju u obliku epruveta različitih veličina promjera 60 mm i debljine stijenke od oko 5 mm. Jednolika raspodjela struje može se stvoriti duž duljine anode taloženjem, raspršivanjem ili oblaganjem bakra na površinu anode. Put metalurgije praha je povoljan za proizvodnju velikih razmjera i ove se anode mogu koristiti za katodnu zaštitu pomorskih struktura pri velikim gustoćama struje. [17]

Platinizirane titanske anode pokazuju izvrsna svojstva katodne zaštite i stoga pokazuje izvrsne performanse kao što je vidljivo iz izvješća o različitim klasama pomorskih struktura diljem svijeta. Vrlo tanak film platine će se elektrokemijskim putem nataložiti na titansku podlogu za pripremu ovih anoda. Platinizirane titanske anode koriste se za katodnu zaštitu raznih struktura kao što su platforme za proizvodnju nafte, platforme za bušenje, trupovi brodova, podmornice, cjevovodi, pristaništa, sustavi cirkulacije morske vode itd. (slika 30). [17]



Slika 30. Platinirana anoda [17]

Zapravo, većina brodova u svijetu opremljena je s platiniziranim titanskim anodama i njihova je izvedba izvrsna. Međutim, postoje neka ograničenja u korištenju ovih anoda. Stopa potrošnje platine deseterostruko se povećava u slatkim vodama, tj. tamo gdje prevladava oslobađanje kisika. [17]

Tablica 5. Svojstva raznovrsnih anoda za proces katodne zaštite narinutom strujom [17]

Anodni materijal	Degradacija (kg/god)	Maksimalna iskoristivost	Optimalna gustoća struje	Slana voda	Ograničenja
Pt -Ti	$6-8,6 \times 10^{-6}$	85	32,4	400/1 μ m Pt	Visoki troškovi, $I < 8V$
Pb	0,09	67	-	200	Neprikladno za svježiu vodu i zemlju
UČ	9-10	50	-	Nema ograničenja	Visoka razina potrošnje
Ferosilicij	0,25	50	-	Nema ograničenja	Neprikladno za visokokloridne medije
Si-Cr-Fe	0,25	50	-	26	Neprikladno za tla niske otpornosti
Grafit	0,1-1,0	66	-	11-30	Neprikladno za vlažna tla i visoke temperature
Magnetit	0,005-0,08	40	-	77	Sinterirane nisu upotrebljive za $pH < 5$

Drugi važni čimbenici koji utječu na rad ovih anoda su:

- Stvaranje kamenca,
- Bioobrastanje u prisutnosti organskih spojeva
- Niska frekvencija AC valova
- Kratka razdoblja preokreta struje.

Referentne elektrode igraju glavnu ulogu u ICCP sustavu, montirane su na trup broda i spojene na jedinicu za automatsko upravljanje. [20] Potencijal zaštite strukture koju treba održavati postavlja se u jedinici za automatsko upravljanje pomoću referentnih elektroda. Ona mjeri i nadzire potencijal pomorske strukture u čestim intervalima i šalje signal jedinici za automatsko upravljanje koje šalje potrebnu struju u strukturu kroz inertne anode kako bi se dobio postavljeni zaštitni potencijal kad god je potencijal niži od postavljenog potencijala. [20] Nakon što se postigne postavljeni potencijal, jedinica za auto-kontrolu prestaje slati struju na inertne anode i ICCP sustav radi automatski. Stoga su referentne elektrode poznate i kao kontrolne točke struje. Stoga se performanse ICCP sustava procjenjuju samo mjerenjem potencijala strukture u odnosu na referentne elektrode. [19]

Položaj referentnih elektroda i inertnih anoda na podvodnom dijelu pomorskih struktura kao što su brodski trup, podmornica, cjevovodi itd. projektni su parametri učinkovitog ICCP sustava. [19]

Katodna zaštita uz konstantnu struju temelji se na održavanju konstantne struje zaštite koja se dobiva iz vanjskog izvora. Koristi se na velikim površinama metalnih konstrukcija te zahtjeva veću pažnju i kontrolu rada. Dulji niz parametara određuje gustoću struje i napon katodne zaštite te se oni mijenjaju ovisno o veličini konstrukcije broda, salinitetu i brzini strujanja morske vode i lokaciji anoda. Ovaj sustav zaštite ICCP (Impressed Current Cathodic Protection) ostvaruje se na granici faza konstrukcije i elektrolita. Sastoji se od ispravljača, anode, referentne elektrode i kontrolnog uređaja. [14]

Bitna značajka ICCP sustava je postojanje automatske kontrole električnog potencijala na granici trupa i morske vode, gdje mjerni sustavi podešavaju i usmjeravaju tokove na anode. Narinuta struja dolazi do transformatora gdje se ispravlja u istosmjernu struju, a dostavlja je anoda na konstrukciji koju štiti. Parametri za sustav narinute struje iznose 15-100 V i 5-100 A.

Kontrolu veličine zaštitnog potencijala prati referentna elektroda te kontrolna mjerna jedinica proizvodi struju sukladno tome. [14]

Sustav KZ narinutom strujom može prouzročiti probleme uslijed prekoračenja napona. Ovaj efekt se u zaštiti metala naziva prezaštitom ili „overprotecting“ čime se stvara prekomjerna zaštita konstrukcije uzrokujući stvaranje vodika koji oštećuje prevlake. Time se povećava površina katode što može dovesti do potreba jačih struja.

Zaštita strujom vanjskog izvora ovisi o slanosti vode, zagađenju, količini mikroorganizama, brzini broda i stanju iskoristivosti anode. Sustav zahtjeva nadzor i održavanje kako bi strujni tok uvijek bio u optimalnim granicama. [14]

4.4. Uređaji i oprema za katodnu zaštitu

Uređaji i oprema katodne zaštite u funkciji su trajnog kontroliranja rada i očuvanja metalnih konstrukcija. Velike površine i dimenzije šticećenih objekata obvezuju kontrolu i kontinuiran nadzor parametara u sustavu katodne zaštite. Dvsmjerne komunikacije sustava katodne zaštite posljedica su daljinskog podešavanja parametara sa svrhom antikoroziivnog djelovanja. Održavanje i nadzor opreme i uređaja u službi katodne zaštite predstavlja temeljni princip sigurnosti eksploatacije i duljine radnog vijeka šticećenih metalnih konstrukcija. [10]

4.4.1. Uređaji i oprema za katodnu zaštitu žrtvovanom anodom (protektorima)

Uređaji za zaštitu protektorima (žrtvenim anodama) sadrže [15]:

- Anodne protektore za šticećenu metalnu konstrukciju
- Aktivator u kojem je smješten protektor
- Izolirani kabel koji vodi od protektora do konstrukcije
- Kontrolnu mjernu jedinicu u svrhu mjerenja katodne zaštite.

Izbor anodnog protektora vrši se prema kriteriju uporabe metala i legura uzimajući u obzir [15]:

- Minimalnu polarizaciju
- Visoki strujni kapacitet
- Malu topljivost anode protektora
- Visoki negativni potencijal radne sredine.

Najveću primjenu anodnih protektora kao zaštite na ukopanim i uronjenim konstrukcijama od nelegiranog čelika zauzimaju anode: cinka, magnezija i aluminiija. Budući da postoji samo 0,5 V potencijalne razlike elektrode između čelika i cinka, a standardni potencijal cinka je -0,76 V, cink se može koristiti kao žrtvenu anodu samo u prisutnosti vode. Ako zaštitni potencijal mora biti negativniji od -0,85 V tada, ovisno o potrebnom zaštitni potencijal mogu imati aluminij ili magnezij ili njihove legure koriste se kao žrtvene anode. [15]

Postoje različite anode za katodnu zaštitu, a njihove karakteristike navedene su u tablici 6.

Tablica 6. Karakteristike materijala za žrtvene anode [13]

Svojstvo	Cink (Zn)	Magnezij (Mg)	Aluminj (Al)	Čelik (Fe)
Teorijski potrošak, g/(A dan)	29,3	10,9	8,05	25,0
Teorijski kapacitet, Ah/kg	820	2204	2982	960
Teorijski kapacitet, Ah/dm ³	5849	3836	8170	7549
Iskoristivost mase, %	60 - 95	20 - 55	35-80	70 - 90
Razlika potencijala prema ugljičnom čeliku, V	0,25 - 0,55	0,7 - 1,2	0,35-0,65	0

Cink je metal koji se u najvećem broju slučajeva i na najvećem broju konstrukcija (poglavito brodskih) koristi kao anodni materijal. Ima visoki kapacitet, dobru iskoristivost i nije sklon pasivaciji osim u slučajevima promjene saliniteta elektrolita pri čemu može doći do pasivacije. Cink je materijal visoke gustoće koji ima mali volumni potrošak i visoku efikasnost bez obzira na veličinu gustoće struje. Iz ovih razloga je prikladan za primjenu na konstrukcijama gdje je duljina vijeka trajanja bitan čimbenik. Brzina vlastite korozije Zn anoda je vrlo mala ($0,04 \text{ gm}^{-2}$ u hladnoj mirnoj morskoj vodi). U prošlosti su se za katodnu zaštitu koristile anode od nerafiniranog cinka, no njihov problem je bio što su se vrlo brzo pasivirale zbog nastajanja pasivnog sloja koji je snižavao izlaznu struju anode. [13]

U današnje vrijeme se za zaštitu čeličnog broskog trupa najčešće koriste anode od rafiniranog Zn ili Zn legure s primjesama Al ili Mg. Sadržaj željeza u Zn protektoru mora biti izrazito mali (ispod 0,0014 %) [13]. Iz tog razloga se čelična šipka na koju je pričvršćen cink mora vruće cinčati kako čelik ne bi utjecao na cinkovu anodu. Kao što je već navedeno, većina galvanskih anoda za zaštitu trupa (oko 90%) se izrađuje od cinka, pogotovo kod zaštite tankera i balastnih tankova gdje se koriste redovito. Ukoliko dođe do odvajanja Zn anode iz ležišta i udara u čeličnu konstrukciju broda neće doći do pojave iskrenja. Time se izbjegava opasnost od zapaljenja i nastanka požara. Uočeno je da kod elektrolita slatke vode u uvjetima povišene temperature ($> 60 \text{ }^\circ\text{C}$) i prisustvu kisika, Zn anoda ima pozitivniji potencijal u odnosu na potencijal Fe.

