

Katodna zaštita čelika u umjetnoj morskoj vodi

Bašnec, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2007

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:235:184718>

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

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

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Matija Bašnec

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Matija Bašnec

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad na temu "**Katodna zaštita čelika u umjetnoj morskoj vodi**" izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru doc.dr.sc. Vinku Šimunoviću, koji mi je izašao ususret, te svojim idejama i znanjem pridonio i upotpunio rad.

Također se zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na pruženoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i dipl.ing. Krešmiru Kekezu iz tvrtke PA-EL d.o.o. na pomoći u eksperimentalnom dijelu rada.

Najviše od svega se zahvaljujem mojoj obitelji koja me podržavala i bila strpljiva tijekom mog školovanja, jer bez njih ovaj moj uspjeh nebi bio moguć.

Matija Bašnec



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite 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: | |
| Ur. broj: | |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Matija Bašnec** Mat. br.:0035189348

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Katodna zaštita čelika u umjetnoj morskoj vodi**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Cathodic Protection of Steel Immersed in Artificial Sea Water**

Opis zadatka:

Štetne korozijske procese koji su elektrokemijske naravi moguće je učinkovito spriječiti električnim metodama zaštite – katodnom ili anodnom polarizacijom. Ove metode primjenjuju se kao sekundarna zaštita najčešće kod čeličnih konstrukcija zaštićenih prevlakama, kao što je to slučaj kod katodne polarizacije, ili se anodnom polarizacijom održava pasivno stanje metala koji posjeduju svojstvo stvaranja pasivnih barijernih filmova.

U teorijskom dijelu rada potrebno je izučiti i opisati električne metode zaštite. Posebno detaljno potrebno je proučiti metode katodne zaštite, područja primjene te njihove prednosti i nedostatke. Osim toga, treba dati osvrt na utjecaj lutajućih struja, kriterije i projektiranje sustava katodne zaštite.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti laboratorijsko ispitivanje djelotvornosti katodne zaštite čelika uronjenog u umjetnu morsku vodu te analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke o učinkovitosti primijenjene metode katodne zaštite.

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

Zadatak zadan:
11. svibnja 2017.

Rok predaje rada:
13. srpnja 2017.

Predviđeni datum obrane:
19., 20. i 21. srpnja 2017.

Zadatak zadao:

Predsjednica Povjerenstva:


Doc. dr. sc. Vinko Šimunović


Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

| | |
|--|------|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | V |
| POPIS OZNAKA | VI |
| SAŽETAK..... | VII |
| SUMMARY | VIII |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. ELEKTROKEMIJSKA ZAŠTITA..... | 3 |
| 2.1. Anodna zaštita..... | 3 |
| 2.1.1. Anodna zaštita protektorom..... | 4 |
| 2.1.2. Anodna zaštita izvorom istosmjerne struje..... | 4 |
| 2.2. Katodna zaštita..... | 5 |
| 2.2.1. Katodna zaštita žrtvovanom anodom (protektorom) | 7 |
| 2.2.1.1. Žrtvovane anode (protektori)..... | 12 |
| 2.3. Katodna zaštita narinutom strujom | 18 |
| 2.3.1. Katodna zaštita sa stalnim potencijalom..... | 21 |
| 2.3.2. Katodna zaštita uz konstantnu struju | 22 |
| 2.3.3. Anode za katodnu zaštitu narinutom strujom | 22 |
| 2.3.4. Oprema za katodnu zaštitu narinutom strujom | 25 |
| 2.4. Proračun za primjenu katodne zaštite | 26 |
| 2.5. Posljedice katodne zaštite na premaz konstrukcije | 27 |
| 2.5.1. Mjehuranje i katodno odvajanje..... | 27 |
| 2.5.2. Efikasnost katodne zaštite na koroziju kod čelika s odvojenim premazom..... | 28 |
| 2.5.3. Odvajanje epoksidnog premaza na podvodnim konstrukcijama zbog katodne zaštite | 30 |
| 2.6. Primjena katodne zaštite | 32 |
| 3. KOROZIJA IZAZVANA LUTAJUĆIM STRUJAMA | 36 |
| 3.1. Uzrok lutajućih struja..... | 36 |
| 3.2. Korozija izazvana lutajućim strujama na ukopanim konstrukcijama | 37 |
| 3.2.1. Vrste lutajućih strujnih smetnji | 40 |
| 3.2.2. Tehnike mjerenja lutajućih strujnih smetnji | 40 |
| 3.2.2.1. Mjerenje potencijala cjevovod – tlo..... | 41 |
| 3.2.2.2. Mjerenje lutajućih struja SCM-om | 41 |
| 3.3. Korozija izazvana lutajućim strujama na uronjenim konstrukcijama | 43 |
| 3.3.1. Najčešći izvori lutajućih struja..... | 43 |
| 3.4. Zaštita od lutajućih struja | 45 |
| 4. KONTROLA I KRITERIJI KATODNE ZAŠTITE..... | 47 |
| 4.1. Kriteriji katodne zaštite | 49 |
| 5. EKSPERIMENTALNI DIO | 52 |
| 5.1. Priprema za ispitivanje..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 5.1.1. Ispitvanje kemijskog sastava materijala..... | 53 |
| 5.1.2. Priprema uzoraka izrezivanjem..... | 54 |
| 5.2. Mjerenje debljine prevlake..... | 55 |
| 5.3. Priprema uzoraka – oštećivanje prevlake i spajanje anoda..... | 56 |
| 5.4. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama - prikaz provedbe ispitivanja..... | 59 |
| 5.4.1. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama - nezaštićeni uzorci..... | 61 |
| 5.5. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama na uzorcima s katodnom zaštitom žrtvovanim Zn anodama | 65 |
| 5.6. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama na uzorcima s katodnom zaštitom žrtvovanim anodama od Al legure | 70 |
| 5.7. Analiza rezultata ispitivanja..... | 76 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 77 |
| LITERATURA..... | 79 |
| PRILOZI..... | 81 |

POPIS SLIKA

| | | |
|-----------|--|----|
| Slika 1. | Krivulja anodne polarizacije, j – gustoća struje, E_{rav} – ravnotežni potencijal,..... | 4 |
| Slika 2. | Evanov dijagram [6]..... | 5 |
| Slika 3. | Primjer katodne zaštite žrtvovanom anodom[7] | 8 |
| Slika 4. | Protectorska zaštita podvodnog dijela čeličnog trupa broda žrtvujućim anodama od cinka [8]..... | 9 |
| Slika 5. | Shema modela za katodnu zaštitu [6]..... | 10 |
| Slika 6. | Prikaz usporedbe MRE metode i rezultata ispitivanja: (a) Shema sastavljenog modela KZ (b) usporedba proračuna MRE i rezultata ispitivanja [6]..... | 11 |
| Slika 7. | Cink protektori u obliku tanjurića, vijčani prihvat [10] | 14 |
| Slika 8. | Cink protektori u obliku ploče, prihvat zavarivanjem [10]..... | 14 |
| Slika 9. | Katodna zaštita narinutom strujom [7]..... | 18 |
| Slika 10. | Oblik ferosilicijske anode [3] | 23 |
| Slika 11. | Model za simuliranje procijepa pri odvajanju premaza [14]..... | 29 |
| Slika 12. | Uređaj za polarizacijsko ispitivanje [15]..... | 31 |
| Slika 13. | Utjecaj lutajućih struja na cjevovod ukopan ispod tračnica [18] | 37 |
| Slika 14. | Tehnike za procjenu stanja cjevovoda[17] | 38 |
| Slika 15. | Izravno mjerenje potencijala cjevovod – tlo u iskopu [19]..... | 39 |
| Slika 16. | Neizravno ispitivanje – mjerenje gradijenta potencijala na površini [19]..... | 39 |
| Slika 17. | Lociranje cjevovoda tragačem (lokatorom) [19]..... | 41 |
| Slika 18. | SCM uređaj za mjerenje lutajućih struja [19] | 42 |
| Slika 19. | Mjesta proboja lutajućih struja na brodskoj konstrukciji [20] | 44 |
| Slika 20. | Interval potencijala korozije, katodne zaštite i prepolarizacije nelegiranog čelika mjerena prema Ag/AgCl odnosno Zn referentnoj elektrodi [9]..... | 49 |
| Slika 21. | Prikaz cjevovodnog segmenta – čeličnog kućnog plinskog priključka zaštićenog prevlakom iz kojeg su izrezani ispitni uzorci | 52 |
| Slika 22. | Olympus XRF analizator..... | 53 |
| Slika 23. | Ispitni uzorak nakon izrezivanja..... | 54 |
| Slika 24. | Anode nakon izrezivanja: a) anoda od Al legure, b) Zn anoda..... | 54 |
| Slika 25. | Mjerni set Elcometer 456 s uređajem za ispitivanje debljine prevlake (lijevo), postupak mjerenja debljine prevlake (desno)..... | 55 |
| Slika 26. | Prikaz uzorka s izvedenim oštećenjem prevlake | 56 |
| Slika 27. | Prikaz svih ispitnih uzoraka i njihovih oznaka s pričvršćenim anodama..... | 57 |
| Slika 28. | Rub uzorka zaštićen STOPAQ® trakom..... | 58 |
| Slika 29. | Prikaz ispitnog sustava | 59 |
| Slika 30. | Prikaz provedbe ispitivanja utjecaja AC lutajućih struja | 60 |
| Slika 31. | Prikaz provedbe ispitivanja utjecaja DC lutajućih struja | 60 |
| Slika 32. | Usporedba uzoraka izloženih DC (lijevo) i AC (desno) lutajućoj struji. Vidljiv je značajno veći intenzitet oštećivanja uzorka izloženog DC struji u analiziranom području oštećenja prevlake | 62 |
| Slika 33. | Stereomikroskopske snimke oba područja s oštećenjem zaštitne prevlake uzorka izloženog djelovanju AC lutajuće struje (uzorak 1). U oba lokaliteta uočljivi su korozijski produkti | 63 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Slika 34. | Stereomikroskopske snimke oba područja s oštećenjem zaštitne prevlake uzorka izloženog djelovanju DC lutajuće struje (uzorak 4). Na mjestu izlaska lutajuće struje vidljiv je intenzivan nastanak korozijskih produkata (lijevo) kojih nema u zoni nasuprot MMO anode (desno)..... | 63 |
| Slika 35. | Stereomikroskopske snimke područja s oštećenjem prevlake nakon uklanjanja korozijskih produkata (gore) i nakon poprečnog izrezivanja u toj zoni (dolje). ... | 64 |
| Slika 36. | Prikaz ispitnih uzoraka po završetku ispitivanja; lijevo – uzorak 2 izložen djelovanju AC lutajućih struja sa žrtvovanom anodom Z1, desno – uzorak 5, DC lutajuća struja, anoda Z3 | 66 |
| Slika 37. | Područja s oštećenjem prevlake: lijevo – uzorak 2, desno – uzorak 5; ne uočavaju se korozijski produkti | 67 |
| Slika 38. | Uzorci 2 i 5 nakon ispitivanja..... | 67 |
| Slika 39. | Prikaz oštećenja anoda uzrokovanog lutajućim strujama; lijevo – anoda Z1, desno anoda Z3 | 69 |
| Slika 40. | Anoda Z3 izložena djelovanju DC lutajuće struje, granica oštećenja | 69 |
| Slika 41. | Prikaz uzoraka nakon ispitivanja..... | 71 |
| Slika 42. | Uzorci nakon ispitivanja; lijevo – uzorak 3, desno – uzorak 6 | 72 |
| Slika 43. | Anode od Al legure nakon ispitivanja; lijevo – uzorak 3, desno – uzorak 6..... | 72 |
| Slika 44. | Žrtvovane anode od Al legure nakon čišćenja; lijevo anoda A1, desno anoda A374 | |
| Slika 45. | Detaljniji prikaz površine anode A3 s vidljivom karakterističnom morfologijom površine oštećene lutajućim strujama..... | 74 |
| Slika 46. | Stereomikroskopske snimke površine anoda od Al legure nakon ispitivanja: gornja slika – lokalna oštećenja anode A1 izložene AC struji, donja slika– granica oštećenja anode A3 izložene djelovanju DC struje | 75 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Elektrokemijski niz (morska voda) [2]..... | 13 |
| Tablica 2. Svojstva protektora za katodnu zaštitu [2] | 16 |
| Tablica 3. Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struje [2] | 20 |
| Tablica 4. Usporedba sustava katodne zaštite kod morskih objekata [1]..... | 34 |
| Tablica 5. Karakteristika elektroda za morsku vodu [3] | 47 |
| Tablica 6. Kemijski sastav uzoraka..... | 53 |
| Tablica 7. Rezultati mjerenja debljine prevlake | 55 |
| Tablica 8. Mase anoda prije ispitivanja..... | 56 |
| Tablica 9. Prikaz vizualnog pregleda uzoraka tijekom ispitivanja..... | 61 |
| Tablica 10. Prikaz ispitivanja utjecaja lutajućih struja na uzorke zaštićene žrtvovanim anodama od Zn | 65 |
| Tablica 11. Masa žrtvovanih anoda prije i poslije ispitivanja..... | 68 |
| Tablica 12. Prikaz ispitivanja utjecaja lutajućih struja na uzorke zaštićene žrtvovanim anodama od Al legure..... | 70 |
| Tablica 13. Masa žrtvovanih anoda od Al legure prije i poslije ispitivanja..... | 73 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|---------------|--------------------|--------------------------------------|
| I | A | Jakost struje |
| m | kg | Masa |
| E | V | Potencijal |
| V | V | Napon |
| R | Ω | Otpor |
| i_{corr} | A | Jakost struje korozije |
| σ | Pa | Čvrstoća materijala |
| A | m^2 | Površina |
| η | V | Polarizacija konstrukcije |
| c | kg/C | Elektrokemijski ekvivalent |
| l | m | Duljina |
| v | m/s | Brzina |
| ϑ | $^{\circ}\text{C}$ | Temperatura |
| Q | J | Toplina |
| IR | V | Omski pad potencijala |
| SCM | | Uređaj za mapiranje lutajućih struja |
| AC | | Izmjenična struja |
| DC | | Istosmjerna struja |
| KZ | | Katodna zaštita |
| MMO | | Metal – metal oksid |
| MRE | | Metoda rubnih elemenata |

SAŽETAK

Korozija je nezaobilazna neželjena pojava kod raznih vrsta materijala pa tako i kod čeličnih konstrukcija. Brojna istraživanja temelje se na koroziji ugljičnih čelika (obično nelegiranih) zbog toga što se oni i najviše koriste kod izgradnje raznovrsnih konstrukcija. Korozija se može smanjiti i usporiti do vrijednosti koje su prihvatljive što omogućava dugogodišnje korištenje konstrukcija.

Diplomski rad sastoji se od dva dijela: teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu obrađeni su principi i mehanizmi djelovanja katodne zaštite te vrste anoda koje se pritom koriste. Opisana je problematika i utjecaj lutajućih struja koje se javljaju u ukopanim i uronjenim konstrukcijama. U eksperimentalnom dijelu rada izrađen je laboratorijski sustav katodne zaštite čelika u umjetnoj morskoj vodi. Ispitan je utjecaj istosmjernih i izmjeničnih lutajućih struja na nezaštićeni nelegirani čelik, te na čelik zaštićen Zn i Al anodama.

Ključne riječi: katodna zaštita, izmjenične lutajuće struje, istosmjerne lutajuće struje, umjetna morska voda

SUMMARY

Corrosion is unavoidable phenomenon that occurs in various types of materials, as well as in steel structures. Numerous researches are based on corrosion of carbon steel (usually unalloyed) because they are the most used material in various constructions. Corrosion can be reduced and slowed down to acceptable values, allowing long-term use of structures.

Master's work consist of two parts: theoretical part and experimental part.

In the theoretical part, the principles and types of cathodic protection and type of anodes that are used are discussed. Problems and interference of stray currents occurring in buried and immersed structures are also described. In experimental part, a laboratory system of cathodic protection of steel in artificial sea water was constructed. The influence of direct and alternating stray currents on unalloyed steel without protection; and with cathodic protection with sacrificial anodes made from Zn and Al alloy was tested and analyzed.

Key words: cathodic protection, AC stray current, DC stray current, artificial sea water

1. UVOD

Korozija je štetno i nepoželjno trošenje različitih konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem plinova, para ili kapljevina iz okoliša. Očituje se najčešće nagrizanjem i razaranjem površine, čime se mijenjaju svojstva materijala, te uporabna svojstva uređaja i tehničkih sustava koji su od njih izrađeni. U užem smislu, korozija je trošenje metala, a može biti kemijska (korozija u neelektrolitima) i elektrokemijska (korozija u elektrolitima). Kemijska korozija uzrokovana je neposrednim djelovanjem plinova na metale (kao npr. oksidacija željeza kisikom iz zraka). Elektrokemijska korozija uzrokovana je elektrokemijskim reakcijama koje se zbivaju zbog stvaranja galvanskih članaka na metalu. Ovisno o materijalu koji treba zaštititi te uvjetima u kojima se materijal nalazi, primjenjujemo različite načine zaštite materijala [1,2].

Korozija se sprječava na pet različitih načina [1,2]:

1. izborom materijala
2. polarizacijom s vanjskim izvorom struje (katodna i anodna zaštita) ili zaštitom žrtvovanim anodama
3. modifikacijom okoliša (inhibitori)
4. zaštitnim premazima ili prevlakama
5. konstrukcijsko – tehnološkim mjerama.

Teorijski svaka metoda može biti primijenjena samostalno, no kombinirana primjena ovih metoda je povoljnija iz sljedećih razloga [3]:

- ako se ne primjenjuje elektrokemijska metoda zaštite, postoji velika opasnost od korozije na mjestima oštećenja premaza ili prevlake, jer nikada se konstrukcija ne može s potpunom sigurnošću zaštititi izolacijskim prevlakama, jer su one podložne oštećenju pri transportu, instaliranju ili tijekom eksploatacije

- primjena elektrokemijske metode bez zaštitne prevlake moguća je onda kad se može postići jednolika raspodjela zaštitne struje. Za dugačke objekte poput cjevovoda to se može postići samo uz prisutnost zaštitnih prevlaka. Nadalje, uz primjenu zaštitnih prevlaka značajno se smanjuje potrošnja električne energije, što u cjelini smanjuje troškove instaliranja opreme i održavanja.

Jedna od odlučujućih prednosti male zaštitne struje je smanjenje utjecaja na druge ukopane konstrukcije na koje ta ista zaštitna struja djeluje kao lutajuća struja i može dovesti do vrlo intenzivnih oštećenja. Od ranije navedenih metoda zaštite najviše se koriste različite vrste prevlaka. Zaštitne prevlake mogu biti metalne i nemetalne [2,3].

Metalne prevlake mogu djelovati kao žrtvovane anode, pri čemu je konstrukcijski metal katodno zaštićen, tako slično djeluju cink i kadmij prevlake na čeliku. Prevlake mogu imati veću korozijsku otpornost od konstrukcijskog metala i zaštita se postiže tako, da metalna prevlaka djeluje kao barijera između konstrukcije i elektrolita. Tako npr. djeluju prevlake kroma i nikla. Puno veću primjenu za zaštitu od korozije imaju organski premazi i prevlake koje mogu biti u području od tankih dekorativnih premaza, debljih zaštitnih premaza do vrlo debelih polimernih, gumenih i bitumenskih prevlaka koje se primjenjuju za različite konstrukcije i različite uvjete [2].

Jedna od najznačajnijih metoda zaštite metala od korozije je elektrokemijska zaštita i to zato što su korozijski procesi u elektrolitima elektrokemijske naravi pa se ovom metodom vrlo učinkovito može onemogućiti korozija. Elektrokemijska zaštita dijeli se na dvije vrste: katodna zaštita metala i anodna zaštita metala.

U ovom radu opisana je katodna zaštita metala. Ta vrsta zaštite djeluje tako da se promijeni prirodni potencijal metalne konstrukcije s vrijednosti na kojoj je on korozijski nepostojan (aktivan) na vrijednost u kojem će biti stabilan (postojan). Drugim riječima metal se katodno polarizira (na negativniji potencijal). Kad se to postigne metal postaje otporniji na korozivne uvjete i brzina korozije se smanji do prihvatljive vrijednosti tj. konstrukciji koja se štiti omogućuje se sigurna dugogodišnja eksploatacija bez opasnosti da će ubrzo nakon puštanja u pogon korodirati i postati nefunkcionalna [2,3].

2. ELEKTROKEMIJSKA ZAŠTITA

Prva praktična primjena elektrokemijske zaštite pripisuje se Sir Humphry Davyu 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. Nakon provedenih istraživanja Davy je na oplatu pričvrstio Zn žrtvovanu anodu koja se u moru anodno otapala te katodno štitila čelične čavlice [1].

Elektrokemijska zaštita, ovisno o načinu polarizacije, može biti katodna i anodna. Kod katodne zaštite se snižavanjem potencijala metal dovodi u imuno stanje. Pri anodnoj zaštiti dolazi do povećanja potencijala metala, kako bi se doveo u pasivno stanje kad korozijski produkti tvore barijeru i počinju djelovati zaštitno prema mediju u kojem se konstrukcija nalazi [4].

2.1. Anodna zaštita

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati postiže se njihova zaštita od korozije, tzv. anodna zaštita. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, Ti i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata. Najčešća primjena anodne zaštite je za održavanje pasivnog stanja metala, te također kod zaštite čeličnih spremnika koji služe za čuvanje koncentrirane 93 - 99 %-tne sumporne kiseline [4].

Usprkos dobrim karakteristikama anodna se zaštita zbog svojih ograničenja s obzirom na sklonost pasivaciji i skupe instalacije (potenciostat) ne upotrebljava često. Slično katodnoj zaštiti i anodna se zaštita metala provodi na dva načina [5]:

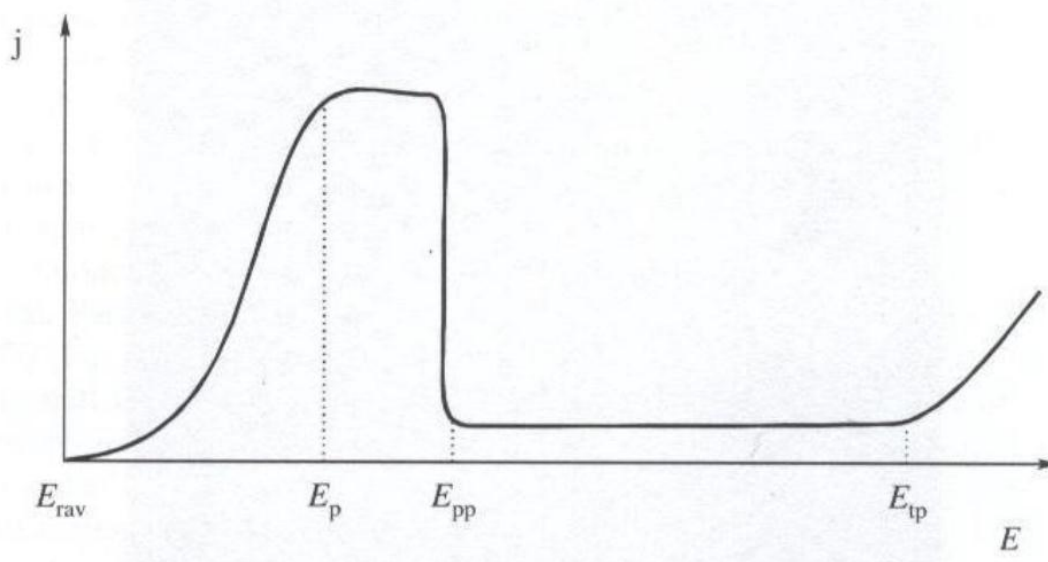
- izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje)
- protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom).

2.1.1. Anodna zaštita protektorom

Zaštita metala protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodnim protektorom. Zaštita se ostvaruje ako je potencijal katodnog protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Za čelik se koriste plemeniti metali kao što su platina, paladij, srebro, bakar ili grafit kao katodni protektori. Da bi se anodu zaštitilo uz katodni protektor koji je pozitivniji, korozijski potencijal se mora dovesti u područje pasivnog stanja. Uz to se laboratorijski mjere gustoće struje i područje pasivacije u ovisnosti o uvjetima korozijske sredine (pH, temperatura, sastav i koncentracija, brzina strujanja elektrolita itd.) da bi se sustav mogao ispravno projektirati [4].

2.1.2. Anodna zaštita izvorom istosmjerne struje

Anodna zaštita djeluje u ograničenom području potencijala, pa je pri izvedbi anodne zaštite najznačajnije određivanje područja potencijala u kojem se metal nalazi baš u tom pasivnom području. Preko vanjskog izvora istosmjerne struje anodnom polarizacijom smanjuje se korozija metala održavanjem u području pasiviranja. Slika 1 prikazuje anodnu polarizaciju metala s jasno vidljivim područjem pasivnosti metala karakteriziranim izrazito malim strujama otapanja metala [4].



