

# Korozija i zaštita potonulih brodova

---

**Brzić, Katarina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:634787>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Katarina Brzić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Katarina Brzić

Predala je izrađen završni rad dana: 13. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

prof. dr. sc. Marica Ivanković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Katarina Brzić

KOROZIJA I ZAŠTITA POKONULIH BRODOVA

Corrosion and protection of sunken ships

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada : prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva : prof. dr. sc. Sanja Martinez

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Prof. dr. sc. Marica Ivanković

Zagreb, rujna 2022.

## SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1.	Općenito o koroziji .....	2
2.2.	Klasifikacija korozijskih procesa .....	3
2.2.1.	Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja .....	4
2.2.1.1.	Elektrokemijska korozija .....	4
2.2.2.	Podjela korozije prema izgledu korozijskog oštećenja i posebne vrste korozije potonulih brodova .....	6
2.2.2.1.	Opća korozija .....	6
2.2.2.2.	Jamičasta korozija .....	6
2.2.2.3.	Kontaktna korozija .....	7
2.2.2.4.	Napetosna korozija .....	11
2.2.2.5.	Erozijska korozija .....	12
2.2.2.6.	Mikrobiološka korozija .....	12
2.2.3.	Podjela korozije prema korozivnoj sredini .....	14
2.2.3.1.	Korozija u morskoj vodi .....	14
2.3.	Utjecajni čimbenici morske vode na koroziju .....	16
2.3.1.	Otopljeni kisik .....	17
2.3.2.	Tlak .....	17
2.3.3.	Koncentracija soli (salinitet) .....	17
2.3.4.	Temperatura i pH vrijednost .....	18
3.	PREGLEDNI DIO .....	20
3.1.	Zaštita podvodne kulturne baštine .....	20
3.2.	Pregled potonulih brodova, njihova korozija i zaštita .....	21
3.2.1.	Brod James Matthews (1841.) .....	21
3.2.1.1.	Zaštita od korozije žrtvovanom anodom .....	22
3.2.2.	Potonuli japanski brodovi 2. svjetskog rata u Chuuk Lagoon-i .....	23
3.2.2.1.	Korozijski potencijali i dubina morske vode .....	24
3.2.2.2.	Utjecaj sjedilačke epifaune na brzinu korozije .....	25
3.2.2.3.	Opasnost izlivanja ulja te potencijalna zaštita .....	26
3.2.3.	Potonuli brodovi Meksičkog zaljeva .....	27
3.2.3.1.	Nesreća na naftnoj bušotini <i>Deepwater Horizon</i> u Meksičkom zaljevu .....	28

3.2.3.2.	Utjecaj izlivenog ulja s <i>Deepwater Horizon</i> -a na biofilm na potonulim brodovima s posljedicama na njihovu koroziju i zaštitu .....	29
3.2.4.	Potonuli brodovi na velikim dubinama .....	30
3.2.4.1.	Zaštita od korozije potonulih brodova na velikim dubinama .....	31
4.	ZAKLJUČAK.....	32
5.	LITERATURA .....	33

*Prvenstveno se želim zahvaliti prof. dr. sc. Sanji Martinez na prihvaćanju mentorstva, na pruženoj podršci, korisnim savjetima te predloženoj literaturi koja mi je pomogla u pisanju završnog rada.*

*Želim se zahvaliti svojim roditeljima, Karlu i Slavici, na beskrajno velikoj podršci tijekom cjelokupnog školovanja, na motivaciji i nesebičnosti prilikom ostvarivanja mojih ciljeva.*

*Zahvaljujem se svojim sestrama Luciji i Julijani te bratu Luki koji su bili puni razumijevanja, strpljenja i što nisu odustali od mene.*

*Zahvaljujem se svojim prijateljima i kolegama što su bili uz mene i uljepšali mi ovaj period života svojim prisustvom.*

*A najposebnija zahvala ide mom zaručniku Marku, najprije zbog čeličnih živaca, ljubavi i podrške. Hvala ti što me guraš naprijed i što u svemu ovome rastemo zajedno.*

## SAŽETAK

Brojne metalne konstrukcije izložene su morskoj vodi. Kao najzastupljeniji konstrukcijski materijal, zbog dobrih fizikalnih i kemijskih svojstava, koristi se čelik. Morska voda, kao jako agresivan medij, uzrokuje brojna oštećenja na brodovima koji plove, a korozijsko djelovanje značajno je i u slučaju potonulih brodova. U teorijskom dijelu ovog rada objašnjene su vrste korozije koje se javljaju kod potonulih brodova. Naglasak je na rupičastoj koroziji i koroziji u procjepu koje su najznačajnije vrste korozije potonulih brodova. Bitno je spomenuti da se korozijski procesi u plitkoj vodi razlikuju od onih u dubokomorskom okruženju. Na dnu mora vlada velika tama stoga je i temperatura vrlo niska, a s dubinom mora opada i koncentracija kisika, reaktanta ključnog za odvijanje korozije. Pregledni dio rada sadrži primjere potonulih brodova te njihovu zaštitu. 2001. godine UNESCO donosi Konvenciju zaštite podvodne kulturne baštine kojoj pripadaju i potonuli brodovi. Njihova zaštita od korozije važna je stavka spomenute Konvencije te se raznim postupcima to cilja i ostvariti. Primjer je James Matthews, brod izrađen početkom 19. stoljeća, istražen je odmah nakon pronalaska na zapadnoj obali Australije u smislu njegova korozijskog stanja i površinskog pH. In-situ zaštita od korozije se primijenila s cinkovim žrtvovanim anodama koje su se pokazale izrazito djelotvornima. Kod potonulih japanskih brodova u Chuuk Lagoon-i, u južnom dijelu Tihog oceana, uz problem korozije te primjenu zaštite također s cinkovim žrtvovanim anodama, javio se problem razaranja spremnika ulja i goriva zbog korozije i curenja ulja koje predstavlja problem okolnim otocima. Obrnuta situacija javlja se u Meksičkom zaljevu gdje ulje izliveno tijekom nesreće s bušotinom Deepwater Horizon utječe na stanje i koroziju tamošnjih potonulih brodova. Potonuli brodovi na iznimno velikim dubinama (>2000m) pokazuju specifične produkte korozije u obliku tzv. rustikula.

**Ključne riječi:** korozija potonulih brodova, In-situ zaštita, žrtvovana anoda, rustikula



## **SUMMARY**

Numerous metal structures are exposed to sea water. The most common used construction material is steel due to its good physical and chemical properties. Seawater, as a very aggressive medium, causes numerous damages to ships that sail and significant corrosion to ships that sink. This paper explains the types of corrosion that occur in sunken ships. The emphasis is on pitting corrosion and crevice corrosion, which are the most significant types of corrosion of sunken ships. It is important to mention that corrosion processes in shallow waters are different from those in the deep sea environment. At the bottom of the sea, the temperatures are very low, and with the depth of the sea, the concentration of oxygen, which is crucial for the corrosion process, also decreases. The overview part of this paper states examples of sunken ships and their protection. In 2001, UNESCO passed the Convention for the Protection of Underwater Cultural Heritage, which also includes sunken ships. Their protection from corrosion is an important item of the aforementioned Convention, and it is aimed to be achieved through various procedures. For example James Matthews, a ship built in the early 19th century, was investigated immediately after its discovery on the west coast of Australia in terms of its corrosive state and surface pH. In-situ corrosion protection was applied with a zinc galvanic anodes, which proved to be extremely effective. With sunken Japanese ships in Chuuk Lagoon, in the southern part of the Pacific Ocean, in addition to the problem of corrosiveness and the application of protection with zinc galvanic anode, there was also the problem of destruction of oil and fuel tanks due to corrosion and oil leaks which created a problem for the surrounding islands. The reverse situation occurs in the Gulf of Mexico, where the oil, spilled during the Deepwater Horizon drilling accident, is affecting the condition and corrosion of sunken ships in the specified area. Sunken ships at extremely deep depths (>2000m) show specific corrosion products in the form of so-called rusticle.