Cink štiti čelične konstrukcije u morskoj vodi i tlu. Protektorski sastav zahtjeva 99,99 % čistoće. Ukoliko su prisutne nečistoće (Fe, Cu, Pb) dolazi do pasivacije. Prednosti korištenja cinka kao materijala za anodne protektore su njegova niska cijena, visoka iskoristivost i odsustvo iskrenja kod udaraca u čelik. Nedostatak je mala razlika potencijala u odnosu na čelik (0,25 V). [13]

Magnezijske anode koriste se za zaštitu pomorskih struktura od korozije u vodama visokog otpora kao što je riječna voda i njihov trenutni kapacitet, potencijal i životni vijek su sljedeći [13]:

1. trenutna učinkovitost je samo oko 50 %,
2. anode imaju visok pogonski napon
3. područja u blizini anoda su previše zaštićena
4. životni vijek je od 6 do 20 mjeseci, ovisno o dizajnu sustava.

Magnezij se uobičajeno ne koristi za katodnu zaštitu u morskoj vodi. Njegova upotreba je najčešće kao predanoda kada se želi postići prepolarizacija koja stvara kompaktni kalcitni sloj koji smanjuje zahtjev za zaštitnom strujom. [13]

Cijena jednog amper-sata magnezijeve anode je duplo veća od cijene amper sata iz cinkove anode.

Zbog svojih se nedostataka sve rjeđe primjenjuju u brodogradnji. Anodni materijal je visoke cijene, dok je faktor iskoristivosti malen, što je posljedica velike vlastite korozije. Iz tog razloga je povoljnije koristiti protektore od Mg-legura (npr. s 6% Al i 3% Zn) od protektora čistog Mg. Uslijed visokog pogonskog napona, ove anode se ne mogu direktno priključiti jer u blizini anode nastaje prezaštićenost. U takvim okolnostima bi se topljive anode prebrzo trošile, a na konstrukciji bi se razvijao vodik (u kiselj sredini) te vodik i OH ioni u slaboj kiselj, neutralnoj ili lužnatj sredini. Nastanak OH iona dovodi do povišenja pH vrijednosti, što dalje može izazvati vodikovu bolest metala i ljuštenje organskih prevlaka. Primjenjiv je za zaštitu svih metala u medijima s otpornošću manjom od 100 Ω m. [13]

Prednosti anoda od magnezija ili magnezijevih legura su visoki strujni kapacitet i velika razlika potencijala u odnosu na čelik, a nedostaci su opasnost od iskrenja i topljivost.

Aluminijске anode se ne izrađuju od čistog aluminija iz razloga što se čisti aluminij ne može koristiti kao anodni materijal jer se vrlo brzo pasivira. Za izradu protektorskih anoda se koriste legure Al kojima se dodaju Zn, Cd, Sn, In, Hg. Ovi legirni elementi sadrže

aktivirajuće elemente za sprječavanje nastajanja pasivnog sloja. Ove su anode postale popularne zbog svoje superiornosti nad anodama od legure magnezija i cinka u pogledu niske cijene, dugog vijeka trajanja, sposobnosti visoke energije i male težine. Ova vrsta anoda je najprikladnija ne samo za zaštitu struktura ograničene težine kao što su podmornice i paketi oružja, već i za sve vrste pomorskih struktura uključujući offshore platforme. Pripravci koji se koriste u komercijalnim razmjerima općenito sadrže 5 % Zn i jedan od aktivirajućih elemenata kao što su Hg, Sn i In. Brzina vlastite korozije aluminijskih legura je uvelike ovisna o vanjskom opterećenju i mediju u kojem se nalazi, ovisno o tipu legure. Brzina vlastite korozije je veća od korozije Zn anoda. Kod početnog korištenja Al anoda i anoda od Al legura potencijal je izrazito negativan. Nakon što prođe određeno vrijeme izloženosti (nekoliko sati ili dana), postiže se nešto pozitivnija stabilna vrijednost. Veća sklonost polarizaciji ovih anoda u odnosu na Zn anode se objašnjava činjenicom što su oksidi, hidroksidi i aluminijske bazične soli pri pH = 7 manje topivi. Galvanske anode od aluminija se uglavnom koriste u offshore konstrukcijama. [13]

Protektori koji štite ukopane metalne konstrukcije postavljaju se u aktivatore i izrađeni su od smjese gline i neorganskih soli. Njihovo postavljanje, zavisno od lokacije, trebalo bi biti što bliže šticeanom objektu (3-4 m od objekta i na dubini 2-4 m). U vodenim sredinama postavljaju se na objekte s međuslojnom izolacijom.

Ograničenja žrtvenih anoda [5]:

- Periodična zamjena je neophodna jer je vijek trajanja anoda ograničen
- Izlaz struje ne može se regulirati prema zahtjevu (onečišćenje morske vode, oštećenje boje itd.)
- Potreba za velikim brojem anoda rezultira povećanjem otpora trenja i težine.

Gore navedena ograničenja uvjetovala su razvoj ICCP sustava, koji nadilazi gore navedena ograničenja i učinkovito djeluje na zaštitu morskih struktura.

4.4.2. Uređaji i oprema za katodnu zaštitu narinutom strujom

Skup uređaja katodne zaštite naziva se stanicom katodne zaštite. Sastoji se od [10]:

- izvora istosmjerne struje
- anodnog uzemljenja
- električnih kablova spoja s anodom i konstrukcijom

- mjernih kontrolnih jedinica.

Izvori istosmjerne struje u stanici katodne zaštite mogu biti ispravljači (transformatori izmjenične struje) i generatori istosmjerne struje.

Redovna je upotreba ispravljača koji koriste izmjeničnu mrežu struju. Potrebno je ugraditi ampermetar s obzirom da se za jakost struje preporučuje dvostruka vrijednost od traženih. Instalacija voltmetra je poželjna zbog mjerenja potencijala stanice katodne zaštite. Vrijednost napona dobiva se iz narinute struje i otpora tla, anode i zaštićene metalne konstrukcije. Ispravljači koriste snagu od 10W za manje štćene objekte do 600 W za cjevovode. Način upravljanja može biti ručni i automatski (za ukopane konstrukcije). [10]

Jedinica za automatsko upravljanje je korisna za osiguranje potrebne istosmjerne struje strukturi ovisno o signalu napona referentne elektrode postavljene na sustav. Kapacitet jedinice za automatsko upravljanje i položaj inertnih anoda i referentnih elektroda potrebni su za projektiranje idealnog sustava za određenu klasu strukture. [10]

Generatori istosmjerne struje koriste se za velike mase poput cjevovoda. Energetski pogon generatora zahtjeva plin, motor s unutarnjim izgaranjem, akumulatorski izvor ili prirodan izvor energije (vjetar, hidroenergija). Stanice se kontinuirano provjeravaju iz razloga kvarova na izvorima struje, trošenja opreme (anode), mjernih preopterećenja (lutajuće struje) i drugih razloga. [9]

Uređaji stanice katodne zaštite kontroliraju mjernim instrumentima jakost struje i potencijal konstrukcije prema referentnoj elektrodi. Raspodjela struje ovisi o vodljivosti agresivnog medija, rastojanju između anode i katode te potencijalu. [10]

Sustav narinute struje ICCP ostvaruje se na dva načina [10]:

1. konstantnim potencijalom – održavanje zaštitnog potencijala metalne konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu se postiže potenciostatom i automatskom te ručnom regulacijom.
2. konstantnom strujom – postiže se katodna zaštita održavanjem kontinuirane zaštitne struje.

Kao referentne elektrode upotrebljavaju se Zn i Ag/AgCl (u morskoj vodi). Smještaj referentne elektrode je u blizinama štćene konstrukcije zbog omskog pada potencijala u elektrolitu. Relativni smještaj referentne elektrode određuju i njeni geometrijski parametri. Mjerenje zaštitnog potencijala obavlja se pomoću voltmetra visoke ulazne impedancije.

Visoka ulazna impedancija omogućuje visok dotok struje koja bi mogla polarizirati i smanjiti potencijal referentne elektrode. [9]

Inertne elektrode ICCP sustava ispunjavaju određene karakteristike i svojstva, kao što su [10]:

- mehanička svojstva otpornosti na udar i vibracije
- mala brzina korozije
- niska cijena
- dobra vodljivost
- otpornost na strujna oštećenja (bez stvaranja oksida).

Materijali od kojih se izrađuju inertne elektrode su Ti, Nb, Ta, Pb-Ag (polu inertna anoda). Anode Ta i Pb-Ag mogu se platirati tankim slojem platine ili metal-metal oksida (MMO). Na površini sadrže metalne okside. Nb i Ta se koriste u slatkim i ustajalim vodama . Sve inertne anode idu ispod vodene linije i imaju izlaznu struju od 200 A.

Inertne anode se ne postavljaju na kormilo. Pramac se čuva na ledolomcima. Da bi se spriječilo oštećenje premaza (saponifikacija) i oslobađanje vodika što izaziva uništenje premaza, postavljaju se kemijski materijali kao epoksidne smole (1-3 mm) pojačane staklenim vlaknima (bielektrički štiti). [10]

Izrada anodnih uzemljenja zahtjeva niz čimbenika pri izboru, kao što su:

- Otpornost tla
- Lokacija susjednih konstrukcija
- Tehnoekonomske činjenice
- Postojanost materijala.