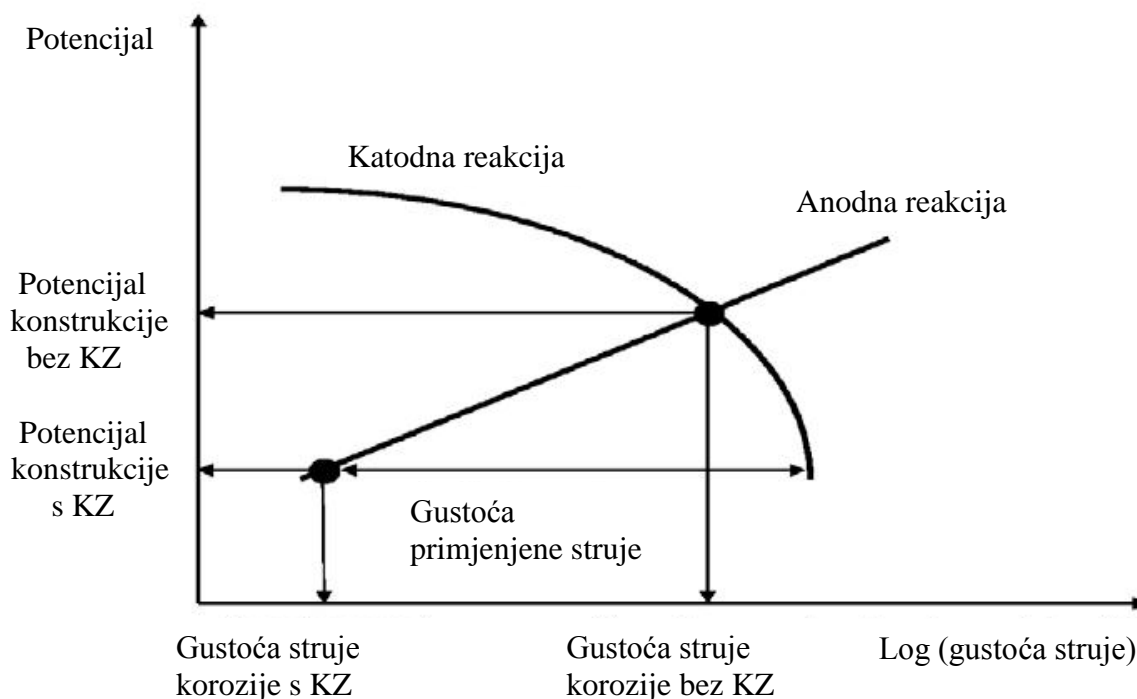
Slika 1. Krivulja anodne polarizacije, j – gustoća struje, E_{rav} – ravnotežni potencijal, E_p – potencijal početka pasiviranja, E_{pp} – potencijal potpunog pasiviranja, E_{tp} – potencijal transpasiviranja [5]

Da bi se izbjeglo nepoželjno pomicanje anodno zaštićenog metala u aktivno ili transpasivno područje tj. u područje u kojima se intenzivno odvijaju korozijski procesi pri anodnoj zaštiti koriste se potenciostati, uređaji koji automatski održavaju zadani potencijal (potpunog pasiviranja). Anodna zaštita nije djelotvorna u prisustvu klorida u elektrolitu jer oni sprječavaju stvaranje kompaktnog pasivnog filma i dovode do rupičaste (pitting) korozije [4].

2.2. Katodna zaštita

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala do vrijednosti niže od zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozijskog članka. Tako material postaje imun, tj. nestaje afinitet za koroziju [5].

Evanov dijagram (slika 2) može nam poslužiti kao podloga pri katodnoj zaštiti. On prikazuje kako primijenjena katodna struja povećava svoju vrijednost, tako potencijal metala pada, a time se i stupanj anodne reakcije primjereno spušta [6].

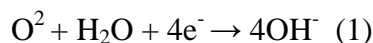


Slika 2. Evanov dijagram [6]

Najčešće metode katodne zaštite su [2,3]:

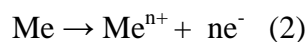
- katodna zaštita žrtvovanom anodom (protektorom) - katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom
- katodna zaštita narinutom strujom - katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje.

Katodna zaštita se zasniva na polarizaciji štice konstrukcije na katodne (negativne) potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija neškodljiva (katodna) elektrokemijska reakcija [3] :



Otapanje metala (anodna reakcija) se ne odvija ili se odvija zanemarivo malom brzinom.

Takvu reakciju prikazuje jednažba [3]:



Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Ona dopušta korištenje nelegiranog čelika koji ima mali prirodni otpor prema koroziji da se koristi u korozivnim okolinama kao što je more i kisela tla. Naime, bez nje bi vrlo brzo korodirao i pretvorio se u beskorisni nusprodukt korozije – hrđu. Princip rada je takav da se materijal koji se želi štititi spoji s metalom koji je na skali elektrokemijskih potencijala negativniji (tzv. galvanski niz) i takav sustav mora biti u elektrolitu (tlu, moru...) [3].

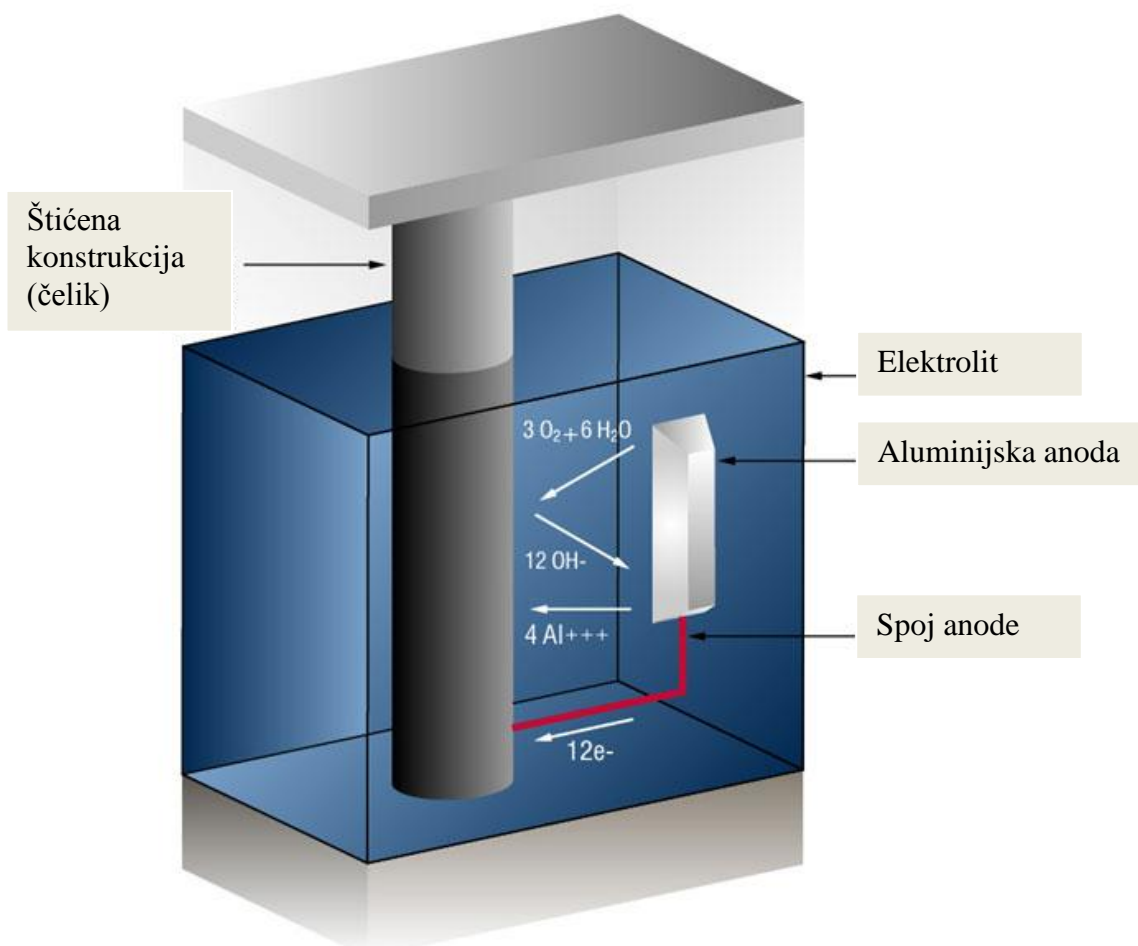
2.2.1. Katodna zaštita žrtvovanom anodom (protektorom)

Kod katodne zaštite žrtvovanim anodama (protektorima) konstrukcija se spaja u galvanski članak s elektrodom od materijala elektronegativnijeg u odnosu na materijal konstrukcije. Dolazi do otapanja anode, a na konstrukciji se uspostavlja elektrodni potencijal pri kojem se odvija katodna reakcija. Katodna zaštita žrtvovanim anodama spada u jeftinije tehnologije zaštite od korozije, ali anode su ograničenog vijeka trajanja i teško im je točno predvidjeti vijek trajanja [3].

Metoda se temelji na direktnom električnom kontaktu dva različita metala uronjena u istu korozivnu otopinu (elektrolit). Ovaj je sustav s elektrokemijskog stajališta analogan korozijskom članku u kojem se anodna i katodna reakcija odvijaju na prostorno odijeljenim površinama. Radi različitih korozijskih potencijala anode i katode, u vanjskom strujnom krugu teče električna struja, a u elektrolitu ionska struja. U elektrolitu ne postoje slobodni elektroni nego samo pozitivni i negativni ioni, tako da ti ioni vode električnu struju, a struja kroz elektrolit jednaka je struji u vanjskom strujnom krugu. Kako je smjer struje suprotan toku elektrona, u elektrolitu struja teče od anode prema katodi tj. pozitivni ioni vode struju. Pri tome elektropozitivniji metal postaje katoda, a elektronegativniji metal anoda [3].

Struja koja teče između anode i katode ubrzava otapanje anode tako da je metal koji je izabran za anodu, žrtvovan i mora se povremeno zamijeniti [3].

Na slici 3 dan je prikaz katodne zaštite uz žrtvovanu aluminjsku anodu. Sve dok teče struja, tj. dok ima žrtvujuće anode i pristižu elektroni na konstrukciju (katoda) brže nego kisik, neće doći do korozije konstrukcije.



Slika 3. Primjer katodne zaštite žrtvovanom anodom[7]

Kod odabira odgovarajućeg materijala anode potrebno je da on bude manje plemenit, te da nije nosivi dio konstrukcije. Anode moraju imati dug radni vijek, visoki kapacitet (Ah/kg) te ne smiju biti sklone pasivaciji. Struja koja nastaje žrtvovanim anodama mora biti konstantna i ne smije se smanjivati taloženjem produkata korozije na površini anode. Trošenje anoda mora biti jednoliko [7].

Za zaštitu čeličnih konstrukcija rabe se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i Cu-legura rabe se protektori od Fe. Struja koju daje sustav katodne zaštite mora pomaknuti potencijal čitavog objekta katodno za 0,3 do 0,5 V tj. ispod zaštitne vrijednosti koja ovisi o metalu i elektrolitu te o temperaturi. Na brodu se elektrokemijske korozijske reakcije najčešće mogu očekivati u području između broskog vijka te okolnog čelika pa se stoga žrtvujuće anode u pravilu tamo i postavljaju (slika 4) [8].

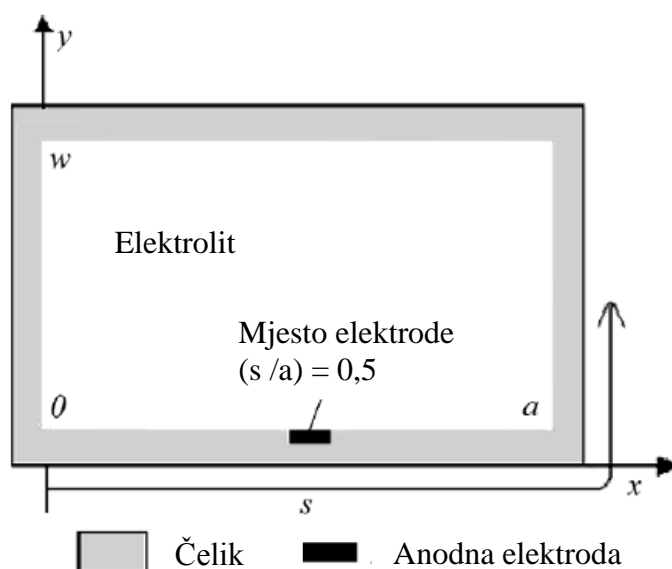


Slika 4. Protektorska zaštita podvodnog dijela čeličnog trupa broda žrtvujućim anodama od cinka [8]

Brod može biti katodno zaštićen djelomično ili potpuno. Djelomično se zaštićuje samo krma jer je najugroženija radi jakog strujanja, a zaštićuju se još i broski vijak i kormilo. Djelomična zaštita se katkada postavlja na prednji dio broda jer je izložen jakom strujanju. Potpuna zaštita broda primjenjuje se za zaštitu svih mjesta oštećenja premaza na brodu. Anode su obično dimenzionirane tako da pružaju zaštitu za vrijeme između dva suha dokovanja. To je obično period od dvije godine i u tom ciklusu se vrši zamjena anoda, bez obzira jesu li potrošene ili ne. Za pogodnu raspodjelu zaštitne struje potrebno je anode jednoliko rasporediti po zaštićenoj površini [8].

U današnje vrijeme i numeričke metode daju obećavajuće rezultate u ispitivanju galvanske korozije i sustava katodne zaštite, sve naprednija računalna tehnologija učinila je metodu rubnih elemenata (MRE) jednu od značajnijih u proučavanju galvanske korozije. MRE metoda korištena je ne samo za određivanje optimalne struje za katodnu zaštitu narinutom strujom, nego i za određivanje lokacije protektora za katodnu zaštitu žrtvovanom anodom [6].

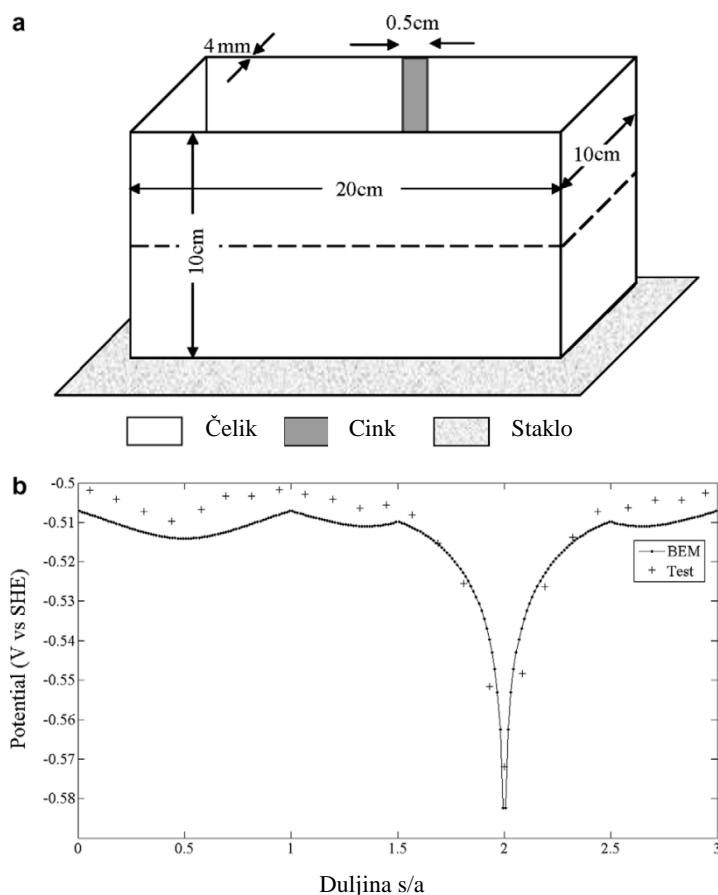
U ispitivanju koje su proveli O. Abootalebi i suradnici [6], napravljen je model za usporedbu s metodom MRE (slika 5). Odabran je čelični spremnik napunjen 0,1% otopinom NaCl, pravokutnog presjeka (20 cm x 10 cm) i zaštićen je cinkovom žrtvovanom anodom koja je smještena na stijenku spremnika. Duljina anodne elektrode je 0,5 cm [6].



Slika 5. Shema modela za katodnu zaštitu [6]

Nakon provedbe proračuna MRE i eksperimenta, rezultati su uspoređeni i prikazani u istom grafu (slika 6).

Na slici 6 vidljivo je da se rezultati predviđanja modela MRE i rezultati eksperimentalnog mjerenja dobro poklapaju. Vidljivo je odstupanje MRE rezultata od rezultata eksperimenta; glavni razlog toga je slabo polarizacijsko mjerenje kojim bi se potpuno predvidio odziv polarizacije materijala i limiti analiziranja eksperimenta [6].



Slika 6. Prikaz usporedbe MRE metode i rezultata ispitivanja: (a) Shema sastavljenog modela KZ (b) usporedba proračuna MRE i rezultata ispitivanja [6]

Iz usporedbe MRE i provedenog ispitivanja dan je zaključak da program baziran na MRE može relativno dobro odrediti potencijal i struju korozije i_{corr} po površini konstrukcije u sustavu katodne zaštite žrtvovanom anodom. Da se pomoću MRE može odrediti optimalno mjesto za postavljanje anode, i njezina duljina. Metoda MRE može se primijeniti i za simulaciju katodne zaštite konstrukcija s premazima [6].

Zaštita protektorima je najstarija i najjednostavnija metoda elektrokemijske zaštite, a prednosti ove metode su [1,3]:

- neovisnost o izvoru struje
- manja cijena u odnosu na katodnu zaštitu narinutom strujom
- ne trebaju izvor izmjenične struje i ne uzrokuju oštećenja susjednim objektima
- nema problema sa sigurnošću zbog malog napona, te mogu biti instalirani gdje je opasnost od eksplozija
- jednostavnost ugradnje
- manja periodičnost kontrole
- neznatni utjecaj na susjedne konstrukcije.

Nedostaci metode su [1,3]:

- nepovratni gubitak materijala anode i potreba za povremenim mijenjanjem
- zagađivanje okoliša od strane produkata korozije (anoda)
- neprimjenjivost u sredinama s većim otporom
- relativno male zaštitne struje zaštite.

2.2.1.1. *Žrtvovane anode (protektori)*

Da bismo razumjeli djelovanje žrtvovanih anoda katodnom zaštitom, potrebno je imati u vidu galvanski niz metala. Galvanski niz je raspored metala ili legura prema njihovom elektrodnom potencijalu izmjenenom u specifičnome mediju u odnosu prema određenoj referentnoj elektrodi. Najčešće se galvanski niz prikazuje za uvjete u morskoj vodi i služi kao smjernica za izbor materijala žrtvovane anode. Za zaštitu čeličnih konstrukcija najviše se upotrebljavaju protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura [2].

U tablici 1 prikazane su vrijednosti ravnotežnih potencijala i elektrokemijski parametri različitih anodnih materijala.

Tablica 1. Elektrokemijski niz (morska voda) [2]

| Materijal | Elektrokemijski potencijal, E°/V |
|--------------|----------------------------------|
| Cink, Zn | -0,83 do -0,76 |
| Aluminij, Al | -0,66 do -0,53 |
| Magnezij, Mg | -1,45 do -1,36 |
| Željezo, Fe | -0,48 do -0,21 |

Cink je metal koji se kod nas najčešće koristi kao anodni materijal. Ima visoki kapacitet, iskoristivost i nije sklon pasivaciji. Aluminij ima veći kapacitet, pa anode od aluminijske dulje traju. Ipak, promjenom saliniteta može doći do pasivacije. Magnezij se vrlo rijetko koristi za katodnu zaštitu u morskoj vodi, najčešće kao predanoda kada se želi postići prepolarizacija koja stvara kompaktni kalcitni sloj koji smanjuje zahtjev za zaštitnom strujom. U slatkoj vodi magnezij daje dobar učinak [9].

- **CINK**

Cink je materijal visoke gustoće, ima mali volumni potrošak i visoku efikasnost pri svim gustoćama struje, tako da je pogodan za primjenu gdje je potreban dugi vijek trajanja. Cijena jednog amper-sata iz cinkove anode je, prema dugogodišnjem odnosu na svjetskom tržištu, upola manja od cijene amper sata iz magnezijske anode. Brzina vlastite korozije cink-anode je vrlo mala. Ona iznosi u hladnoj morskoj vodi oko $0,04 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ovi podaci se odnose na mirnu vodu. U početku su za katodnu zaštitu korištene anode od nerafiniranog cinka, ali anode su se vrlo brzo pasivirale radi stvaranja pasivnog sloja koji je snižavao izlaznu struju anode [1,5].

Danas se za zaštitu čeličnog broskog trupa najčešće koriste protektori od rafiniranog Zn ili njegove legure s malo Al ili Mg. Sadržaj željeza u Zn protektoru mora biti ispod 0,0014% pa se stoga čelična šipka na koju je cink pričvršćen obično vruće cinča da čelik ne bi utjecao na anodu. Usprkos malom pogonskom naponu ($\approx 0,2$ V) oko 90 % galvanskih anoda za zaštitu trupa broda je od cinka. Cink se redovito koristi u katodnoj zaštiti tankera. Naime, u slučaju odvajanja cink-anode iz ležišta i udara u čeličnu konstrukciju broda ne dolazi do iskrenja čime se izbjegava opasnost od požara. Koriste se i za zaštitu balastnih tankova. U slatkoj vodi koja sadrži kisik pri temperaturama većim od oko 60 °C, opaženo je da Zn anoda ima pozitivniji potencijal u odnosu na potencijal željeza. Ova promjena potencijala je veća kad je u leguri cinka prisutno željezo [1,5].

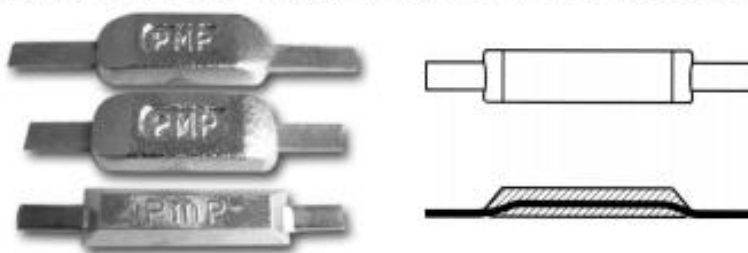
Anode cinka (slika 7 i 8) rade se u raznim oblicima (kaplja, kugla, tanjurići, pločice, kape itd.) i s raznim sustavima pričvršćivanja (vijčanim spojem, zavarivanjem).

TANJURIĆI



Slika 7. Cink protektori u obliku tanjurića, vijčani prihvat [10]

PLOČE SA ULIJEVANOM TRAKOM



Slika 8. Cink protektori u obliku ploče, prihvat zavarivanjem [10]

- **ALUMINIJ**

Čisti aluminij se ne može koristiti kao anodni materijal jer se vrlo brzo pasivira. Za galvanske anode se koriste aluminijske legure s dodatkom Zn, Cd, Sn, In, Hg, koje sadrže aktivirajuće elemente za sprečavanje nastajanja pasivnog sloja. Brzina vlastite korozije aluminijskih legura kao i njena ovisnost o opterećenju i mediju različita je u širokim granicama za razne tipove legura i uvijek je veća od korozije Zn anoda. Potencijal mnogih Al anoda je na početku korištenja jako negativan, no nakon nekoliko sati ili dana postiže nešto pozitivniju stabilnu vrijednost. Oksidi, hidroksidi i aluminijske bazične soli su pri pH oko 7 znatno manje topivi nego cinkove soli što objašnjava veću sklonost polarizaciji. Galvanske anode od aluminija se uglavnom koriste u offshore konstrukcijama [1,5].

- **MAGNEZIJ**

Magnezijske anode se zbog svojih nedostataka sve rjeđe primjenjuju u brodogradnji. Anodni materijal je skup, a faktor iskorištenja malen radi velike vlastite korozije anodnog materijala pa je povoljnije rabiti protektore od Mg-legura (npr. sa 6% Al i 3%Zn). Pogonski napon anode je velik, pa se anode ne mogu direktno priključiti, jer u blizini anode nastaje prezaštićenost. Pod takvim se okolnostima topljive anode prebrzo troše, dok se na objektu u jako kiseloj sredini razvija vodik, a u slabo kiseloj, neutralnoj i slabo lužnatoj sredini, osim vodika nastaju i OH⁻ ioni koji povisuju pH vrijednost, što može izazvati vodikovu bolest metala i ljuštenje organskih prevlaka. Primjenjiv je za zaštitu svih metala u medijima s otpornošću manjom od 100 Ωm [1,2].

Iskoristivost protektora (anode) nije potpuna zato što na njemu djeluju i lokalni korozijski članci koji ne daju zaštitnu struju, a troše metal, te zato što se protektor neravnomjernim otapanjem troši i smanjuje mu se ploština, a povećava električni otpor pri čemu protektor ne daje dovoljnu zaštitnu struju [2].

Tablica 2 prikazuje različita svojstva protektora za katodnu zaštitu čelika (Zn, Mg i Al) te zaštitu Cu i Cu-legura (Fe).

