

KATODNA ZAŠČITA

Bojan Zajec, Andraž Legat

Znanstveni članek

Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Prispevek predstavlja zgoščen pregled področja katodne zaščite. Princip delovanja katodne zaščite razložimo z izhodišči elektrokemije, v nadaljevanju pa osvetlimo fizikalno ozadje prevajanja električnega toka po zemljini in njegovi porazdelitev po površini ščitene elektrode. Obravnavamo obe vrsti katodne zaščite: z vsiljenim tokom in z žrtvenimi anodami. Predstavljamo različne vrste anod, njihove karakteristike, uporabo ter postavitev. Ker se mediji zelo razlikujejo po fizikalnih in kemijskih lastnostih, so razčlenjene specifične posebnosti uporabe katodne zaščite v vodi, v zemljini in v betonu. Na koncu se dotaknemo še slabosti pri prekomerni katodni zaščiti in nekaj ostalih izzivih, na katere v praksi naletimo pri uporabi katodne zaščite.

Ključne besede: katodna zaščita, korozija, anoda, vsiljeni tok, žrtvena anoda

Cathodic protection

ABSTRACT

The paper provides a concise overview of the field of cathodic protection. It explains the working principle of cathodic protection starting from electrochemistry. Further on, it explains the nature of the electric current conduction through the ground and its distribution over the surface of the protected electrode. Both types of cathodic protection are discussed: the impressed current and the sacrificial anode. Different types of anodes are presented along with their characteristics, usage, and placement. Due to the significant differences in physical and chemical properties of various media, we delineate the specific features of cathodic protection application in water, soil, and concrete. Finally, risks related to the cathodic overprotection are presented along with some other challenges that are encountered in practice when using cathodic protection.

Keywords: cathodic protection, corrosion, anode, impressed current, sacrificial anode

1 UVOD

Katodna zaščita je ena izmed vrst protikorozijske zaščite, ki je v širši javnosti, kljub svoji učinkovitosti in razširjenosti, še vedno slabo poznana. V vsakdanjem življenju se z njo običajno srečamo pri grelcih sanitarne vode (bojlerji), kjer vgrajena magnezijeva anoda preprečuje rjavenje (nepopolno emajlirane) jeklene posode tako, da magnezijeva anoda preferenčno korodira. Ta tip katodne zaščite imenujemo katodna zaščita z žrtveno anodo. Podoben primer so tudi pocinkane jeklene konstrukcije in pocinkana pločevina, kjer nanos cinka igra vlogo žrtvene anode in s tem ščiti jeklo. Pri tem je treba poudariti, da tovrstna zaščita deluje tudi na manjših mestih, kjer morda cink ni nanesen – pomembno je le, da elektrolit v celoti prekriva tako golo jeklo kot okoliško plast cinka.

2 PRINCIP DELOVANJA KATODNE ZAŠČITE

Korozija je elektrokemijski proces, kjer na anodnih mestih potekajo reakcije oksidacije, na katodnih mestih pa reakcije redukcije. Ta mesta so lahko mikroskopsko majhna in med seboj tesno pomešana, lahko pa imamo opravka z lokalno obliko korozije, kjer se jasno loči, kje je anoda in kje katoda. Na anodi se tako elektroni sproščajo in na katodi porabljajo. Vsaka korozijska celica je sestavljena iz anodnega področja in katodnega področja, ki sta preko kovine v direktnem električnem stiku in med njima teče električni tok (v obratni smeri pa tok elektronov). Za potek korozije so tako potrebni naslednji štirje elementi: anoda, katoda, električni stik med njima in pa elektrolit, po katerem teče tok v obliki gibanja ionov. Vsak od teh elementov lahko predstavlja omejitev za korozijski proces.

Ko kovino potopimo v elektrolit, se vzpostavi električna dvojna plast, ki je osnova za nastanek potencialne razlike med dvema različnima kovinama v istem elektrolitu [1]. To potencialno razliko običajno merimo glede na referenčno elektrodo, ki ohranja svoj potencial neodvisno od sestave elektrolita.

Pri reverzibilnih reakcijah obstaja zveza med intenzivnostjo (in smerjo) reakcije in elektrodnim potencialom E . Tako anodna reakcija raztapljanja železa $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ poteka vedno bolj intenzivno, ko elektrodni potencial narašča (se giblje v anodno smer). Za katodno reakcijo redukcije kisika v nevtralnem ali bazičnem mediju $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ pa velja ravno obratno: hitrost reakcije pospešimo z nižanjem potenciala (se giblje v katodno smer). Ob upoštevanju dogovora, da je sproščanje elektronov pozitiven električni tok, lahko hitrosti obeh reakcij predstavimo kot velikost anodnega in katodnega toka v odvisnosti od elektrodnega potenciala (**slika 1**). Z zmanjševanjem elektrodnega potenciala lahko povsem ustavimo raztapljanje železa, ker dosežemo ravnovesno stanje reverzibilne reakcije $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, ko je železo v ravnovesju z raztopino ionov Fe^{2+} , kar je na **sliki 1** označeno s krožcem. Nadaljnje nižanje elektrodnega potenciala privede do termodinamske stabilnosti železa – to stanje imenujemo področje imunosti. Elektrodni potencial, pri katerem nastopi imunost, najlažje odčitamo iz Pourbaixovega diagrama [1] in je odvisen od pH raztopine, koncentracije Fe^{2+} v njej in temperature.