Postojanost materijala najvažniji je čimbenik u izboru upotrebnih anoda za funkcioniranje stanica katodne zaštite. Izbor materijala anoda treba favorizirati radni vijek trajanja (10-20 godina) kao i nezaobilaznu ekonomsku opravdanost, netopljivost materijala, mogućnost konstrukcijskih izvedbi na pojedinim lokacijama su sve tražene vrijednosti koje se uzimaju u obzir pri odlučivanju.

Materijali od kojih se izrađuje anode možemo podijeliti prema [10]:

- Materijal anode (topljive i netopljive)
- Obliku (kutne, cjevaste, šipkaste)

- Dubini ukapanja (dubinske i površinske)
- Rastojanju od štíćenog oblika (bliske, udaljene)
- Načinu ukapanja (vertikalne, horizontalne, mješovite)
- Aktivitetu (koks, ugljen i grafitne anode).

Postojanost materijala svakako je najvažniji čimbenik pri funkcioniranju stanica katodne zaštite.

U praksi se u najvećem broju slučaja upotrebljavaju čelične anode (letve, šipke, kutni profili) zbog svoje efikasnosti i cijene. Ove anode su izložene neravnomjernoj koroziji te su topljive i sklone uništenju. [21]

Netopljive inertne anode se dijele na [21]:

- Ferosilicijske anode (krte, opasnost pri transportu)
- Olovo (najviše se koriste za zaštitu objekata u vodi)
- Grafitne (impregniraju s lanenim uljem i smolom, gotovi kabel za priključak)
- Platinaste (platinirani titan, niobij, tantal).

Katodna zaštita koristi se kao zajednička zaštita s pasivnom zaštitom premazima ili pak neorganskim zaštitnim prevlakama. U kombinaciji je ova tehnika zaštite učinkovita na ukopanim i uronjenim konstrukcijama. [21] Sustavi KZ vanjskim izvorom struje s automatskom regulacijom i sklopovima zaštite od interferencija i utjecaja elektromagnetskih postrojenja omogućuju potpunu zaštitu od korozije ukopanih i uronjenih metalnih konstrukcija. Prilikom upotrebe potrebno je izbjeći pojavu elektroosmoze zbog katodne polarizacije i saponifikaciju pri korištenju kod povišenih pH. U tablici 7 dana je usporedba sustava katodne zaštite kod morskih objekata. [21]

Tablica 7. Usporedba sustava katodne zaštite kod morskih objekata [21]

Svojstva	Žrtvovane anode	Zaštita narinutom strujom
Održavanje	Rijetko	Potrebno
Cijena ugradnje	Srednja do niska	Visoka
Masa anode	Velika	Mala
Broj anoda	Velik	Mali
Životni vijek	Ograničen	Velik
Izlazna struja	Ograničena, samoregulirajuća	Podesiva (ručno ili automatski)
Raspodjela struje	S više anoda – dobra	Dobra i s manje anoda
Kontrola kvalitete premaza	Obično nije potrebna	Potrebna posebna kontrola
Cijena održavanja	Isplativo za manje objekte	Isplativo za veće objekte
Pretpostavljeni životni vijek	Preko 10 godina	Oko 20 godina

4.5. Područje primjene katodne zaštite

Sustav katodne zaštite primjenjuje se na ukopanim i uronjenim metalnim konstrukcijama u sredinama izloženim elektrolitima. Štite se [18]:

- čelični cjevovodi, naftovodi, plinovodi, vodovodi, parovodi
- podzemni i nadzemni spremnici za skladištenje raznih energenata
- telekomunikacijski kablovi
- čelične armature betonskih konstrukcija, tunela, mostova, vijadukata
- brodske konstrukcije, pomorski objekti, razne „offshore“ i „onshore“ konstrukcije u moru, jezeru ili pak rijekama ako to slučajevi zahtijevaju.

Katodna zaštita cjevovoda velikih duljina i pružnih trasa za transport raznih fluida zahtjeva veće zaštitne struje pa je metoda zaštite narinutom strujom pravi izbor. Postavljanje stanica katodne zaštite zahtjeva izbor lokacije po specifičnom otporu tla, rastojanju objekta koji se štiti od susjednih objekata, kao i adekvatan pristup lokaciji. Svi navedeni uvjeti, uz dobru infrastrukturu i prisutnost električne mreže garancija su pravog projekta katodne zaštite.

[18]

Spremnici se zaštićuju magnezijevim anodama za potrebe manjih dimenzija. Veći spremnici ili grupe spremnika štite se narinutom strujom.

Metalni telekomunikacijski kablovi štite se katodnom zaštitom, a plastificirani se štite u područjima spoja uzemljenja.

Zaštita offshore konstrukcija u vidu objekata naftnih platformi, pomorskih cjevovoda ili drugih čeličnih konstrukcija u lukama i pristaništima koristi katodnu zaštitu narinutom strujom, žrtvenim anodama ili kombinaciju obje metode zaštite. Zaštitne anode su od aluminija kod platformi (zbog iskrenja) i cinka kod brodskih konstrukcija. Magnezijeve anode se ne koriste zbog velike brzine otapanja. Pričvršćivanje se izvodi zavarivanjem, osim kod cjevovodnih konstrukcija gdje se vrši spajanje vijcima. [18]

Uzroci elektrokemijske korozije na armaturi betonskih konstrukcija mogu biti posljedice raznih električnih tokova iz napajanja, električnih mreža ili pak kontakt različitih električnih potencijala u betonu. Zaštita se postiže narinutom strujom ili ugradnjom anoda u most. Učinkovitost funkcioniranja se postiže niskom otpornošću mosta u svrhu dostatnog protoka struje.

4.6. Proračun katodne zaštite podvodnog dijela brodskog trupa

Katodna zaštita brodskih konstrukcija najčešća je metoda zaštite od korozije uz zaštitu premazima. Korozija na brodu se može prvenstveno pokazati između propelera i okolnog čelika, u dodiru čeličnih i aluminijskih dijelova, brodskom trupom, kormilu, brodskom vijku. U unutarnjim dijelovima broda se može pojaviti na raznim tankovima (balasta, vode, goriva), strojarnici, izmjenjivačima topline.

Brodsku konstrukciju je moguće zaštititi žrtvenim anodama, koji u vidu ima smanjenje troškova održavanja. Iako ova metoda iziskuje niže troškove investicije, potrebno je održavati je periodično. Anode koje se koriste moraju biti od manje plemenitog metala te se postavljaju na nosivi dio konstrukcije dugog vijeka trajanja. Također se zahtijeva da su dugog vijeka trajanja i nesklone pasivaciji. Proračun za izračun mase anoda iznosi [22]:

$$m = \left(A \times t \times \frac{8760 h}{god} \right) / (c \times AE) \quad (6)$$

m - masa anoda, kg

t - životni vijek (godina)

c - kapacitet, Ah/kg

AE - efektivnost anode

Raspodjela zaštitne struje zahtijeva raspored anoda pa zaštićenoj površini. Postavljanje i raspored anoda određuje se prema rutini i tablicama.

Na brodskoj konstrukciji se postavljaju na:

- pramac broda - koso postavljanje zbog toka strujanja
- trup broda - bočno upušteni dio
- krma broda - propeler (van područja vrtloga) i kormilo (s obje strane).

Kod uronjenih konstrukcija sustav katodne zaštite narinutom strujom je bolji za korištenje od sustava žrtvenom anodom. Ovaj efekt najbolje se izražava kod podvodnog dijela broda i redovito se koristi na većim stacionarnim objektima poput dokova, platformi, gdje je remont ovih objekata rjeđi, servis otežan ili su troškovi investiranja remonta znatniji.

4.6.1. Plan katodne zaštite brodske konstrukcije na primjeru kruzera

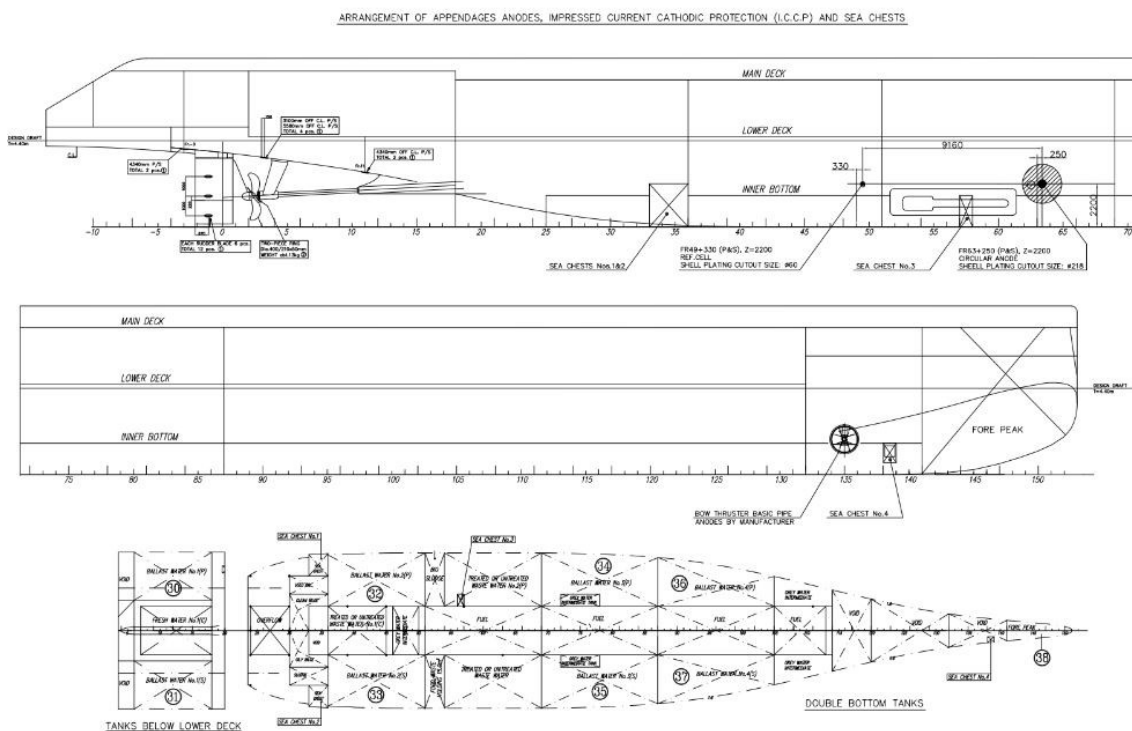
Morska voda u brodskim sustavima ponaša se kao elektrolit. Posjedovanje visoke električne vodljivosti uzrokuje galvansku koroziju i stvaranje elektrokemijskog potencijala na različitim metalima brodske konstrukcije. Usis morske vode potrebne za hlađenje strojeva i strojnih dijelova te protok kroz „boxcoolere“ izaziva koroziju.