Tablica 2. Svojstva protektora za katodnu zaštitu [2]

| Svojstvo | Cink (Zn) | Magnezij (Mg) | Aluminij (Al) | Željezo (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 |

Proračun struje u katodnoj zaštiti žrtvovanim anodama računa se formulom (3). Napon U_P je pogonski napon između polarizirane anode i zaštićene katode. Struja u tom strujnom krugu dana je Ohmovom relacijom koju prikazuje formula [1]:

$$I = \frac{U_P}{R_A + R_K + R_M} \quad (3)$$

gdje je:

U_P – pogonski napon

R_A – otpor rasprostiranja anode

R_K – otpor rasprostiranja katode, bez polarizacijskih komponenti

R_M – električni otpor metalnih elemenata

I – struja

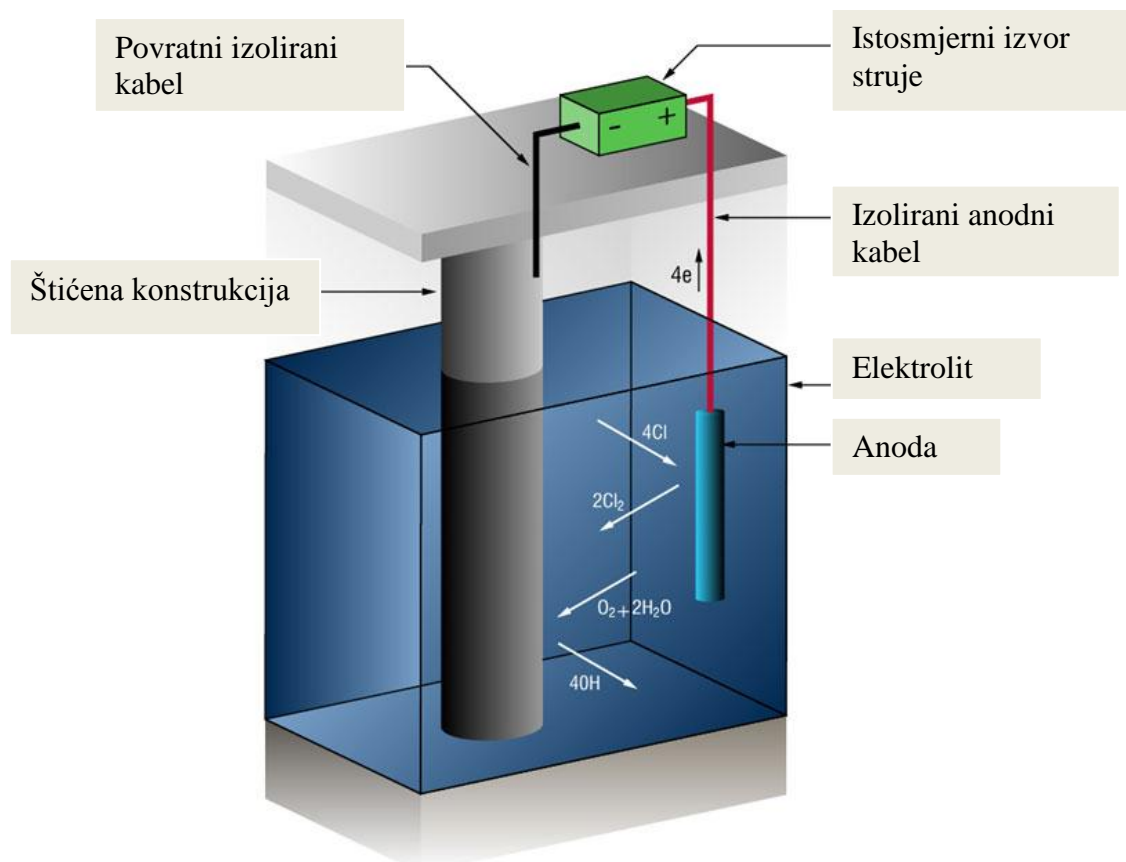
Polarizacija anode uzrokovana je mnogim faktorima, a jedan od najvažnijih leži u pasivaciji elektrode. Polarizibilnost bilo kojeg anodnog materijala neovisna je o načinu polarizacije struje tj. jesu li u pitanju vanjski izvor struje ili pomoću katode u galvanskom paru [1].

Galvanske anode karakteriziraju četiri elektrokemijska svojstva [1]:

1. korozijski potencijal, E_{kor} , mora biti dovoljno negativan da bi osigurao zaštitnu struju kroz elektrolit
2. stupanj polarizibilnosti anode, η - veći stupanj polarizibilnosti anode smanjuje galvansku struju zaštite tako da je važno da se anode ne pasiviraju
3. elektrokemijski ekvivalent, c , predstavlja konstantnu proporcionalnost između količine tvari i količine elektriciteta u Faradayevom zakonu
4. efikasnost anode, α , definirana je omjerom između količine elektriciteta utrošenog na željenu reakciju i ukupne količine elektriciteta propuštene kroz elektrokemijski sustav anoda/elektrolit. To znači da je efikasna anoda ona, kod koje se na granici faza anoda/korozivni medij istovremeno ne odigrava ni jedna druga reakcija koja bi trošila elektricitet, a time i anodni materijal.

2.3. Katodna zaštita narinutom strujom

Katodna zaštita narinutom strujom (slika 9) koristi se najčešće na velikim stacionarnim konstrukcijama te na konstrukcijama koje rade u okolišu slabije vodljivosti kao što je tlo i slatka voda. Uspostavljanjem sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom, metal se spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje, tako da se na granici faza konstrukcije i elektrolita, uspostavlja razlika potencijala (elektrodni potencijal), pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na protuelektrodi – anodi. Anode za ovaj sustav zaštite mogu biti topljive i netopljive. Topljive su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a netopljive se izrađuju od ferosilicija, grafita, ugljena magnetita, nikla, olova, platiniranog titana itd. Potpuno su netopljive samo platinirane, dok se ostale, ipak, polako troše. Prednost čeličnih anoda je njihova niža cijena, a nedostatak topljivost, dok su grafitne i ugljene anode trajnije, ali lako lomljive. Grafitne se radi svoje lomljivosti impregniraju lanenim uljem [2,4,9].

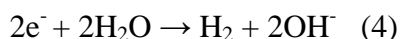


Slika 9. Katodna zaštita narinutom strujom [7]

Kao izvor struje služi ispravljač koji izmjeničnu struju pretvara u istosmjernu. Kod katodne zaštite s vanjskim izvorom struje, dobiva se zaštitna struja I_Z iz tog izvora i potencijal se pomiče prema vrijednosti E_Z . Elektroni teku vanjskim strujnim krugom, a u elektrolitu teče ionska struja. Anoda je od inertnog materijala što znači da se ne otapa nego se na njoj odvija neka druga elektrokemijska reakcija [3].

Za zaštitu podzemnih konstrukcija s vanjskim izvorom struje, anode se redovito ukopavaju u ležišta punjena smjesom od koksa, ugljena ili grafita koja je dovoljno vodljiva da i sama sudjeluje u prijenosu struje na tlo, čime bitno smanjuje trošenje anoda. Anode mogu biti ukopane i više od 500 m daleko od zaštićene konstrukcije. Kod ukopavanja anoda u gradovima i u tvorničkim krugovima s mnogo podzemnih instalacija postoji opasnost da dio zaštitne struje iz vanjskog izvora kao lutajuća struja izazove koroziju obližnje nezaštićene metalne konstrukcije (tzv. interferencija). Zato se često izvodi zajednička katodna zaštita dviju ili više bliskih instalacija (npr. plinovoda i vodovoda). Vijek trajanja anoda trebao bi biti najmanje 10 do 20 godina. Kriteriji katodne zaštite su zaštitni potencijal i zaštitna gustoća struje. Njihove se vrijednosti za različite uvjete eksploatacije znatno razlikuju. Stacionarni potencijal čelika u prirodnoj sredini je u prosjeku oko $-0,55$ V, a 1928 g. utvrđena je vrijednost potencijala od $-0,85$ V kao kriterij za potpunu katodnu zaštitu. U morskoj sredini prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl zaštitni potencijal je u granicama od $-1,10 < E < -0,8$ V. Pri potencijalima negativnijim od $-1,10$ V dolazi do prezasićenosti konstrukcije [2,4,10].

Pod takvim se okolnostima anode prebrzo troše dok se na objektu u jako kiselj sredini razvija vodik, a u slabo kiselj, neutralnoj i slabo lužnatoj sredini, osim vodika, procesom nastaju i OH^- ioni koji povisuju pH-vrijednost [2,3]:



što može uzrokovati vodikovu bolest metala, ljuštenje organskih prevlaka, koroziju amfoternih metala i razaranje nekih premaza [2].

Zaštitni potencijal čelika je negativniji (-0,95 V) samo u anaerobnim sredinama, u kojima bakterije reduciraju sulfate u sulfite. Ove se vrijednosti dostižu određenim gustoćama struja koje se kreću od 20 - 40 mA m⁻² za ugljični čelik. Potrebne gustoće struja jako padaju prevlačenjem čeličnih konstrukcija izolacijskim prevlakama u vrlo širokom rasponu što se vidi u tablici 3. Npr. za ugljični čelik s polietilenskom trakom zaštitna gustoća struje pada ispod 0,3 mA m⁻², pa se zato katodna zaštita vrlo često kombinira s nanošenjem takvih prevlaka, što smanjuje veliki potrošak energije koji bi postojao kod katodne zaštite bez prevlake. Kao izvori narinute struje služe ispravljači od 10-20 V koji omogućuju finu regulaciju zaštite. To se lako provodi i automatski pomoću potenciostata [4] .

Tablica 3. Orijentacijske vrijednosti zaštitne gustoće struje [2]

| Sredina i drugi uvjeti | $j_{\text{zašt}} / \text{mA m}^{-2}$ |
|---|--------------------------------------|
| 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 ispravnu stanju | oko 0,01 |
| Čelik u betonu | oko 2 |

Prednosti sustava zaštite narinutom strujom su [1,9]:

- minimalni zahtjevi za održavanjem
- visoka pouzdanost
- mogućnost kontinuirane regulacije parametara zaštite
- izostanak periodičke zamjene anoda.

Nedostatci su [1,8]:

- početni visoki troškovi (povrat troškova unutar nekoliko godina)
- mogućnost pogrešnog spajanja sustava što uzrokuje brzo i intenzivno korozijsko oštećivanje konstrukcije
- prejak struja zaštite koja oštećuje zaštitne premaze.

Katodna zaštita konstrukcije s vanjskim izvorom struje može se provesti na dva načina [3]:

1. Konstantnim potencijalom
2. Konstantnom strujom.

2.3.1. Katodna zaštita sa stalnim potencijalom

Kod katodne zaštite sa stalnim potencijalom, zaštitni potencijal se održava na toj vrijednosti pomoću narinute struje I iz vanjskog izvora, koja mora biti odgovarajuće jačine, da bi gustoća struje bila jednaka graničnoj struji. Katodna zaštita uz konstantni potencijal temelji se na održavanju stalnog zaštitnog potencijala E_Z konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. Konstantni potencijal dobiva se iz uređaja ručnim namještanjem ili iz ispravljača s automatskom kontrolom potencijala. Automatskoj regulaciji treba dati prednost pred ručnom jer se npr. kod oštećenja izolacijskog premaza ili prevlake, povećava nezaštićena površina metala koja korodira. Kod ručnog namještanja zaštitnog potencijala, ukupna struja I ostaje nepromijenjena, a kako se nezaštićena površina povećava, smanjuje se postignuta gustoća struje i konstrukcija više nije dovoljno zaštićena. Automatskom regulacijom potencijal i gustoća struje održavaju se stalnim, tako da se automatski povećava ukupna struja I .

Važno je napomenuti, da se sustav katodne zaštite s galvanskom anodom, koja ima malu polarizibilnost, približava uvjetima koji su ispunjeni u katodnoj zaštiti s vanjskim izvorom u kojem se potencijal održava stalnim [3].

2.3.2. *Katodna zaštita uz konstantnu struju*

Katodna zaštita uz konstantnu struju, temelji se na održavanju konstantne struje zaštite I_Z . Konstantna struja dobiva se iz nekog vanjskog izvora. Ako se u sistemu katodne zaštite koristi metoda konstantne struje tada se povećanjem brzine gibanja korozivnog medija povećava brzina korozije pa konstrukcija cijelo vrijeme nije adekvatno zaštićena [3].

2.3.3. *Anode za katodnu zaštitu narinutom strujom*

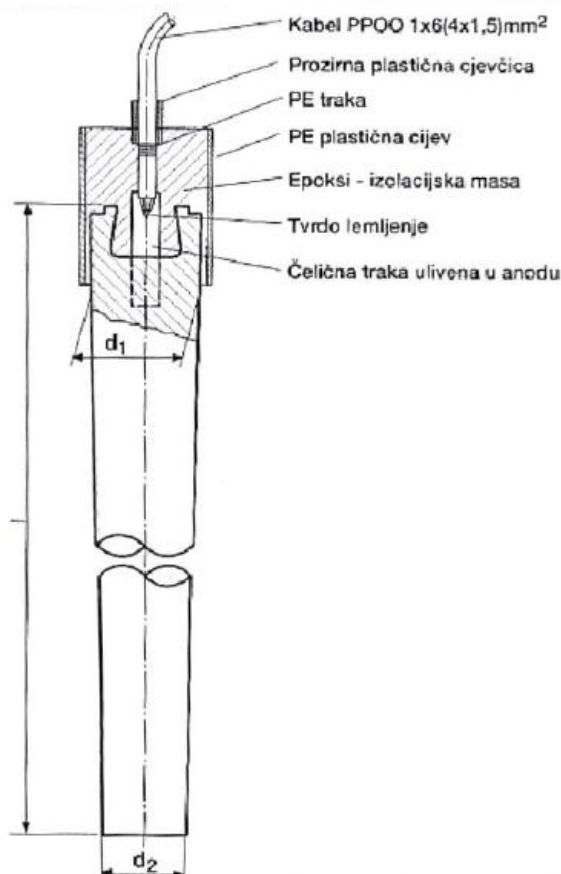
Za katodnu zaštitu je češće ekonomičnija struja iz električne mreže 220 V nego struja koja se dobiva trošenjem galvanskih anoda. Istosmjerna struja, dobivena iz mreže preko transformatora-ispravljača, teče preko elektrode, anode, u elektrolit i iz elektrolita na konstrukciju koja se štiti. Struja se ne dobiva korozijom anode, pa je poželjno da anode budu otporne na koroziju i da su inertne na prolaz anodne struje, uz dugi vijek trajanja. Metali koji se koriste kao galvanske anode mogu se također koristiti i kao potrošne anode s vanjskim izvorom struje. Pri tome anode imaju veći pogonski napon i veću gustoću struje, pa se može postići veća efikasnost anode [3].

- **ALUMINIJSKE ANODE**

Aluminij se često koristi kao potrošni anodni materijal jer su za mnoge namjene nepoželjni korozijski produkti željeza u elektrolitu. Proizvodnja i montaža je jednostavna i jednostavno je izvođenje kablenskog priključka. Praktična potrošnja metala je 5 do 6 kg $A^{-1} \text{ god}^{-1}$. U prvih mjesec dana elektroda se praktički ne polarizira i ima vrlo malu protu-elektromotornu silu. U slatkoj vodi se pri gustoćama struje od 2,5 do 5 A m^{-2} , postupno talože korozijski produkti koji polariziraju anodu, a otpor rasprostiranja naraste na trostruku vrijednost [3].

• FEROSILICIJSKE ANODE

Ferosilicij je željezna legura sa 14 % Si i 1 % C. Nedostatak ove legure je prisutnost grafitna na granicama kristalnih zrna. Dodatak kroma uklanja grafit i popravlja karakteristike anodnog materijala. Pri prolasku anodne struje stvara se na površini zaštitni sloj koji sadrži silicijsku kiselinu. Zaštitni sloj smanjuje otapanje željeza i na anodi se odvija reakcija izlučivanja kisika. Opterećenje anode je 10 do 50 A m⁻², pri čemu je potrošak, ovisno o radnim uvjetima, ispod 0,25 kg A⁻¹ god⁻¹ u koksnom punilu. Ferosilicijske anode (slika 10) se najčešće koriste za katodnu zaštitu u tlu, vodi i bočatoj vodi. U morskoj i bočatoj vodi na ferosiliciju se ne stvara kompaktan zaštitni sloj. Ferosilicijske anode legirane s 5 % Cr, 1% Mn i/ili 1 do 3 % Mo imaju manji potrošak u morskoj vodi. Općenito ferosilicijske anode se dobro ponašaju u grafitnom punilu, najbolje su u vlažnom mediju, mogu se instalirati bez punila, otporne su u kiselom mediju, ali nedostatak im je što su slabo efikasne u sulfatnom mediju i suhi uvjetima, lako su lomljive, velikih su dimenzija i veliko je početno ulaganje [3].



Slika 10. Oblik ferosilicijske anode [3]

- **OLOVNE ANODE**

Olovo legirano srebrom pretežno se koristi u morskoj vodi i medijima s visokim sadržajem klora. Pri anodizaciji olova na površini se stvara elektronski vodljivi sloj olovnog peroksida PbO_2 . Ovaj sloj djeluje kao anoda i pri prolazu struje se ne otapa nego s vremenom raste. Uloga srebra je poticanje formiranja peroksida. Legiranje s 2 % Ag daje anode na kojima se peroksid formira u širokom području gustoća struje pa je šire područje u kojem se anode mogu uspješno primijeniti. Radi dobrih mehaničkih svojstava, ove anode su pogodne za zaštitu brodova i konstrukcija u moru. Opteretivost anode je 50 do 200 $A\ m^{-2}$. Potrošak anode je između 45 i 90 $g\ A^{-1}\ god^{-1}$. Glavno područje primjene olovnih anoda sa srebrom je zaštita trupa brodova i ostalih konstrukcija u moru. Vodljivi sloj PbO se može otopiti ako kroz anodu ne teče struja. Pri ponovnom opterećenju anode mora se stvoriti novi sloj što dovodi do odgovarajućeg potroška anodnog materijala. Za ove anode je pogodan stalni rad s relativno slabim opterećenjem. Ova vrsta anode koristila se je u prošlosti, a današnje vrijeme se u pravilu ne koriste zbog ekološke neprihvatljivosti [3].

- **POLIMERNE KABEL – ANODE**

Polimerne kabel-anode su izrađene od vodljivog stabiliziranog i modificiranog sintetičkog materijala u koji je kao vodljivi materijal ugrađen i grafit. Za dovod struje služi bakreni vodič koji u obliku kabela prolazi kroz unutrašnjost anodnog materijala. Ovako izvedene anode, u obliku kabela fleksibilne su, mehanički otporne i kemijski stabilne. Čestu primjenu nalaze kod naknadne ugradnje anoda za katodnu zaštitu postojeće sekcije cijevi [3].

- **MMO ANODE**

To je novija vrsta anode koja se izrađuje od titana presvučenog miješanim metalnim oksidima TaO/IrO . Ova vrsta anode ugrađuje se u sustavima katodne zaštite podvodnih konstrukcija, čelične armature betonskih konstrukcija u vodi i za unutarnju katodnu zaštitu velikih metalnih spremnika za tekućine [12].

2.3.4. Oprema za katodnu zaštitu narinutom strujom

Struja potrebna za katodnu zaštitu narinutom strujom dobiva se iz ispravljača - uređaja koji pretvaraju izmjeničnu u istosmjernu struju. Većinom se spajaju na javnu mrežu, a u iznimnim slučajevima gdje ona nije dostupna, mogu se spajati i na solarne ćelije, termogeneratore i baterije. No s tim alternativnim izvorima dobiva se struja manje vrijednosti, koja slabije štiti konstrukciju. Transformatori – ispravljači proizvedeni su za različite vrste zaštite, od onih od 10W za zaštitu manjih spremnika i kratkih cjevovoda, do nekoliko KW snage za velike čelične konstrukcije u vodi. Generalno su snaga od 100 do 600 W te se najviše koriste za cjevovode. Preporučena jakost struje je dvostruka od potrebne, tako da ima dovoljne zalihe u slučaju da bi se konstrukcija dograđivala, smanjio otpor premaza ili ako bi se pojavile lutajuće struje. Potrebni napon se dobije iz narinute struje i otpora anode/tla/zaštićene konstrukcije, te se može procijeniti ili izmjeriti nakon instalacije anode. On također mora imati određenu rezervu [1].

Transformatori – ispravljači bi morali imati ampermetar koji bi prikazivao jakost struje i visokootporni voltmetar koji bi prikazivao potencijal kod zaštitne stanice. Stanice moraju biti redovno provjeravane, u prosjeku jednom na mjesec zbog [1]:

- pojave značajne anodnog trošenja u slučaju kvara izvora struje
- može se javiti preopterećenje zbog mogućih lutajućih struja ili izvora kod željezničkog prometa
- drugi bliski izvori mogu utjecati na ponašanje struje u štijeenoj konstrukciji.

2.4. Proračun za primjenu katodne zaštite

- **Trup broda**

Za određivanje potrebne mase žrtvovanih anoda potrebno je prethodno izračunati potrebnu struju koja se stvara u određenoj sredini i uvjetima. Potrebna struja (I) računa se prema sljedećoj formuli [13]:

$$I = \frac{\text{površina koja se štiti (m}^2\text{)} \cdot \text{gustoća struje (mA/m}^2\text{)}}{1000} \quad (5)$$

gdje se gustoća struje odabere iz odgovarajućih tablica (tablica 3).

Zatim se računa masa žrtvovane anode prema formuli [13]:

$$M = \frac{I(A) \cdot \text{predviđeni životni vijek anode (god)} \cdot 8760}{\text{kapacitet materijala (Ah/kg)}} \quad (6)$$

gdje se kapacitet materijala očitava iz odgovarajućih tablica (tablica 2).

- **Offshore konstrukcije**

Za potrebnu masu žrtvovanih anoda za offshore instalacije koristi se formula [13]:

$$M = Y \cdot 8760 \cdot A \cdot C \cdot 1000 \cdot Z \cdot U \quad (7)$$

gdje je: Y - predviđeni vijek trajanja (god)

A - štíčena površina (m^2)

C - gustoća struje (mA/m^2)

Z - kapacitet materijala (Ah/kg)

U - faktor iskoristivosti anode

- **On shore (obalne) konstrukcije**

Prvi korak je izračunati površinu koja je izložena elektrolitu, a zatim potrebnu struju (8). Gustoća struje se ne može precizno odrediti pa se koriste tablice (tablica 3) [13].

$$I = \frac{A \cdot C}{1000} \quad (8)$$

gdje je: A - štíćena površina (m²)

C - gustoća struje (mA/m²)

2.5. Posljedice katodne zaštite na premaz konstrukcije

Upotreba zaštitnih premaza u kombinaciji s katodnom zaštitom ima široko zabilježenu i dokazanu korisnost pri zaštiti konstrukcija koje uključuju podzemne cjevovode, brodove, podzemne spremnike, stupove i unutrašnjost nadzemnih spremnika. Upotreba zaštitnog premaza u kombinaciji s katodnom zaštitom zahtijeva jedinstven način projektiranja, instalacije i održavanja [14,15]

Održavanje integriteta cjevovoda i ostalih konstrukcija se uglavnom provodi kombinacijom zaštitnih premaza i katodnom zaštitom. Odljepljivanje tj. odvajanje premaza je jedan od najčešćih vrsta oštećenja kod premaza cjevovoda, ali je moguće da je membrana premaza i dalje neoštećena i još uvijek otporna. Međutim, korozivni plinovi, voda sa/ili kemikalije mogu ući u pukotine odvojenog premaza, stvarajući korozivni okoliš koji potiče koroziju i/ili napetosnu koroziju (SCC) [14,15].

2.5.1. Mjehuranje i katodno odvajanje

Premazom štíćena konstrukcija uz katodnu zaštitu pod utjecajem je jake električne sile koja mijenja kemijske i dinamičke uvjete koji uobičajeno djeluju na premaz, te može utjecati na zaštitna svojstva premaza. Utjecaj električnog napreznja može biti krajnje štetan, posebno kada se radi o izloženosti pretjeranim katodnim potencijalima. Negativni utjecaj električnog napreznja na premaz može se pojaviti odmah, nakon nekoliko mjeseci ili čak nakon nekoliko godina [1,14,15].

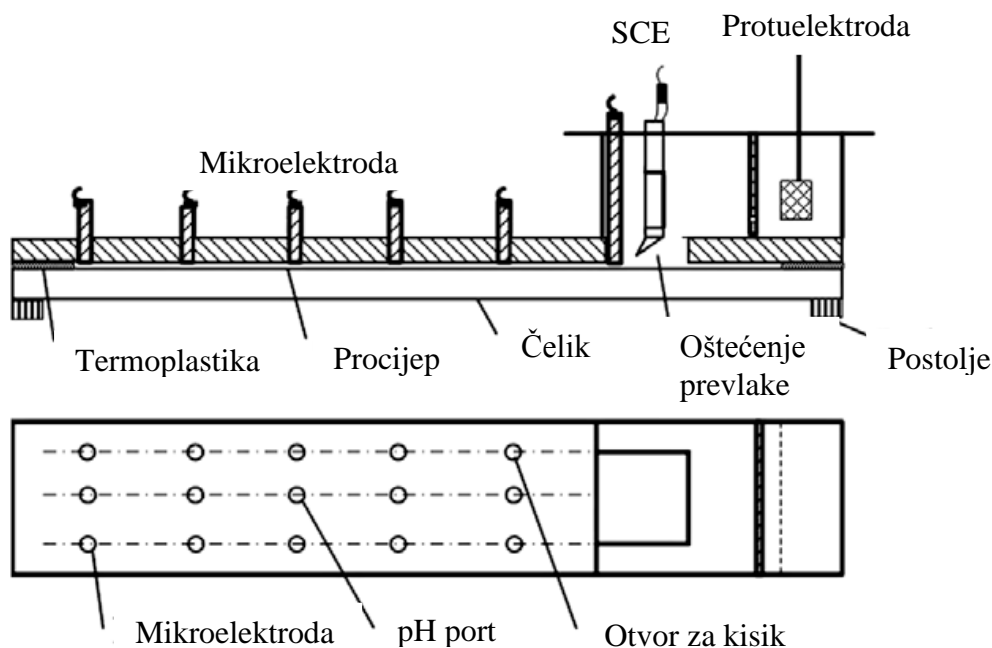
Mjehuranje i katodno odvajanje premaza podrazumijeva da dolazi do katodne redukcije kisika na metalu ispod premaza. Kationi natrija se transportiraju do mjesta reakcije kako bi se očuvala elektro-neutralnost. Transport se odvija ili kroz vodljive putove u premazu što uzrokuje mjehuranje ili duž granice metal/premaz iz područja oštećenja što uzrokuje katodno odvajanje. Taj proces rezultira nakupljanjem NaOH na granici metal/premaz i premaz gubi prionjivost. NaOH je topiv u vodi i uzrokuje naprezanja na granici metal/premaz, što dovodi do mjehuranja premaza. Ipak, pod utjecajem električnog naprezanja, proces se može i deseterostruko povećati [14,15].

2.5.2. Efikasnost katodne zaštite na koroziju kod čelika s odvojenim premazom

Posljedicama utjecaja katodne zaštite na lokalni elektrokemijski okoliš i na koroziju čelika pri odvojenom premazu posvećeno je dosta pažnje. Provedena su brojna istraživanja, pa je dobiveno da npr. pH vrijednost elektrolita, koji je zarobljen u procijepu, raste s vremenom zbog stvaranja hidroksidnih iona iz redukcije H₂O; neka istraživanja su pokazala da je na mjestu pukotine, gdje je premaz odvojen, potencijal manje elektronegativnosti nego primijenjeni katodni potencijal, te je time dno pukotine nedostatno zaštićeno [14].