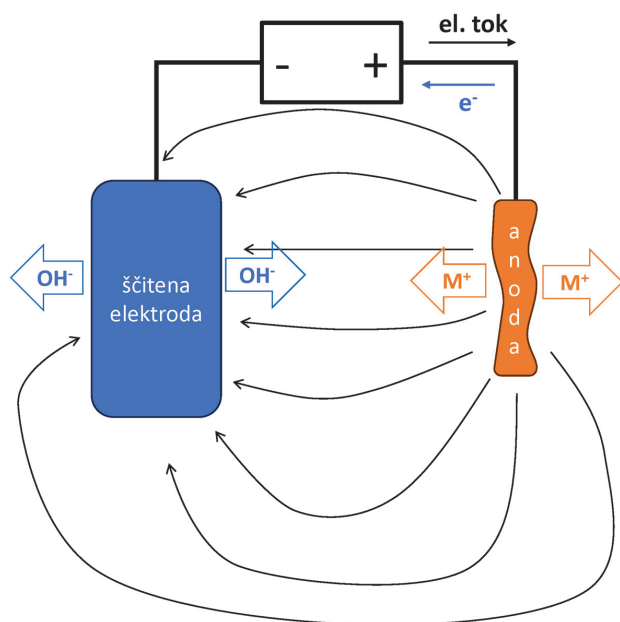
Sčasoma doseže vsaka kovina v elektrolitu dinamično ravnovesje, ko je hitrost anodne reakcije enaka hitrosti katodne reakcije. Električni tok, ki nastaja pri anodni reakciji, se porabi v katodni reakciji in je enak korozijskemu toku i_{kor} . Obe reakciji potekata pri istem potencialu, ki ga imenujemo korozijski potencial E_{kor} . Vrednosti i_{kor} ne moremo neposredno izmeriti, lahko pa jo določimo posredno npr. z uporabo elektrokemijskih metod, kjer sistem izmaknemo iz ravnovesja in s tem stran od E_{kor} .

Ker elektroni tudi predstavljajo reaktant v katodni reakciji $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, se ta reakcija pospeši z i_{kor} na i_{k} . Zaradi zveze med hitrostjo reakcije in elektrodnim potencialom, se slednji zniža in pravimo, da smo elektrodo (kovino) katodno polarizirali na potencial E_{kp} . Vsiljeni tok i_{vs} mora biti večji od poprejšnjega korozijskega toka i_{kor} . Prav tako velja zveza $i_{\text{a}} + i_{\text{vs}} = |i_{\text{k}}|$, **slika 1**.

Anoda je polarizirana v anodno smer, torej na njej večinoma poteka anodna reakcija, kjer se sproščajo elektroni, ki jih izvor toka odvaja na ščiteno elektrodo. Običajno je anodna reakcija oksidacija materiala anode, kar pomeni, da se le-ta izrablja. Ščitena elektroda (ščitena kovinska konstrukcija) mora biti v električnem stiku z anodo tudi preko elektrolita – po elektrolitu teče električni tok v obliki gibanja anionov in kationov.

Iz **slike 2** bi lahko sklepali, da je elektroda oz. jeklena struktura boljše zaščitena tam, kjer je najbližje anodi, saj naj bi tok ubral najkrajšo pot (najmanjši električni upor). Do neke mere to velja predvsem v primeru, ko je razdalja med jekleno strukturo in anodo manjša ali primerljiva z njunima dimenzijama. Ko pa je ta razdalja velika, si lahko jekleno strukturo in anodo predstavljamo kot točkasti ponor in izvir električnega toka. V razmeroma neomejenem, slabo prevodnem mediju (zemljina, voda) se vzpostavi električno polje, podobno električnemu polju dipola, kjer silnice vstopajo/izstopajo iz jeklene strukture/anode z vseh strani, ne samo v v/iz dela prostora neposredno med njima. Prevajanje električnega toka med oddaljenima elektrodama v neskončnem mediju (to približno drži za zemljino in vodo) je morda nekoliko v nasprotju z intuicijo, ker imamo v vsakodnevnom življenju opravka predvsem s prevajanjem električnega toka po vodnikih. Celotni upor med dvema oddaljenima kroglastima elektrodama v neskončnem slabo prevodnem mediju s specifično upornostjo ξ je enak [4,5]

kjer prvi člen predstavlja električni upor pri prevajanju toka med prvo kroglo in okoliškim medijem, drugi člen pa upor med drugo kroglo in okoliškim medijem. Zadnji člen v enačbi pa je popravek zaradi razdalje med elektrodama. Anode, ki se uporabljajo pri katodni zaščiti, so pogosto v obliki valjev. Za dolgo valjasto