U planu katodne zaštite prikazan je detaljan opis zaštite putničkog oceanskog broda (kruzera) kapaciteta do 100 osoba. Plan je izveden u kombinaciji zaštite narinutom strujom (ICCP) i MGPS (*Marine Growth Prevention System*) antifouling sustava po modelu proizvođača K.C LTD Model. [22]

Plan zaštite odobren je od strane registra BR/RH. Navedeni plan sadrži [22]:

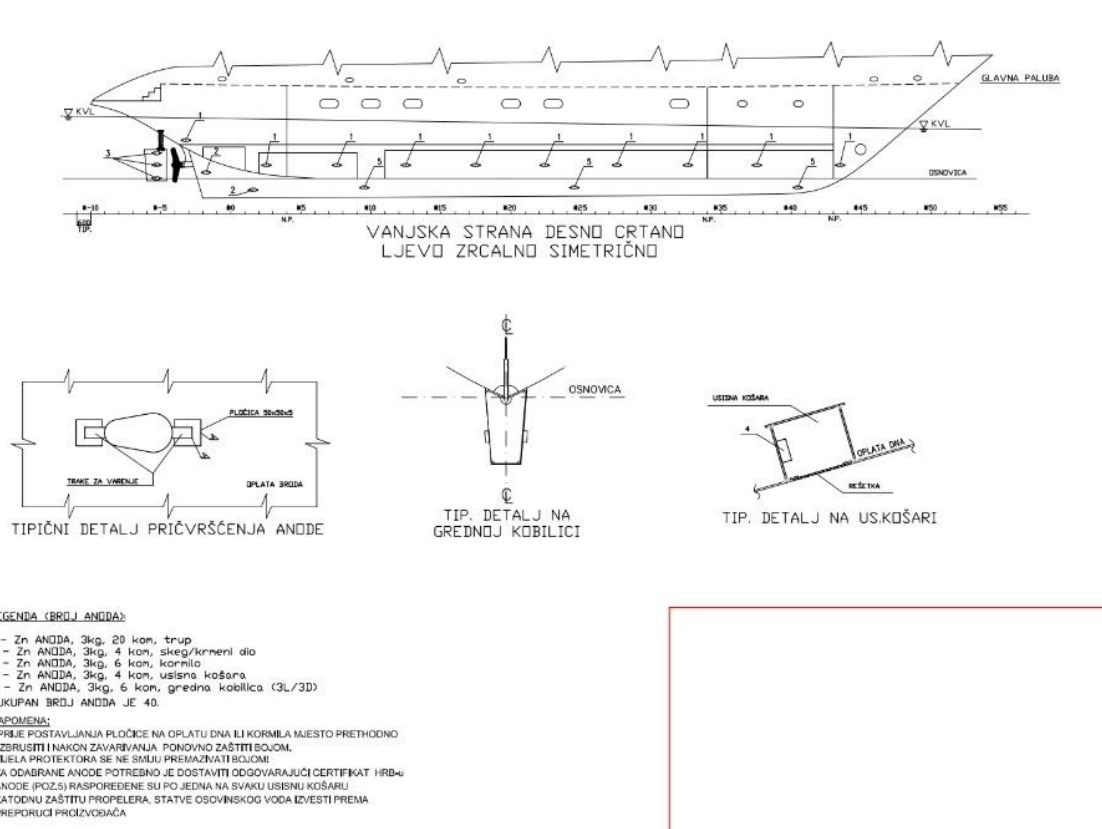
- Područja (površine) zaštite
- Potrebna gustoća struje
- Opći plan zaštite
- Anode i anodni štit, ispravljače, kabele, kableske veze, električne sklopove i sustav praćenja.

Prvi dio plana prikaz je konstrukcijskog šticeenog brodskog trupa i raspored svih tankova (bokocrt i tlocrt) (slika 31).



Slika 31. Tlocrt i bokocrt brodskog trupa kruzera [22]

Izračun neophodne zahtijevane količine anoda za brodski trup i tankove prikazan je kao opća zabilješka o podvodnom brodskom trupu i šticeenim dodatcima. Provodi se izračun zašticeene površine, zahtijevane gustoće struje, težina anode, tip anode (odabir). Posebno je odijeljen proračun glavne strojarnice. Na slici 32 prikazan je broj i raspored korištenih anoda (legenda) na pojedinim dijelovima broda.



Slika 32. Raspored i broj zaštitnih anoda [22]

Plan katodne zaštite sadrži indeks dijelova sa svim specifikacijama, opskrbe kontinuiranog sistema, dielektričke štitove prostora anoda, opće uređaje, anodu ICCP, instalaciju ICCP, referentne elektrode i instalaciju referentnih elektroda u ICCP sustavu. Sadrže i opremu anoda MGPS, kombinaciju kontrolnih ploča ICCP i MGPS, razvodne kutije MGPS anoda, uzemljenje kormila, sastava ICCP, anoda MGPS u brodskim škrinjama, sustav ožičenja te popis rezervnih dijelova.

Kako je veći dio ove brodske konstrukcije izrađen od nelegiranog čelika, potrebno je dodatno zaštititi te dijelove. Ta dodatna zaštita se provodi kombinacijom metode katodne zaštite narintom strujom i premazima. Prema planu KZ zaštita se provodi na podvodnom dijelu broskog trupa površine 2117 m² i potrebite jakosti struje iznosa $I = 74,095$ A, što se dobije jednostavnim proračun ako je poznato da jačina struje po preporuci proizvođa iznosi 35 mA/m². U podvodni dio broskog trupa spadaju također i stabilizatori i kobilica koji su također zaštićeni ICCP sustavom. [22]

Dodatci brodskom trupu su svi ostali dijelovi koji upotrebu zaštitne struje. Među njima spadaju kormila, propeleri i područje vratila čija je struja zaštite 100 mA/m². Ukupna zahtijevana struja iznosi 2,4 A, a ukupna težina anoda iznosi 46,3 kg. Osim masa anode, u

proračunu zaštite se određuje i tip anoda koji je u ovom projektu tip 1, a broj potrebnih anoda je 20. Anode ovog tipa su aerodinamičkog oblika i ugrađuju se na dodatcima podvodnog trupa. [22]

Za razliku od ugradnje referentnih anoda na oplati broda, za zaštitu propelera se koriste anode tipa 2, mase 13 kg. Pramčani propeler vanjske cijevi se ne zaštićuje KZ zbog malih dimenzija cijevi.

„Sea-chests“ (glavne strojarnice- No.1 i No.2) se nalaze na prednjem dijelu brodskog trupa koje pripadaju glavnoj strojarnici. Ukupna površina dijela koji je potrebno zaštititi 49m². Ukoliko je poznato da je potrebna gustoća struje 40 mA/m², zaključuje se da je potrebna jakost struje 1,96 A. Zahtijevana masa anoda iznosi 36,6 kg. Za referentne elektrode su korištene anode aluminijske tipa 3, dimenzija 40x150x300 mm i ukupne težine 5 kg. [22]

Zaštitna površina pomoćne strojarnice (No3) je 6.5 m² i zahtijevane gustoće struje 40mA/m², odnosno zahtijevana jakost izvora struje zaštite je 0,26 A. [22]

Soba pramčanog propelera (No4) je površine 2,5 m², zahtijevane gustoće struje 50 mA/m², zahtijevane jakosti struje 0,125 A, aluminijske anoda težine 2,4 kg. [22]

Vodeni tankovi balasta su veće površine te se na njih mora postaviti najveći broj anoda. Ukupna površina balastnih tankova ovog primjera iznosi 3111 m², potrebite težine anoda 610,6 kg. [22] Za ove dijelove se koriste anode tipa 4 i 5, čije su dimenzije i karakteristike prikazane na slici 33.

WATER BALLAST TANKS											
TANK No.	DESCRIPTION	FRAMES	VOLUME 100% (m ³)	AREA TO BE PROTECTED(m ²)	CURRENT DENSITY (mA)	SYSTEM DESIGN TIME(years)	USAGE PERCENT (%)	ANODES WEIGHT (kg)	ANODES PCS./kg (kg)	ANODE TYPE	
30	BALLAST TANK No.1 (P)	6 - 18	59.59	218	0.015	5	40	25.2	8/3.2	4	
31	BALLAST TANK No.1 (S)	6 - 18	59.59	218	0.015	5	40	25.2	8/3.2	4	
32	BALLAST TANK No.2 (P)	36 - 51	63.14	315	0.015	5	60	54.7	8/6.6	5	
33	BALLAST TANK No.2 (S)	36 - 51	63.14	315	0.015	5	60	54.7	8/6.6	5	
34	BALLAST TANK No.3 (P)	69 - 87	77.71	366	0.015	5	60	63.6	10/6.6	5	
35	BALLAST TANK No.3 (S)	69 - 87	77.71	366	0.015	5	60	63.6	10/6.6	5	
36	BALLAST TANK No.4 (P)	87 - 105	52.30	304	0.015	5	60	52.8	9/6.6	5	
37	BALLAST TANK No.4 (S)	87 - 105	52.30	304	0.015	5	60	52.8	9/6.6	5	
38	FORE PEAK	141 - 153	168.16	705	0.020	5	80	218.0	34/6.6	5	
TOTAL				3.111				610.6	104 pcs.		