Key words: corrosion of sunken ships, In-situ protection, galvanic anode, rusticle

# 1. UVOD

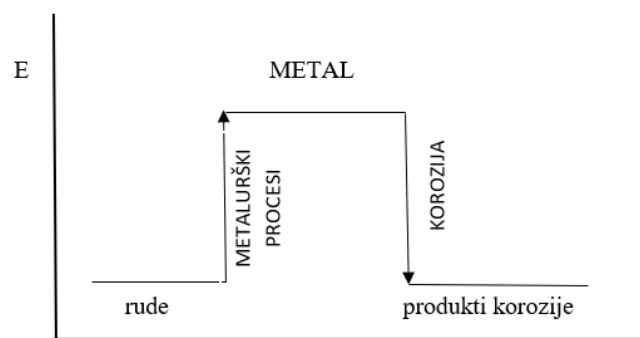
Promatrajući okolinu, koroziju možemo uočiti na svim mjestima. Njeno nastajanje posljedica je prirodnih kemijskih procesa razgradnje različitih materijala. Zaštita materijala od korozije najvažnija je u njenoj početnoj fazi tj. fazi proizvodnje jer je prevencija potencijalnih katastrofa značajno isplativija od mogućeg obnavljanja. Kako nije moguće potpuno zaštititi materijale od korozije, važna je i njihovo obnavljanje i zaštita kada se ona javi. Takvi postupci važni su i kod potonulih brodova. Potonuli brodovi, kao dio morskog dna, dospijevaju tamo raznim brodolomima te međusobnim bitkama. Arheolozima su oni značajni u smislu proučavanja povijesti, a znanstvenicima u vidu njihove zaštite u sadašnjosti te prevencije neželjenih situacija u budućnosti imajući u fokusu ekološku zaštitu. Potonuli brodovi postaju značajni i kao turističko bogatstvo. Otkrivanje lokacije potonulih brodova ponekad nije brz proces te se na to mora čekati i do nekoliko desetaka godina. Tako je slavni brod *Titanic* potonuo 1912., a otkriven je tek 1985. Uz arheologe i znanstvenike, zanimanje za morsko dno i potonule brodove raste i u industriji proizvodnje brodskih materijala koji za cilj imaju što kvalitetniju proizvodnju navedenih materijala kako bi što bolje odgovorili na izazove morskog dna te njenog korozivnog karaktera. Procesi korozije dobro su istraženi pri niskim hidrostatskim tlakom u površinskim i plitkim morskim vodama. Dubokomorski okoliš značajno se razlikuje od plitkog, i to u nižim temperaturama morske vode i višim hidrostatskim tlakom. Navedena razlika odražava se i u dokazima o različitom mehanizmu korozije čelika pri različitim dubinama. Upravo je čelik, zbog svojih mehaničkih svojstava i dobre otpornosti na koroziju, glavni materijal u izgradnji brodova. Ovaj rad se temelji na tipovima korozije koji mogu zahvatiti potonule brodove te na konkretnim pronađenim potonulim brodovima uz fokusiranje na zaštitu od korozije spomenutih brodova.<sup>1,5,7</sup>

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Općenito o koroziji

U osnovi korozija je fizikalno-kemijska interakcija između materijala i okoliša te se može definirati na nekoliko načina. Neke od definicija su vrlo uskog spektra i bave se određenim oblikom korozije dok su druge definicije prilično široke te objašnjavaju različite oblike degradacije materijala korozijom. Korozija predstavlja nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala pod utjecajem kemijskog, biološkog i mehaničkog okoliša. Riječ korozija dolazi od latinske riječi „corrodere“ što znači nagristi. Djelovanje korozije najčešće se očituje nagrizanjem i razaranjem površine pri čemu dolazi do promjene uporabnih svojstava materijala što vodi do slabljenju nosivosti i funkcionalnosti konstrukcije tj. dolazi do trajnog oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.<sup>1</sup>

Metali se dobivaju raznim metalurškim procesima i obradama. Početna sirovina za dobivanje metala su rude i minerali gdje nalazimo metale u različitim spojevima npr. oksidi. Taljenjem i preradom raste energija rude odnosno metalno stanje je energijski viša razina. Prirodna težnja svake tvari je prelazak u stabilnije stanje, u stanje niže energije, koje je ujedno i pokretačka sila koja uzrokuje koroziju. Stoga metali u samom procesu korozije nastoje spontano u reakciji s okolinom prijeći u stabilnije stanje, što predstavlja povratak u početne spojeve ruda i minerala (slika 1).<sup>2</sup>



Slika 1. Energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala<sup>6</sup>

Brzina korodiranja metalnog materijala proporcionalna je pokretačkoj sili, te ovisi o termodinamičkim i kinetičkim uvjetima. Pojava i oblik nastale korozije ovisi o unutarnjim i vanjskim čimbenicima.

Pod unutarnje čimbenike ubrajamo :

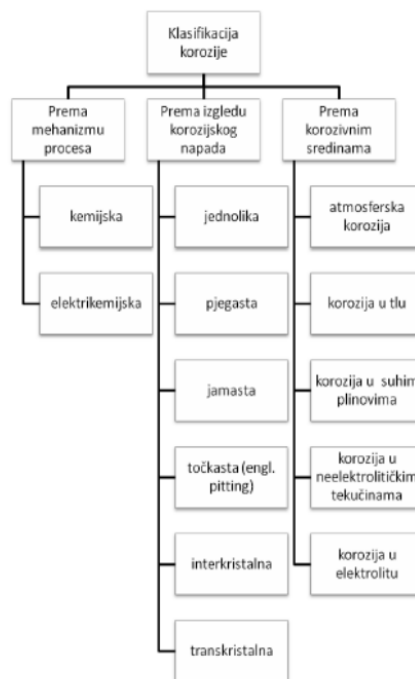
- Sastav materijala
- Stanje površine
- Strukturu kristalne rešetke
- Prostorni raspored

Pod vanjske čimbenike koje dijelimo na fizikalne, kemijske, biološke te električne ubrajamo:

- Sastav okolnog medija
- Prisutnost vlage
- Mehanička opterećenja
- Djelovanje mikroorganizama
- Tlak
- Temperaturu<sup>3</sup>

## 2.2. Klasifikacija korozijskih procesa

Razumijevanje osnova korozije potrebno je ne samo za identifikaciju mehanizama korozije, već i za sprječavanje korozije odgovarajućim sredstvima za zaštitu od korozije te za predviđanje korozijskog ponašanja metalnih materijala u radnim uvjetima. S obzirom na svako znanstveno područje, korozijski procesi su različito klasificirani (slika 2). Dijelimo prema mehanizmu djelovanja, prema geometriji korozijskog oštećenja i prema korozivnim sredinama.<sup>2</sup>



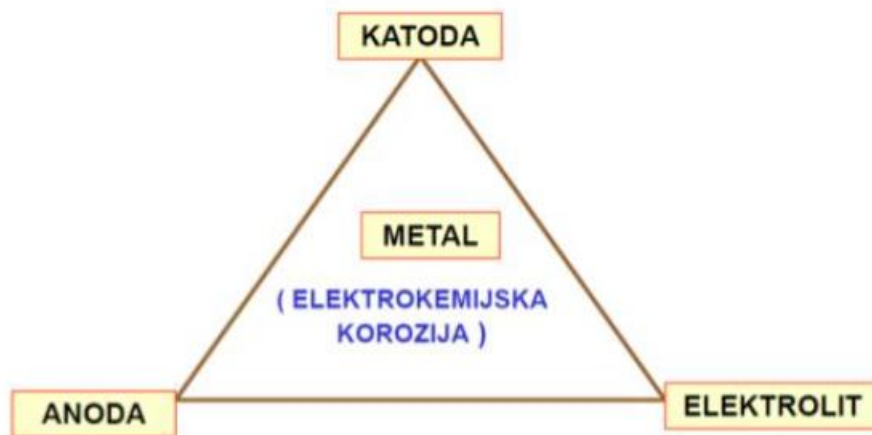
Slika 2. Klasifikacija korozijskih procesa <sup>2</sup>

## 2.2.1. Podjela korozije prema mehanizmu djelovanja

Temeljna je podjela korozije prema mehanizmu djelovanja na dva osnovna oblika – kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija javlja se samo u neelektrolitima, dok je za elektrokemijsku koroziju elektrolit nužan.<sup>2,3</sup>

### 2.2.1.1. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima i legurama u dodiru s elektrolitima kao što su voda i vodene otopine kiselina, lužina i soli, pri čemu se odvijaju kemijski procesi oksidacije (oslobađanje elektrona) i redukcije (primanje elektrona). Za odvijanje elektrokemijske korozije potrebna su tri elementa: anoda, katoda i elektrolit (slika 3).<sup>2</sup>



Slika 3. Osnovni elementi za odvijanje elektrokemijske korozije<sup>32</sup>

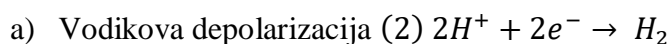
Na članku koji je elektronegativniji-anodi, dolazi do anodnog procesa oksidacije tijekom kojeg se metal ili legura ioniziraju, pri čemu se otpušta jedan ili više elektrona (reakcija oksidacije). U isto vrijeme se odvija katodni proces (proces redukcije) na elektropozitivnijem članku-katodi, gdje se reduciraju (primaju) elektroni oslobođeni anodnom oksidacijom.