19

kovinsko elektrodo s polmerom r in dolžino $L > 4r$ velja naslednji izraz za upor pri prevajanju toka med njo in okoliškim neskončnim medijem

$$R = \frac{\xi}{2\pi l} \left(\ln \left(\frac{4L}{r} \right) - 1 \right) \quad (2)$$

Pri velikih medsebojnih razdaljah $l > L, r$ je zadnji člen v enačbi (1) zanemarljivo majhen v primerjavi s prvima dvema in je tako celotni upor R_c odvisen samo od upora pri prestopu toka z anode v okoliški medij in prestopu toka z medija na ščiteno elektrodo. Ta upor se manjša z večanjem dimenzij elektrode in manjšanjem specifične upornosti medija. Iz opisanega sledi, da je možno tudi velike jeklene objekte ščititi samo z eno zelo oddaljeno anodo, ki pa mora oddajati ustrezno velik tok, da zadosti potrebam celotnega objekta. V tem primeru je treba upoštevati morebitno zastiranje električnega polja v notranjosti jeklenih objektov – na notranje površine električni tok ne vpada (Faradayeva kletka) in niso zaščitene. Druga skrajnost postavitve anod pa je pa množica bližnjih anod, kjer vsaka zadovoljivo ščiti samo bližnje dele objekta. Možne konfiguracije postavitve anod bomo podrobneje obravnavali v nadaljevanju.

Pri obravnavi porazdelitve zaščitnega toka po površini ščitene elektrode je treba poudariti, da so jekleni objekti običajno primarno zaščiteni pred korozijo z ustreznimi premazi, ki predstavljajo velik električni upor. Šele ko pride do degradacije ali poškodbe tega premaza in je jeklena podlaga izpostavljena, teče tok na to izpostavljeno mesto. Tako je potrebna gostota zaščitnega toka za golo jeklo med 4 mA/m^2 in 160 mA/m^2 (odvisno od korozivnosti zemljine in elektrolita), medtem ko je za jeklo, ki je kvalitetno zaščiteno s premazom, potrebno le okoli $10 \text{ }\mu\text{A/m}^2$ toka (dokaj neodvisno od korozivnosti zemljine) [6]. Tudi slabo izveden premaz doprinese za več velikostnih razredov prihranka pri gostoti zaščitnega toka, tako da ima velika večina objektov in struktur, ki so pod katodno zaščito, tudi zaščitni premaz.

4 PRIMARNI IN SEKUNDARNI UČINKI KATODNE ZAŠČITE

Primarni učinek katodne zaščite je znižanje elektrodnega potenciala ščitene kovine in posledično upočasnitev ali celo preprečitev anodnih reakcij (korozije). Ko zaščitni tok teče, se sproščajo ioni, kjer je še posebno pomembna tvorba ionov OH^- , ki ustvarja lokalno alkalno okolje. Sčasoma se kemijska sestava elektrolita ob ščiteni elektrodi znatno spremeni. To vpliva na termodinamiko in elektrokemijsko kinetiko ščitene sistema. Posledično se

spremeni lega in oblika anodnih in katodnih krivulj [7] prikazanih na **sliki 1**.

Sproščanje ionov OH^- privede do novih reakcij in tvorbe raznih precipitativ. Tako na primer v morski vodi nastaja na ščiteni elektrodi obloga iz apnenca in magnezijevega hidroksida. Še posebno so sekundarni učinki pomembni v zemljini in betonu, kjer je difuzivnost ionov bistveno omejena v primerjavi z vodnim okoljem. Nastalo alkalno okolje v betonu pomaga ohranjati armaturno jeklo v pasivnem stanju. Pogosto imajo ti sekundarni učinki pomembnejši zaščitni vpliv, kar se kaže v nižanju potrebnega zaščitnega toka s časom [2].

5 TIPI KATODNE ZAŠČITE

Ločimo dva tipa katodne zaščite.

Katodna zaščita z vsiljenim tokom (aktivna oblika). Kot je bilo že opisano, z zunanjim virom enosmernega toka dovajamo električni tok na anodo, z nje pa tok teče naprej preko elektrolita na ščiteno elektrodo (**slika 2**). S tem tokom dosežemo znižanje elektrodnega potenciala in posledično upočasnitev anodne reakcije. Za anode se je prvotno uporabljalo odpadno jeklo, kasneje železova litina (z dodatkom silicija), sledile so anode iz plemenitih kovin (npr. platina), sedaj pa vse bolj prevladujejo anode z nanosom mešanih kovinskih oksidov [8] in anode na podlagi iz titana, niobija ali tantala s tankim nanosom platine [9]. Opisani razvoj je stremel k zmanjšanju porabe materiala anode na enoto oddanega električnega naboja in k višanju oddanega električnega toka na enoto površine anode. Anode z nanosom mešanih kovinskih oksidov (MKO) se sploh več ne odtapljajo, saj delujejo kot katalizator in se zato imenujejo tudi dimenzijsko stabilne anode (DSA). Tudi platinizirane elektrode štejejo med DSA, saj $5 \text{ }\mu\text{m}$ debela plast platine služi vsaj deset let. Na teh anodah poteka oksidacija spojin iz okoliškega elektrolita, najpogosteje oksidacija vode $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, v morski vodi in slanicah poteka tudi oksidacija kloridnih ionov $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, ki tvori plinski klor, ki lahko poškoduje polimerno izolacijo kablov. V prisotnosti ogljika (obsip iz koksa) pa je dominantna oksidacijska reakcija $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ in $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Značilni podatki o porabi materiala in gostoti oddanega toka za nekaj vrst anod v zemljini so navedeni v **tabeli 1**.