Korozija čelika pri odvojenom premazu često je simulirana kao korozija u procijepu. Da bi se bolje razumjeli mehanizmi korozije čeličnih cjevovoda, kojima je odvojen premaz, a štite se katodnom zaštitom provode se eksperimentalna ispitivanja. U ispitivanjima se preko mjerenja lokalnog potencijala, pH vrijednosti i koncentraciji otopljenog kisika proučava efikasnost katodne zaštite na sprječavanje korozije čelika [14].

Prikaz jednog takvog ispitivanja dan je slikom 11, u kojem je korišten sustav s tri elektrode, kako bi se se simulirao procijep koji je nastao zbog odvajanja premaza, a ispitivan je je čelik X70 dimenzija 33,5 cm × 7,5 cm × 1 cm [14].



Slika 11. Model za simuliranje procijepa pri odvajanju premaza [14]

Zasićena kalomel elektroda (SCE) je korištena kao referentna elektroda, žica od platine ($\phi 1\text{cm}$) kao protuelektroda, a pločica od polimera (0,9 cm debljine) služila je za stvaranje procijepa. Napravljene su i rupice u razmaku od 5 cm kako bi se u njih smjestile mikroelektrode koje mjere potencijal, pH vrijednost i koncentraciju kisika. Kao elektrolit je korištena otopina Na_2SO_4 , s pH vrijednosti od 6,8. Pokus je proveden pri 22°C [14].

Rezultati istraživanja pokazuju da u ranoj fazi korozije čelika ispod odvojenog premaza katodna zaštita ne može dosegnuti dno procijepa i u potpunosti štititi čelik zbog geometrijskog ograničenja. Korozija čelika se javlja unutar procijepa zbog razdvajanja anodnih i katodnih strana reakcije. Lokalna pH vrijednost opada s udaljavanjem od dna procijepa zbog efekta lokalne acidifikacije, također pH vrijednost otopine raste s vremenom ispitivanja. Ona ovisi i o primijenjenom potencijalu, što je on negativniji to je pH vrijednost veća. Glavna uloga katodne zaštite u usporeju korozije čelika u procijepu ispod odvojenog premaza je u tome da poveća lužnatost lokalne otopine [14].

Približavanjem dnu procijepa, potrebna je veća vrijednost katodne polarizacije da bi se postigla odgovarajuća katodna zaštita. Zbog postojanja razlike potencijala između otvora i dna procijepa, učinkovitost katodne zaštite se smanjuje. Koncentracija kisika unutar procijepa značajno se smanjuje neovisno o tome je li primijenjena katodna zaštita [14].

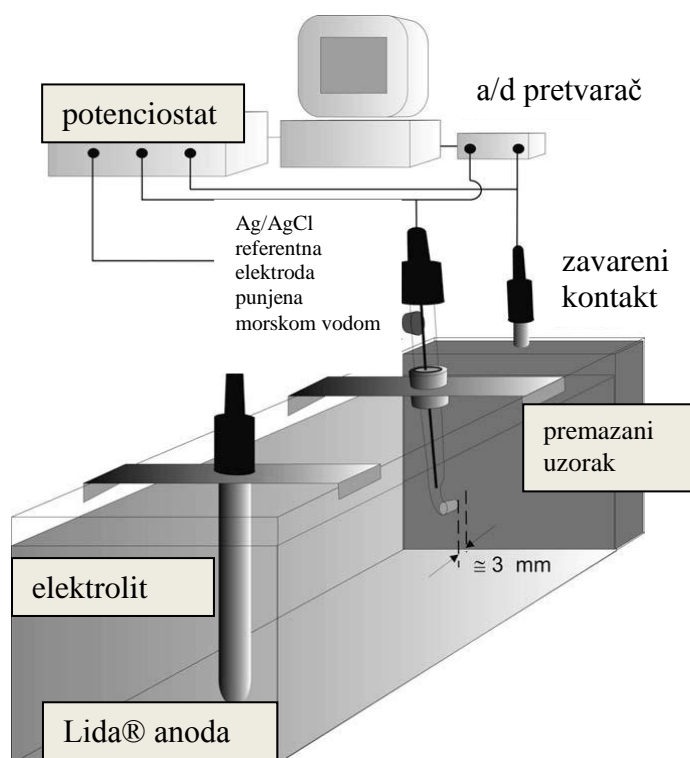
2.5.3. Odvajanje epoksidnog premaza na podvodnim konstrukcijama zbog katodne zaštite

Kada se primjenjuju debeli premazi, koji se koriste pretežito u agresivnom okolišu, podrazumijeva se da se korozija neće pojaviti u dodiru metala i premaza nego u malim količinama na dnu pora premaza. Na konstrukcijama s takvim premazom, koje su katodno zaštićene, metalna površina pri dnu tih pora zaštićena je katodnom strujom. Međutim, premaz je podvrgnut jakim električnim silama koje mogu utjecati na njegova kemijska i dinamička svojstva. Utjecaj tih električnih sila može biti posebno štetan kod prevelikih katodnih potencijala. Važnija je ipak redukcija kisika koja se javlja u porama, te transport Na iona koji rezultiraju akumuliranjem NaOH. Rezultat su mjehurići koji sadrže jaku lužnatu otopinu (pH vrijednosti 13 – 14) koji sprječavaju koroziju i pasiviraju čelik. Kad se mjehurić rasprsne, čelik ispod je i dalje štíćen katodno, no ako dođe do pucanja više njih povećava se potrošnja struja te je zbog toga moguća greška u sustavu katodne zaštite [15].

Epoksidno - poliamidni premazi koriste se već više desetljeća i od velike su važnosti u morskoj i prehrambenoj industriji, te u agrikulturi, kako zbog svoje sigurnosti tako i zbog ekološke prihvatljivosti [15].

Problem s epoksidnim premazom je da kad ga se nanosi pod vodom u svrhu popravljanja oštećenja, tada se katodno odvajanje premaza može javiti u roku od par sati. Taj fenomen se javlja kod epoksidnih premaza, kada nereaktivne skupine epoksida stvore mjesta na premazu za napad OH⁻ iona koji su katodno nastali [15].

Taj fenomen ispitan je u radu S.Martinez [15] i prikazan je na slici 12. Kao radna elektroda korišten je čelik X52 ($15 \times 15 \times 0,6$ cm), za protuelektrodu je korištena elektroda bazirana na titanu, komercijalnog naziva Lida®, a za referentnu elektrodu korištena je Ag/AgCl elektroda u morskoj vodi. Kao elektrolit je korištena prirodna morska voda (58 mS cm^{-1}), a kao premaz dvokomponentni epoksidno – poliamidni premaz bez otapala [15].



Slika 12. Uređaj za polarizacijsko ispitivanje [15]

Nakon provedenog ispitivanja, iz dobivenih rezultata je zaključeno da epoksidno – poliamidni premaz može izdržati normalni stupanj katodne zaštite koji je i preporučen po međunarodnim standardima (potencijal između $-0,8$ i $-1,1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl/sw}}$). Struja katodne zaštite opada s vremenom, te nakon 15 dana poprima stabilnu vrijednost, vjerojatno zbog očvršćivanja premaza i/ili zbog akumulacije korozivskih produkata u porama premaza. Mjerenje vremena razvoja struje katodne zaštite na premazu može poslužiti kao prilično osjetljiv alat u analizi odvajanja premaza i procesa stvaranja kloridnih naslaga [15].

2.6. Primjena katodne zaštite

Katodna zaštita ima višestruku primjenu u zaštiti različitih konstrukcija od korozije. Neke od najvažnijih područja primjene u zaštiti cjevovoda, spremnika, naftinih platformi, brodova itd.

Cjevovodi

Ukopani čelični cjevovodi za transport plinova (pri tlakovima > 4 bara), sirove nafte, slane vode i ostalih kemikalija moraju biti katodno šticeeni. Katodna zaštita služi također kako bi poboljšala sigurnost i ekonomičnost mreža plinskih cjevovoda ili dugih cjevovoda za vodu. Za izolirane spojeve cjevovoda koji prenose elektrolite potrebne su posebne mjere zaštite [1].

Katodna zaštita cjevovoda žrtvovanim anodama

Dobivena zaštitna struja žrtvovanih anoda uvelike ovisi o strujnom otporu tla u kojem su ukopani cjevovodi. Ovaj sustav zaštite može se koristiti jedino u tlu s malim strujnim otporom ili za cjevovode kojima nije potrebna velika zaštitna struja. Magnezijeve anode mogu biti jednako ekonomične kao i anode za katodnu zaštitu narinutom strujom, ako su cjevovodi dugi samo par kilometara i ako je dovoljna gustoća zaštitne struje do $10 \mu\text{A m}^{-2}$ [1].

Katodna zaštita cjevovoda narinutom strujom

Koristi se gdje je potrebna velika zaštitna struja, te kod cjevovoda velikih duljina. Ova metoda je gotovo uvijek preporučljiva jer može pružiti visoku zaštitnu struju i cjevovoda koji se granaju, dizanjem izlaznog napona [1].

Kod biranja lokacije za stanicu katodne zaštite narinutom strujom, treba uzeti u obzir [1]:

- prisustvo izvora struje, tj. električne mreže
- da je specifični električni otpor tla u području anode što manji
- koja je maksimalna duljina cjevovoda koji se može štiti
- da je dovoljan razmak između pozicije anode i ostalih izvora struje, da bi se smanjile smetnje i rizik od lutajućih struja
- dobar pristup sustavu zaštite

Spremnici i grupe spremnika

Vanjska katodna zaštita podzemnih spremnika, posebno starijih, teže je ostvariva nego kod ukopanih cjevovoda zbog toga što su spremnici često blizu zgrada, ili su grupirani zajedno. U većini slučajeva spremnici su instalirani na betonske temelje. Kod starijih spremnika se može pojaviti puštanje zbog toga što su ti spremnici bili prenamjenjivani. Ovisno o stanju spremnika, rupe ili oštećenja premaza zbog kojih zaštitna struja slabije dopire, katodna zaštita se mora pažljivo planirati i konstruirati [1].

Katodna zaštita spremnika žrtvovanim anodama

Za katodnu zaštitu ukopanih spremnika žrtvovanim anodama najčešće se koriste magnezijeve anode. Zaštita cinkovim anodama isprobavana je, ali ima preniski elektrokemijski potencijal. Primjena anoda od magnezija je prikladna i ekonomična za relativno male zaštitne struje, te se u slučaju kada je potrebna zaštitna struja veće vrijednosti mora smanjiti otpor tla tako da se instalira više njih ili se primjeni katodna zaštita s narinutom strujom [1].

Katodna zaštita spremnika narinutom strujom

Glavna prednost ove vrste zaštite je u mogućem izboru napona, a time se i zaštitna struja može znatno povećati. Nekad se ovaj sustav zaštite koristio samo za objekte kod kojih je bila potrebna struja zaštite iznad 0,1 A, a danas je sve češći način zaštite ukopanih spremnika [1].

Telefonski kabeli

Zbog njihove konstrukcije i primjene za telefonske kabele potrebne su druge mjere zaštite u odnosu na cjevovode. Za starije kabele, koji su prevučeni metalom, i dalje je potrebna katodna zaštita, dok je za modernije kabele koji su presvučenim plastikom zaštita potrebna samo na spojevima uzemljenja i spojevima u zgrade [1].

"Off – shore" objekti i cjevovodi

Katodna zaštita pomorskih objekata kao što su naftne platforme, čelične konstrukcije na pomorskim lukama i pomorski cjevovodi sve više se koristi te je gotovo nezaobilazna metoda zaštita u tim slučajevima [1].

Može se koristiti katodna zaštita narinutom strujom, galvanskim anodama, ili njihova kombinacija. Njihova svojstva, kao i prednosti i nedostaci dani su u tablici 4. Npr. kod katodne zaštite narinutom strujom "off – shore" platformi od velike je važnosti održavanje i popravljavanje, dok kod konstrukcija u pomorskim lukama ti problemi nisu toliko bitni. Jednako je važno da su poznata svojstva okoliša, tj. korozivnog medija [1].

Tablica 4. Usporedba sustava katodne zaštite kod morskih objekata [1]

| Svojstva | Galvanske (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 |

Katodna zaštita žrtvovanim anodama

Galvanske anode se na ovakve konstrukcije uvijek pričvršćuju zavarivanjem, osim kod cjevovoda gdje se spajaju preko kabela. Pričvršćivanje vijčanim spojevima nije dozvoljeno, niti kod popravka. Koriste se anode od aluminija kod platformi, anode od cinka na brodovima, konstrukcijama u pomorskim lukama i kod spremnika, dok se anode od magnezija ne koriste zbog prevelike brzine otapanja u morskim uvjetima [1].

Katodna zaštita narinutom strujom

Primjena ove vrste katodne zaštite zahtijeva veliku pažnju kod planiranja jer bi kasniji popravci bili prilično skupi. Vodljivi kablovi pod vodom moraju biti dizajnirani tako da ne mogu biti mehanički oštećeni od strane gibanja valova, leda i brodova. Oprema za zaštitu bi morala biti postavljena što bliže anoda, no to uvijek nije moguće. Zbog tog razloga je zaštita platforma ovim sustavom dosta komplicirana [1].

Katodna zaštita brodova

Katodna zaštita broda sastoji se od zaštite vanjskih dijelova koji su ispod razine vode (brodski vijak, kormilo, nosač vijka, potisnici) te od zaštite unutarnjih dijelova (balastni spremnici, spremnici pitke vode, spremnik goriva, strojarnica, kondenzatori, izmjenjivači topline, brodsko dno). Brodovi su izloženi vodama raznih svojstava, te je njihov okoliš promjenjiv za razliku od drugih šticećenih konstrukcija. Udio soli i provodljivost vode imaju veliki utjecaj na brzinu korozije i raspodjelu struje [1].

Katodna zaštita žrtvovanim anodama

U današnje vrijeme se magnezijeve anode koriste samo za unutrašnjost broda zbog visokog pogonskog napona, tj. velike razlike potencijala, male izlazne struje i zbog manje otpornosti na koroziju. Najviše se koriste cinkove anode. Iako se misli da anode utječu na otpor gibanja broda u vodi, dokazano je eksperimentima da čak i kod brzih brodova, s anodama debljine 20 mm, ne dolazi do utjecaja na brzinu gibanja [1].

Katodna zaštita narinutom strujom

Broj žrtvovanih anoda je proporcionalan površini broda koja se štiti zbog njihove ograničene izlazne struje i dosega. S velikim brojem anoda, na brodovima duljine veće od 100 m, katodna zaštita žrtvovanim anodama postaje manje ekonomičnija od zaštite narinutom strujom. Cijena katodne zaštite narinutom strujom ne ovisi toliko o površini koja se štiti kao zaštita žrtvovanim anodama. Jedna od prednosti ove zaštite je i u tome što se izlazna struja može kontrolirati, te se dobije veći napon s manje anoda, a moguća je i dugotrajnija zaštita [1].

3. KOROZIJA IZAZVANA LUTAJUĆIM STRUJAMA

3.1. Uzrok lutajućih struja

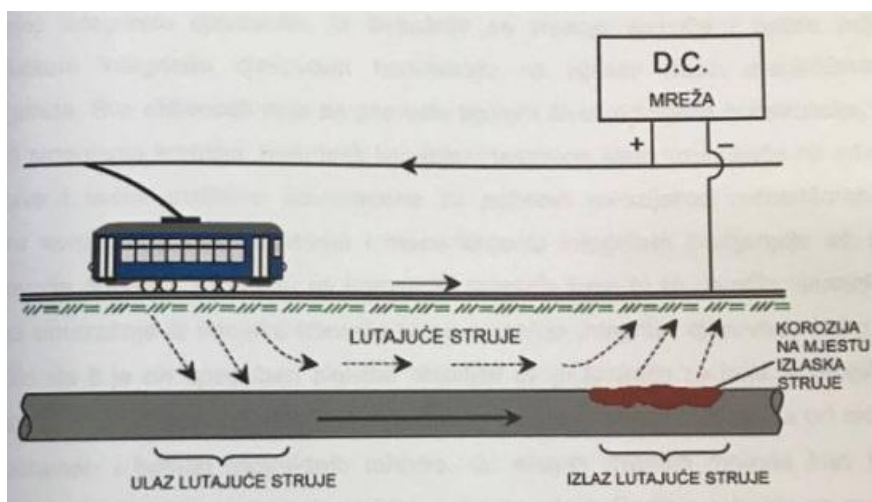
Lutajuća struja je struja koja teče kroz elektrolit (tlo, voda) a izvor su joj najčešće oštećeni metalni vodiči nekih bliskih električnih instalacija. Struja može biti istosmjerna ili izmjenična s frekvencijom od 50 Hz. Istosmjerna struja izaziva anodnu reakciju (koroziju) na izlaznim točkama konstrukcije u okolni elektrolit, dok izmjenična struja izaziva anodnu reakciju na svim ulaznim i izlaznim točkama. Anodna reakcija u velikoj mjeri ovisi o frekvenciji struje zbog velikog kapaciteta između konstrukcije i elektrolita, pa tako pri 50 Hz ima veliku gustoću struje. U većini slučajeva, vrijednost izmjenične lutajuće struje ovisi o elektrolitu te o vrsti metala konstrukcije, tako da se čelik, olovo i aluminij ponašaju i otapaju drukčije [1].

Mjesta na ukopanim konstrukcijama, na kojima je električni potencijal metala uz prisustvo lutajućih struja pozitivniji u odnosu na stacionarni potencijal konstrukcije bez prisustva lutajućih struja, ponašaju se kao anode i metal na tim mjestima korodira. Dužine i veličine katodnih i anodnih zona ovise o konfiguraciji i parametrima polja lutajućih struja, geometrijskim i električnim parametrima uređaja i o zaštitnim i izolacijskim prevlakama kojima se štite površine ukopanih konstrukcija. Opasnost od korozije lutajućim strujama određuje se mjerenjem promjene električnog potencijala. Na mjestima maksimalno pozitivnih električnih potencijala i opasnost od korozije je najveća [1,16].

3.2. Korozija izazvana lutajućim strujama na ukopanim konstrukcijama

Kada je neizolirani pol (npr. tračnice) istosmjernog tračnog sustava u dodiru s tlom, lutajuće struje mogu dovesti do korozije metala uslijed elektrokemijske reakcije. Tračnice često stvaraju drugi pol koji nije pravilno uzemljen, što uzrokuje troškove i sigurnosne probleme u tramvajskim i željezničkim sustavima [1,16,17].

Na slici 13 je prikazan utjecaj lutajućih struja na ukopani cjevovod.

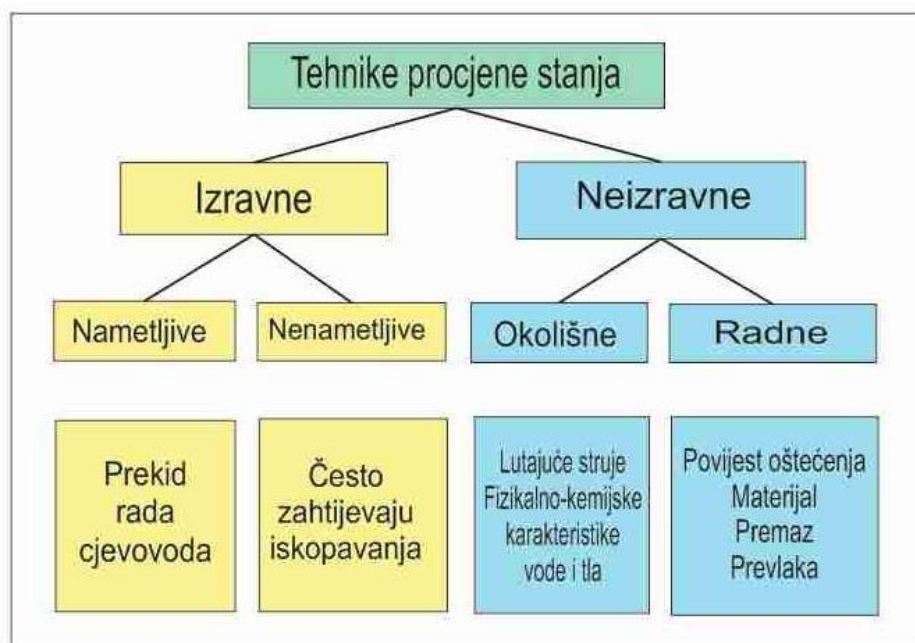


Slika 13. Utjecaj lutajućih struja na cjevovod ukopan ispod tračnica [18]

Lutajuće struje su jedna najvećih prijetnji integritetu cjevovoda. Njihov je učinak izrazito opasan jer na mjestu izlaska električne struje iz cjevovoda izazivaju brzu lokaliziranu koroziju čiji je krajnji rezultat perforacija stijenke i istjecanje medija. Najnovija tehnika za otkrivanje kritičnih mjesta na cjevovodu pod utjecajem lutajućih struja predviđa upotrebu uređaja za mapiranje lutajućih struja (eng. Stray Current Mapper, SCM) koji je razvijen pred desetak godina. Mjerenje SCM-om je indirektno i ne zahtijeva iskop niti prekid rada cjevovoda. Senzorska šipka smješta se na površinu iznad cjevovoda i mjeri magnetsko polje izazvano protokom struje kroz cjevovod, a uređaj daje podatke o smjeru i jakosti struje koja teče cjevovodom u realnom vremenu. Iako je pojedinačno mjerenje SCM-om relativno jednostavno provedivo osmišljavanje mjerenja u kompleksnim situacijama i analiza podataka zahtijeva kvalificiranu osobu koja će izmjerene rezultate uspješno primijeniti za planiranje i provođenje mjera otklanjanja štetnog utjecaja lutajućih struja [17].

Svaka struja sa stranog izvora koja nepredviđeno teče metalnom konstrukcijom predstavlja lutajuću strujnu smetnju koja je ujedno i jedna od najčešćih korozijskih prijetnji integriteta cjevovoda. U današnje vrijeme se korozija i ostale prijetnje tehničkom integritetu cjevovoda kontroliraju na isplativ način menadžmentom integriteta. Sve aktivnosti koje se provode tijekom životnog vijeka konstrukcije, a čiji je cilj smanjenje korozije, popravak korozijom izazvane štete koja utječe na integritet sustava i radne troškove obuhvaćeni su pojmom korozijskog menadžmenta. U okviru korozijskog menadžmenta i menadžmenta integriteta procjenjuje se stanje cjevovoda, odnosno ocjenjuju se korozijske prijetnje kako bi se utvrdila vjerojatnost i uzroci unutrašnje ili vanjske korozije te se ocjenjuje integritet cjevovoda kako bi se utvrdilo da li je on sposoban sigurno obavljati svoju funkciju za koju je namijenjen. Danas se u svijetu koristi veliki broj tehnika za procjenu stanja cjevovoda od relativno jednostavnih i jeftinih neizravnih tehnika, do skupih izravnih metoda kao što su unutrašnja ispitivanja i mjerenja debljine stijenke cijevi [17].

Podjela tehnika za procjenu stanja cjevovoda s osnovnim karakteristikama prikazana je na slici 14.



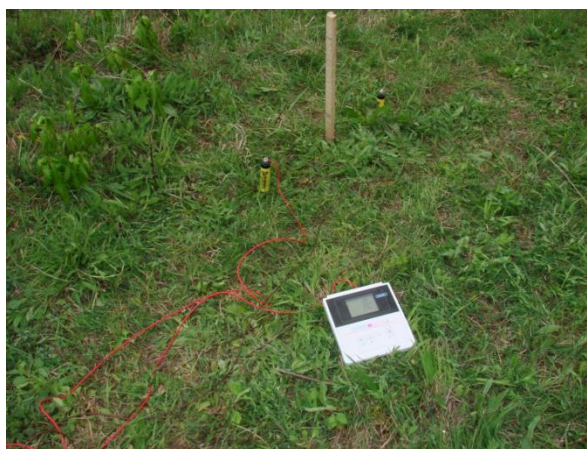
Slika 14. Tehnike za procjenu stanja cjevovoda[17]

Izravne tehnike su one koje se upotrebljavaju za mjerenje ili procjenu parametara direktno vezanih za stanje cijevi, a najizravnija od njih je vizualni pregled (slika 15). U svrhu obavljanja izravnog mjerenja potrebno je ostvariti pristup unutrašnjoj površini cijevi (nametljiv) ili vanjskoj površini cijevi (nenametljiv). Pristup cijevi zahtijeva iskopavanje tla u slučaju vanjskog pristupa cijevi, te prekid rada u slučaju da se mjerenje provodi unutar cjevovoda što izravne tehnike procjene čini skupima [17].



Slika 15. Izravno mjerenje potencijala cjevovod – tlo u iskopu [19]

Analiza radnih parametara kao što su: starost cjevovoda, tlak, temperatura, korozivnost tla i prometno opterećenje, može pružiti dobre preliminarne podatke o stanju cjevovoda, ali ne i riješiti konkretne probleme na pojedinim dionicama cjevovoda niti služiti kao jedina podloga za planiranje budućih antikorozijskih aktivnosti za očuvanje cjevovoda. Zato se često pribjegava primjeni neizravnih tehnika (slika 16) koje ne zahtijevaju pristup unutarnoj ili vanjskoj površini cjevovoda te time ne ometaju njegov rad [17].



Slika 16. Neizravno ispitivanje – mjerenje gradijenta potencijala na površini [19]

3.2.1. Vrste lutajućih strujnih smetnji

Lutajuće strujne smetnje mogu biti izmjenične i istosmjerne, a istosmjerne strujne smetnje mogu biti statičke ili dinamičke. Istosmjerne strujne smetnje najčešće su izazvane sustavima katodne zaštite na susjednim konstrukcijama, industrijskim istosmjernim izvorima, uređajima za zavarivanje ili željezničkim i tramvajskim prometom. Izmjenične strujne smetnje najčešće su izazvane željeznicom s izmjeničnom strujom, radom različitih uređaja na izmjeničnu struju te elektromagnetskom indukcijom u slučaju cjevovoda položenih paralelno s dalekovodima. Zato je dobro ustanoviti postojanje lutajućih struja jer je su one bitne za svaki cjevovod u blizini električnih tranzitnih pogona, industrijskih pogona i kabela visokog napona [17].