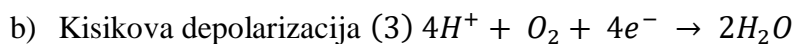
Anodni se procesi uglavnom odvijaju uz stvaranja kationa metala:



Me-Metal

Dok je kod katodnih procesa, u praksi, najznačajnija vodikova i kisikova depolarizacija:





Vodikova depolarizacija (2) je osnovni katodni proces pri koroziji metala u kiselim otopinama bez jakog oksidacijskog djelovanja. U slabo kiseloj, neutralnoj ili slabo lužnatoj sredini ne može doći do trajne vodikove depolarizacije jer je koncentracija vodikovih iona preniska. Kisikova depolarizacija (3) nastupa kod najvažnijih konstrukcijskih metala (željeza, cinka i olova) u neutralnim, slabo kiselim i slabo alkalnim medijima. Razlika ravnotežnih potencijala lokalne anode i katode predstavlja pokretačku silu elektrokemijske korozije. Upravo ta razlika naziva se elektromotorna sila korozijskog članka koja pokreće korozijsku struju bez koje nema korozije.<sup>1,3</sup>

Elektrokemijska korozija je vrlo raširena jer je veliki broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Elektrokemijska korozija je najčešći primjer korozije koja se javlja na brodovima. Upravo morska voda predstavlja elektrolit koji napada metalni materijal i uzrokuje probleme i oštećenja na brodu. U usporedbi sa svježom vodom kao elektrolitom, morska voda ima puno veću kemijsku aktivnost i vodljivost. Razlika korozije u svježoj i morskoj vodi jasno se vidi na slici 4. Nadalje, da bi došlo do elektrokemijske korozije u morskoj vodi vrlo su bitni uvjeti okoline i unutarnja struktura kristalne rešetke metalnog materijala. Jednako tako važan je i utjecaj okoliša poput temperature, pH vrijednosti, duljini trajanja izloženosti morskoj vodi, naslage nečistoća, prisutne pukotine i sl.<sup>5</sup>



Slika 4. Prikaz željeznih čavala nakon 7 dana stajanja u  
a) običnoj vodi (lijevo) i u b) morskoj vodi (desno)<sup>5</sup>

## 2.2.2. Podjela korozije prema izgledu korozijskog oštećenja i posebne vrste korozije potonulih brodova

### 2.2.2.1. Opća korozija

Opća korozija je najrašireniji i najmanje opasan oblik korozijskog napada koji jednoliko ili nejednoliko obuhvaća cijelu metalnu površinu. Ravnomjieran oblik korozije se lakše uočava i prati, dok nam neravnomjerni oblik opće korozije ne daje uvid u stvarnu sliku postojanosti konstrukcije. Nastali korozijski produkti usporavaju daljnje odvijanje drugih korozijskih procesa. Opća korozija mjeri se gubitkom dimenzija u mm na godinu ili gubitkom mase. Njezino djelovanje se najbolje uočava na površini brodskih postrojenja (slika 5) te u cjevovodima.<sup>6,7</sup>

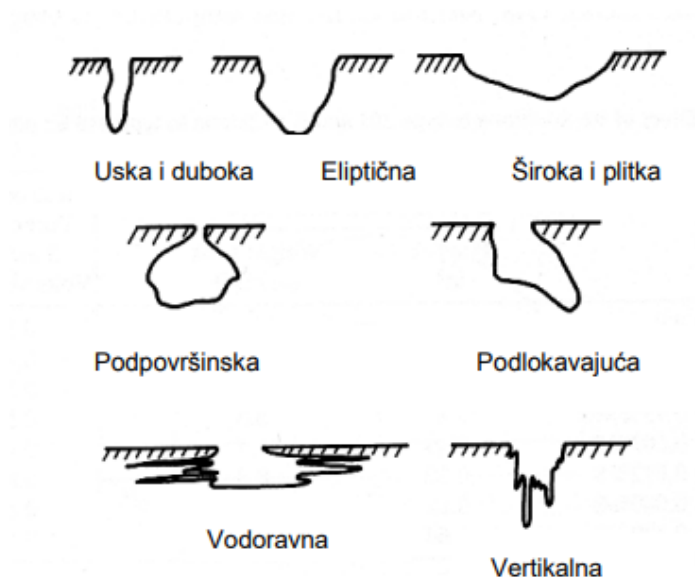


Slika 5. Opća korozija<sup>33</sup>

### 2.2.2.2. Jamičasta korozija

Jamičasta korozija (čiji se oblici mogu vidjeti na slici 6) naziva se još rupičasta (eng. *pitting*) korozija kod koje nastaju rupičasta oštećenja. Nehrđajući čelici su vrlo podložni jamičastoj koroziji ukoliko se nalaze u vodi ili agresivnom okolišu. Jamičasta korozija je pojava u kojoj se korozija razvija na lokalnom području metalne površine, a preostala područja nisu korodirana

ili su malo korodirana. Većina podvodnih vozila i podvodne opreme izrađeni su od nehrđajućeg čelika. Razlog zašto je nehrđajući čelik "nehrđajući" je taj što se na njegovoj površini stvara pasivni film. Morska voda je bogata kloridima. Može prodrijeti kroz pasivni film, dovesti metal u aktivno stanje i nagrizati površinu nehrđajućeg čelika, tako da će se u morskoj vodi neizbježno pojaviti rupičasta korozija. Mikroorganizmi igraju važnu ulogu u ranom stvaranju rupičaste korozije ugljičnog čelika.<sup>7,9</sup>



Slika 6. Mogući pojavni oblici rupica nastali korozivnim procesima<sup>6</sup>

### 2.2.2.3. Kontaktna korozija

Pod kontaktnom korozijom razlikujemo dvije vrste korozije: Galvanska korozija (jedna od najbitnijih oblika korozije koja se javlja kod potonulih brodova ) i korozija u procjepu.

#### Galvanska korozija

Galvanska korozija je elektrokemijska reakcija između dva ili više različitih metala koji imaju električnog međudjelovanja, te su izloženi djelovanju korozivnog sredstva.<sup>8</sup> Pri izradi najrazličitijih konstrukcija vrlo često nije uvijek moguće koristiti sve dijelove izrađene od istog konstrukcijskog materijala. Općenito postoje manje ili više „plemeniti“ materijali, tj. svaki metal u određenom elektrolitu ima različiti korozivski potencijal. Galvanska korozija obično ne predstavlja problem za nehrđajuće čelike, ali može izazvati probleme kod drugih metala koji su



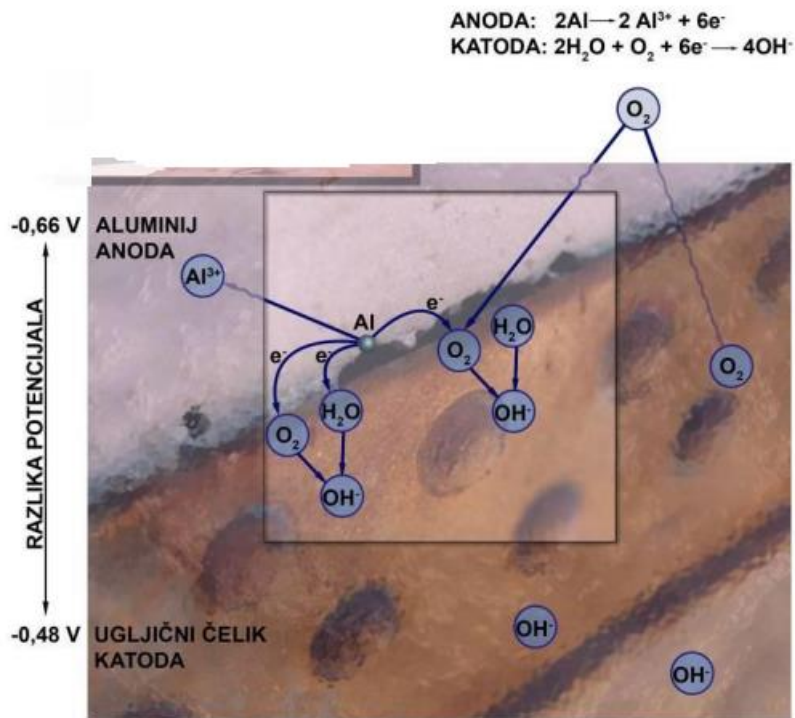
u kontaktu s nehrđajućim čelikom.<sup>7</sup> Metali moraju biti različiti jer jedan mora biti kemijski aktivniji (ili manje stabilan) od ostalih da bi došlo do reakcije. Kada govorimo o galvanskoj koroziji, govorimo o električnoj izmjeni. Svi metali imaju električni potencijal jer se na svima u dodiru s elektrolitom stvara elektrokemijski dvosloj.<sup>8</sup> Kada imamo par materijala koji je u kontaktu u elektrolitu jedan od njih korodira znatno brže nego što bi to bilo da se sam nalazi u istom sredstvu. Metal s višim korozijskim potencijalom je plemenitiji od onog s nižim korozijskim potencijalom. Što je veća razlika između dvaju različitih metala u galvanskome nizu, veća je mogućnost pojave galvanske korozije na manje plemenitom materijalu.<sup>3</sup> Na slici 7 prikazana je galvanska korozija aluminijski koji se nalazio u kontaktu s ugljičnim čelikom u morskoj vodi. Aluminij je kemijski aktivniji metal, ima niži potencijal i biti će anoda, stoga će korodirati. Komponente brodskog pogona imaju mnogo aluminijskih dijelova. S druge strane ugljični čelik je kemijski manje aktivan metal i biti će katoda. Morska voda predstavlja odličan elektrolit, čija vodljivost raste s porastom tlaka i temperature. Istovremeno se odvijaju reakcije:

#### ANODA :

1. Elektroni teku od anode, metala koji je kemijski aktivniji (aluminijski dio broda), preko vanjskog vodljivog puta do katode, metala koji je manje kemijski aktivan (nehrđajući čelik).
2. Kada se to dogodi, kemijski aktivniji atomi metala postaju ioni (atomi s jednim ili više elektrona koji nedostaju ili su dodani) i odvajaju se u vodu, gdje se mogu vezati za ione kisika, s kojima mogu dijeliti elektrone i proizvoditi aluminijev oksid. To je isti proces kroz koji prolaze ioni željeza kada se spajaju s ionima kisika u vodi i stvaraju željezni oksid.
3. Novonastale molekule aluminijevog oksida ili otplutaju u vodu ili se talože na površini aluminijski.