Izvor enosmernega toka poskrbi za ustrezno enosmerno napetost med ščiteno elektrodo in anodo, ki ob danih upornostih tokokroga daje želen zaščitni tok. Katodna zaščita z vsiljenim tokom se običajno vedno uporablja, kadar je ščiteni objekt predhodno zaščiten s premazom, saj s časom premaz propada in je potrebno povečevanje zaščitnega toka.

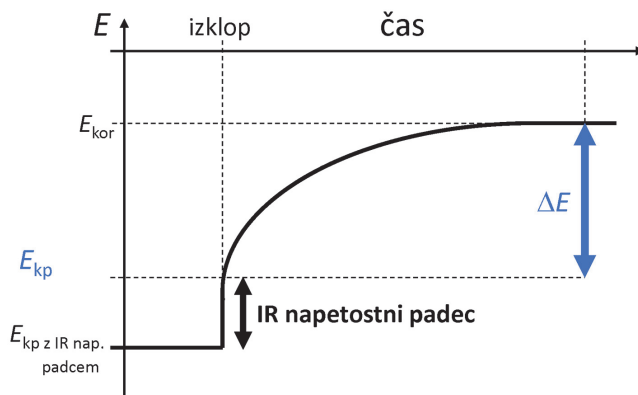
Tabela 1: Poraba in gostota toka za anode pri zaščiti z vsiljenim tokom v zemljini [8,9]

Vrsta anode	Poraba [kg/A·leto]	Tipična gostota toka [A/m ²]
Odpadno jeklo	10–12	1–5
Železova litina s Si	0,25–1	10–30
Grafit	0,5–1	2,5–10
Nanos Pt na podlago Ti	$\approx 10^{-6}$	do 1000 v morski vodi
Nanos MKO na podlago Ti	$\approx 10^{-6}$	50–100, do 600 v morski vodi

Katodna zaščita z uporabo žrtvenih anod (pasivna oblika). V tem primeru uporabimo za anodo material, ki ima lastni korozijski potencial nižji, kot je lastni korozijski potencial ščitene elektrode. Za ščitenje jekla pridejo tako v poštev samo še bolj korozijsko aktivne kovine, kot so magnezij, cink in aluminij ter njihove zlitine. Električna povezava na ščiteno elektrodo poteka brez vmesnega izvora toka, tako da nastane galvanski člen. Na omenjenih anodnih materialih večinoma poteka anodna reakcija oksidacije, na ščiteni elektrodi pa katodna reakcija. Žrtevna anoda se s časom odtaplja in ima omejeno življenjsko dobo. Žrtvene elektrode korodirajo tudi same (brez povezave s ščiteno elektrodo), zato imajo omejen izkoristek. Zavedati se je še treba, da je napetostna razlika med npr. cinkom in jeklom v danem elektrolitu naravna danost, določena z galvansko vrsto in je ni možno spremeniti (**tabela 2**). Pri dani upornosti tokokroga nam določa največji možni zaščitni tok za dano anodo. Uporaba žrtvenih anod ne zahteva zunanega vira elektrike, kar je pogosto zelo dobrodošlo. Prav tako je potrebno manj vzdrževanja in nadzora v primerjavi s sistemi z vsiljenim tokom. Po drugi strani pa je uporaba žrtvenih anod možna le v natančno določenem intervalu okoljskih parametrov, saj lahko pride do pasivacije (pri visokih temperaturah v vodi za cinkovo anodo in prenizki koncentraciji ionov Cl^- za aluminijevo anodo) [6].

6 KRITERIJI ZA DELOVANJE KATODNE ZAŠČITE

Vsako znižanje potenciala ščitene elektrode sicer pomeni upočasnitev korozije kovine, vendar po navadi želimo doseči pogoje, ko korozija sploh ni možna ali pa je zmanjšana za več velikostnih razredov. Za anodno reakcijo $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ obstaja ravnovesni