Tok lutajuće struje kroz cjevovod ili mrežu električki povezanih cjevovoda može biti dug kilometrima i relativno je bezopasan. Problemi se javljaju pri prelasku konstrukcije na druge konstrukcije ili povratku struje na negativan pol stanice za napajanje istosmjerne vuče. Korozijska oštećenja cjevovoda izazvana lutajućim strujama nastaju na mjestima izlaska istosmjerne struje iz cjevovoda. Izmjenična struja uzrokuje otapanje u anodnom dijelu ciklusa. Zbog vrlo velikog kapaciteta granice faza čelik-tlo, korozija pod djelovanjem izmjenične struje uvelike ovisi o frekvenciji, bila to frekvencija od 50 Hz (javna opskrba mreža) ili 16,6 Hz (izmjenična vuča). Propuštanje cjevovoda često je prvi znak korozije uzrokovane lutajućim strujama [17].

3.2.2. Tehnike mjerenja lutajućih strujnih smetnji

Iz mjerenja koja se provode radi detekcije korozivnog učinka lutajućih struja najvažnije je dobiti dovoljno informacija kako bi se prije nego što dođe do perforacije stijenke pronašlo i saniralo mjesto koje je najpodložnije koroziji odnosno na kojem dolazi do izlaska istosmjerne strujne smetnje iz cjevovoda [17].

Statičke lutajuće strujne smetnje npr. one koje dolaze iz susjednih sustava katodne zaštite relativno je jednostavno ustanoviti jer imaju stalan smjer i stalnu jakost dok je smetnje iz prometnih sustava komplicirano ustanoviti i ukloniti zbog nepravilnih promjena u jakosti, a ponekad i u smjeru struje. Osnovne tehnike mjerenja lutajućih struja su: mjerenje potencijala cjevovod – tlo, mjerenje pada napona na segmentu cjevovoda poznatog specifičnog otpora, mjerenje strujnom obujmicom, mjerenja pomoću korozijskih kupona i mjerenje SCM-om. Od navedenih tehnika samo SCM može ukazati na mjesto izlaska struje iz cjevovoda [17].

3.2.2.1. Mjerenje potencijala cjevovod – tlo

Na katodno šticekim konstrukcijama redovito se rade mjerenja potencijala cjevovod – tlo, međutim ta su mjerenja gotovo uvijek lokalna i provode se na mjernim stupićima koji omogućavaju spoj s cjevovodom, a najčešće i ugrađenom referentnom elektrodom i kuponom. Za detekciju djelovanja lutajućih struja potrebno je provesti lokalna mjerenja potencijala duž cjevovoda na udaljenostima od nekoliko metara u području u kojem se predviđa mogućnost štetnog korozijskog učinka. Potencijal koji je negativniji od onog koji se postiže djelotvornom katodnom zaštitom znak je ulazne točke lutajućih struja, a pozitivniji potencijal pokazatelj je izlazne točke lutajuće struje. Valja međutim napomenuti da lokalna mjerenja potencijala ne daju informaciju o jakosti lutajuće struje. Ponekad je zbog fizičkih prepreka, kao što su zaštitne cijevi, nemoguće provesti lokalna mjerenja potencijala ili je teško razlučiti utjecaje električnih polja iz različitih izvora i oštećenja izolacije na izmjereni potencijal cjevovod – tlo. Mjerenja potencijala cjevovod – tlo posebice su otežana u prisutnosti dinamičkih strujnih smetnji te mogu biti korisna tek ako se potencijala na cjevovodu mjeri u vremenu i uspoređuje s vanjskim događajima. Mjerenja potencijal međutim dobro nadopunjuju mjerenja dobivena SCM-om i također se mogu provoditi pomoću njega [17].

3.2.2.2. Mjerenje lutajućih struja SCM-om

Cjevovod je obično opterećen statičkom strujnom smetnjom iz industrijskog strujnog izvora ili sustava katodne zaštite na susjednoj konstrukciji. Nakon određivanja položaja cjevovoda lokatorom (slika 17), SCM uređaj postavlja se točno iznad cijevi te se spaja s računalom [17].



Slika 17. Lociranje cjevovoda tragačem (lokatorom) [19]

Pomicanjem uređaja duž cjevovoda, ustanovljava se mjesto ulaska ili izlaska struje u točki u kojoj struja mijenja smjer. Uz pomoć podataka izmjerenih veličina jačine struje i polariteta, možemo utvrditi postojanje lutajuće struje i gdje je ona ušla odnosno gdje izlazi iz cjevovoda. Dinamičke strujne smetnje dolaze od električnih vozila kao što su vozila podzemne željeznice, tramvaji i ostala električna vozila te mogu putovati kilometrima preko, i uz mrežu dobro izoliranih cjevovoda [17].

Slika 18. prikazuje Stray Current Mapper (SCM) uređaj koji se sastoji od senzorske šipke s baterijom te prijenosnog računala za prikupljanje i analizu podataka.



Slika 18. SCM uređaj za mjerenje lutajućih struja [19]

U slučajevima dinamičkih strujnih smetnji, mjerenja SCM-om mogu biti dugotrajna. U tim okolnostima podaci se spremaju na memorijsku karticu koja se nalazi u SCM uređaju. Nakon završetka mjerenja podaci se prenose na računalo i analiziraju kako bi se otkrio profil dinamičkih lutajućih struja na ispitivanom dijelu cjevovoda [17].

3.3. Korozija izazvana lutajućim strujama na uronjenim konstrukcijama

Korozija izazvana lutajućim strujama najopasniji je oblik korozije na brodu. Uzrokuje ju dodatni vanjski narinuti napon, odnosno strujni tok kroz metal uronjen u elektrolit. Ova struja može doći iz vlastitog plovila, zato što je neka žica pod naponom prekinuta i uronjena u kaljužu ili je neispravan neki dio opreme, npr. pumpa, davač tlaka ili temperature na motoru. Lutajuća struja može doći i sa susjednog plovila, preko priključka na kopno kroz morsku vodu i sustav uzemljenja ili kroz podvodne priključke. Ove struje mogu se pojaviti i zbog greške u spajanju brodske instalacije ili loših korodiranih spojeva na različitim spojnim mjestima. Glavna opasnost ove vrste korozije je u tome što, pod određenim okolnostima vrlo brzo može doći do oštećenja nekog dijela opreme, čak u samo nekoliko tjedana, a u ekstremnim uvjetima i samo nekoliko sati. Može razoriti dijelove osovine, priključke ili neki drugi dio metalne opreme koji se nađe u tom novom strujnom krugu. Napon koji može uzrokovati ovakva oštećenja može varirati od nekoliko mV i struje od nekoliko mA, kada je proces sporiji, te kod istosmjernog napona do čak 24 V. U tom slučaju i struja može biti do veličine do nekoliko ampera. Kod jačih struja proces korozije može biti vrlo brz, a jačina struje ovisi o otporu u strujnom krugu kojeg formiraju lutajuće struje [20]

3.3.1. Najčešći izvori lutajućih struja

- Oštećenja izolacije

Do elektrokemijske korozije može doći i zbog prekinute ili loše izolacije na žicama. Jedan od češćih uzroka nastanka lutajućih struja odnosno elektrokemijske korozije je proboj izolacije na kaljužnoj pumpi ili na prekidaču s plovkom koji uključuje ili isključuje kaljužnu pumpu. Osnovno pravilo je da svi prekidači, bili oni s plovkom montirani u kaljuži, ili na kontrolnoj ploči kao i svi osigurači uvijek ugrađuju u pozitivni vodič [20].

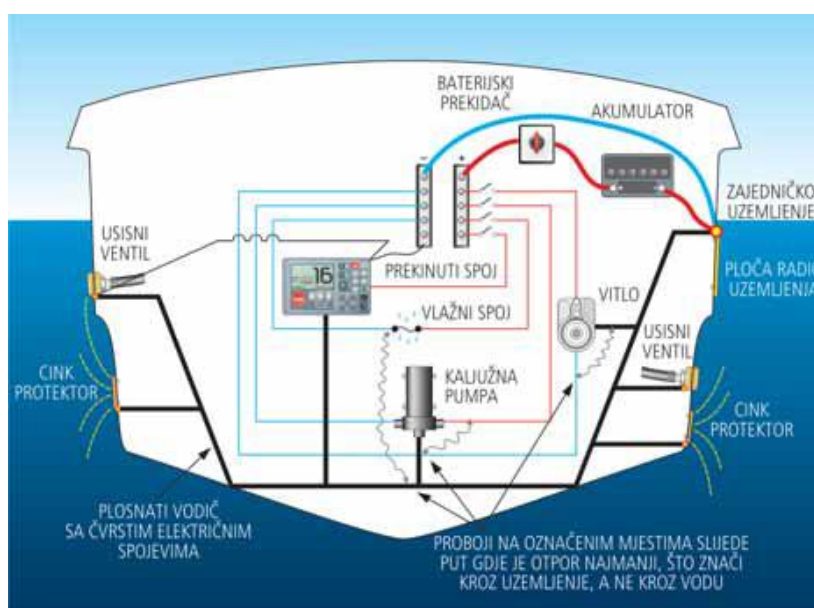
- Slani mostovi

Često između dva vodiča ili priključka može doći do kratkog spoja preko slanog mosta jer nakupina vlažne soli može biti vrlo dobar vodič električne struje [20].

- Loše uzemljenje

Uvijek kad postoji razlika u potencijalu između dviju točaka, postoji i tendencija da se stvori strujni tok prema točki s negativnim naponom. Često se ovaj strujni tok zatvori upravo kroz more. Što je veća razlika u naponu, to je i jači strujni tok. Ovaj slučaj je moguć ako na podvodnom dijelu imamo uzemljenje za radio koje je na različitom električnom potencijalu od uzemljenja na bloku motora na koji su vezani metalni ispusti na podvodnom dijelu plovila. U tom slučaju pojavljuje se struja između ispusta i uzemljenja radija [20].

Na slici 19 prikazani su proboji struje koji se javljaju na mjestima gdje je otpor najmanji.



Slika 19. Mjesta proboja lutajućih struja na brodskoj konstrukciji [20]

3.4. Zaštita od lutajućih struja

Zaštita od razarajućeg - korozijskog djelovanja lutajućih struja temelji se na načelu diktiranog povratka lutajuće struje u njezin poznati i bliski izvor, a ako to nije moguće na kompenzaciji njenog djelovanja. Kako se anodne zone redovno pojavljuju na konstrukcijama blizu izvora lutajućih struja, njihovim međusobnim spajanjem može se drenirati dotekla lutajuća struja u njihov izvor, te se na tom principu temelje i zaštitni postupci. Takve točke su najčešće križanja ili približavanja protegnutih konstrukcija s objektima koje uzrokuju takvu pojavu [1,21].

Kako lutajuće struje mogu biti različitog smjera i intenziteta te vremenski neujednačene postupak dreniranja ostvaruje se na različite načine, a njihov izbor temelji se na utvrđivanju pojava, mjerenjima i snimanjima struje i potencijala, terenskim probama, a ponekad i modelskim ispitivanjima i simulacijama. Definiranje situacije mora biti sveobuhvatno te se mjerenja i snimanja trebaju provoditi neprekidno i po nekoliko dana pokušavajući utvrditi anodne i katodne zone, reproducibilnost pojava, sve dnevne i višednevne promjene, strujne i potencijalne amplitude itd [1,21].

Ovisno o rezultatima mjerenja, ali i stanju okoline, karakteristikama elektrolita i konstrukcije, trajnom ili povremenom negativnom utjecaju, izabire se optimalan način zaštite te se tom prilikom mogu koristiti sljedeći postupci [21]:

- izravna drenaža (drenažno premoštenje) kod koje se napadnuta i izvorišna konstrukcija kratko spajaju odgovarajućim vodičem bez dodatnih elemenata; instalacija je vrlo jednostavna i jeftina, ali ima veliki nedostatak što će kod moguće promjene polariteta struje dovesti do značajnog ulaska struje u konstrukciju uzrokujući povećana oštećenja
- usmjerena (polarizirana) drenaža kod koje se u instalaciju premoštenja ugrađuju poluvodički ventili s promjenjivim otpornikom i mjernim instrumentima; instalacija omogućuje dreniranje dotekle struje i sprječava tok struje promijenjenog polariteta; kod velikih strujnih amplituda i promjena intenziteta ne može zadovoljiti sve potrebe vezano na otvaranje ventila i propusnu moć

- prisiljena (odsisna) drenaža kod koje se u instalaciju premoštenja ugrađuje dodatni napojni uređaj (trafo – ispravljač) povećajući efekt dreniranja spajajući pozitivni pol na izvor lutajuće struje, a negativni na konstrukciju; uređaj je redovno opremljen automatskim podešavanjem i dugotrajnom referentnom elektrodom kako bi ovisno o intenzitetu lutajuće struje i vremenskim promjenama mogao održavati razinu zaštite, odnosno regulirati efekt odsisavanja razlikom potencijala.

Ako se u analizu i raspravu uvede zahtjev za stalnim zadovoljavanjem kriterija katodne zaštite uočava se, na temelju opisanog, mogućnost nastanka vremenskih perioda u kojem konstrukcija nije zaštićena. Takvo stanje se javlja kad lutajuće struje nema ili je malog intenziteta pa katodna polarizacija nije dovoljno izražena za postizanje kriterija zaštite. U takvim slučajevima potrebna je ugradnja anodnog ležišta kako bi u opisanom vremenu prema potrebi, automatskim uključenjem i podešavanjem ostvarili klasičnu katodnu zaštitu [21].

U cilju dobivanja cjelovite slike o djelovanju i pojavi lutajućih struja treba istaknuti kako se iznosi lutajućih struja na štice konstrukcijama mogu kretati i do nekoliko stotina A, a udaljenosti djelovanja i na nekoliko km. Uzimajući u obzir vrijeme djelovanja i željenu trajnost objekta korozijski efekti mogu biti katastrofalni te su mjere zaštite neophodna nužnost [21].

4. KONTROLA I KRITERIJI KATODNE ZAŠTITE

Ispravno funkcioniranje sustava katodne zaštite može se provjeravati vizualnim pregledom, da se vidi je li došlo do pojave korozije, ili se može provjeriti mjerenjem potencijala čelik/elektrolit. Kako bi se utvrdilo je li konstrukcija adekvatno zaštićena obično se mjeri njezin potencijal u radnoj sredini. Za mjerenje potencijala potreban je kontakt s konstrukcijom i elektrolitom. Spoj s konstrukcijom jednostavan je metalni spoj, a za ostvarenje spoja s elektrolitom potreban je metalni vodič uronjen u njega. Taj vodič u mjerenje unosi svoj elektrodni potencijal, koji se ne može isključiti iz mjerene vrijednosti. Ovaj problem se može riješiti upotrebom metalnog vodiča reproducibilnog definiranog elektrodnog potencijala tj. referentnom elektrodom [1,3].

Za mjerenje potencijala u morskoj vodi najčešće se koriste referentne elektrode Ag/AgCl ili Zn elektrode. Ag/AgCl elektrode su točnije i pretežito se koriste kao prijenosne elektrode. Zn elektrode su robusnije i pogodne za stalni nadzor i ugradnju. Referentna elektroda Cu/CuSO₄ koristi se u tlu jer je osjetljiva na morsku vodi zbog prisustva Cl iona [3].

U tablici 5 prikazane su uspoređene vrijednosti najčešće korištenih elektroda.

Tablica 5. Karakteristika elektroda za morsku vodu [3]

| Karakteristike elektroda | Zn/morska voda | Ag/AgCl |
|--|----------------|------------------|
| Točnost | ± 20 mV | ± 1 mV |
| Vijek trajanja | 20 godina | 10 godina |
| Cijena | 30 do 50 \$ | 200 do 300 \$ |
| Robusnost | dobra | umjerena |
| Pogodnost za mjerenje gradijenta potencijala | nepogodna | odlična |
| Osjetljivost na kontaminaciju | tolerantna | manje tolerantna |
| Obnovljivost | slaba | odlična |

Neovisno koji tip elektrode se koristi, najvažnije je postaviti elektrodu blizu metalne površine jer na mjerenje razlike potencijala između metalne površine i elektrolita može utjecati pad napona uzrokovan zaštitnom strujom koja teče kroz elektrolit. Ovaj efekt je poznat pod nazivom IR pad potencijala, te on uzrokuje da je mjerni potencijal negativniji od stvarnog potencijala na granici metal/elektrolit. IR pad potencijala ovisi o otporu elektrolita te je posebno zanimljiv i značajan kod ukopanih konstrukcija [3].

Pad potencijala (napona) u mjernom strujnom krugu jednak je sumi pojedinačnih napona koji nastaju prolaskom struje kroz sljedeće dijelove [3]:

- vodiči spojeni na instrument i otpori spojeva
- unutarnji otpor referentne elektrode
- spoj referentna elektroda/elektrolit
- otpor premaza
- otpor konstrukcije
- otpor elektrolita
- unutarnji otpor mjernog instrumenta.

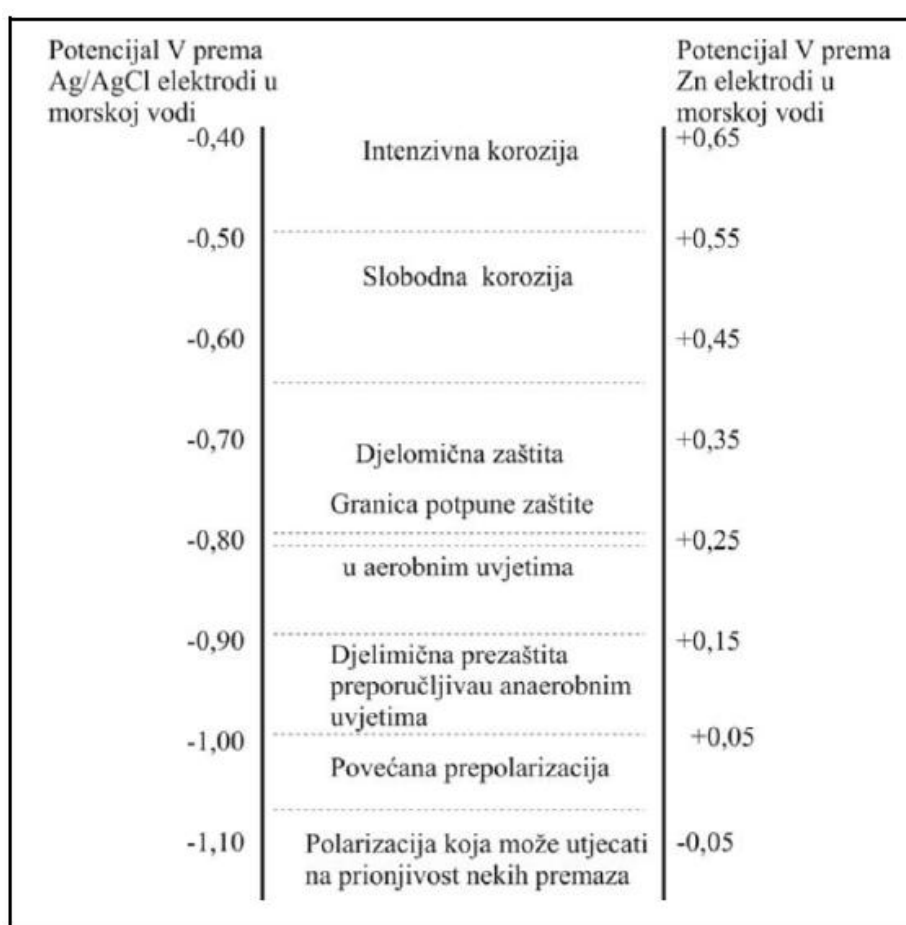
Do pogreške u mjerenju može doći ako unutarnji otpor mjernog instrumenta nije za nekoliko redova veličine veći od ostalih otpora u strujnom krugu. Otpor konstrukcije može imati značajan utjecaj na mjerenja ako kroz konstrukciju teče relativno jaka struja koja stvara pad napona, te ako se referentna elektroda ne nalazi blizu spoja na konstrukciju. S obzirom na to da se potencijal mjeri kada je sustav katodne zaštite uključen, to može utjecati na pad napona koji se javlja između referentne elektrode i površine metala. Posebice ako se mjerenje provodi blizu anoda, tada utjecaj na pad napona u elektrolitu može biti velik [3].

Kod konstrukcija s nanesenim premazom, značajno se smanjuje struja katodne zaštite jer su premazi relativno nepropusni za tok ionske struje. No elektronska struja može protjecati kroz premaz, uzrokujući pad napona koji je mnogo veći nego kad je cijev nezaštićena, pri istim uvjetima okoliša. Postoji više tehnika koje se koriste za mjerenje točnog napona polarizacije na granici konstrukcija/elektrolit bez utjecaja ostalih pada napona. Jedna od najčešćih metoda je metoda strujnog prekida [3].

4.1. Kriteriji katodne zaštite

Kriterij katodne zaštite čelika i ostalih metala u morskoj vodi definiran je normom *EN 12473:2000 Opća načela katodne zaštite u morskoj vodi*. Smatra se da je niskougljični čelik potpuno katodno zaštićen ako mu se potencijal nalazi u intervalu od +250 mV do -50 mV, mjereno prema referentnoj elektrodi Zn-morska voda, slika 20 [9].

Prema Ag/AgCl elektrodi, minimalni potencijal za potpunu zaštitu čelika je -800 mV, dok je za zaštitu u morskom mulju preporučljiv potencijal od -900 mV. Vrijednost za mulj je negativnija zbog prisustva bakterija koje mogu ubrzati proces korozije [3].



Slika 20. Interval potencijala korozije, katodne zaštite i prepolarizacije nelegiranog čelika mjerena prema Ag/AgCl odnosno Zn referentnoj elektrodi [9]

Katodna zaštita nehrđajućeg čelika, bronce, bakra i aluminija zahtijeva katodni pomak potencijala od 100 mV u odnosu na korozijski potencijal. Vrlo je važno naglasiti kako je aluminij posebno osjetljiv na katodnu prepolarizaciju (tzv. prezaštićenost) uslijed koje dolazi do alkalne korozije aluminija, tako da je potrebno obratiti posebnu pozornost na dizajn i monitoring katodne zaštite aluminija u smislu katodne prepolarizacije koju svakako treba izbjeći [9].

Monitoring *off shore* konstrukcija može se izvoditi periodično s prijenosnim instrumentima ili može biti instaliran on-line sustav. On-line ili fiksni sustav za praćenje sastoji se od različitih instrumenata koji su trajno pričvršćeni uz konstrukciju i povezani žičanom ili akustičnom vezom s površinom. Osim mjerenja potencijala, mjere se i još neke karakteristike sustava katodne zaštite, to je važno kad se želi odrediti trajnost sustava ili optimizirati sustav na velikim objektima. Za ovu svrhu koriste se instrumenti za mjerenje izlazne struje na anodama i gustoće zaštitne struje na konstrukciji. Najjednostavniji način mjerenja potencijala je s visećom referentnom elektrodom, najčešće Ag/AgCl [3,9].

Elektroda se s konstrukcije spušta na željeni broj lokacija, a potencijal se očitava na prijenosnom voltmetru. Međutim ovako dobiveni rezultati mjerenja nisu 100% pouzdani. Metoda daje dobar pregled općeg stanja zaštite, ali neke lokacije mogu ostati neotkrivene, a možda nemaju dovoljan zaštitni potencijal. Praktična iskustva pokazuju da se metoda "viseće" elektrode može uspješno primjenjivati do dubine od 75 m. Točnost rezultata opada s većom dubinom [3,9]

Na mnogim *off shore* konstrukcijama teško je primjenjivati tehniku s prijenosnom referentnom elektrodom. Radi toga su razvijeni sustavi s permanentnom opremom koja može kontinuirano mjeriti potencijal na odabranim dijelovima konstrukcije. Kao što je ranije navedeno, za mjerenje potencijala koriste se Zn i Ag/AgCl elektrode. Za monitoring zaštitnog potencijala, bitno je da se Zn elektroda priključuje na negativni pol voltmetra, a Ag/AgCl elektroda na pozitivni pol. Ako se elektrode instaliraju zajedno na čeličnu konstrukciju, na njih se priključuje voltmetar koji će mjeriti sumu ova dva napona. To je korisno kod očitavanja potencijala na nepristupačnim dijelovima konstrukcije, te na dubinama od 150 m. Referentna elektroda mora biti izvedena tako da nije podložna oštećenjima i da je po mogućnosti okrenuta prema konstrukciji. Može se primjenjivati i slična izvedba, ali samo s jednom elektrodom od Zn ili Ag/AgCl [3].

Tipična Zn anoda instalirana na platformi, težine 400 kg ima vijek trajanja od 20 god pri izlaznoj struji od 1A. Za ispravan monitoring anoda mora raditi s barem 80% kapaciteta, znači da izlazna struja mora biti barem 0,8 A pri naponu od 0,2 V. U strujni krug se još uključuje šant (otpornik koji se uključuje u paralelni električni krug s namjenom smanjivanja jakosti struje) otpora oko 0,05 Ω . Iz mjerene struje se zatim može izračunati očekivani vijek trajanja anode [3].

Podvodna brodska konstrukcija redovito se sastoji od elektrokemijski nekompatibilnih metala i legura. Brodski vijci se uglavnom izrađuju od bronce, osovine od visokolegiranih Cr-Ni čelika, dok se brodski trup izrađuje od čelika i aluminija koji su elektrokemijski negativniji. U takvim slučajevima kriterij katodne zaštite postavlja se za najneplemenitiji metal jer on zahtijeva najveći katodni pomak [9].