Slika 33. Balastni tankovi i vrijednosti za različite dimenzije iz projekta KZ HRB [22]

Neophodno se pridržavati preporuka o pričvršćivanju anoda s vijcima na prethodno zavarenu duplu ploču. Osovine propelera i kormila trebaju biti električno povezane s trupom pomoću uređaja za uzemljenje.

Brodska konstrukcija se štiti kombinacijom ICCP i MGPS čiji su parametri i zapis prikazani na slici 34.

SPECIFICATION & SCOPE OF SUPPLY FOR COMBINED I.C.C.P & M.G.P.S	
CLIENT	
PROJECT No	
SPECIFICATION FOR I.C.C.P	1. TOTAL WETTED SURFACE AREA : - HULL : 2012.9 m ²
	2. TOTAL SYSTEM REQUIRED : -HULL : 2012.9 m ² × 35mA/ m ² (mean current density) = 70.4 Amp
	3. TOTAL SYSTEM PROVIDED BY K.C.LTD. : 100 Amp
SPECIFICATION FOR M.G.P.S	NUMBER OF SEA CHEST : Four (4) FLOW RATE : 200 m ³ /h either of 4 Sea chests ANODE LIFE : 3 years ANODE POSITION : Sea chest
	<u>Weight required for System</u> Cu(Copper) : 2 ppb × 200 m ³ /h × 3 years × 24 hours × 365 days × 10 ⁻⁶ = 10.5 Kg Al(Aluminium) : 0.5 ppb × 200 m ³ /h × 3 years × 24 hours × 365 days × 10 ⁻⁶ = 2.6 Kg <u>Weight provided by K.C. LTD.</u> Cu(Copper) : ø 82.5 × 430mm = 20.6 Kg Al(Aluminium) : ø 82.5 × 200mm = 2.9 Kg

Slika 34. Specifikacija kombinirane zaštite ICCP i MGPS [22]

MGPS sustav koristi 4 bakrene i 4 aluminijske anode. Koristi se 6 razvodnih kutija te uspravne cijevi s prirubnicama, maticama, vijcima i brtvama [22]. Kontinuirani kontrolni panel je jedna od kombinacija izvedbi ICCP i MGPS sustava ulazne izmjenične struje specifikacija prikazanih na slici 35.

SCOPE OF SUPPLY	
No OFF	DESCRIPTION
	<u>I.C.C.P SYSTEM</u>
TWO(2)	50 AMPERE MMO/Ti CIRCULAR ANODE ASSEMBLY EACH COMPLETE WITH : ANODE FIXING PLATE HULL BOSS COFFERDAM WITH CABLE GLANDS
TWO (2)	PURITY ZINC REF. CELL EACH COMPLETE WITH : COFFERDAM WITH CABLE GLAND
	<u>M.G.P.S</u>
FOUR (4) FOUR (4) EIGHT (8) SIX (6)	Cu(Copper) ANODE ASS'Y Al(Aluminium) ANODE ASS'Y PIPE UPSTAND WITH FLANGE, BOLTS, NUTS, WASHERS & GASKET JUNCTION BOX
	<u>COMBINED CONTROL PANEL :</u>
ONE (1)	KCIGCOM10/08WRC COMBINED ICCP SYSTEM & MGPS CONTROL PANEL INPUT : AC 440V / 60Hz / 3PH OUTPUT : 100A 24V FOR ICCP 16A 12V FOR MGPS PAINTED : MUNSELL No. 7.5 BG 7/2 SYSTEM NEGATIVE AND CUBICLE EARTHING CABLE
	<u>ASSOCIATED EQUIPMENT</u>
ONE (1)	EPOXY PUTTY
ONE (1)	RUDDER STOCK BONDING CABLE (2m)
ONE (1)	YEARS SUPPLY OF LOG SHEETS
ONE (1)	OPERATION / INSTRUCTION MANUAL

Slika 35. Parametri katodne zaštite narinutom strujom određeni projektom [22]

Iz proračuna navedenog primjera se zaključuje kako se za KZ na trupu brodskih konstrukcija upotrebljavaju anode Zn u daleko najvećoj količini, kao i u referentnoj kontroli zaštite kao referentna elektroda. Linearna upotreba Cu anode i Al anode se odvija prvenstveno u usisnim košarama. Pozicioniranje prema obliku i težini se vrši shodno težini anoda, a ne prema materijalu.

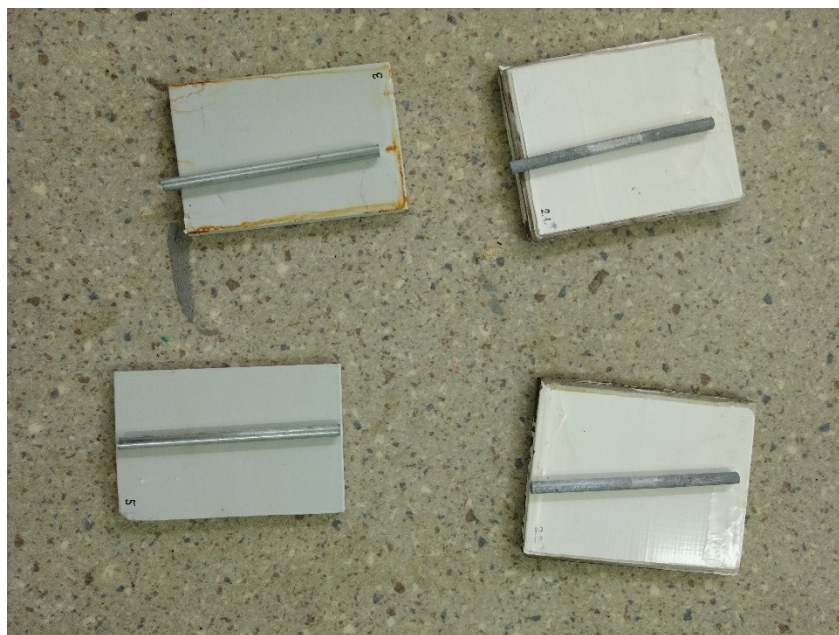
5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada bilo je potrebno odrediti efikasnost zaštite ugljičnog čelika u vodovodnoj vodi i 3.5 % otopini NaCl pri sobnoj temperaturi te usporediti i odrediti koja od metoda, katodna zaštita žrtvenom anodom ili zaštita narinutom strujom s izvorom istosmjernje struje, pokazuje bolju otpornost prema u koroziji u različitim medijima. Otopina NaCl simulira medij morske vode. Za ispitivanje katodne zaštite se koriste cinkove anode jednakih dimenzija te je potrebno utvrditi potrošnju cinkovih anoda kroz vrijeme i izračunati efikasnost korozije. Ispitivanje se provodilo u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

5.1. Priprema za ispitivanje

Ispitivanje se provodilo na 6 uzoraka. Za ispitne uzorke su odabrane pločice od nelegiranog čelika dodatno zaštićene premazom. Za dodatnu izolaciju ispitivanih uzoraka korištena je mehanička traka koja obavija uzorke u cijelosti kako se proces korozije ne bi odvijao kroz cijeli uzorak.

Analogno broju uzoraka pripremljeno je 6 posuda za ispitne uzorke, od kojih su 3 napunjene sa 400 ml vodovodne vode, a 3 s istom količinom 3,5 % otopine NaCl kako bi se simulirali uvjeti morske vode. Odabrane cinkove anode, zajedno s ispitnim uzorcima koji se koriste za ispitivanje metode žrtvenom anodom, prikazane su na slici 36.



Slika 36. Ispitivani uzorci s pripadajućim cinkovim anodama

Za ispitivanje narinutom strujom pripremljene su dvije trajne anode od nelegiranog čelika čiji je primjer prikazan na slici 37.



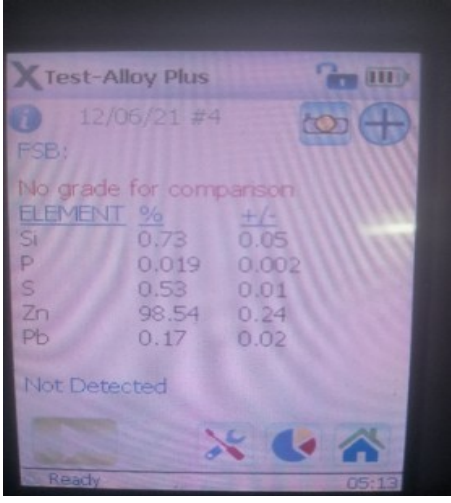
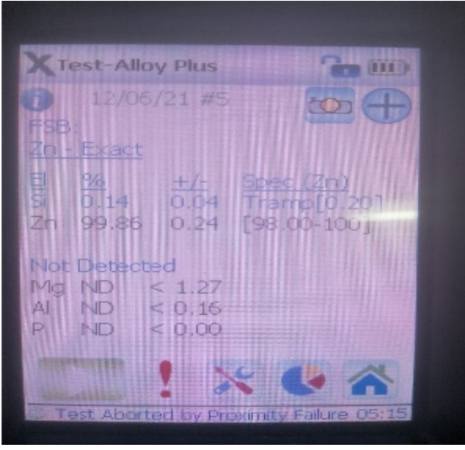
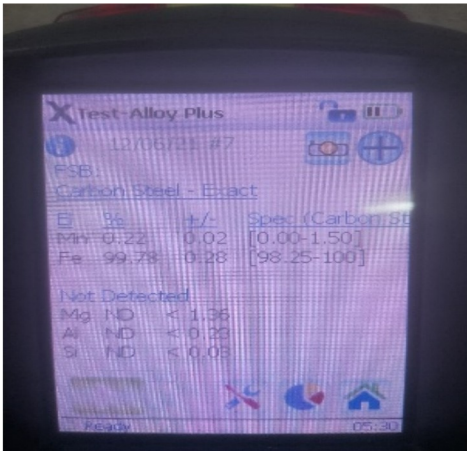
Slika 37. Trajna anoda nehrdajućeg čelika za ispitivanje narinutom strujom