**Slika 3:** Časovni potek potenciala ščitene elektrode pred in po izklopu katodne zaščite

potencial, kjer sta Fe in Fe^{2+} v ravnovesju, torej je pri še nižjih potencialih kovina (Fe) termodinamsko stabilna. Natančno ponazoritev termodinamske stabilnosti reaktantov in produktov pri koroziji železa v vodi lahko odčitamo iz Pourbaixovega diagrama [1]. Tako npr. standard ISO 15589-1 [8] navaja, da je objekt iz ogljikovega jekla ali železove litine zaščiten, ko je potencial brez napetostnega padca IR (E_{kp}) nižji od -850 mV glede na referenčno elektrodo (CSE) Cu/CuSO_4 . To velja za objekte v vodi ali dobro prevodni zemljini ($\xi < 100 \Omega\text{m}$) pri temperaturah pod 40°C . Za slabše prevodne vode ali zemljino ($\xi > 1000 \Omega\text{m}$) se zahteva le E_{kp} pod -650 mV vs CSE. Obstaja pa še alternativni kriterij (če prejšnji ni dosežen), ki pravi, da je struktura dovolj zaščiten, kadar se potencial po vklopu katodne zaščite (brez napetostnega padca IR) zniža za vsaj $\Delta E = 100$ mV.

Slika 3 prikazuje časovno spreminjanje merjenega potenciala po izklopu katodne zaščite. V delčku sekunde (nekaj ms) izgine učinek električnega polja in s tem moteči napetostni padec IR (angl. *IR drop*), ki ga v splošnem ne poznamo in je posledica padca napetosti med referenčno elektrodo in ščiteno elektrodo. Med anodo in ščiteno elektrodo se namreč zaradi upornosti medija vzpostavi gradient električnega potenciala. Z enakim problemom se srečamo pri elektrokemijskih meritvah v trielektrodni celici, kjer skušamo Lugginovo kapilaro z referenčno elektrodo postaviti čim bližje opazovani elektrodi [1,9].

Navajanje potrebnega električnega toka, ki nudi zadostno zaščito, načeloma nima smisla, ker so katodno ščitene strukture običajno tudi prevlečene z

Tabela 2: Značilne karakteristike materialov za žrtvene anode [10]

Material anode	Magnezij (H-1)	Cink (tip I)	Aluminij (Galvalum III)
Teoretična kapaciteta [A·h/kg]	2205	860	2977
Izkoristek kapacitete [%]	25–58 %	90 %	85 %
Poraba [kg/A·leto]	6,8–16	11	3,3
E_{kor} glede na referenčno elektrodo Cu/CuSO_4 [V]	–1,40 do –1,60	–1,06	–1,11

zaščitnimi premazi. Površin lukenj v premazu ne poznamo, tako da potem tudi ne moremo vedeti, kakšna je dejanska gostota toka na teh mestih.

7 POSEBNOSTI KATODNE ZAŠČITE V POSAMEZNIH MEDIJAH

7.1 Morje, voda

Katodno zaščito so konec 19. stoletja prvotno uspešno uporabili prav v morskem okolju. V prevodnih tekočinah se ioni lahko prosto gibljejo, prav tako je elektrolit povsod približno enako prevoden. Vse to omogoča dobro načrtovanje sistemov katodne zaščite. Na katodno polarizirano jeklo v morski vodi se sčasoma naloži plast depozitov apnenca in magnezijevih spojin (predvsem $Mg(OH)_2$). Nastala plast omejuje difuzijo raztopljenega kisika in ohranja alkalni pH ob ščitenem jeklu. Nastanek te plasti zmanjša začetni zaščitni tok za velikostni razred.

Pri stoječih objektih (kovinske strukture pomolov, naftne ploščadi) lahko uporabljamo anode, ki so oddaljene od ščitenega objekta, medtem ko pri plovilih to ni možno in so anode nameščene neposredno na trup plovila. Predvsem pri manjših plovilih se veliko uporablja lokalno nameščene žrtvene anode; cinkove v morski vodi (**slika 4**), magnezijeve v sladki in aluminijeve za plovila, ki se gibljejo v obeh okoljih. Pri razvoju teh žrtvenih anod se veliko pozornosti namenja tudi opuščanju legirnih elementov, ki so škodljivi za okolje. Katodna zaščita velikih plovil je še posebno zahtevna: začetni celotni zaščitni tok za nov supertanker znaša okoli 10 A; ko se zaščitni nanos (barva) obrabi, pa ta doseže preko 1000 A. Prav tako je razlika med mirujočim plovilom (potrebnih 15 mA/m²) in gibajočim s hitrostjo 15 vozlov, ko potrebna gostota toka doseže 110 mA/m² [9].



Slika 4: Cinkova žrtvena anoda za izvenkrmni motor čolna po 90 dneh uporabe v morski vodi