Jednako kao što je važno pratiti rad katodne zaštite na plinovodima, naftovodima, spremnicima i ostalim *on shore* instalacijama važno je pratiti rad katodne zaštite i na brodovima. U Hrvatskoj se mali i srednji brodovi najčešće štite žrtvovanim anodama od cinka (cink protektori), a rjeđe aluminijskim protektorima. Periodika zamjene protektora veže se uz redoviti servis broda, ali ne i za samo stanje protektora. Validacija stanja anoda i nivoa katodne zaštite postiže se jedino mjerenjem potencijala brodske konstrukcije prema referentnoj elektrodi, čime bi se dobio stvaran uvid u djelotvornost i stanje katodne zaštite [9].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada, provedeno je laboratorijsko korozijsko ispitivanje utjecaja istosmjernih (DC) i izmjeničnih (AC) lutajućih struja na čelik s oštećenom zaštitnom polimernom prevlakom uronjen u 3,5 % otopinu NaCl čime je simulirana morska voda te ispitivanje utjecaja mogućnosti i učinkovitosti katodne zaštite čelika žrtvovanim anodama cinka i legure aluminija.

5.1. Priprema za ispitivanje

Ispitni uzorci izrezani su iz čelične cijevi, tj. čeličnog kućnog plinskog priključka (slika 21) koji je omotan polimernom POLYKEN® zaštitnom trakom.

POLYKEN® sustav razvijen je od strane tvrtke Seal For Life Industries, SAD i pruža dugotrajnu zaštitu od korozije te se može hladno nanositi. Većina magistralnih i distributivnih cjevovoda (naftovoda, plinovoda i čeličnih vodovoda) izolirana je, odnosno zaštićena takvim antikorozivnim i mehaničkim trakama, ako nije primijenjena tvornička izolacija [22].

Svojstva tog zaštitnog sustava su [22]:

- dugotrajna prionjivost, čak i u najvlažnijim uvjetima
- potrebna slaba katodna zaštita
- otpornost na UV starenje
- fleksibilna pri niskim temperaturama
- otpornost na adheziju mikroorganizama koji mogu potaknuti koroziju
- otpornost na degradaciju u prisustvu katodne zaštite.



Slika 21. Prikaz cjevovodnog segmenta – čeličnog kućnog plinskog priključka zaštićenog prevlakom iz kojeg su izrezani ispitni uzorci




5.1.1. Ispitvanje kemijskog sastava materijala

Na uzorcima čelične cijevi, te uzorcima koji su korišteni kao žrtvovane anode ispitan je kemijski sastav fluorescentnom spektroskopijom X – zrakama na uređaju Olympus Portable XRF (slika 22). Iz dobivenih rezultata (tablica 6) vidljiv je kemijski sastav cijevi, te kemijski sastav anoda koje su korištene u katodnoj zaštiti ispitnih uzoraka.



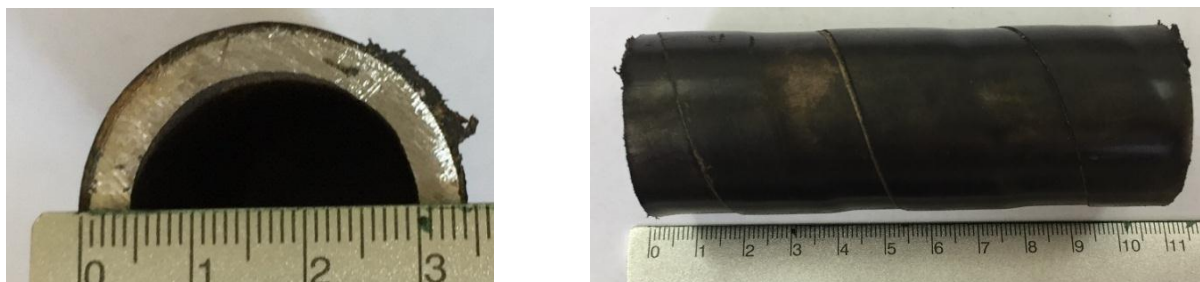
Slika 22. Olympus XRF analizator

Tablica 6. Kemijski sastav uzoraka

| Uzorci | Kemijski sastav, % | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|-------|---|-----|----|------|------|----|-------|------|----|-------|-------|----|------|------|---|------|------|
| <p>Uzorak cijevi</p>  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>El</th> <th>%</th> <th>+/-</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Si</td> <td>0.33</td> <td>0.05</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>0.44</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>99.23</td> <td>0.30</td> </tr> </tbody> </table> | El | % | +/- | Si | 0.33 | 0.05 | Mn | 0.44 | 0.03 | Fe | 99.23 | 0.30 | | | | | | |
| El | % | +/- | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 0.33 | 0.05 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.44 | 0.03 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 99.23 | 0.30 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Anoda br. 1</p>  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>El</th> <th>%</th> <th>+/-</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Si</td> <td>0.41</td> <td>0.05</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>0.20</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>99.40</td> <td>0.24</td> </tr> </tbody> </table> | El | % | +/- | Si | 0.41 | 0.05 | S | 0.20 | 0.01 | Zn | 99.40 | 0.24 | | | | | | |
| El | % | +/- | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 0.41 | 0.05 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S | 0.20 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 99.40 | 0.24 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Anoda br. 2</p>  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>El</th> <th>%</th> <th>+/-</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mg</td> <td>8.95</td> <td>0.79</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>86.00</td> <td>0.43</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0.085</td> <td>0.007</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>4.84</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>0.13</td> <td>0.02</td> </tr> </tbody> </table> | El | % | +/- | Mg | 8.95 | 0.79 | Al | 86.00 | 0.43 | Fe | 0.085 | 0.007 | Zn | 4.84 | 0.03 | W | 0.13 | 0.02 |
| El | % | +/- | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 8.95 | 0.79 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 86.00 | 0.43 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.085 | 0.007 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 4.84 | 0.03 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| W | 0.13 | 0.02 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

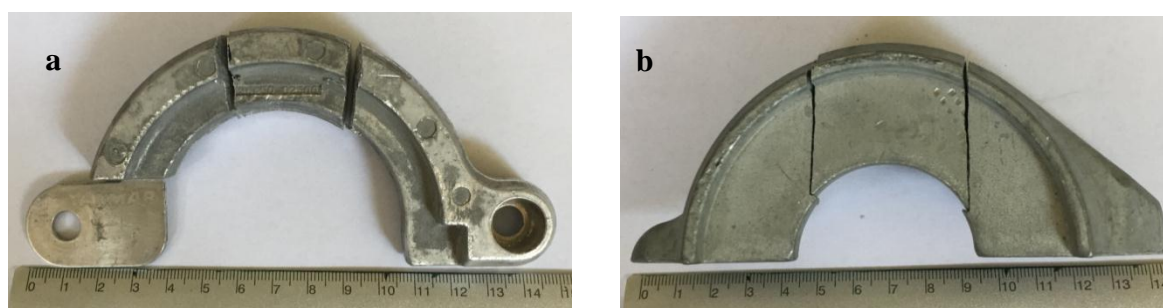
5.1.2. Priprema uzoraka izrezivanjem

Iz cjevovodnog segmenta vanjskog promjera 35 mm i unutarnjeg promjera 25 mm izrezani su ispitni uzorci duljine 100 mm (slika 23). Za potrebe ispitivanja utjecaja lutajućih struja izrezano je 6 uzoraka – po tri za ispitivanje utjecaja DC i AC lutajućih struja.



Slika 23. Ispitni uzorak nakon izrezivanja

Iz anoda koje služe za katodnu zaštitu brodskih konstrukcija, a postavljaju se u području broskog vijka izrezani su uzorci od legure aluminija i od cinka koji će poslužiti kao žrtvovane anode u ispitivanju (slika 24).



Slika 24. Anode nakon izrezivanja: a) anoda od Al legure, b) Zn anoda

5.2. Mjerenje debljine prevlake

Mjerenje debljine prevlake provedeno je uređajem Elcometer 456 (slika 25) sukladno normi HRN EN ISO 2808. Provedeno je dvadeset mjerenja debljine prevlake te su rezultati prikazani u tablici 7.



Slika 25. Mjerni set Elcometer 456 s uređajem za ispitivanje debljine prevlake (lijevo), postupak mjerenja debljine prevlake (desno)

Tablica 7. Rezultati mjerenja debljine prevlake

| Mjerene vrijednosti | Izmjerene vrijednosti |
|---|-----------------------|
| Broj mjerenja | 20 |
| Minimum [μm] | 491 |
| Maksimum [μm] | 1031 |
| Srednja vrijednost [μm] | 815,2 |
| Standardna devijacija [μm] | 226,2 |

Izmjerene vrijednosti pokazuju veliku vrijednost standardne devijacije, te veliku razliku između minimalne i maksimalne izmjerene debljine prevlake. To je zbog samog postupka nanošenja prevlake namotavanjem, zbog kojeg se javljaju zone preklapanja zaštitne polimerne trake koje imaju dvostruku debljinu prevlake.

5.3. Priprema uzoraka – oštećivanje prevlake i spajanje anoda

Kako bi se simuliralo oštećenje prevlake, zaštitna polimerna prevlaka je namjerno oštećena bušenjem svrdlom $\phi 3,2$ mm s obje strane ispitnih uzoraka kako bi se omogućio ulaz i izlaz lutajuće struje. Oštećenja su napravljena na svih 6 uzoraka. Slika 26 prikazuje izgled oštećenja prevlake na uzorku.



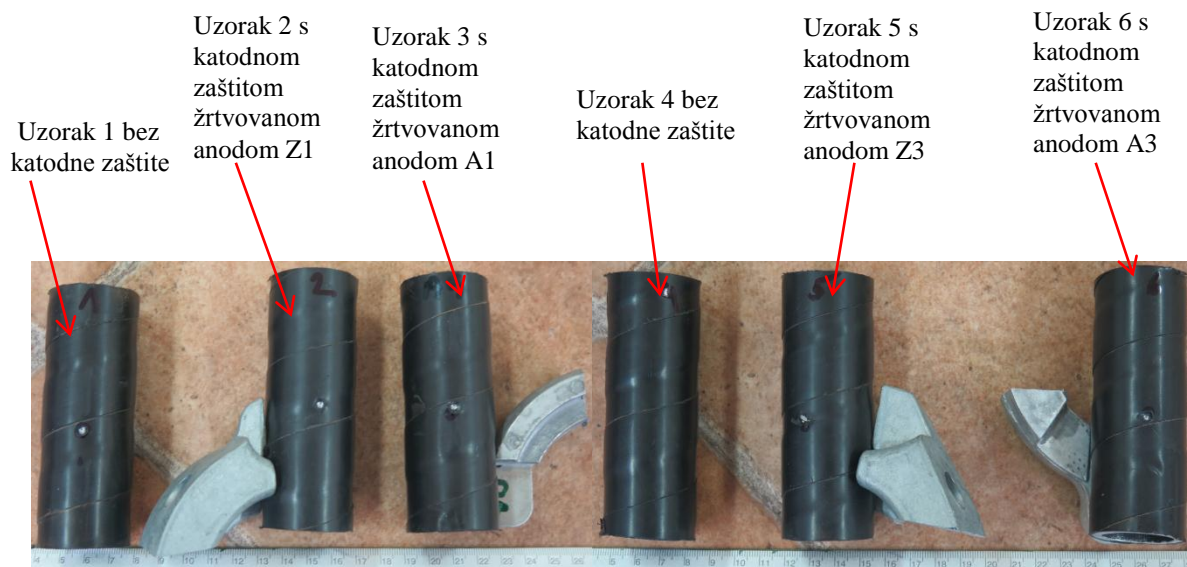
Slika 26. Prikaz uzorka s izvedenim oštećenjem prevlake

Na pojedine su uzroke pričvršćene anode od Zn i Al legure kojima je prije ispitivanja izmjerena masa na vagi KERN EMB 2200-0 (tablica 8).

Tablica 8. Mase anoda prije ispitivanja

| Oznaka anode | Masa anode |
|--------------|------------|
| Z1 | 247 g |
| Z3 | 239 g |
| A1 | 45 g |
| A3 | 56 g |

Anode su pričvršćene na uzorke cijevi vijčanim spojem (slika 27). Na uzorke 1 i 4 nisu pričvršćene anode te je na njima provedeno ispitivanje kako bi se utvrdila otpornost na lutajuće struje bez žrtvovanih anoda. Na uzorke 2 i 5 spojene su anode od Zn, na uzorak 2 spojena je anoda Z1, a na uzorak 5 spojena je anoda Z3. Na uzorke 3 i 6 spojene su anode od Al legure, na uzorak 3 spojena je anoda A1, a na uzorak 6 spojena je anoda A3.



Slika 27. Prikaz svih ispitnih uzoraka i njihovih oznaka s pričvršćenim anodama

Donji dio ispitnih uzoraka cijevnih segmenata izloženih elektrolitu, tj. 3,5 % otopini NaCl dodatno su zaštićeni trakom STOPAQ® s ciljem smanjenja izloženosti, tj. nezaštićene površine da bi se postiglo da su na uzorcima izložena djelovanju lutajućih struja samo mjesta na kojima je oštećenje prevlake prikazano ranije slikom 27.

Korišteni STOPAQ® sustav zaštite je traka koja se sastoji od potpuno amorfne, neumrežene, nepolarne polimerne strukture koja kad se nanese postaje potpuno vodonepropusna. Za razliku od konvencionalnih traka, ova prevlaka ponaša se slično kao tekućina tako da obuhvati cijelu površinu i omogućuje lako nanošenje. Koristi se kod popravka cjevovoda, spajanja cijevi, podzemnih ventila, prirubnica, komunalnih cjevovoda te kod popravka niskotlačnih puštanja [23].

Svojstva STOPAQ® sustava [23]:

- nepropustan za vodu, kisik i bakterije
- odlična prionjivost na čelik, i na površine prevučene PE, PP, FBE
- potrebna minimalna priprema površine
- jednostavno rukovanje i nanošenje, nema opasnih kemikalija
- temperatura djelovanja -40 do 95°C
- otporan na katodno odvajanje

Slika 28 prikazuje donji rub uzorka s nanesenom trakom STOPAQ.

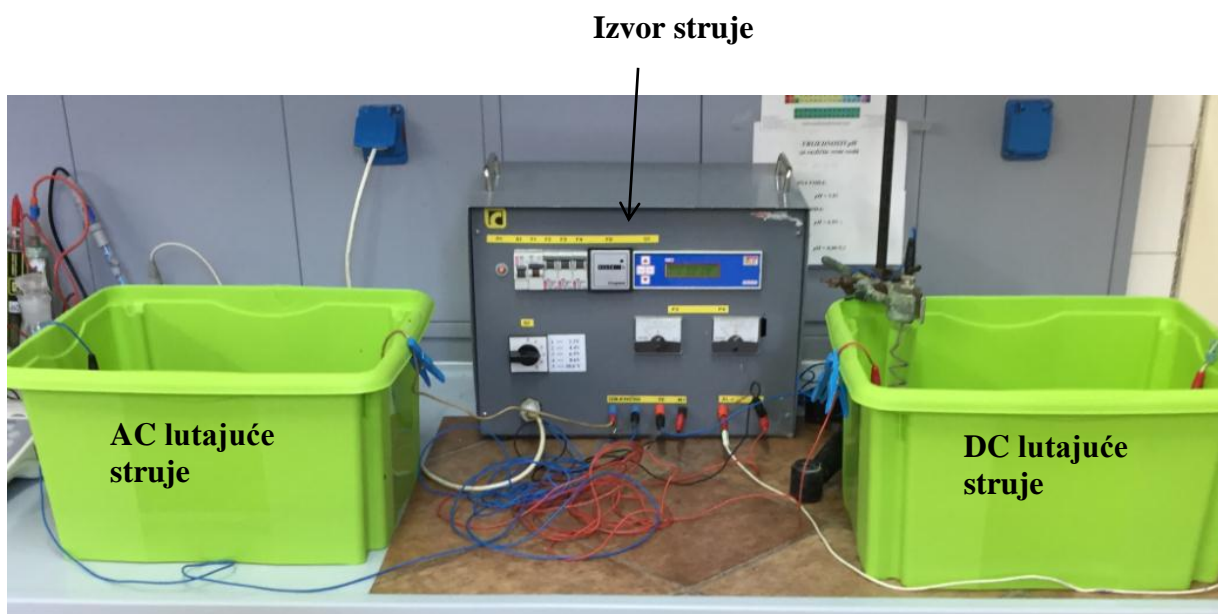


Slika 28. Rub uzorka zaštićen STOPAQ® trakom

5.4. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama - prikaz provedbe ispitivanja

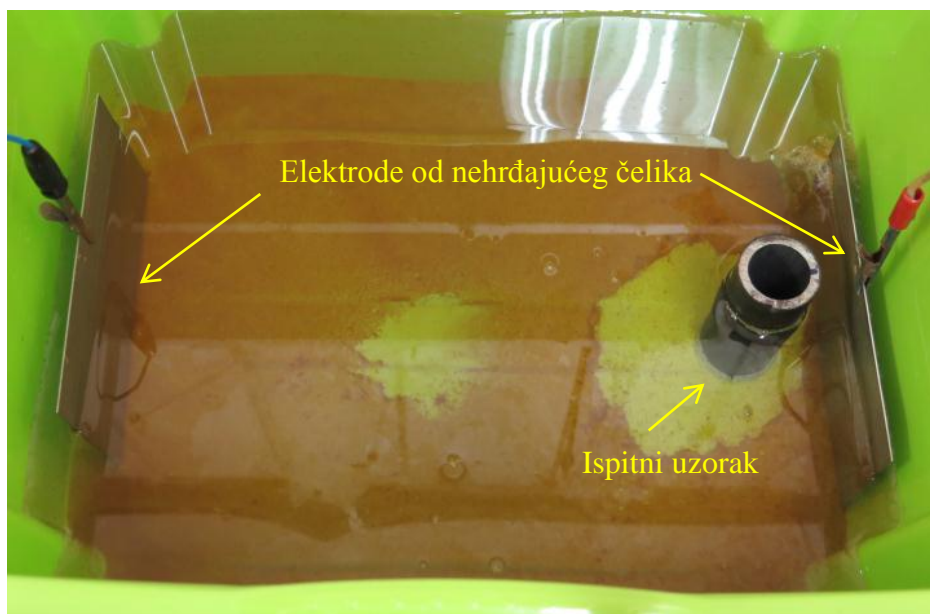
Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama provedeno je izlaganjem ispitnih uzoraka izmjeničnoj struji (AC) i istosmjernoj struji (DC) u 3,5 % otopini NaCl kojom je simuliran utjecaj morske vode.

Kao izvor lutajućih struja poslužio je transformator – ispravljač (slika 29) na kojem su postavljeni odabrani parametri. Prema optimalnim vrijednostima, vrijednost potencijala morala bi biti 1,10 V prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl no postavljen je potencijal od 1,52 V zbog ubrzavanja procesa korozije. Napon izmjenične struje je postavljen na 6,5 V; dok je napon istosmjerne struje 4,3 V i jakost struje 2 A.

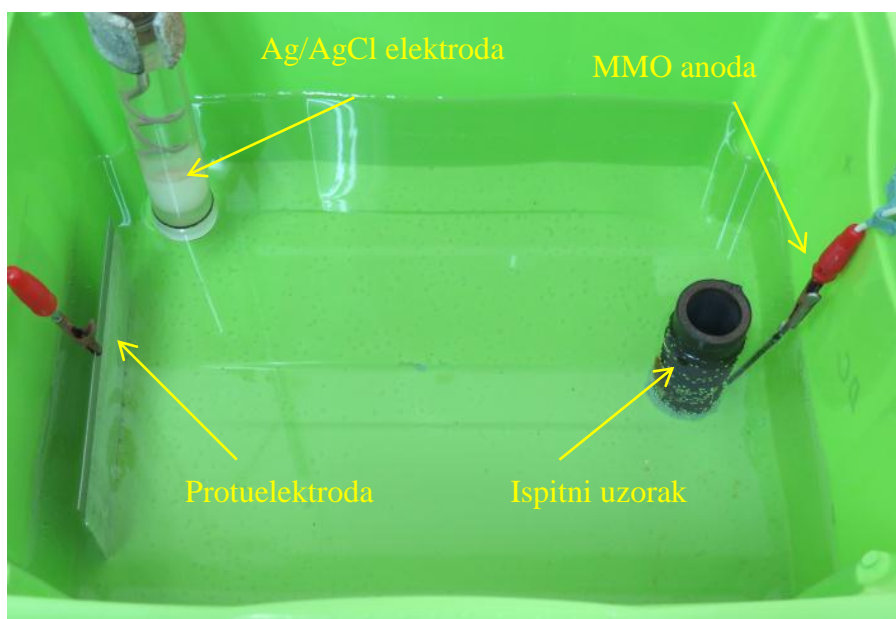


Slika 29. Prikaz ispitnog sustava

Ispitivanja su provedena tako da su u posudu s elektrolitom postavljeni ispitni uzorci i elektrode od nehrđajućeg čelika koje su spojene na izvor AC lutajuće struje, slika 30. Pri ispitivanju utjecaja DC lutajućih struja korištena je MMO anoda, protuelektroda (katoda) od nehrđajućeg čelika te referentna elektroda Ag/AgCl za mjerenje potencijala, slika 31.



Slika 30. Prikaz provedbe ispitivanja utjecaja AC lutajućih struja







Slika 31. Prikaz provedbe ispitivanja utjecaja DC lutajućih struja

5.4.1. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama - nezaštićeni uzorci

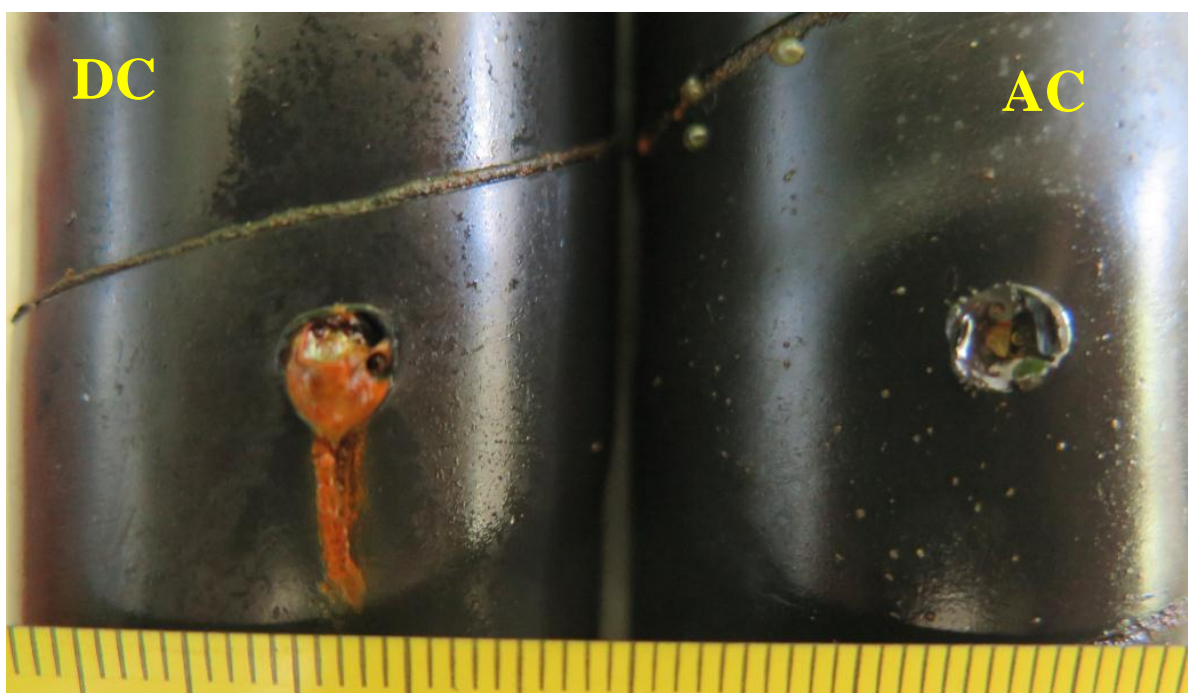
Uzorci su snimani tijekom ispitivanja nakon 48 h i 96 h (tablica 9). Vidljivo je da su nastali intenzivniji korozijski produkti na uzorku 4 koji bio izložen DC lutajućoj struji na mjestu izlaska lutajuće struje iz uzorka cijevi u području oštećenja zaštitne prevlake dok su kod uzorka izloženog AC lutajućoj struji nastala manja oštećenja na oba mjesta na kojima je bila oštećena prevlaka, ali je došlo do intenzivnog otapanja elektroda od nehrđajućeg čelika i nastanka taloga korozijskih produkata u ispitnim posudama.