5.1.1. Ispitivanje kemijskog sastava materijala

Na uzorcima čeličnih pločica i cinkovim anodama koji su korišteni kao žrtvovane anode ispitan je kemijski sastav fluorescentnom spektroskopijom X - zrakama na uređaju Olympus Portable XRF. Anode su označene oznakama Z1, Z2, Z1' i Z2', gdje su anode Z1 i Z2 one anode koje su uronjene u vodovodnoj vodi, a Z1' i Z2' anode uronjene u 3,5 % otopinu

NaCl. Oznakama Z3 i Z3' su označene trajne anode od nehrđajućeg čelika korištene u ispitivanju katodne zaštite narinutom strujom. Kemijski sastav cinkovih anoda i trajnih anoda korištenih kod zaštite narinutom strujom prikazani su u tablici 8.

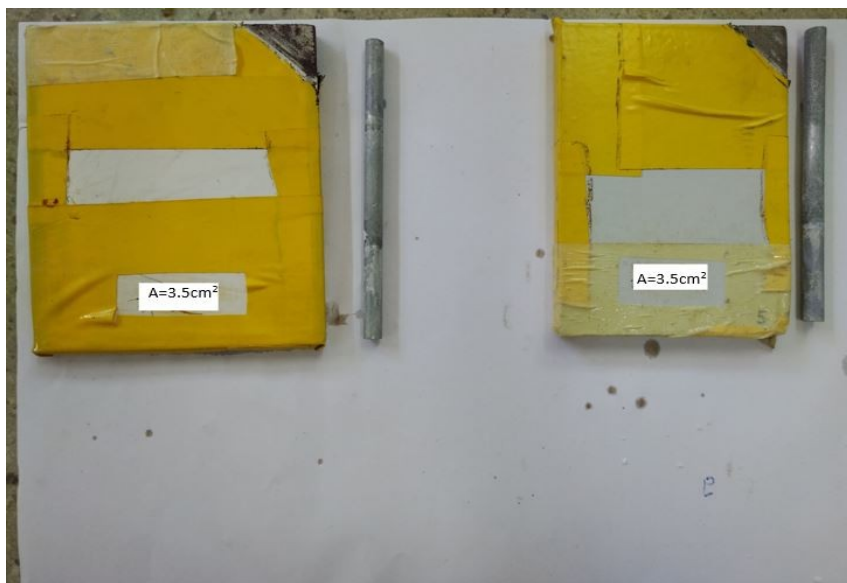
Tablica 8. Kemijski sastav uzoraka

Uzorci	Kemijski sastav, %																		
Z1 i Z1'	 <p>Test-Alloy Plus</p> <p>12/06/21 #4</p> <p>FSB:</p> <p>No grade for comparison</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENT</th> <th>%</th> <th>+/-</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Si</td> <td>0.73</td> <td>0.05</td> </tr> <tr> <td>P</td> <td>0.019</td> <td>0.002</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0.53</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>98.54</td> <td>0.24</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>0.17</td> <td>0.02</td> </tr> </tbody> </table> <p>Not Detected</p> <p>Ready 05:13</p>	ELEMENT	%	+/-	Si	0.73	0.05	P	0.019	0.002	S	0.53	0.01	Zn	98.54	0.24	Pb	0.17	0.02
ELEMENT	%	+/-																	
Si	0.73	0.05																	
P	0.019	0.002																	
S	0.53	0.01																	
Zn	98.54	0.24																	
Pb	0.17	0.02																	
Z2 i Z2'	 <p>Test-Alloy Plus</p> <p>12/06/21 #5</p> <p>FSB:</p> <p>Zn - Exact</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>E</th> <th>%</th> <th>+/-</th> <th>Spec (Zn)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Si</td> <td>0.14</td> <td>0.04</td> <td>Tramp [0.20]</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>99.86</td> <td>0.24</td> <td>[98.00-100]</td> </tr> </tbody> </table> <p>Not Detected</p> <p>Mg ND < 1.27</p> <p>Al ND < 0.16</p> <p>P ND < 0.00</p> <p>Test Aborted by Proximity Failure 05:15</p>	E	%	+/-	Spec (Zn)	Si	0.14	0.04	Tramp [0.20]	Zn	99.86	0.24	[98.00-100]						
E	%	+/-	Spec (Zn)																
Si	0.14	0.04	Tramp [0.20]																
Zn	99.86	0.24	[98.00-100]																
Z3 i Z3'	 <p>Test-Alloy Plus</p> <p>12/06/21 #7</p> <p>FSB:</p> <p>Carbon Steel - Exact</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>E</th> <th>%</th> <th>+/-</th> <th>Spec (Carbon St)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Min</td> <td>0:22</td> <td>0.02</td> <td>[0.00-1.50]</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>99.78</td> <td>0.28</td> <td>[98.25-100]</td> </tr> </tbody> </table> <p>Not Detected</p> <p>Mg ND < 1.36</p> <p>Al ND < 0.25</p> <p>Si ND < 0.05</p> <p>Ready 05:31</p>	E	%	+/-	Spec (Carbon St)	Min	0:22	0.02	[0.00-1.50]	Fe	99.78	0.28	[98.25-100]						
E	%	+/-	Spec (Carbon St)																
Min	0:22	0.02	[0.00-1.50]																
Fe	99.78	0.28	[98.25-100]																

5.1.2. Priprema uzoraka

Kako bi se mogao uspostaviti galvanski članak, odnosno strujni krug, na ispitnim uzorcima je potrebno stvoriti mjesto na kojem može doći do kontakta. U prethodnom dijelu je spomenuto kako se uzorci izoliraju mehaničkim trakama, stoga je potrebno ukloniti jedan dio izolacije i prevlake da bi se moglo doći u kontakt s metalom te pokrenuti korozija. Na uzorcima je u gornjem desnom vrhu, u obliku pravokutnog trokuta dimenzija 2x2 cm, uklonjena nanescena izolacija te keramička prevlaka. Naposljetku, nezaštićena površina metala koja je vidljiva nakon uklanjanja prevlake je izbrušena.

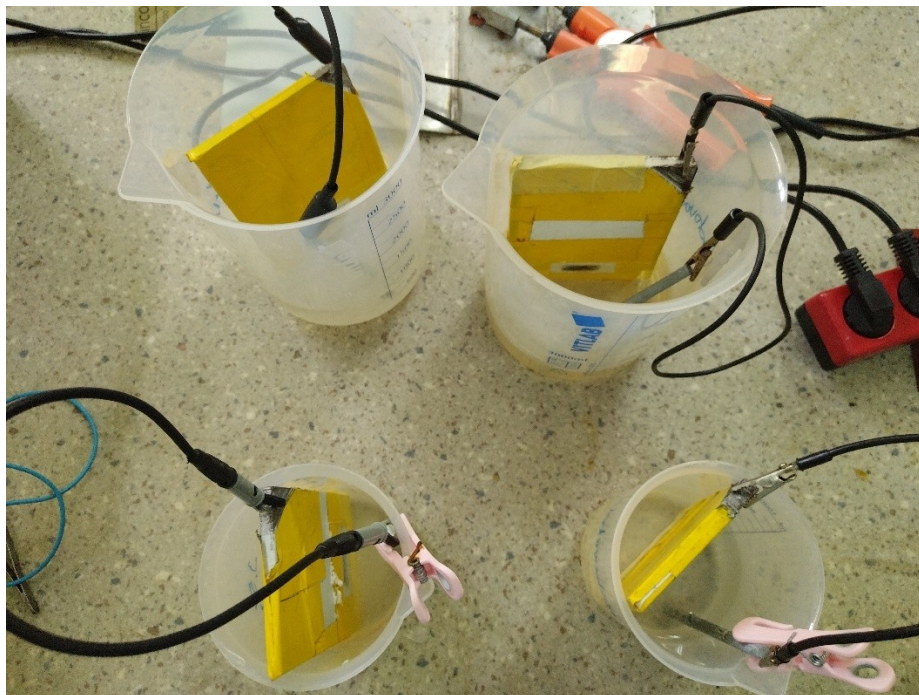
Da bi proces korozije mogao nesmetano se odvijati, potrebno je izložiti metalni dio u elektrolitu, stoga je potrebno odrediti određenu površinu uzorka koja će biti izložena te odstraniti zaštitnu prevlaku. Na svim uzorcima je određena jednaka površina izloženog dijela uzorka koja iznosi $A = 3.5 \text{ cm}^2$ (slika 38) te je metodom odvajanja čestica pomoću dlijeta uklonjen zaštitni premaz.