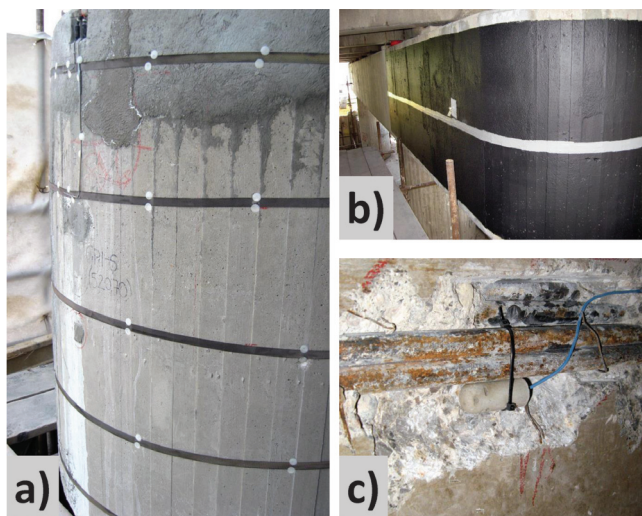
7.2 Zemljina

Zemljina je nehomogena porozna struktura, v kateri je gibanje ionov zelo omejeno. Razlike v lokalni sestavi so lahko velike, kar privede tudi do elektrokemijske nehomogenosti na meji kovina–elektrolit. Naštejmo nekaj takih primerov: razlike v koncentraciji (raztopljenega kisika, raztopljenih soli), vlagi oziroma nasičenosti z elektrolitom, temperaturi, lokalnem pH ter električni prevodnosti. Vsaka taka nehomogenost lahko privede do lokalno porazdeljenih anodnih in katodnih mest, torej galvanskih členov in posledično do lokaliziranih oblik korozije. Ustrezna katodna zaščita mora zagotoviti, da se tudi na lokalnih anodnih mestih vzpostavi dovolj nizek elektrodni potencial in je hitrost korozije sprejemljivo nizka. Glede na to, da so v zemljini katodno ščitene tudi linijsko dolge strukture (npr. cevovodi), ki lahko potekajo preko zelo različnih sestav zemljin, to predstavlja tehnično zahteven problem s posebnimi rešitvami (npr. segmentacija).

V zemljini anode ne vgradimo direktno v zemljo, temveč jih obdamo z vmesnim materialom – obsipom (angl. *backfill*). Po navadi je to koks (83–90 % ogljika) z dodatkom mavca [9,11], za žrtvene anode pa se uporablja mešanica mavca, bentonita in natrijevega sulfata [6]. Obsip je dobro prevoden in efektivno poveča površino anode ter s tem zmanjša njeno električno upornost. Druga naloga vmesnega materiala je, da nudi okolje, ki s stališča kemije zagotavlja optimalno in dolgotrajno delovanje anode. To obsega zaviranje tvorbe neprevodnih korozijskih produktov, zaščita anode pred škodljivimi učinki soli v zemljini, ki bi lahko povzročili nastanek slabo prevodnih plasti na njeni površini, zagotavljanje poroznosti, da lahko izhajajo plini, ki nastajajo pri anodni reakciji ipd.

7.3 Beton

Armaturno jeklo je v betonu praviloma v pasivnem stanju zaradi visoke pH vrednosti porne vode. Glavna povzročitelja korozije armature v betonu sta karbonatizacija in vdor kloridnih ionov. V večjih armirano-betonskih objektih so korozijsko ogrožena mesta večinoma lokalna, saj so povezana s območji zamakanja [12]. Zaradi tega so področja namestitve anod bistveno bolj omejena. Večinoma se uporablja zaščita s vsiljenim tokom, v primeru žrtvenih anod pa so to predvsem anode na osnovi cinka. Kot anode se za aktivno katodno zaščito uporabljajo titanove mreže oziroma vgrajene titanove palice ter različne vrste prevodnih premazov (**slika 5**). Sekundarni učinki katodne zaščite v betonu so večplastni: višanje pH zaradi sproščanja ionov OH^- nasprotuje škodljivi karbonatizaciji betona in ohranja armaturno jeklo v pasivnem stanju. Zaradi električnega polja poteka



Slika 5: Primeri naknadne vgradnje katodne zaščite na armiranobetonski konstrukciji (stebri nadvoza): a) vgradnja pasov titanove mreže, b) prevodni premaz, c) namestitev referenčne elektrode poleg armaturnega jekla. Slike prikazujejo stanje med vgradnjo.

migracija ionov Cl^- stran od armature. Povišana koncentracija ionov OH^- vodi do dodatnega nalaganja portlandita na jeklo, kar še dodatno pripomore k njegovi pasivnosti. Prav tako se na mesta z železovimi oksidi/hidroksidi vgrajujeta kalcij in silicij [13]. Omenjene procese izkoriščata tako imenovana realkalizacija in odstranjevanje kloridov (*chloride removal*), ki sta začasni tehniki. Pri novih in manj poškodovanih armiranobetonskih objektih, ki so izpostavljeni agresivnemu okolju, se uporablja tudi katodna zaščita z manjšim zaščitnim potencialom (*cathodic prevention*), kjer armatura ni nujno v pasivnem območju, vendar so korozijske hitrosti majhne skozi daljše časovno obdobje [14].

8 KONFIGURACIJE POSTAVITEV ANOD IN SESTAVNI DELI SISTEMA KATODNE ZAŠČITE

Obstajajo tri glavne konfiguracije postavitve elektrod:

Oddaljene anoda: Anoda je postavljena daleč stran od ščitene objekta, tako da so vsi deli objekta približno enako oddaljeni od anode in posledično prejemajo približno enako gostoto toka. Ker je izvor toka en sam, so običajno potrebni visoki zaščitni tokovi (več 10 A) in vgradnja več anod v anodno ležišče.