#### KATODA:

1. Elektroni se prihvaćaju s anode; međutim, ne mogu se jednostavno akumulirati, oni reagiraju s ionima u elektrolitu.
2. Nastali hidroksidni ion je alkalni i čini elektrolit alkalnim u području katode.<sup>8</sup>



Slika 7. Prikaz galvanske korozije na brodu <sup>5</sup>

Intenzitet galvanske korozije ovisit će o iznosu razlike potencijala između metala ili legura, o prirodi okoline u kojoj se nalazi spoj, o polarizaciji metala ili legura, o geometrijskom odnosu metala ili legura koji su u spoju kao dijelovi konstrukcije. Ukoliko se različiti materijali nalaze u elektrolitu i ukoliko su oni spojeni, a međusobno dobro izolirani, korozijski proces neće nastupiti bez obzira na njihova svojstva i različite električne potencijale (Tablica 1).<sup>8</sup>

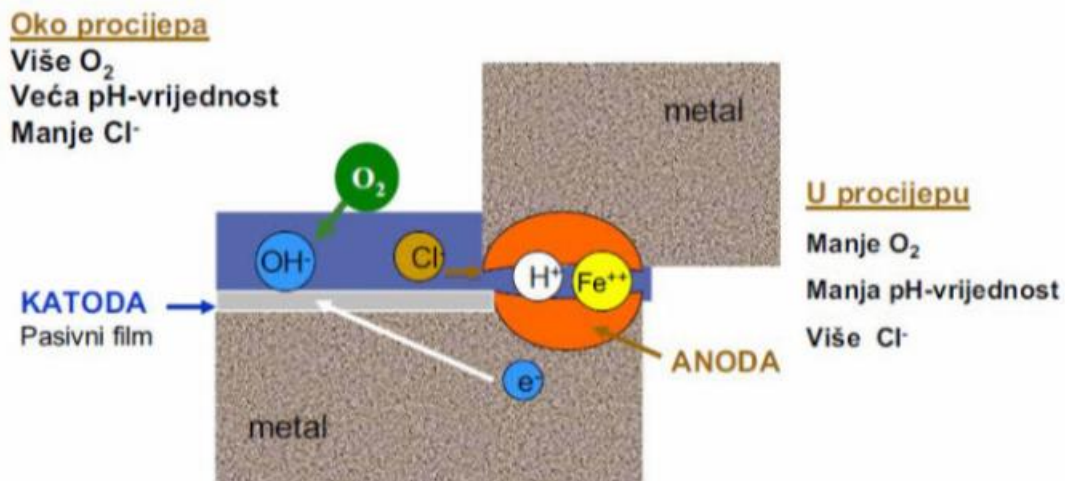
Tablica 1. Galvanski niz konstrukcijskih materijala u morskoj vodi<sup>34</sup>

Materijal	Korozijski potencijal $E^{\circ}$ / V
magnezij	-1,45 do -1,36
magnezijeve legure	~ -1,35
cink	-0,83 do -0,76
aluminij s 99% Al	-0,66 do -0,53
duraluminij	~ -0,55
kadmij	-0,53 do -0,51
uglični čelik	-0,48 do -0,21
sivi lijev	-0,42 do -0,18
SnPb - legura sa 60 % Sn	~ -0,30
olovo	-0,31 do -0,26
kositar	-0,25 do -0,21
austenitni Cr-Ni čelik u aktivnom stanju	~ -0,10
nikl	~ 0,02
mjed sa 60% Cu	0,05 do 0,27
bakar	0,10 do 0,28
CuNi - legura sa 70 % Cu	0,08 do 0,32
krom	~ 0,23
bronca s 88 % Cu, 10 % Sn i 2 % Zn	0,13 do 0,36
srebro	~ 0,30
monel	0,14 do 0,48
titan	~ 0,37
austenitni Cr-Ni čelik u pasivnom stanju	~ 0,60
grafit	~ 0,70
zlato	~ 0,70
platina	~ 0,80

### Korozija u procjepu

Korozija u procjepu naziva se još i pukotinska korozija te se javlja u procjepima koji su dovoljno veliki kako bi tekućina mogla prodrijeti, a istodobno ti procjepi su dovoljno mali tj. smješteni tako da se tekućina u njima zadrži. Nastaje kao posljedica diferencijalne aeracije na mjestima gdje se dva metala spajaju ili prilikom spajanja metala i nemetala u otopini elektrolita. Sama pojava korozije u procjepu povezana je s tehnologijom izrade i samim oblikovanjem konstrukcije. Zbog toga je potrebno voditi računa pri projektiranju proizvoda kako bi izvedba bila što uspješnija. Pukotinska korozija najčešće “napada“ materijale kao što su nehrđajući čelici koji se nalaze u morskoj vodi koja miruje ili sporo teče. Nova istraživanja dokazuju postojanost pukotinske korozije i pri većim brzinama protoka elektrolita. Ova vrsta korozije je tipična za pasivirane metale ili one koji se lako pasiviraju te koji su izloženi agresivnim

sredinama koje unište sloj oksida na pojedinim mjestima. Sredina koja sadrži kloride je najpovoljnija za pojavu ove vrstu korozije. Na slici 8 se vidi kako kloridni ioni u morskoj vodi mogu prodrijeti u zaštitni film oksida i stvoriti aktivnu površinu unutar područja pukotine koja ponovo nastoji postati pasivna rekombiniranjem kisika otopljenog u morskoj vodi. Kada nestane kisika u pukotini, više nije mogući popravak oksidnog filma, pa nastaju galvanske ćelije između aktivne površine unutar pukotine i pasivne površine izvana. U području samog procjepa dolazi do povećanja kiselosti otopine, smanjena pH-vrijednosti te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. <sup>7</sup>



Slika 8. Korozija u procjepu <sup>7</sup>

#### 2.2.2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija ili korozijsko raspucavanje uz naprezanje (SCC – Stress Corrosion Cracking) je spori, okolišem inducirani, razvoj pukotine koji je rezultat djelovanja vlačnog naprezanja i agresivne korozivne sredine. Lomovi materijala uzrokovani naponskom korozijom uzrokovat će najozbiljnije posljedice na opremi za duboko more. Prije nego što dođe do loma, vlačno naprezanje i agresivni korozivni medij zajedno djeluju na metal, te materijal puca bez ikakve deformacije, što je izuzetno štetno. Trenutno nema mnogo literature o naponskoj koroziji uzrokovanoj metalnim materijalima u dubokom moru, ali šteta uzrokovana naponskom korozijom privukla je pozornost znanstvenika u zemlji i inozemstvu. Većina legura u dubokom morskom okruženju nije osjetljiva na napetosnu koroziju, međutim dubokomorski

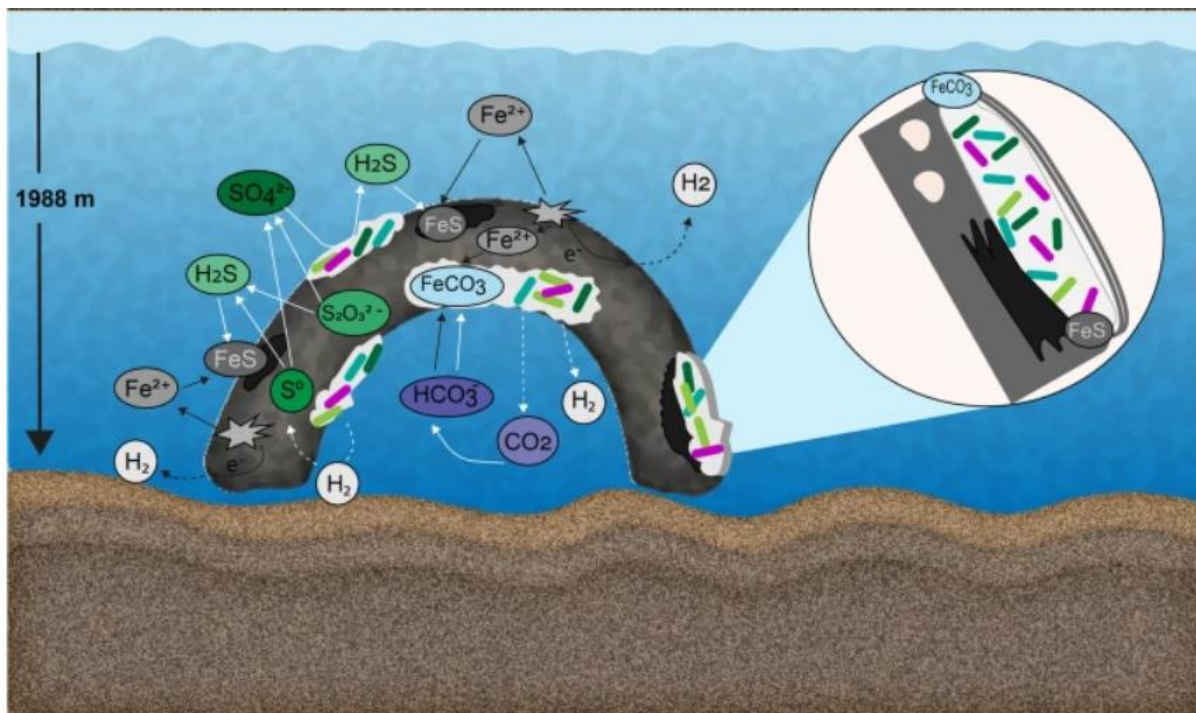
okoliš određuje obaveznu upotrebu legure visoke čvrstoće s visokom osjetljivošću na napetosnu koroziju. Visoki hidrostatski tlak utječe te mijenja osjetljivost materijala na koroziju. Pukotine uzrokovane korozijom obično nisu vidljive, ali često rezultiraju katastrofalnim posljedicama.<sup>4,7,9</sup>