Slika 38. Priprema uzoraka za ispitivanje

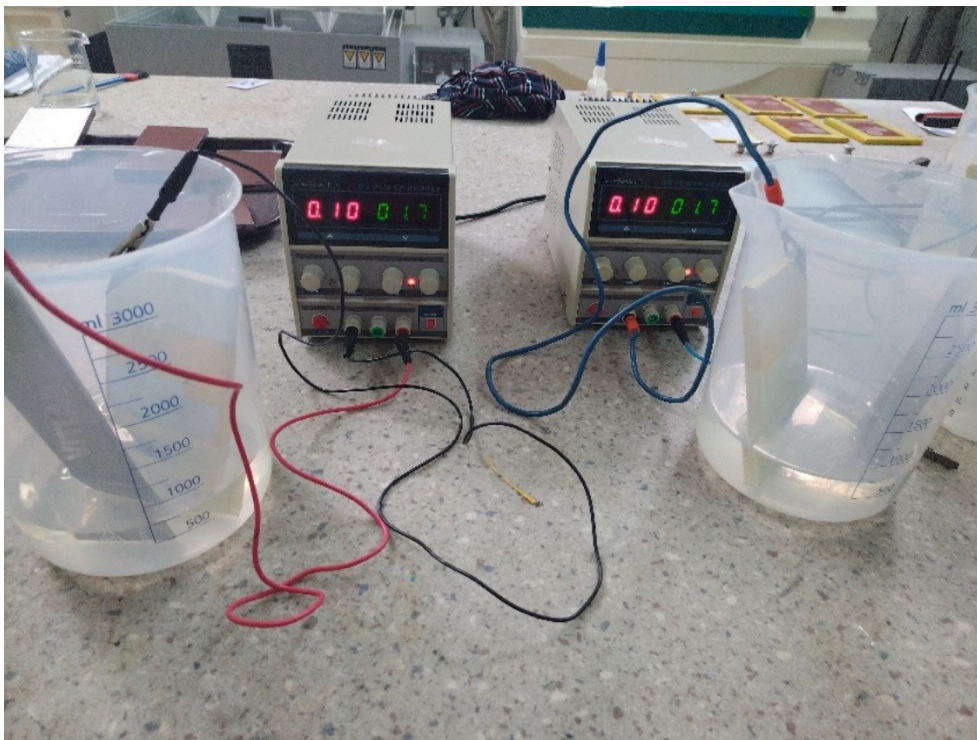
5.2. Postavljanje uzoraka za ispitivanje

Odabrano je 6 ispitnih posuda koje su prethodno očišćene te su prve 3 posude ispunjene s 400 ml vodovodne vode, dok su ostale ispunjene s 400 ml 3,5 % otopine NaCl. Cinkove anode Z1, Z1', Z2 i Z2' su spojene zajedno s ispitnim uzorcima u galvanske članke kako bi se procesi oksidacije i redukcije mogli početi odvijati (slika 39).



Slika 39. Uzorci uronjeni u elektrolit

Trajne anode (Z3 i Z3') koje su postavljene u sustav katodne zaštite narinutom strujom se, analogno kao i cinkove anode, postavljaju na način da je anoda Z3 uronjena u posudu s vodovodnim medijem, dok je anoda Z3' uronjena u otopinu NaCl. Kao izvor istosmjjerne struje koristi se transformator-ispravljač na kojem su odabrani parametri jakosti i napona struje. Parametar jakosti struje (I/A) se određuje prema površini materijala koju nagriza korozivni proces. U pravilu vrijedi da se jakost struje postavlja po zakonitosti $2-4 \text{ A/dm}^2$. Kako smo već odredili da je nagrizona površina $3,5 \text{ cm}^2$, jednostavnim računom $I = (2-4 \text{ A/dm}^2 \times 0,035 \text{ dm}^2)$ se dolazi do raspona iznosa zaštitne struje od $0,7 \text{ A}$ do $0,14 \text{ A}$. Odabire se srednja vrijednost jakosti struje od $I = 0,1 \text{ A}$ te analogno prema tome ispravljač prilagođava parametar napona struje koji u ovom procesu iznosi $0,17 \text{ V}$, što je prikazano na slici 40.



Slika 40. Parametri i postavljenje uzoraka za ispitivanje narinutom strujom

5.3. Ispitivanje uzoraka katodne zaštite

Proces laboratorijskog ispitivanja je proveden u 30 dana tijekom kojih je izvršeno 6 mjerenja u jednakim vremenskim intervalima. Prije svakog mjerenja anode i čelične pločice je potrebno dobro očistiti destiliranom vodom i alkoholom te pobrisati kako na njima ne bi ostao veliki broj nečistoća koje bi utjecale na rezultate mjerenja mase. Mjerenje je provedeno na KERN vagi.

5.3.1. Ispitivanje katodne zaštite žrtvenom anodom

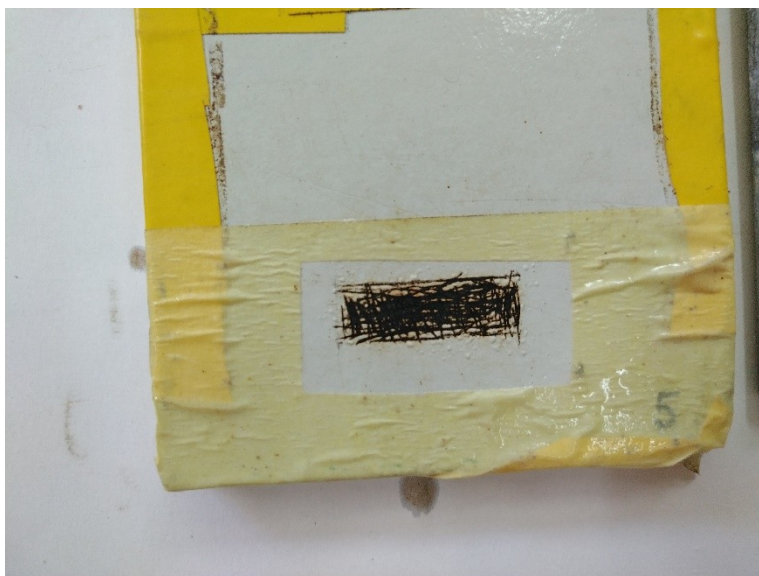
Već nakon prvog ciklusa provedbe eksperimenta je moguće uočiti kako je oštećena površina uronjena u elektrolit poprimila boju koja potvrđuje da je korozivni proces u tijeku. Na slikama 41, 42 i 43 su prikazani uzorci i njihove pripadajuće cinkove anode neposredno prije mjerenja.



Slika 41. Anode Z1' i Z2' s pripadajućim uzorcima



Slika 42. Anoda Z1 s pripadajućim uzorkom



Slika 43. Anoda Z2 s pripadajućim uzorkom

Nakon vizualnog pregleda uzoraka i anoda, provedeno je ispitivanje mase anoda. Jednaki proces se proveo kroz 6 zakazanih mjerenja te su dobiveni rezultati i gubitak mase prikazani u tablici 9.

Tablica 9. Rezultati mjerenja mase cinkovih anoda kroz vremenski period

Zn anoda	masa, g						$\Delta m, g$
	1	2	3	4	5	6	
Z1	52,1761	52,1463	52,1109	52,1061	52,1009	52,1003	0,0758
Z2	51,3814	51,3729	51,3598	51,3214	51,3076	51,3029	0,0785
Z1'	52,1736	52,1650	51,8881	51,5736	51,3836	51,3274	0,8462
Z2'	52,1468	52,1292	52,0184	51,8468	51,5283	51,3797	0,7671

Efikasnost katodne zaštite nakon izvršenih mjerenja se određuje pomoću gubitka mase prema formuli:

$$\varepsilon = \frac{m(\text{zaštićene})}{m(\text{nezaštićene})} \times 100\% \quad (7),$$

iz čega slijedi:

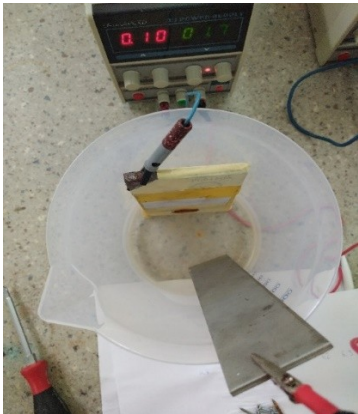
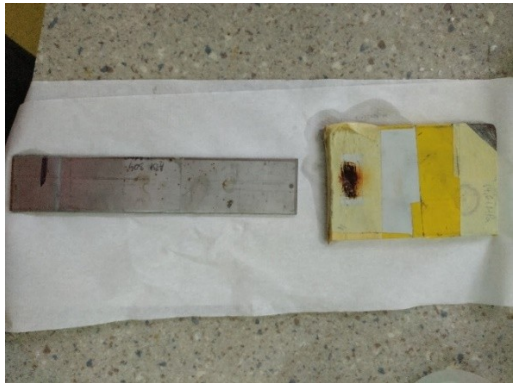
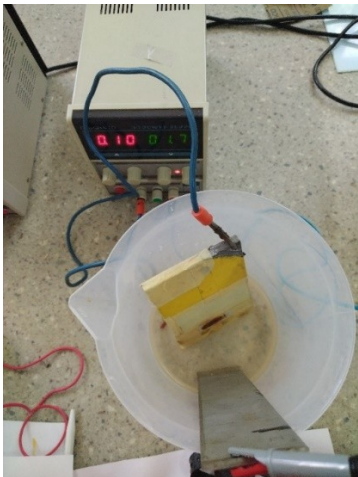
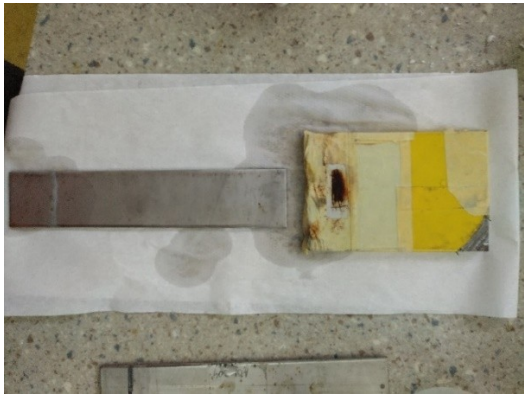
Tablica 10. Efikasnost korozije uzoraka žrtvenim anodama

Anoda	Elektrolit	Efikasnost (ϵ), %
Z1	Vodovodna voda	99,855
Z2	Vodovodna voda	99,847
Z1'	Morska voda	96,378
Z2'	Morska voda	96,528

5.3.2. Ispitivanje katodne zaštite narinutom strujom

Priprema za ispitivanje i samo ispitivanje gubitka mase pločica od nelegiranog čelika Z3 i Z3' je provedeno na isti način kao i kod žrtvenih anoda (tablica 11).