Porazdeljene anode: Anode so postavljene ob objektu, le nekaj metrov stran in podobno v globino. Lahko gre za žrtvene anode ali pa sistem z vsiljenim tokom. Vsaka taka anoda ščiti le njej bližnji del objekta, tako da so potrebe po toku precej manjše.

Linearna anoda: Namenjena je ščitenu dolgih objektov (cevovodi). Anoda je v obliki vodnika, ki ga

namestimo vzporedno s cevovodom na razdalji okoli enega metra. Gre za anodo DSA z zelo dolgo življenjsko dobo.

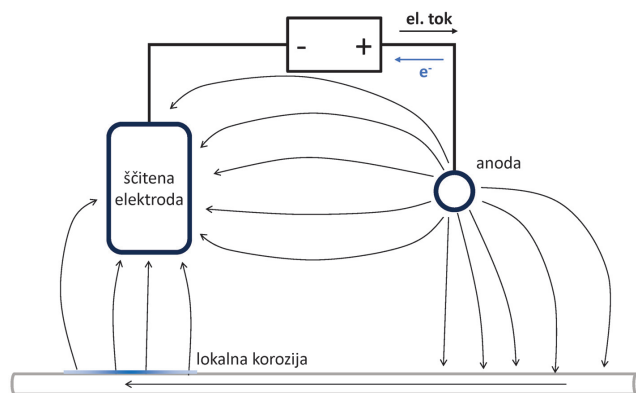
Vsak sistem katodne zaščite sestavlja ščiteni objekt, eno ali več anodnih ležišč, kjer so nameščene anode, električna povezava med objektom in anodo (kabelski razvodi) ter merilna mesta (omarice, kjer je omogočen dostop do povezave do objekta in do anode s stikalom za razklop). V primeru katodne zaščite z vsiljenim tokom pa je potreben še usmernik in ustrezno napajanje (električno omrežje, baterije, solarni panel, vetrna turbina ipd). Vsak sistem katodne zaščite je treba redno kontrolirati in vzdrževati.

9 IZZIVI PRI UPORABI KATODNE ZAŠČITE

Glavni izziv katodne zaščite je optimizacija katodnega zaščitnega potenciala, oziroma zaščitnega toka pri velikih kompleksnih strukturah v nehomogenem okolju. V ta namen je ključno predhodno modeliranje (običajno z metodo končnih elementov – FEM) za določitev lege in površine anod ter porazdelitve zaščitnega toka. Pri večjih objektih je po navadi nujno segmentiranje: ločitev anodnih pod-sistemov s svojimi tokovnimi viri.

Prenizki zaščitni tokovi ne povzročijo stranskih učinkov, razen seveda tega, da lokalni procesi korozije niso nujno ustavljeni. S previsokim zaščitnim tokom dosežemo nizke elektrodne potenciale, ko postane prevladujoča katodna reakcija redukcija vodikovih ionov na površini elektrode $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$. Adsorbirani vodikovi atomi H_{ads} se nato rekombinirajo v molekule H_2 in zapustijo elektrolit, del adsorbranega vodika pa se lahko absorbira v elektrodo in privede do pojava vodikove krhkosti. Zato je zelo pomembno, da je elektrodni potencial ščitene elektrode v pravem območju – ne previsok in ne prenizek. Za jeklo v slani vodi je priporočljivo območje med $-0,85 \text{ V}$ in $-1,1 \text{ V}$ glede na CSE [2]. Nevarnost vodikove krhkosti moramo upoštevati predvsem pri armiranobetonskih objektih s prednapeto armaturo (npr. viadukti, podporne stene). V preteklosti je bila katodna zaščita takih konstrukcij odsvetovana ali celo prepovedana, sedaj pa numerično modeliranje in nove vrste jekel omogočajo optimizacijo katodnih sistemov.

Druga slabost prekomerne katodne zaščite in posledično prenizkega elektrodnega potenciala je katodna delaminacija organskih premazov (angl. *cathodic disbondment*), ki nastane na robu vrzeli v premazu. Mehanizem še vedno ni povsem pojasnjen [15], predvideva se, da so ioni OH^- in molekule H_2 glavni prekursorji v procesih, ki vodijo do odstopanja premaza. V špranji pod premazom so namerili lokalne pH vrednosti višje od 14, kljub temu pa poskusi kažejo, da samo visoka pH vrednost elektrolita ni



Slika 6: Shematski prikaz nastanka blodečega toka v prevodniku, ki ni del sistema katodne zaščite.

zadosten razlog za pričetek delaminacije – nujno je potrebna zadostna katodna polarizacija.