#### **2.2.2.5. Erozijska korozija**

Erozijska korozija javlja se na metalu koji je uronjen u korozivnu tekućinu koja se kreće. Kretanjem tekućine metal je izložen trošenju zbog nataložene soli ili produkata korozije ili čestica u tekućini. Upravo kontakt između čeličnih konstrukcija i pokretne morske vode izaziva erozijsku koroziju. Morska voda je uvijek u pokretu zbog utjecaja plime i oseke, oceanskih struja i snage vjetra. Rupičasto oštećenje je glavno obilježje erozijske korozije u morskoj vodi. Pokretanje i širenje rupičastog oštećenja raste s brzinom strujanja morske vode.<sup>7</sup>

#### **2.2.2.6. Mikrobiološka korozija**

Mikrobiološka korozija predstavlja proces korozivnog razaranja uz aktivno sudjelovanje mikroorganizama. Potrebno je naglasiti da mikrobiološka korozija nije zasebna forma tj. oblik korozije, već proces u kojem se biološkim putem stvaraju pogodni uvjeti za odvijanje „klasičnih“ korozijskih procesa. Proces izazvani ovom vrstom korozije imaju karakter nekog od lokalnih korozijskih fenomena poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu te poboljšavaju erozijsku i galvansku koroziju. Glavni mehanizam korozije u morskoj sredini koja sadrži sulfate uključuje bakterije koje reduciraju sulfat ili skraćeno SRB. Sulfatreducirajuće bakterije su anaerobne, drugim riječima ne zahtijevaju kisik za rast i aktivnost, dok svoju energiju rasta dobivaju oksidacijom organskih spojeva ili molekularnog vodika ( $H_2$ ) dok reduciraju sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) u sumporovodik ( $H_2S$ ). Drugim riječima, SRB u anaerobnoj respiraciji koristi sulfat umjesto kisika i oksidira organske tvari u organske kiseline i  $CO_2$  redukcijom sulfata u sulfid. Prisutnost  $H_2S$  uzrokuje ozbiljne probleme zbog reagiranja s metalnim (uglavnom željeznim) ionima pri čemu dolazi do stvaranja i taloženja željeznih sulfida ( $FeS$ ) koji je slabo topiv. Cijeli mehanizam njihovom djelovanja vidi se na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz procesa koji izazivaju koroziju čelika u uvjetima dubokog mora <sup>11</sup>

S povećanjem dubine morske vode, dolazi do smanjenja vrste i broja mikroorganizama pa se tako i količina SRB smanjuje. U duboko morskom okruženju SRB korozija glavni je oblik mikrobiološke korozije koja djeluje na ugljični čelik, niskougljični čelik, nehrđajući čelik, legure bakra i nikla te na druge metale. Općenito čelik brzo korodira u morskoj vodi, razvijajući sloj korozivskih produkata koji djeluje kao difuzijska barijera, štiteći čelik od daljnje korozije. Međutim, poznato je da mikrobne zajednice formirane na čeličnim površinama destabiliziraju produkte korozije, omogućujući na taj način nastavak korozije pri čemu se korozivni učinci podvodnog okoliša na materijale pojačavaju. Proučavajući SRB na ugljičnom čeliku u morskoj vodi otkriveno je se SRB vežu na metal te tvore biofilm mijenjajući strukturu metalnih materijala. Stvaranjem biofilma brzina korozije se povećava, a nehomogenost biofilma uzrokuje lokalni gradijent, pojačavajući aktivna mjesta korozije. Osim ovoga, biofilmovi mogu imati suprotno djelovanje, odnosno u određenim uvjetima mogu usporiti proces korozije. <sup>7,9,11</sup>

### 2.2.3. Podjela korozije prema korozivnoj sredini

S obzirom na korozivnu sredinu u kojoj se nalazi metal razlikujemo sljedeće vrste korozija :

- Atmosferska korozija
- Korozija u tlu
- Korozija zbog lutajućih struja
- Korozija u suhim plinovima
- Korozija u neelektrolitima
- Korozija u elektrolitima
- Korozija u moru
- Korozija u betonu
- Korozija u ljudskom tijelu<sup>2</sup>

#### 2.2.3.1. Korozija u morskoj vodi

Morska voda jedan je od najkorozivnijih i najzastupljenijih elektrolita u prirodi. Korozivnost morske vode ogleda se u činjenici da je većina uobičajenih konstrukcijskih metala i legura napadnuta ovom tekućinom ili okolinom koja je okružuje. Ako se uzme uzorak morske vode te odnese u laboratorij na testiranje, bilo bi identificirano šest glavnih vrsta iona: kloridni ( $\text{Cl}^-$ ), natrijevi ( $\text{Na}^+$ ), sulfatni ( $\text{SO}_4^{4-}$ ), magnezijevi ( $\text{Mg}^{2+}$ ), kalcijevi ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i kalijevi ( $\text{K}^+$ ). Navedeni ioni predstavljaju više od 99% svih morskih soli, iako naravno treba uzeti u obzir da koncentracija svakog od iona u uzorku može varirati.<sup>12</sup>

Za razliku od korozije u plitkoj morskoj vodi, korozija ugljičnog čelika u dubokomorskim okruženjima nije ujednačena. Anodna i katodna područja kontinuirano se stvaraju na metalnoj površini sa slojevima korozijskih produkata promjenjivog sastava koji prekrivaju metal. Ove lokalizirane mrlje na površini, također poznate kao jame, mogu se razviti zbog uključaka, površinskih defekata, diferencijalne aeracije i/ili prisutnosti biofilma.<sup>11</sup> Stoga se utjecaj morskog okruženja s obzirom na njegovo djelovanje može se podijeliti na pet zona djelovanja (slika 10):

- Zona atmosferske korozije
- Zona prskanja
- Zona plime i oseke

- Zona kontinuirane uronjenosti
- Zona dubljih slojeva ( morsko dno )

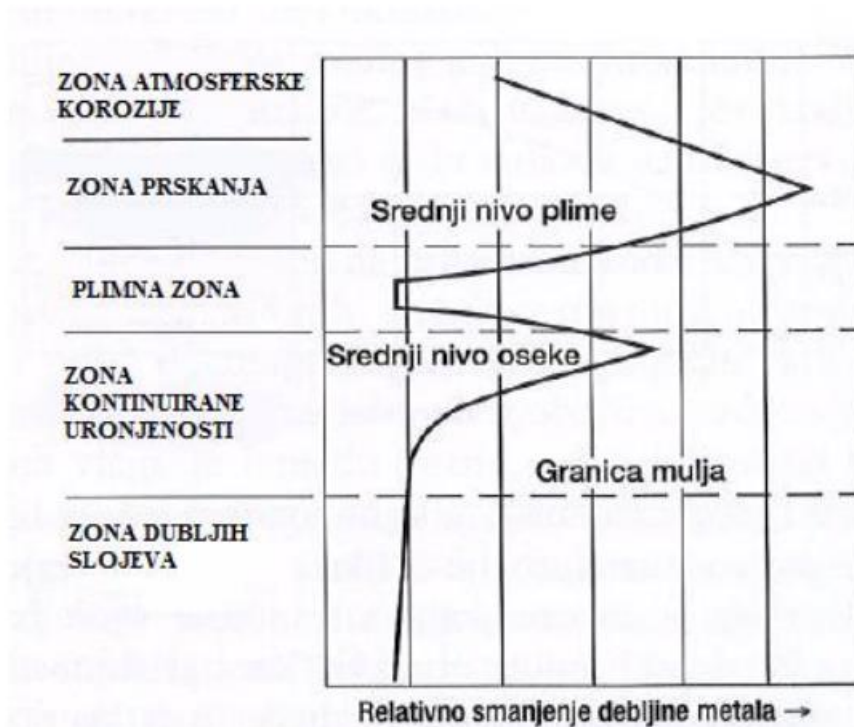


Slika 10. Podjela morskog okoliša u pet zona djelovanja <sup>26</sup>

Brzina korozije metala potpuno uronjenog u morsku vodu nalazi se pod katodnom kontrolom i ovisi o koncentraciji otopljenog kisika.