Tablica 11. Priprema za ispitivanje i vizualni pregled pločica za narinutu struju

Fe pločica	Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
Z3		
Z3'		

Provedeno je 6 mjerenja u jednakim vremenskim intervalima, a rezultati mjerenja su prikazani u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati mjerenja mase nelegiranih pločica

Fe pločica	masa, g						$\Delta m, g$
	1	2	3	4	5	6	
Z3	223,3844	223,3826	223,3803	223,3764	223,3792	223,3763	0,0081
Z3'	225,2756	225,2701	225,2633	225,2587	225,2498	225,2423	0,0333

Efikasnost katodne zaštite narinutom strujom se računa na isti način kao i kod zaštite žrtvenom anodom. Rezultati efikasnosti su prikazani u tablici 13.

Tablica 13. Efikasnost zaštite korozije narinutom strujom

Anoda	Elektrolit	Efikasnost (ϵ), %
Z3	Vodovodna voda	99,996
Z3'	Morska voda	99,985

5.4. Analiza rezultata ispitivanja

Rezultati provedenog ispitivanja pokazuju kako su katodna zaštita žrtvenim anodama i katodna zaštita narinutom strujom oboje kvalitetni procesi za zaštitu od korozije. Anode Z1 i Z2 koje su bile uronjene u vodovodnoj vodi su izgubile manju količinu mase u odnosu na anode Z1' i Z2' koje su bile uronjene u 3,5 % otopinu NaCl. Zbog veće razlike potencijala u elektrolitu NaCl medija dolazi i do većeg razaranja/propadanja cinkovih anoda, odnosno morska voda je agresivniji elektrolit.

Nadalje, uzorci Z3 i Z3' koji su štićeni katodnom zaštitom narinutom strujom pokazuju manji gubitak mase u vodovodnoj i u morskoj vodi u odnosu na žrtvovanu anodu. Jednako kao i u prethodnom primjeru, veći gubitak mase se očituje u NaCl mediju nego u mediju vodovodne vode, iako je razlika efikasnosti zaštite manja. Već samom vizualnom inspekcijom izložene površine štićenih uzoraka se može primijetiti razlika između ovih tipova katodne zaštite. U jednakom vremenu se kod uzorka štićenog žrtvenom anodom istaložio veći broj čestica, što odgovara zaključku o kvaliteti katodne zaštite.

U ovom eksperimentu je prikazana i efikasnost zaštite premazima i mehanička izolacija, s obzirom da se korozijski proces odvijao samo u području $A = 3,5 \text{ cm}^2$ na kojem je premaz bio uklonjen.

Za izvođenje zaključka i određivanje kvalitete zaštite, osim same efikasnosti zaštite od korozije, treba u obzir uzeti i druge parametre, npr. ekološki faktor, troškove, duljinu vijeka trajanja anoda itd. Zaštita narinutom strujom nudi bolju efikasnost uz manju količinu otpadnih tvari i gubitka materijala koji nastaje tijekom deterioracije žrtvenih anoda. Tijekom korištenja brodova čestice žrtvenih anoda se otpuštaju u morski okoliš čime pridonose ne samo zagađenju istog vodenog medija, već i poremećuju sam biološki ekosustav.

6. ZAKLJUČAK

Katodna zaštita jedna je od najvažnijih i najkorištenijih vrsta zaštite od korozije uronjenih i ukopanih konstrukcija. Praktički je nezaobilazna stavka kod zaštite brojnih konstrukcija, pogotovo u brodogradnji, zbog svoje karakteristike znatnog produljenja vijeka trajanja same konstrukcije. Na temelju literaturnih radova i podataka predloženih u ovom radu može se zaključiti kako je zaštita narinutom strujom efikasnija, djelotvornija i ekološki prihvatljivija od zaštite žrtvenom anodom, usprkos većim troškovima ugradnje. Prednost korištenja žrtvenih anoda je ograničena na jednostavnost ugradnje i dostupnost anodnih materijala, no veći troškovi održavanja i kraći životni vijek trajanja ovog tipa zaštite uzrokuje da se sve manje i manje koristi na većim konstrukcijama, poglavito brodovima.

Uz podatke i istraživanja dobivena i proučena iz literaturnih radova u ovom radu je odrađen eksperiment u kojem se provela usporedba efikasnosti zaštite od korozije u simuliranim i okolišnim uvjetima te se analizom rezultata eksperimenta dolazi do jednakog zaključka. Iako je eksperiment proveden u kraćem vremenskom periodu od samog vijeka trajanja žrtvenih anoda, već samo propadanje žrtvenih anoda, vidljivo što vizualnim pregledom, što mjerenjem gubitka mase, pokazuje na štetnost i nepraktičnost korištenja metode zaštite žrtvenom anodom na dulji period.

Odabir pojedine metode katodne zaštite ovisi o složenosti objekta koji se štiti, a u praksi se redovito mogu pronaći i obje metode zaštite na istom objektu, čime se ostvaruju prednosti jedne i druge metode i osigurava dug vijek trajanja konstrukcije.

LITERATURA

- [1] Juraga I, Šimunović V, Stojanović I, Alar V. Mehanizmi zaštite od korozije - autorizirana predavanja. Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [2] Večerić M. Ispitivanje raspodjele potencijala u sustavu katodne zaštite u ovisnosti o specifičnom otporu elektrolita [diplomski rad]. Zagreb; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
- [3] Alar V. Kemijska postojanost metala. Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.
- [4] Bašnec M. Katodna zaštita čelika u umjetnoj morskoj vodi [diplomski rad] . Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2017.
- [5] Guyer JP, Guyer J Paul. An Introduction to Cathodic Protection Principles Credit, 2012.
- [6] Refait P, Jeannin M, Sabot R, Antony H, Pineau S. Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics. *Corros Sci.* 2015 Jan 1;90:375–82. doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.035
- [7] Gurrappa I, Yashwanth IVS, Mounika I. Cathodic Protection Technology for Protection of Naval Structures Against Corrosion. Vol. 85, Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences. National Academy of Sciences India; 2015. doi: 10.1007/s40010-014-0182-0
- [8] Vashi RT, Kadiya HK. Corrosion Study of Metals in Marine Environment [Internet]. Vol. 6. 2009.
- [9] Mahlobo MGR, Olubambi PA, Jeannin M, Refait P. Cathodic protection of buried steel structures: Processes occurring at the steel/soil interface during wet/dry cycles. *Materials and Corrosion.* 2020 Mar 1;71(3):451–63. doi: 10.1002/maco.201911155
- [10] Deshpande P, Kolekar A. Impressed Current Cathodic Protection of Low Carbon Steel in Conjunction with Conducting Polyaniline based Paint Coating. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2019 Nov 1;55(6):1236–41. doi: 10.1134/S2070205119060078

- [11] Kekez K, Stojanović I, Pažmeta D. Sustav za praćenje rada katodne zaštite žrtvovanim anodama, Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
- [12] Brenna A, Beretta S, Ormellese M. AC corrosion of carbon steel under cathodic protection condition: Assessment, criteria and mechanism. A review. Vol. 13, Materials. MDPI AG; 2020. doi: 10.3390/ma13092158
- [13] Abootalebi O, Kermanpur A, Shishesaz MR, Golozar MA. Optimizing the electrode position in sacrificial anode cathodic protection systems using boundary element method. Corros Sci. 2010 Mar;52(3):678–87. doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.025
- [14] Ahdash A, Hamzah E, Ourdjini A, Siti Rahmah S. Effects of cathodic protection and coating on the corrosion rate of carbon steel in stagnant and flowing freshwater. In: Advanced Materials Research. 2013. p. 219–26. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.686.219
- [15] Jeong JA. Cathodic prevention and cathodic protection of concrete slab with zinc sacrificial anode. In: Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd; 2014. p. 341–4. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.597.341
- [16] Jeong JA. Cathodic prevention and cathodic protection of zinc mesh sacrificial anode for reinforced concrete in 15% salt water. In: Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Ltd; 2014. p. 167–71. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.665.167
- [17] Qiao G, Guo B, Ou J. Numerical simulation of the impressed current cathodic protection system for a reinforced concrete structure. In: Proceedings - 5th International Conference on Instrumentation and Measurement, Computer, Communication, and Control, IMCCC 2015. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.; 2016. p. 836–9. doi: 10.1109/IMCCC.2015.182
- [18] Ormellese M, Beretta S, Brugnetti F, Brenna A. Effects of non-stationary stray current on carbon steel buried pipelines under cathodic protection. Constr Build Mater. 2021 Apr 26;281. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122645
- [19] Politecnico AB, Milano D. Effects of intermittent DC stray current on carbon steel under cathodic protection [Internet]. 2015. Dostupno na: <https://www.researchgate.net/publication/283735886>
- [20] Brenna A, Beretta S, Uglietti R, Lazzari L, Pedefferri MP, Ormellese M. Cathodic protection monitoring of buried carbon steel pipeline: measurement and interpretation of instant-off potential. Corrosion Engineering Science and Technology. 2017 May 19;52(4):253–60. doi: 10.1080/1478422X.2016.1262096

[21] Pierozynski B, Jankowski J, Sokolski W. Application of nickel-coated carbon fibre material in cathodic protection of underground-buried steel structures. *Corros Sci.* 2009 Nov;51(11):2605–9. doi: 10.1016/j.corsci.2009.06.054

[22] Plan katodne zaštite za oceanski kruzer; Hrvatski registar brodova