Tablica 9. Prikaz vizualnog pregleda uzoraka tijekom ispitivanja

| AC lutajuće struje | |
|---|--|
|  |  |
| 48 h | 96 h |
| DC lutajuće struje | |
|  |  |
| 48 h | 96 h |

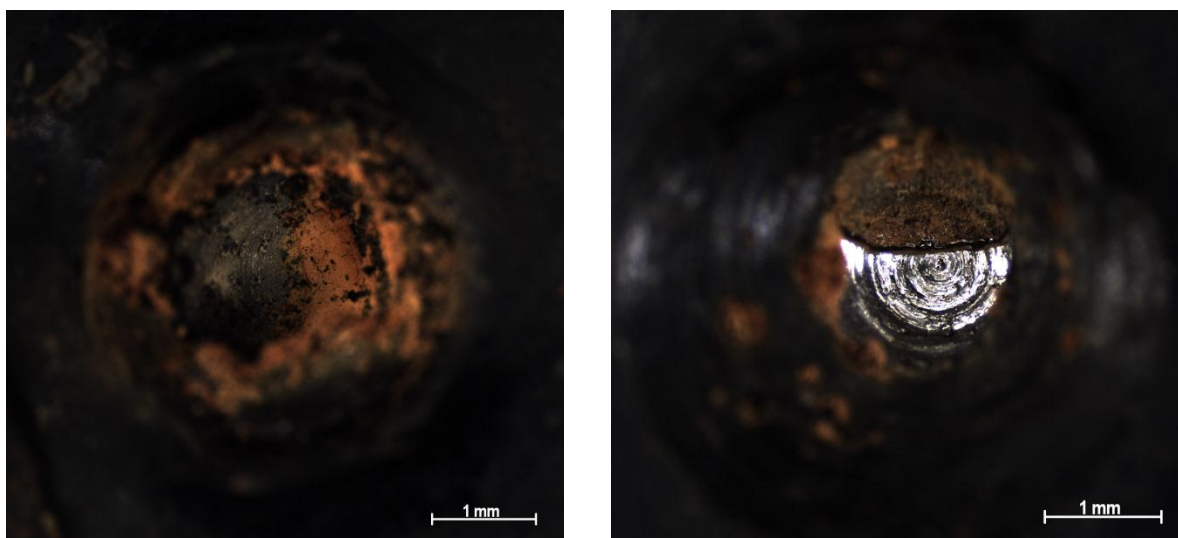
Nakon 96 h ispitivanja uzorci su izvađeni, vizualno pregledani te je na njima provedeno stereomikroskopsko ispitivanje korištenjem stereomikroskopa Leica MZ6.

Provedenim ispitivanjima utvrđen je znatno veći utjecaj na pojavu oštećivanja istosmjernih (DC) lutajućih struja u analiziranim zonama oštećenja zaštitne prevlake, slika 32.

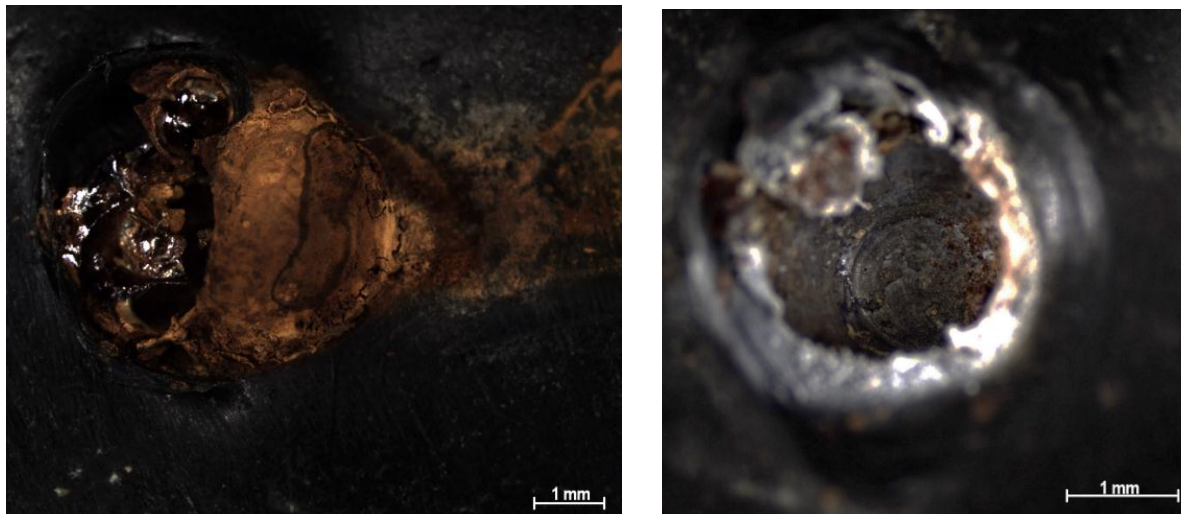


Slika 32. Usporedba uzoraka izloženih DC (lijevo) i AC (desno) lutajućoj struji. Vidljiv je značajno veći intenzitet oštećivanja uzorka izloženog DC struji u analiziranom području oštećenja prevlake

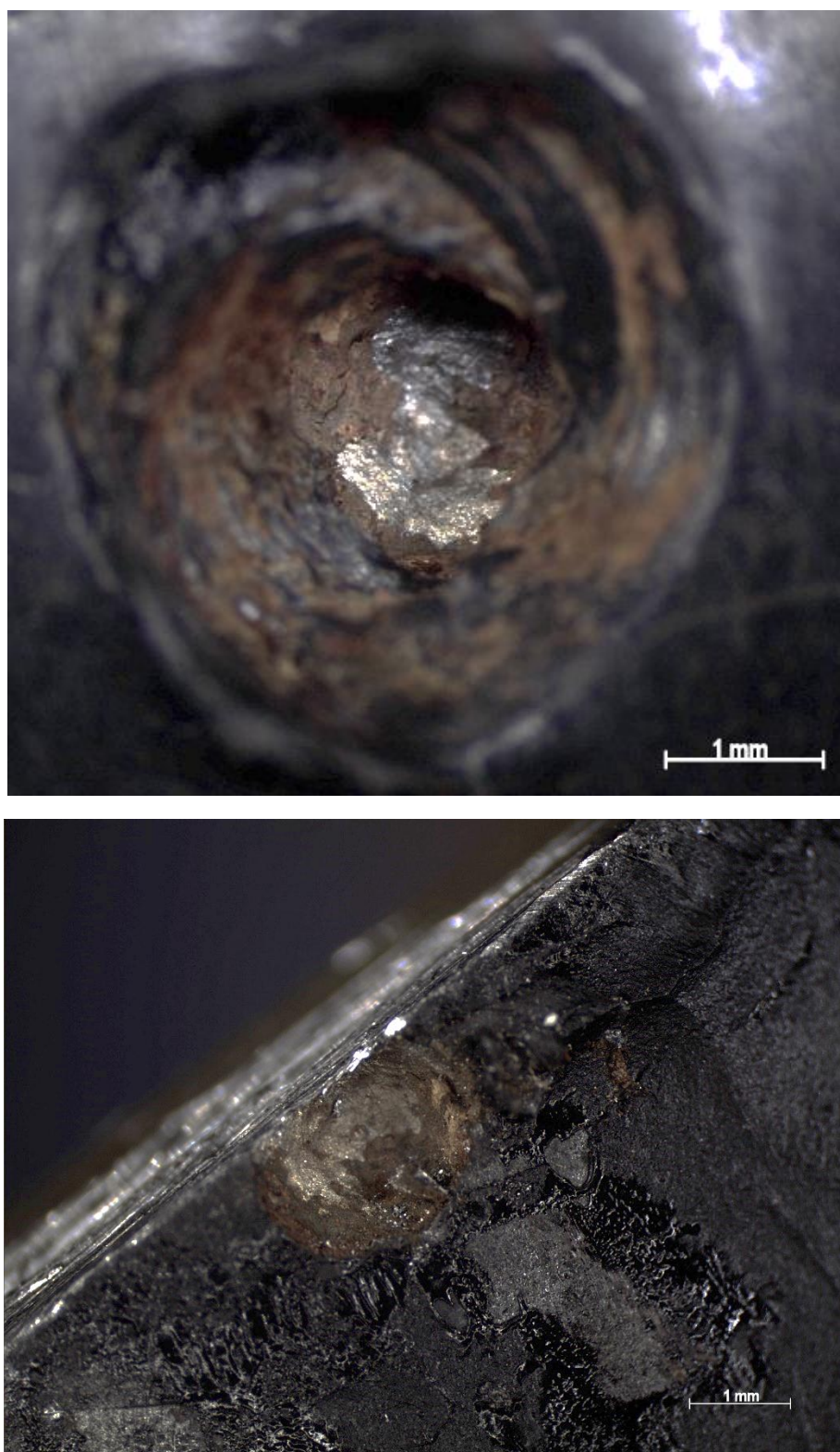
Na uzorku izloženom djelovanju AC lutajuće struje (uzorak 1) došlo je do približno jednakomjerne pojave korozije s obje strane cijevi u zoni oštećenja zaštitne prevlake, slika 33, dok je na uzorku izloženom djelovanju istosmjerne DC lutajuće struje (Uzorak 4) pojava korozije vidljiva samo na strani uzorka gdje je istosmjerna lutajuća struja izlazila, slika 34. Slikom 35 prikazano je analizirano područje s oštećenjem prevlake nakon uklanjanja korozivskih produkata i izrezivanja u toj zoni na kojoj se uočava specifična morfologija površine izložene djelovanju lutajućih DC struja.



Slika 33. Stereomikroskopske snimke oba područja s oštećenjem zaštitne prevlake uzorka izloženog djelovanju AC lutajuće struje (uzorak 1). U oba lokaliteta uočljivi su korozijski produkti



Slika 34. Stereomikroskopske snimke oba područja s oštećenjem zaštitne prevlake uzorka izloženog djelovanju DC lutajuće struje (uzorak 4). Na mjestu izlaska lutajuće struje vidljiv je intenzivan nastanak korozijskih produkata (lijevo) kojih nema u zoni nasuprot MMO anode (desno)

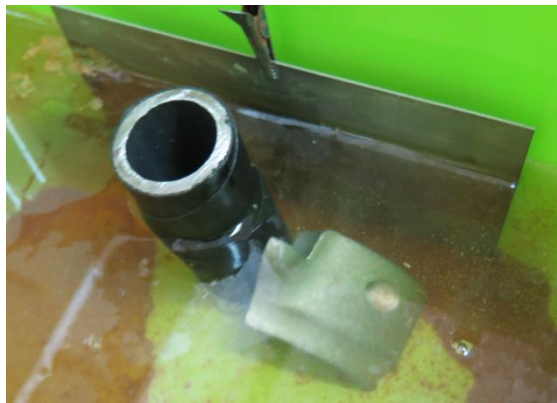
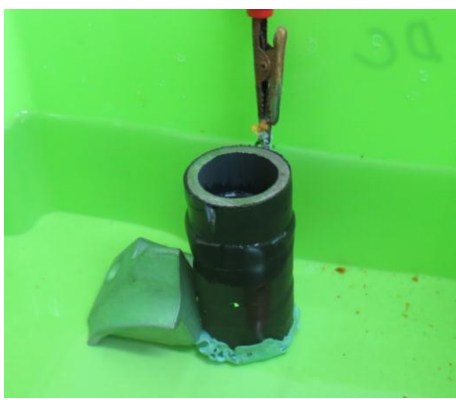
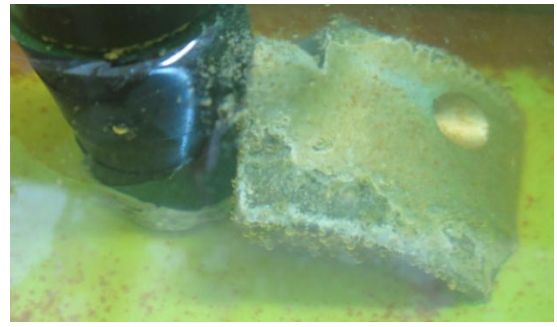
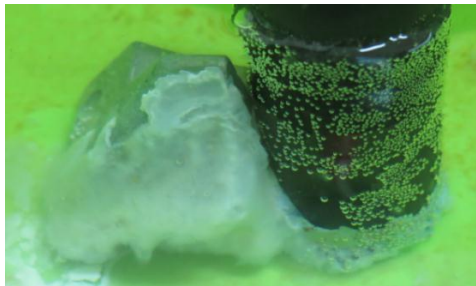

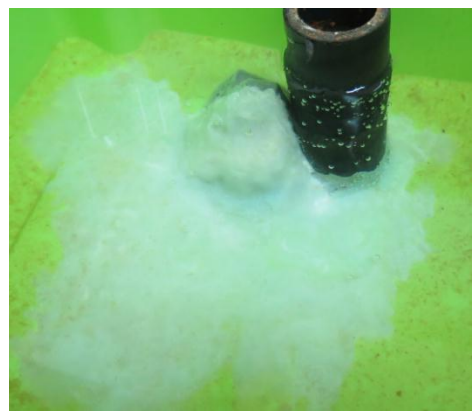


Slika 35. Stereomikroskopske snimke područja s oštećenjem prevlake nakon uklanjanja korozivskih produkata (gore) i nakon poprečnog izrezivanja u toj zoni (dolje).

5.5. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama na uzorcima s katodnom zaštitom žrtvovanim Zn anodama

Ispitivanje je provedeno na uzorcima 2 i 5 koji su zaštićeni žrtvovanim anodama od Zn oznaka Z1 i Z3. Uzorci su uronjeni u istu otopinu kao i uzorci 1 i 4. Tablica 10 prikazuje uronjene uzorke tijekom ispitivanja utjecaja izmjeničnih (AC) i istosmjernih (DC) lutajućih struja.

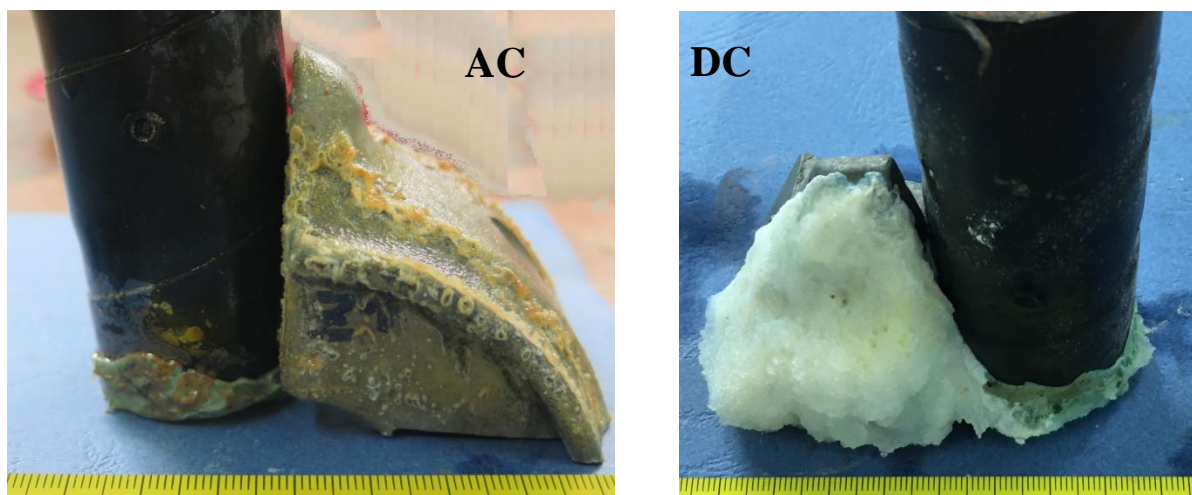
Tablica 10. Prikaz ispitivanja utjecaja lutajućih struja na uzorke zaštićene žrtvovanim anodama od Zn

| Vremenski period | Izmjenična lutajuća struja (AC) | Istosmjerna lutajuća struja (DC) |
|---------------------|---|--|
| Početak ispitivanja |  |  |
| Nakon 48 h |  |  |
| Nakon 96 h |  |  |

Iz tablice 10 vidljivo je da se tijekom provedbe ispitivanja intenzivira pojava otapanja žrtvujućih Zn anoda kojima su štice mjesto oštećenja zaštitne prevlake.

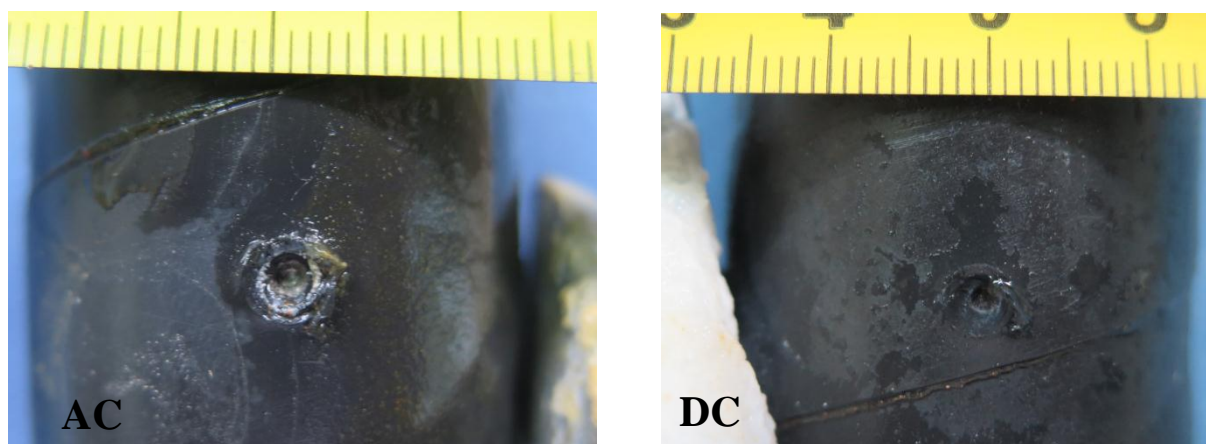
Nakon 96 h ispitivanja uzorci su izvađeni iz posuda te su vizualno pregledani i stereomikroskopski analizirani.

Slikom 36 dana je usporedba stanja Zn žrtvujućih anoda nakon ispitivanja. Vidljivo je da je pri djelovanju istosmjernih DC lutajućih struja došlo do znatno intenzivnijeg otapanja žrtvujuće anode i nastanka voluminoznih korozivskih produkata cinka.



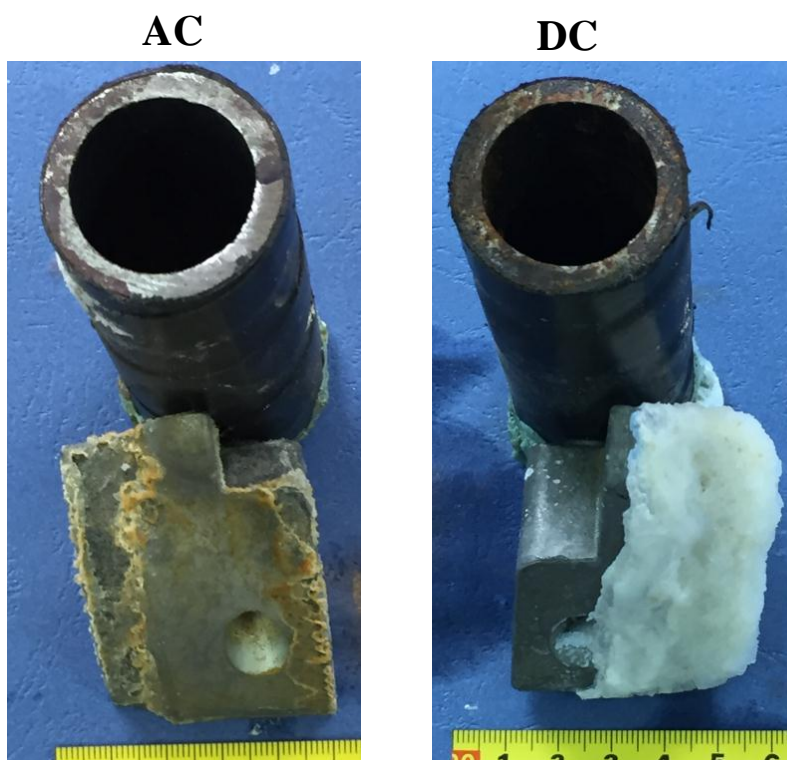
Slika 36. Prikaz ispitnih uzoraka po završetku ispitivanja; lijevo – uzorak 2 izložen djelovanju AC lutajućih struja sa žrtvovanom anodom Z1, desno – uzorak 5, DC lutajuća struja, anoda Z3

Analizirajući zonu s oštećenjem prevlake, koju se i štitilo Zn anodama može se zaključiti da su one efikasno onemogućile korozivne procese izazvane lutajućim AC i DC strujama jer se ne uočavaju nikakvi korozivski produkti u tom području, slika 37.



Slika 37. Područja s oštećenjem prevlake: lijevo – uzorak 2, desno – uzorak 5; ne uočavaju se korozijski produkti

Na slici 38 su dodatno prikazani uzorci nakon ispitivanja na kojoj je vidljivo da je žrtvovana Zn anoda koja je štitila uzorak 5 od štetnog djelovanja DC lutajuće struje oštećena samo sa strane na kojoj je izlazila istosmjerna struja, dok je anoda koja je bila izložena djelovanju AC struje oštećena ravnomjerno po cijeloj svojoj površini.



Slika 38. Uzorci 2 i 5 nakon ispitivanja

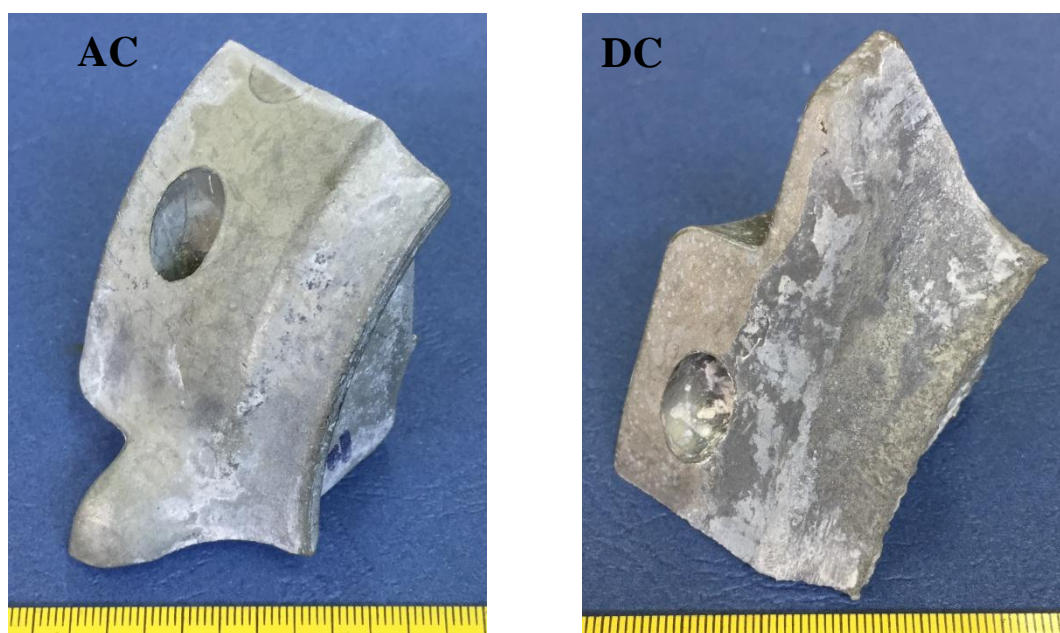
Anode su zatim odvojene od uzoraka i temeljito očišćene četkom pod mlazom vode od nastalih korozivskih produkata te je izmjerena njihova masa, tablica 11, u kojoj je dana usporedba s masom prije ispitivanja. Iz nje je vidljivo značajno veći gubitak mase, tj. otapanje Zn anode izložene djelovanju istosmjerne (DC) lutajuće struje.

Tablica 11. Masa žrtvovanih anoda prije i poslije ispitivanja

| | Anoda Z1 AC lutajuća struja | Anoda Z3 DC lutajuća struja |
|------------------------|--|--|
| Masa prije ispitivanja | 247 g | 239 g |
| Masa nakon ispitivanja | 246 g | 234 g |
| Gubitak mase | 1 g | 5 g |

Slika 39 prikazuje očišćene anode, te karakter njihovog oštećenja zbog utjecaja lutajućih struja. Anoda Z1 na koju su djelovale izmjenične (AC) lutajuće struje otapala se jednakomjerno po cijeloj površini, dok se anoda Z3, na koju su djelovale istosmjerne (DC) lutajuće struje, otapala samo u području gdje je struja izlazila iz anode.

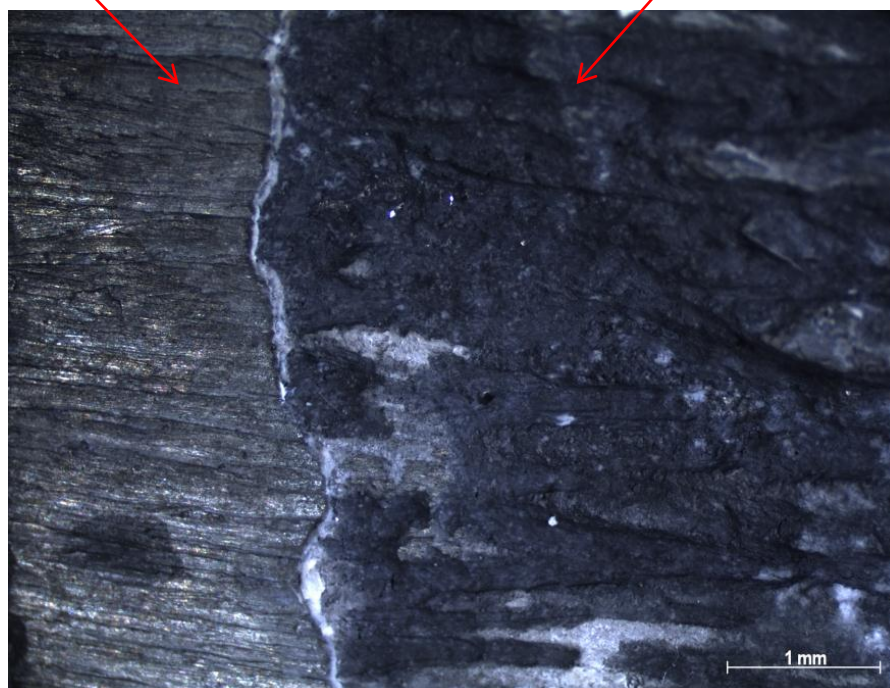
Granično područje površine anode Z3 prikazano je stereomikroskopskom snimkom na slici 40 na kojoj su uočljiva područja otapanja (na dijelu površine na kojem su DC lutajuće struje izlazile) te područja u kojem nema otapanja.