U zoni prskanja imamo obilan dotok kisika i neprekidno vlaženje metala morskom vodom, stoga je brzina korozije u toj zoni najveća. U tom području brzina korozije je za red veličine veća nego u zoni potpune uronjenosti. Korozija čelika u zoni kontinuirane uronjenosti, u morskoj vodi, u početnoj fazi je vrlo velika, ali se tijekom nekoliko mjeseci smanjuje na prilično konstantnu vrijednost. Usporavanje je posljedica stvaranja zaštitnog sloja korozijskih produkata kroz koji je otežana difuzija kisika do metalne površine. Korozija se usporava i zbog obraštanja tj. prianjanja bioloških organizama na površinu metala, koji sprječavaju dotok kisika i stvaraju spomenuti biofilm. U zoni dubljih slojeva na morskome dnu, brzina korozije je najmanja jer je u tom području najmanje otopljenog kisika te se početni sloj korozijskih produkata u nedostatku kisika pretvara u zaštitni sloj koji usporava daljnju koroziju. U svakoj od tih zona postoji više i manje važnih faktora koji svojim djelovanjem utječu na procese korozije. Na slici 11. prikazana je ovisnost brzine korozije metala s obzirom na različitu uronjenost metalnih konstrukcija u morskome okolišu.<sup>4</sup>





Slika 11. Ovisnost brzine korozije o različitim morskim zonama<sup>5</sup>

### 2.3. Utjecajni čimbenici morske vode na koroziju

Kao što je već prije naglašeno dubokomorsko okruženje razlikuje se od vodene površine kojom plove obični brodovi. Dubokomorsko okruženje je izuzetno surovo te intenzitet korozijskih procesa u toj sredini ovisi o brojnim faktorima čije je djelovanje potrebno poznavati. Vrijednost svakog faktora utjecaja na koroziju mijenjat će se s povećanjem dubine oceana, a tada će se promijeniti i učinak korozije na potonule brodove. Čimbenici povezani s korozijom u dubokom morskom okruženju su:

- Otopljeni kisik
- Tlak
- Salinitet
- Temperatura
- pH vrijednost<sup>9</sup>

### 2.3.1. Otopljeni kisik

Otopljeni kisik u morskoj vodi igra vrlo važnu ulogu u koroziji potonulih brodova te predstavlja mjeru količine plinovitog kisika koja se nalazi u vodi. S povećanjem dubine, prisutna je sve veća tama, sve je manje zelenih biljaka, što rezultira sve manjom koncentracijom kisika. Veća koncentracija otopljenog kisika u morskoj vodi povećava njegovu korozivnost jer u tim uvjetima kisik djeluje kao depolarizator za katodne reakcije tijekom elektrokemijske korozije metala.<sup>13</sup>

### 2.3.2. Tlak

Tlak je dan mehaničkom formulom:

$$(4) P = \rho \times g \times h$$

Gdje je :

P - tlak na objekt;

$\rho$  - gustoća morske vode;

g - lokalno ubrzanje sile teže;

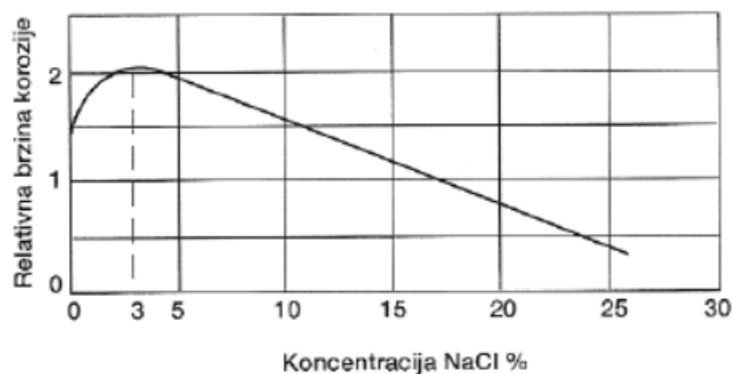
h - dubina morske vode.

Hidrostatski tlak identificiran je kao jedan od najznačajnijih čimbenika koji utječu na rupičastu koroziju materijala ili čeličnih konstrukcija koji se nalaze na dnu mora. S porastom dubine raste hidrostatski tlak, točnije za svakih 1m dubine tlak raste za jednu atmosferu ( 1 atm). Brojna istraživanja su dokazala da se brzina korozije povećava s porastom hidrostatskog tlaka. Konsenzus o mehanizmu korozije je da hidrostatski tlak ubrzava kinetiku otapanja, mijenja kemijski sastav sloja proizvoda ili pasivnih filmova i potiče adsorpciju Cl<sup>-</sup> na metalnoj površini. Pri višim tlakovima smanjuje se stupanj ionske hidratacije, što rezultira promjenom zaštitnih svojstava korozijskog sloja. Promjene u sastavu pasivnog filma na površini mogu povećati ili smanjiti otpornost čelika na opću ili lokaliziranu koroziju.<sup>9</sup>

### 2.3.3. Koncentracija soli (salinitet)

Iako i slatka i slana voda utječu na koroziju metala, jasno je da je korozija u slanoj vodi znatno brža. Prisustvo soli u morskoj vodi znači dvije važne stvari. Veći postotak soli znači i bolju

električnu provodnost, i više iona natrijeva klorida koji nastoje probiti zaštitni sloj na površini metala, a to znači i bržu koroziju. Sadržaj soli u morskoj vodi se najčešće izražava kao salinitet, koji izražava ukupni sadržaj soli u gramima po kilogramu morske vode. Promjena saliniteta po dubini je vrlo mala. Salinitet morske vode je važan faktor koji utječe na korozijske procese u morskoj vodi. Otopljene soli djeluju na električnu vodljivost vode. Što je vodljivost bolja, lakše će doći do elektrokemijskih korozijskih procesa. Sljedeća pojava vezana uz salinitet koja djeluje na korozijske procese je svojstvo kloridnih iona da djeluju na razaranje pasivnog filma (aluminij, nehrđajući čelici). Što je veća koncentracija kloridnih iona (veća koncentracija kloridnih iona odgovara višoj vrijednosti saliniteta), to će oni lakše probiti pasivni film i inicirati stvaranje lokalnih tipova korozije. Najopasniji oblik korozije metala morskoj vodi je korozija u procjepu. Metali, kao nehrđajući čelik i aluminij, koji su radi stvaranja zaštitnog pasivnog sloja korozijski stabilni u morskoj vodi, podložni su intenzivnoj koroziji u uskim procjepima. Iz dijagrama na slici 12. je vidljivo da je utjecaj korozije najintenzivniji kod koncentracije od oko 3,5% što je otprilike prosječna koncentracija soli u morskoj vodi.<sup>9,10</sup>



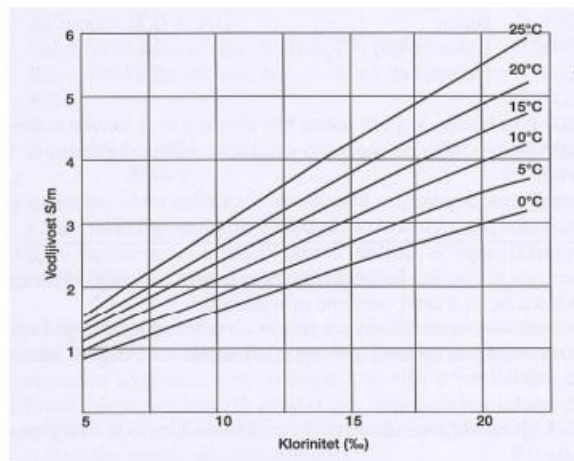
Slika 12. Utjecaj koncentracije NaCl-a na brzinu korozije čelika referenca<sup>5</sup>

### 2.3.4. Temperatura i pH vrijednost

Morska voda je slabo alkalna, a pH vrijednost je općenito između 7,5 i 8,6. Alkalnost dubokog mora niža je od one plitkog mora i površine vode. Kada pH vrijednost morske vode padne s 8,6 na 7,5, javlja se jamičasta korozija te pukotinska korozija. To je slučaj kod aluminijskih legura, dok kod ostalih konstrukcijskih materijala ta razlika nema značajan utjecaj na koroziju. Na većim dubinama oceana pH je obično ispod 8,0 zbog tlaka, a srednji slojevi mogu ponekad

postati više kiseli zbog raspada organizama. pH morske vode se mijenja promjenom temperature.