Vsaka tuja prevodna struktura, ki poteka v bližini ščitene strukture in/ali vsaj ene od anod, predstavlja pot z manjšim električnim uporom, zato bo del toka z anode potekal skozi to strukturo, čeprav ta ni del sistema katodne zaščite. Ta tok imenujemo blodeči tok. Na mestu najbližje ščiteni strukturi blodeči tok izstopi iz tuje strukture, zato tam poteka anodna reakcija – oksidacija kovine, ki povzroči zelo lokalizirano obliko korozije (**slika 6**). Hitrost korozije je neposredno povezana z velikostjo blodečega toka – pri toku 1 A v enem letu korodira 18,2 kg jekla. V primeru, da je tuja struktura zaščitena s premazom, ta tok izhaja na mestu majhne vrzeli/poškodbe v premazu, kar v primeru cevovoda povzroči luknjo v izjemno kratkem času. Blodeči tokovi torej ne vplivajo samo na učinkovitost katodnih sistemov, temveč lahko hudo poškodujejo bližnje kovinske strukture. Opisana situacija sodi v splošnejši sklop elektromagnetnih motenj (interferenc), ki lahko nastanejo ob prisotnosti drugih električnih vodnikov ali naprav v bližini ščitene strukture. To lahko povzroči neenakomerno zaščito ali nezadostno učinkovitost katodne zaščite na določenih delih strukture. Pri načrtovanju sistema katodne zaščite je zato nujno, da smo seznanjeni z vsemi bližnjimi tokokrogi in kovinskimi strukturami.

9 SKLEP

Katodna zaščita je eden izmed učinkovitih načinov korozijske zaščite. Temelji na nadzorovanem preprečevanju elektrokemijskega procesa korozije, ki jo dosežemo s katodno polarizacijo ščitene elektrode. Za uspešno delovanje katodne zaščite mora biti celotni sistem katodne zaščite dobro premišljen, ustrezno načrtovan ter kvalitetno izveden. Pri tem je treba

natančno oceniti lastnosti konstrukcije in parametrov okolja (vključno s prisotnostjo bližnjih kovinskih elementov). Periodične kontrole delovanja so nujne, pri čemer je treba preveriti stanje ščitene objekta, anod (električni stiki, nastanek korozijskih produktov) in napajalnega sistema.

Poleg kompleksnosti sistemov za katodno zaščito je ovira za širšo uporabo njihova trajnost in delno tudi cena. Razvoj na področju materialov (nove vrste anod) in digitalizacije omogoča večjo trajnost in boljši nadzor delovanja. Kontinuirani brezžični prenos podatkov omogoča optimalno regulacijo katodnega toka in takojšno odpravo morebitnih odpovedi delov sistema. Katodna zaščita je lahko ključna tehnologija za ohranjanje delujoče infrastrukture in za zmanjšanje stroškov vzdrževanja ter varčevanja z naravnimi viri. S poglobljenim razumevanjem procesov in materialov lahko dosežemo še večji napredek na področju katodne zaščite in prispevamo k trajnostni rabi materialov v prihodnosti.

LITERATURA

- [1] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, *Springer Science & Business Media*, 2010
- [2] V. Ashworth, C. J. L. Booker, Cathodic Protection: Theory and Practice, *Institution of Corrosion Science and Technology*, Birmingham, 1986
- [3] R. G. Compton, C. E. Banks, Understanding Voltammetry, *World Scientific*, 2007
- [4] J. Jeans, The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism, *University Press*, 1963
- [5] C.-H. Hong, S.-H. Chong, G.-C. Cho, *Appl. Sci.*, 9 (2019) 4167, <https://doi.org/10.3390/app9194167>
- [6] J. P. Guyer, An Introduction to Cathodic Protection Principles, <https://www.cedengineering.com/userfiles/E05-006%20-%20An%20Introduction%20to%20Cathodic%20Protection%20Principles%20-%20US.pdf>
- [7] U. M. Angst, *Corrosion*, 75 (2019) 1420–1433, <https://doi.org/10.5006/3355>
- [8] Standard ISO 15589-1:2015, Petroleum, petrochemical and natural gas industries – Cathodic protection of pipeline systems, Part 1: On-land pipelines
- [9] P. R. Roberge, Corrosion engineering: principles and practice, *McGraw-Hill*, New York, 2008
- [10] R. W. Revie, H. H. Uhlig, H. H. Uhlig, Electrochemical Society, eds., Uhlig's corrosion handbook, 3. ed, *Wiley*, Hoboken, 2011
- [11] R. W. Revie, H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, 4. ed, *Wiley-Interscience*, Hoboken, 2008
- [12] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedersen, E. Redaelli, R.B. Polder, Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 1st ed., *Wiley*, 2013, <https://doi.org/10.1002/9783527651696>
- [13] D. A. Koleva, Z. Guo, K. Van Breugel, J. H. W. De Wit, *Mater. Corros.*, 60 (2009) 704–715, <https://doi.org/10.1002/maco.200805155>
- [14] R. Cigna, C. Andrade, U. Nürnberger, R. Polder, R. Weydert, E. Seitz, eds., Corrosion of steel in reinforced concrete structures: COST Action 521; final report, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2003
- [15] M. Xu, C. N. C. Lam, D. Wong, E. Asselin, *Prog. Org. Coat.*, 146 (2020) 105728, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105728>