Slika 39. Prikaz oštećenja anoda uzrokovano lutajućim strujama; lijevo – anoda Z1, desno anoda Z3

Neoštećena površina

Oštećena površina

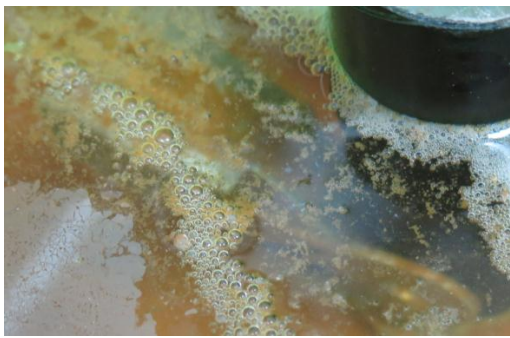


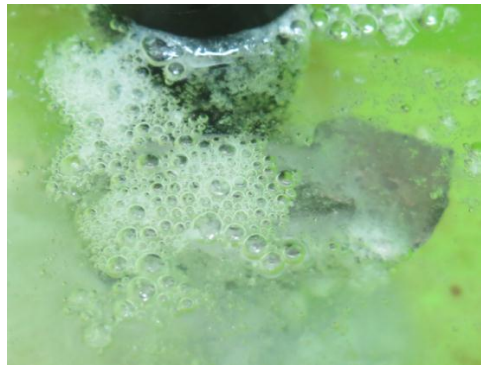

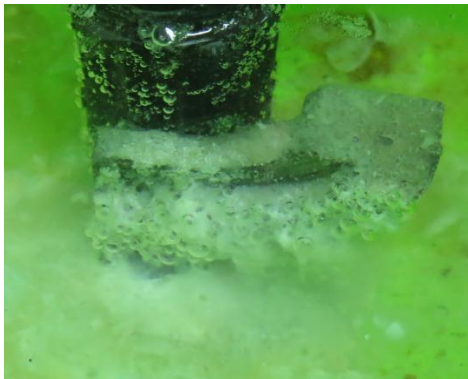


Slika 40. Anoda Z3 izložena djelovanju DC lutajuće struje, granica oštećenja

5.6. Ispitivanje korozije izazvane lutajućim strujama na uzorcima s katodnom zaštitom žrtvovanim anodama od Al legure

Ispitivanje uzoraka 4 i 6 provedeno je pri istim uvjetima i parametrima. Jedina razlika je što su korištene žrtvovane anode od legure aluminija (anode s oznakama A1 i A3). Tablica 12 prikazuje uronjene uzorke tijekom ispitivanja utjecaja izmjeničnih (AC) i istosmjernih (DC) lutajućih struja.

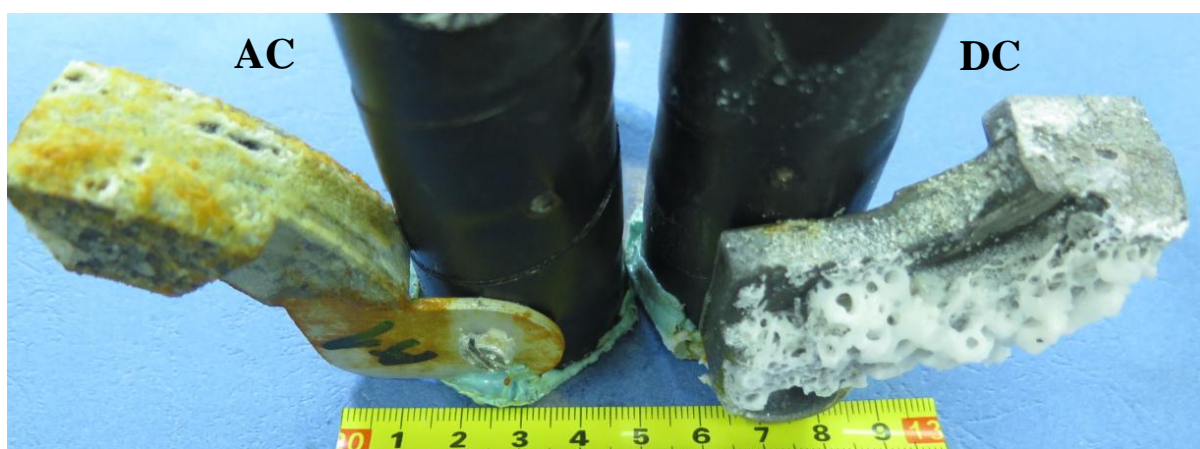
Tablica 12. Prikaz ispitivanja utjecaja lutajućih struja na uzorke zaštićene žrtvovanim anodama od Al legure

| Vremenski period | Izmjenična lutajuća struja (AC) | Istosmjerna lutajuća struja (DC) |
|---------------------|---|--|
| Početak ispitivanja |  |  |
| Nakon 48 h |  |  |
| Nakon 96 h |  |  |

Iz tablice 12 vidljivo je da se tijekom provedbe ispitivanja intenzivira pojava otapanja žrtvujućih anoda od Al legure kojima su štice mjesto oštećenja zaštitne prevlake.

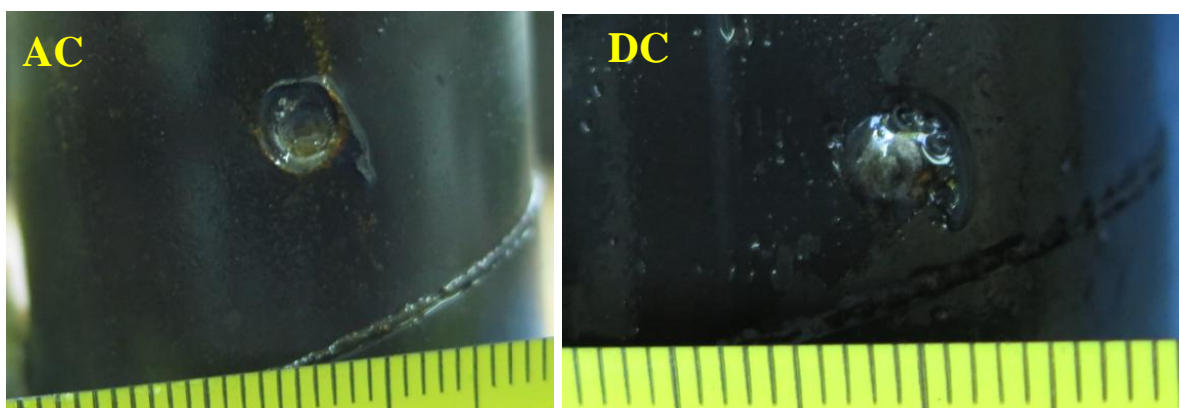
Nakon 96 h ispitivanja uzorci su izvađeni te su vizualno pregledani i stereomikroskopski analizirani.

Slikom 41 dana je usporedba izgleda žrtvujućih anoda od Al legure nakon ispitivanja. Vidljivo je da je pri djelovanju istosmjernih DC lutajućih struja došlo do znatno intenzivnijeg nastanka voluminoznih korozivskih produkata aluminija.



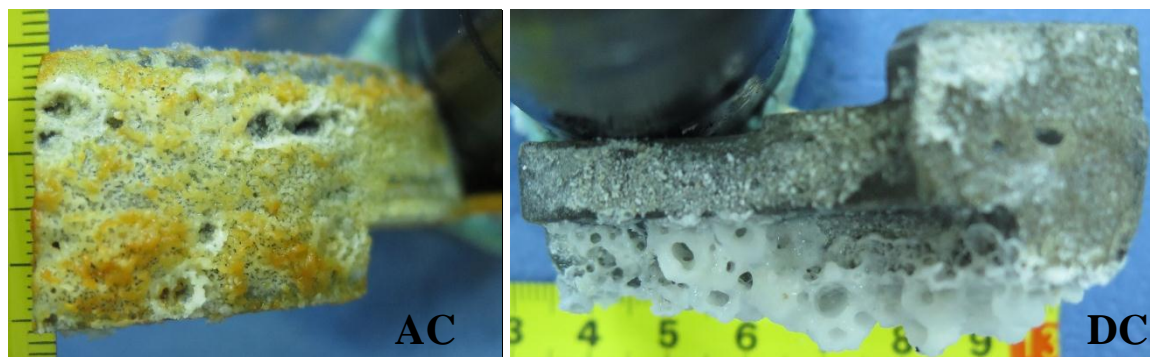
Slika 41. Prikaz uzoraka nakon ispitivanja

Analizirajući zonu s oštećenjem prevlake, koju se i štiti anodama može se zaključiti da su one efikasno onemogućile korozivske procese izazvane lutajućim AC i DC strujama jer se ne uočavaju nikakvi korozivski produkti u tom području, slika 42.



Slika 42. Uzorci nakon ispitivanja; lijevo – uzorak 3, desno – uzorak 6

Na slici 43 su dodatno prikazane korištene žrtvujuće anode od legure aluminija nakon ispitivanja na kojoj je vidljivo da je žrtvovana anoda koja je štitila uzorak 6 od štetnog djelovanja DC lutajuće struje oštećena samo sa strane na kojoj je izlazila istosmjerna struja, dok je anoda koja je bila izložena djelovanju AC struje oštećena ravnomjerno po cijeloj svojoj površini.



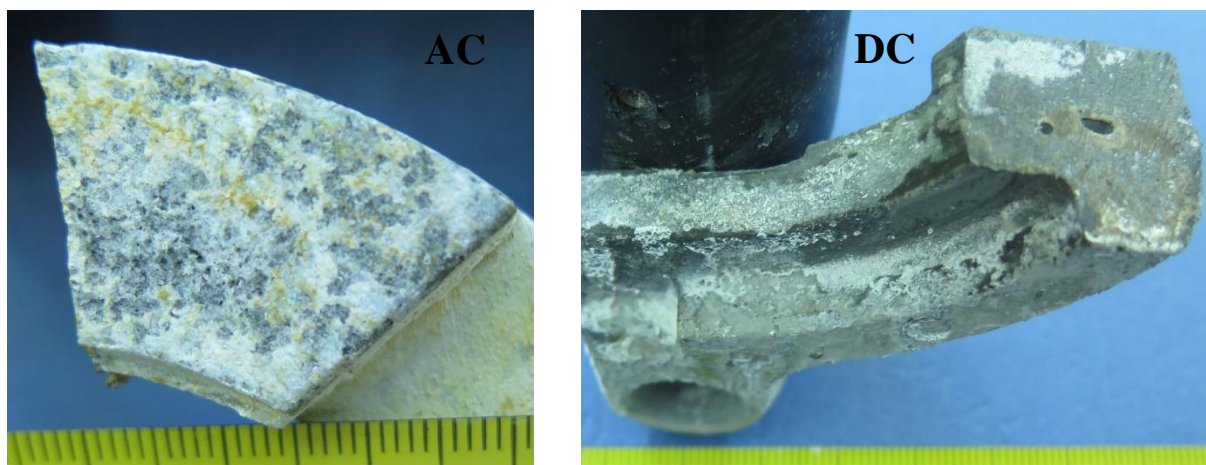
Slika 43. Anode od Al legure nakon ispitivanja; lijevo – uzorak 3, desno – uzorak 6

Anode su zatim odvojene od uzoraka i temeljito očišćene četkom pod mlazom vode od nastalih korozivskih produkata te je izmjerena njihova masa, tablica 13, u kojoj je dana usporedba s masom prije ispitivanja. Iz nje je vidljiv jednak gubitak mase tijekom provedbe ispitivanja.

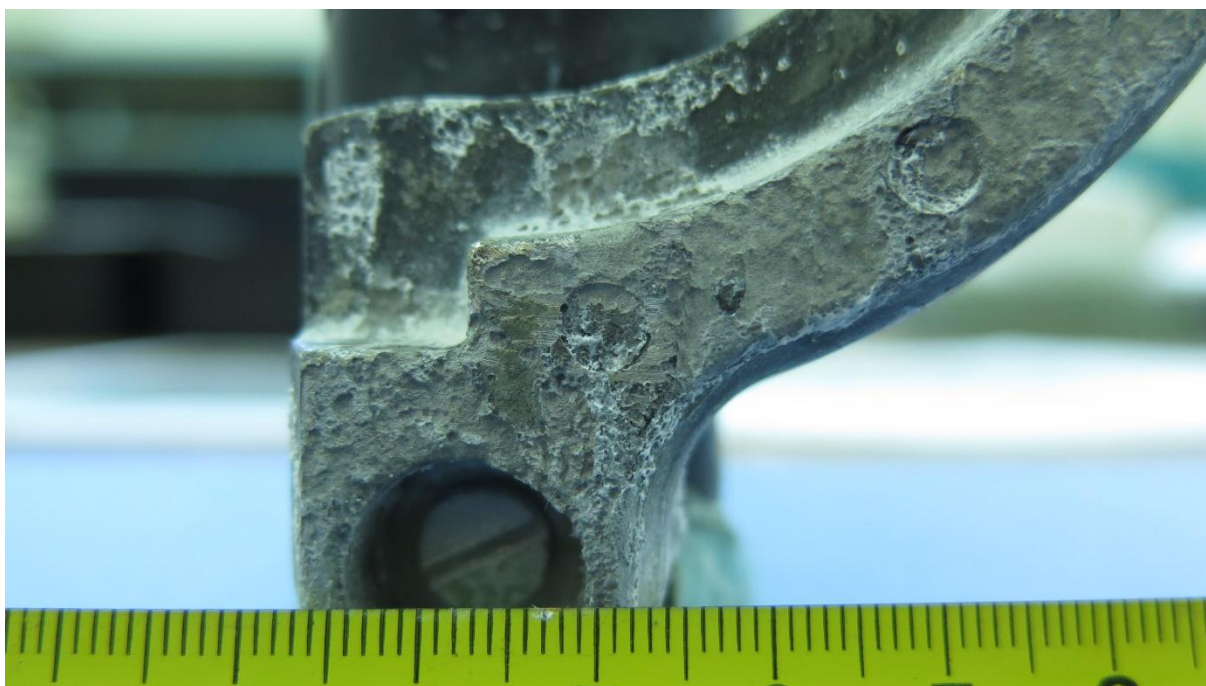
Tablica 13. Masa žrtvovanih anoda od Al legure prije i poslije ispitivanja

| | Anoda A1 AC lutajuća struja | Anoda A3 DC lutajuća struja |
|------------------------|--|--|
| Masa prije ispitivanja | 45 g | 56 g |
| Masa nakon ispitivanja | 44 g | 55 g |
| Gubitak mase | 1 g | 1 g |

Slika 44 prikazuje očišćene anode, te karakter njihovog oštećenja zbog utjecaja lutajućih struja. Anoda A1 na koju su djelovale izmjenične (AC) lutajuće struje otapala se jednakomjerno po cijeloj površini, dok se anoda A3, na koju su djelovale istosmjerne (DC) lutajuće struje, otapala samo u području gdje je struja izlazila iz anode. U tom području površine utvrđena je karakteristična morfologija nastalih oštećenja anode uslijed djelovanja lutajućih struja, slika 45.

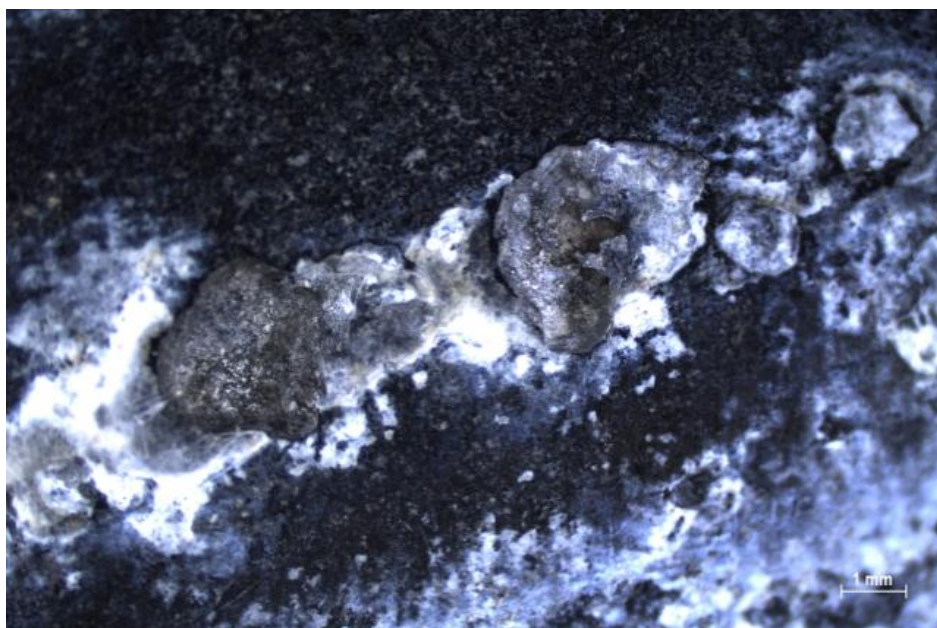


Slika 44. Žrtvovane anode od Al legure nakon čišćenja; lijevo anoda A1, desno anoda A3



Slika 45. Detaljniji prikaz površine anode A3 s vidljivom karakterističnom morfologijom površine oštećene lutajućim strujama

U karakterističnim lokalitetima površine korištenih žrtvovanih anoda od Al legure provedena su stereomikroskopska ispitivanja, slika 46. Vidljivo je da su na anodi izloženoj djelovanju izmjenične (AC) lutajuće struje nastala intenzivnija lokalna oštećenja, dok je kod anode koja je štitila uzorak od djelovanja istosmjerne (DC) lutajuće struje vidljiva granica između oštećenog dijela površine (koji se otapao) i na kojem je izlazila lutajuća struja te neoštećenog dijela površine.



Slika 46. Stereomikroskopske snimke površine anoda od Al legure nakon ispitivanja: gornja slika – lokalna oštećenja anode A1 izložene AC struji, donja slika – granica oštećenja anode A3 izložene djelovanju DC struje

5.7. Analiza rezultata ispitivanja

Rezultati provedenog ispitivanja pokazuju kako lutajuće struje mogu štetno utjecati na korozijsko oštećivanje konstrukcija. Kod ispitnih uzoraka 1 (AC lutajuća struja) i 4 (DC lutajuća struja) koji nisu bili katodno zaštićeni, došlo je do pojave korozijskog oštećenja u području u kojem je zaštitna prevlaka bila oštećena, dok je zaštitna traka kojom je štićen ostatak ispitnih uzoraka uspješno zaštitila od korozije te nije došlo do njezinog odvajanja. Utvrđeno je da je pri izlaganju istosmjernoj (DC) lutajućoj struji do oštećivanja materijala došlo samo na mjestu izlaska lutajuće struje, dok su ta oštećenja kod uzorka izloženog djelovanju izmjenične (AC) struje prisutna u oba oštećena područja.

Nadalje, na uzorcima 2 i 5 koji su bili katodno zaštićeni žrtvovanim anodama cinka nije došlo do pojave korozijskog oštećivanja, već samo do otapanja anoda. Anoda koja je štitila uzorak izložen istosmjernoj (DC) lutajućoj struji značajno se pritom brže otapala jer je njen gubitak mase bio 5 puta veći od gubitka mase anode koja je bila izložena djelovanju izmjenične (AC) struje. Utvrđeno je i da je do anodnog otapanja pri DC struji došlo samo na području izlaska istosmjerne struje iz žrtvovane anode, dok su anode izložene djelovanju AC struje oštećene jednoliko po cijeloj izloženoj površini, što je utvrđeno i pri ispitivanju sa žrtvovanim anodama od Al legure.

Kod ispitnih uzoraka 3 i 6, koji su bili katodno štićeni žrtvovanim anodama od legure aluminija, također nije došlo do pojave korozijskog oštećivanja. Anode A1 (AC lutajuća struja) i A3 (DC lutajuća struja) uspješno su katodno zaštitile uzorke svojim otapanjem koje je u oba slučaja bilo jednakog intenziteta, tj. na anodama je utvrđen jednak gubitak mase u iznosu od 1g. S obzirom na to da je kod ispitivanja djelotvornosti zaštite uz korištenje cinkovih anoda, pri DC lutajućim strujama utvrđen gubitak mase od 5 g može se zaključiti da bi zaštita anodama od legure aluminija bila dugotrajnija.

6. ZAKLJUČAK

Katodna zaštita je jedna od najvažnijih vrsta zaštite od korozije. Gotovo je nezaobilazna kod raznih konstrukcija zbog toga što im uvelike produžuje vijek trajanja. Uz zaštitu premazima, katodna zaštita je neizostavna metoda zaštite od korozije u brodogradnji kao i za zaštitu različitih drugih konstrukcija izloženih djelovanju morske vode. Ona mijenja vanjske činitelje oštećivanja smanjenjem pokretne sile korozijskih procesa. Katodna zaštita žrtvovanim anodama spada u jednostavnije i nerijetko jeftinije tehnologije zaštite podvodnih konstrukcija od korozije, ali anode su ograničenog trajanja i potrebno ih je periodički mijenjati. Ova vrsta zaštite vrlo je učinkovita i isplativa tehnologija zaštite od korozije. Uz zaštitne premaze, primjenom katodne zaštite može se osigurati dugi eksploatacijski vijek šticeđenih konstrukcija. Katodna zaštita pružat će adekvatnu zaštitu samo ako je pravilno instalirana i održavana, zbog čega je potrebno periodički kontrolirati njezin rad.

Vrlo velik značaj pridaje se i zaštiti od razarajućeg korozijskog djelovanja lutajućih struja, struja koje nekontrolirano teku elektrolitom, a uzrokovane su greškama i neispravnim strujnim krugovima te radom obližnjih izvora struje, npr. bliskih konstrukcija koje se štite električnim metodama katodne zaštite. Pretežno se radi o istosmjernim strujama, koje su i opasnije sa stajališta korozijskog oštećivanja, iako se ponekad javljaju izmjenične lutajuće struje koje, iako u manjoj mjeri, jednako tako štetno djeluju. Postupkom dreniranja lutajućih struja konstrukcije se zaštićuju od korozijskog napada lutajućih struja koji mogu biti katastrofalni.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je korozijsko ispitivanje utjecaja lutajućih izmjeničnih i istosmjernih struja na intenzitet oštećivanja područja u kojima je zaštitna polimerna traka kojom su šticeđeni čelični uzorci bila oštećena. Ispitivanje je provedeno u 3,5 % otopini NaCl koja je simulirala uvjete izloženosti morskoj vodi. Ispitivanje je provedeno na uzorcima bez katodne zaštite, te na uzorcima s katodnom zaštitom žrtvovanim anodama cinka i legure aluminija. Analizom rezultata provedenih ispitivanja može se zaključiti:

- katodnom zaštitom žrtvovanim anodama, moguće je zaštititi konstrukciju od djelovanja istosmjernih i izmjeničnih lutajućih struja

- izmjenične lutajuće struje korozijski oštećuju konstrukciju ili žrtvovanu anodu po cijeloj površini djelovanja, tj. korozija se javlja na svim izloženim mjestima jednakomjerno, a žrtvujuće anode se jednoliko otapaju po cijeloj izloženoj površini
- istosmjerne lutajuće struje oštećuju konstrukciju samo na mjestu njihovog izlaska iz konstrukcije, a anodno otapanje žrtvovanih anoda javlja se samo u izloženom području gdje lutajuća struja izlazi
- utvrđeno je i da su anode izrađene od legure aluminijske, sa stajališta gubitka mase, efikasnije od cinkovih anoda u uvjetima izloženosti istosmjernoj lutajućoj struji.

Dobiveni rezultati ispitivanja potvrđuju štetnost korozijskih procesa izazvanih lutajućim strujama i pokazuju da se njihov negativan utjecaj može onemogućiti korištenjem katodne zaštite žrtvujućim anodama o čemu treba voditi računa u praksi.

LITERATURA

- [1] Walter von Baeckmann, Wilhelm Schwenk, Werner Prinz: Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Elsevier Science, 1997.
- [2] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [3] Božidar Jarić, Antonija Rešetić: Korozija, elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2013.
- [4] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [5] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [6] O. Abootalebi, A. Kermanpur, M.R. Shishesaz, M.A. Golzar: Optimizing the electrode position in sacrificial anode cathodic protection systems using boundary element method, Corrosion Science, 2010.
- [7] <http://www.cathodicprotection101.com> pristupljeno 25.5.2017.
- [8] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [9] I. Stojanović, K. Kekez, D. Pažmeta: Sustav za praćenje rada katodne zaštite žrtvovanim anodama
- [10] <http://pmp-nautika.hr/images/katalog-pmp-nautika.pdf> pristupljeno 26.5.2017.
- [11] I. Esih: Načela zaštite metalnih konstrukcija od korozije u vodi i tlu, Zbornik radova seminara "Zaštita od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija", HDZaMa, Zagreb, 2005.
- [12] <http://www.katodnazastita.hr/1/MMO%20TITAN%20DISK%20ANODE.html> pristupljeno 26.4.2017.
- [13] http://www.etc-cps.com/app_marine.htm pristupljeno 26.5.2017.
- [14] X. Chen, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng: Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbanded coating, Corrosion Science, 2009.
- [15] S. Martinez, L. Valek Žulj, F. Kapor: Disbonding of underwater-cured epoxy coating caused by cathodic protection current, Corrosion Science, 2009.
- [16] Lačnjevac, Č., Gulišija, Z.: Korozija i zaštita materijala, Inženjersko društvo za koroziju, Beograd, 2012.

- [17] Ivanković A., Kekez K., Martinez S.: Detekcija štetnih učinaka na statičkih i dinamičkih lutajućih struja SCM uređajem, Zagreb
- [18] Bjegović D.: Mehanizam korozije metala, Autorizirana predavanja, Građevinski fakultet, Zagreb
- [19] <https://bib.irb.hr/datoteka/510830.SCM.pdf> pristupljeno 4.7.2017.
- [20] <http://dang.hr/wp-content/uploads/2014/11/korozija-52.pdf> pristupljeno 4.7.2017.
- [21] I. Esih: Zaštita ukopanih i uronjenih konstrukcija od korozije, Zbornik radova, Zagreb, 1999.
- [22] <http://www.sealforlife.com/products/polyken.html> pristupljeno 4.7.2017.
- [23] <http://www.sealforlife.com/products/stopaq.html> pristupljeno 4.7.2017.

PRILOZI

I. CD-R disc