Temperatura ne samo da može izravno utjecati na korozijsko ponašanje materijala, već također može utjecati i na druge faktore korozije. Povećanje temperature će povećati brzinu katodnih i anodnih procesa, ubrzati protok kisika, povećati provodnost morske vode i pospješiti proces korozije (slika 13).<sup>9,10</sup>



*Slika 13. Ovisnost vodljivosti o koncentraciji klorida u morskoj vodi za različite temperaturne vrijednosti <sup>27</sup>*

## 3. PREGLEDNI DIO

### 3.1. Zaštita podvodne kulturne baštine

2001. godine UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) donosi Konvenciju zaštite podvodne kulturne baštine (dalje u tekstu Konvencija) (eng. *Convention on the Protection of Underwater Cultural Heritage*).<sup>14</sup> Potonuli brodovi dio su podvodne kulturne baštine. Općenito se za podvodnu kulturnu baštinu misli na sve tragove ljudske egzistencije koji imaju kulturni, povijesni i arheološki značaj, a da su pri tome djelomično ili potpuno pod vodom, periodično ili kontinuirano tijekom barem 100 godina. Konvencija poziva na nekoliko važnih točaka vezanih uz promišljanje o samoj podvodnoj kulturnoj baštini. Tako poziva na prihvaćanje značaja podvodne kulturne baštine kao dijela sveopće kulturne baštine čovječanstva. Također potiče odgovornost svih država članica UN-a na zaštitu i očuvanje podvodne kulturne baštine te isto tako naglašava sve veću zainteresiranost i poštovanje pučanstva prema spomenutoj baštini. Neki od glavnih principa Konvencije mogu se navesti u nekoliko točaka:

1. Konvencija za cilj ima osigurati i osnažiti zaštitu podvodne kulturne baštine
2. Udruga država članica UN-a trebale bi surađivati u zaštiti i očuvanju podvodne kulturne baštine radi koristi cijelog čovječanstva
3. Zaštita podvodne kulturne baštine *in situ* smatra se prvom opcijom prije svake druge radnje usmjerene prema samoj baštini.
4. Podvodna kulturna baština ne smije biti eksploatirana u komercijalne svrhe
5. U slučaju pronalaska posmrtnih ostataka kao dijela podvodne kulturne baštine, države članice UN-a trebaju se prema tim ostacima odnositi s poštovanjem<sup>15</sup>

Kada se govori o općenitoj zaštiti podvodne kulturne baštine na području Republike Hrvatske, najčešći oblik je postavljanje metalnih kaveza oko cijele konstrukcije broda, što najbolje prikazuje slika 14. Ovdje se govori o fizičkoj zaštiti broda u kojoj ne postoji mogućnost kemijske zaštite od korozije. Sami metalni kavezi instalirani oko potonulog broda skloni su koroziji te se često zamjenjuju, no i zamijenjeni kavezi vrlo brzo korodiraju.<sup>16</sup>



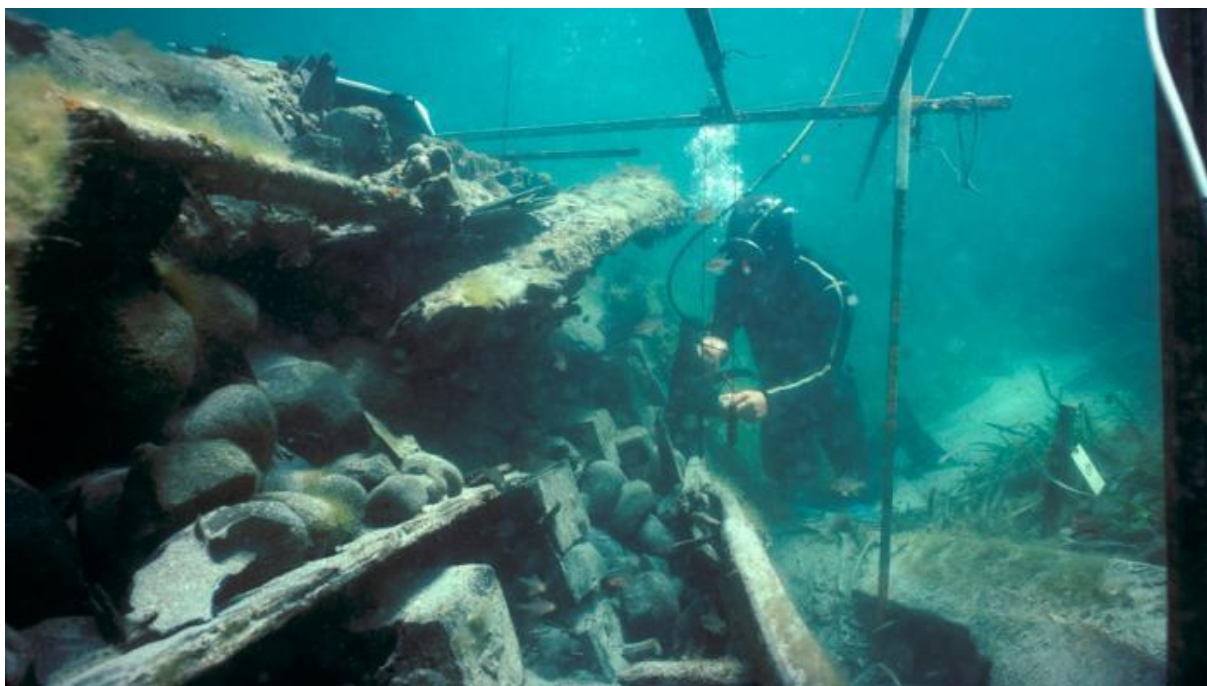
*Slika 14. Podvodna kulturna baština zaštićena metalnim kavezom u Hrvatskoj u blizini Cavtata <sup>16</sup>*

## **3.2. Pregled potonulih brodova, njihova korozija i zaštita**

### **3.2.1. Brod James Matthews (1841.)**

*James Matthews*, brod za koji se vjeruje da je napravljen u Francuskoj 1820-ih godina, izrađen je kao drveni brod obložen bakrom te pričvršćen bakrenim, željeznim i drvenim čavlima te potopljen 1841. godine. Nalazi se 100 metara od obale Cockborn Sound-a ušća na zapadnoj obali Australije. Spomenutom brodu mjereno je površinski pH te korozijski potencijal ( $E_{\text{corr}}$ ). Površinski pH željeznih dijelova određen je koristeći BDH GelPlas pH elektrodu povezanu s Cyberscan 200 pH-metrom uklopljenu unutar voodopornog kućišta od pleksiglasa. Korozijski potencijal određen je digitalnim multimetrom visoke impedancije postavljenim u isto voodoporno kućište, koje je povezano s platinskom radnom elektrodom te  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{morska voda}}$  referentnom elektrodom. Referentna elektroda kalibrirana je mjerenjem razlike potencijala naspram standardne  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{3\text{M KCl}}$  elektrode.

Zaštita željeznih dijelova broda od korozije u morskoj vodi može biti ostvarena električnim kontaktom s cinkovom anodom (cinkova žrtvovana anoda) putem izoliranih bakrenih žičanih kabela. U slučaju ovog broda radi se o četiri cinkove anode gdje svaka od njih ima tri točke poveznice pomoću kojih simultano može biti povezana s tri odvojena željezna dijela broda kako bi se mjerio utjecaj trostrukog povećanja površine zaštićenih dijelova broda na efikasnost zaštite. Dobiveni rezultati za uzorke kovanog željeza pokazali su povećanje brzine korozije (mm/godina) u ovisnosti o korijenu koncentracije klorida. Ova ovisnost može biti odraz difuzijom kontroliranih procesa pri kojima dominira oksidacija željeza. S druge strane elektrode od lijevanog željeza pokazuju povećanje brzine korozije linearno s logaritmom koncentracije klorida. Ova razlika u mehanizmu korozije različitih tipova željeza na brodu temeljena je na razlikama u njihovoj mikrostrukturi. Cinkova žrtvovana anoda kao *in-situ* zaštita pokazala se kao djelotvorna metoda stabilizacije i zaštite željeznih dijelova broda od korozije. Istraživanje ovog broda prikazano je na slici 15.<sup>17</sup>

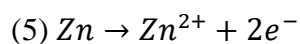


Slika 15. Istraživanje dijela broda James Matthews<sup>17</sup>

### 3.2.1.1. Zaštita od korozije žrtvovanom anodom

Žrtvovana anoda primjer je katodne zaštite od korozije čelika ili željeza korištenjem reaktivnijeg metala. Govoreći o cinku kao žrtvovanoj anodi (slika 16), način njegove zaštite se temelji na njegovom korodiranju. Prema tome, cink kao anoda se „žrtvuje“ te korodira dok

zaštićeni metal npr. željezo koji je katoda ne korodira. Princip se temelji na tome što je cink reaktivniji metal od željeza te će on oksidirati prema jednadžbi (5) te svoje otpuštene elektrone donirati oksidansu koji se reducira na željezu.<sup>25</sup>

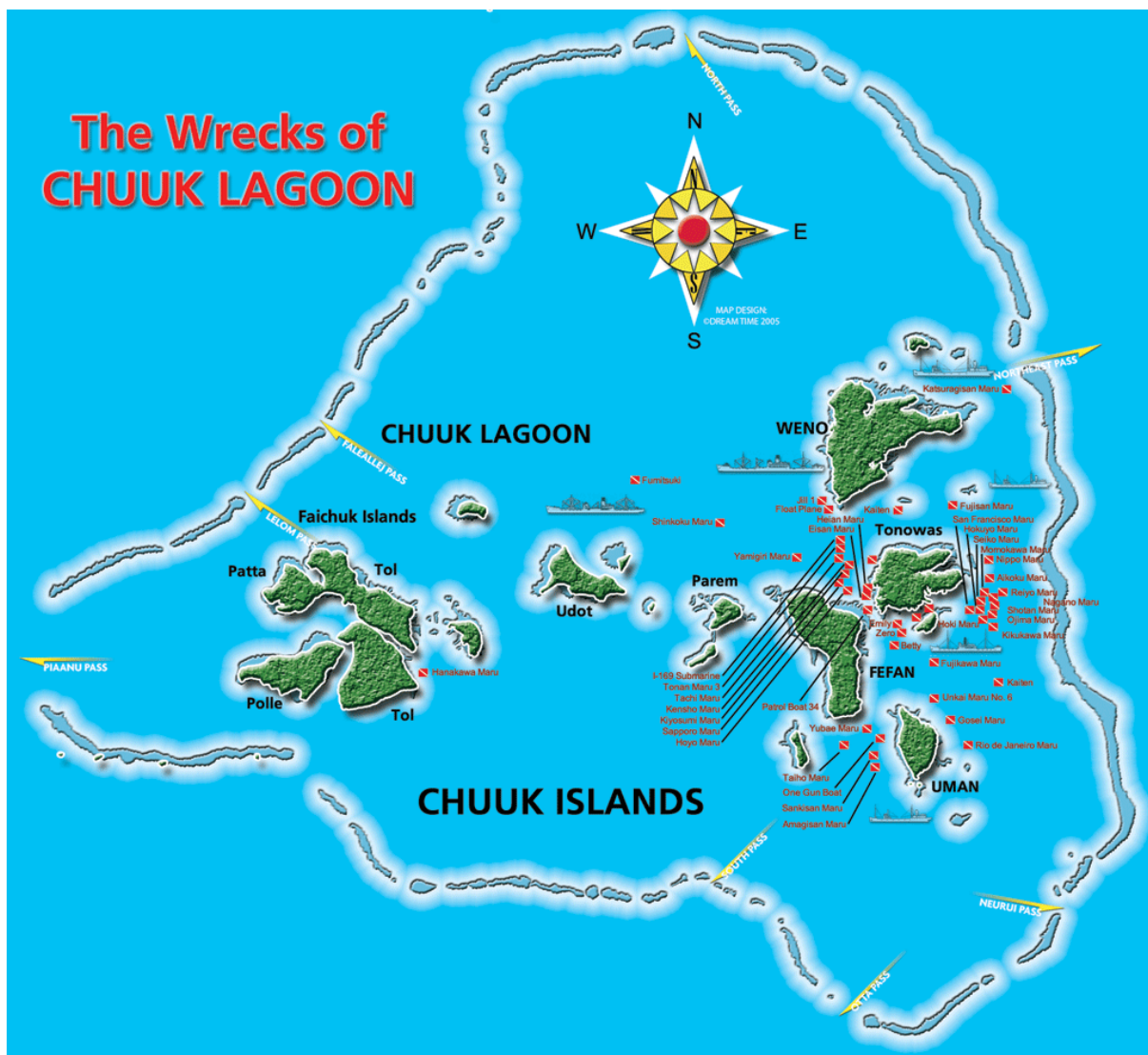


*Slika 16. Primjer trošenja žrtvovane anode na trupu broda<sup>28</sup>*

### **3.2.2. Potonuli japanski brodovi 2. svjetskog rata u Chuuk Lagoon-i**

17. i 18. veljače 1944. godine važni su datumi u 2. svjetskom ratu kada je američka vojska u Operaciji Hailstone uništila japansku bazu Chuuk Lagoon (slika 17) u južnom dijelu Tihog oceana pri čemu je uništen velik broj aviona kao i brodova čiji se ostaci i dalje mogu pronaći u dubinama spomenute lagune. Danas je Chuuk Lagoon mjesto gdje ronionci mogu posjetiti i vidjeti brojne ostatke japanske pomorske flote kao i prekrasnih koralja, raznih boja i tekstura.<sup>18</sup>





Slika 17. Mapa Chuuk Lagoon-e te prikaz lokacije potonulih japanskih brodova 2. svjetskog rata<sup>29</sup>

### 3.2.2.1. Korozijski potencijali i dubina morske vode

Za potpuno uronjene željezne materijale u morsku vodu korozijski potencijal ( $E_{\text{corr}}$ ) kombinacija je potencijala oksidacije metala i redukcije vode. Korozijski potencijal potonulih japanskih brodova izmjeren je čitanjem napona na digitalnom voltmetru koji se nalazi u vodootpornom kućištu. Izmjereni napon odnosi se na razliku u električnom potencijalu između referentne elektrode koja je u ovom slučaju  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  morska voda elektroda te radne platinske elektrode (elektrokemijski inertna te ne korodira). Neki radovi govore o linearnoj ovisnosti korozijskog potencijala ( $E_{\text{corr}}$ ) i dubine morske vode. Općenito se osjetljivost  $E_{\text{corr}}$  na dubinu morske vode može označiti kao umjerena, niska te vrlo niska osjetljivost. Povijesni podmorski

brodovi koji se nalaze na dubinama otvorenih oceana koje karakteriziraju valovi i struje visoke energije, općenito pokazuju pad  $E_{\text{corr}}$  za 18mV/m (milivolt po metru dubine). Potonuli japanski brodovi u Chuuk Lagoon-i pokazuje puno manju osjetljivost  $E_{\text{corr}}$  na dubinu. Tako npr. brod *Hino Maru*, koji se nalazi najpliće pokazuje pad od 4,3mV/m, za razliku od prosječne vrijednosti pada od 2,7 mV/m navedenih potonulih japanskih brodova. Tako brod na najvećoj dubini od istraženih japanskih brodova *Nippo Maru* ima najmanju osjetljivost promjene  $E_{\text{corr}}$  o dubini morske vode. Također važan pokazatelj ovisnosti  $E_{\text{corr}}$  od dubini iskazuje se i nagibom pravca gdje se jasno može vidjeti u Tablici 2 kako je na većim dubinama nagib pravca manji. Jedan od predloženih načina zaštite od korozije potonulih japanskih brodova uključuje ekološki održivu katodnu zaštitu koja će uključivati niz fotovoltaznih jedinica koji generiraju energiju te se nalaze na podmorskoj platformi usidrenoj u blizini broda.<sup>19</sup>

Tablica 2. Prikaz ovisnosti veličine nagiba pravca o dubini morske vode na kojoj se potonuli brod nalazi <sup>19</sup>.

Wreck	$E_{\text{corr}}$ as a function of depth	mean $E_{\text{corr}}$	Std deviation $E_{\text{corr}}$	Mean depth
Fujikawa Maru	-0.512-0.0028 $d_m$	-0.602	0.018	18.3
Hino Maru	-0.594-0.0043 $d_m$	-0.606	0.006	4.5
Susuki	-0.574-0.0028 $d_m$	-0.594	0.006	7.6
Sankisan Maru	-0.598-0.0024 $d_m$	-0.608	0.006	16.3
Yubae Maru	-0.594-0.0013 $d_m$	-0.613	0.015	24
Sapporo Maru	-0.594-0.0010 $d_m$	-0.609	0.007	23
Gosei Maru	-0.599-0.0010 $d_m$	-0.613	0.012	14.5
Ei-sen 761	-0.594-0.0012 $d_m$	-0.613	0.004	14.2
Shinkoku Maru	-0.606-0.0008 $d_m$	-0.622	0.005	24.1
Nippo Maru	-0.608-0.0002 $d_m$	-0.613	0.001	31.3

### 3.2.2.2. Utjecaj sjedilačke epifaune na brzinu korozije

Sjedilačka epifauna (podmorski organizmi koji žive na površinama raznih brodova, objekata te drugih organizama<sup>20</sup>) potonulih japanskih brodova ima sekundaran utjecaj na pH, a time i na brzinu korozije. Radi se o slučaju u kojem se na strani potonulog broda koji je više okrenut prema svjetlosti tj. suncu, razvija više takvih organizama kao što su meki i čvrsti koralji (slika 18). Na tamnijoj strani broda uglavnom se nalaze školjkaši. Također, na sunčanijoj strani broda pokazano je da je pH niži tj. da je takva okolina kiselija. Takvo povećanje kiselosti na sunčanijoj strani broda ukazuje na lokalizirano povećanje brzine korozije zbog povećanog fluksa otopljenog kisika preko betonirane površine koju je stvorila upravo ta sjedilačka epifauna na sunčanijoj strani čime je pokazan sekundarni utjecaj spomenute epifaune na brzinu korozije.<sup>21</sup>

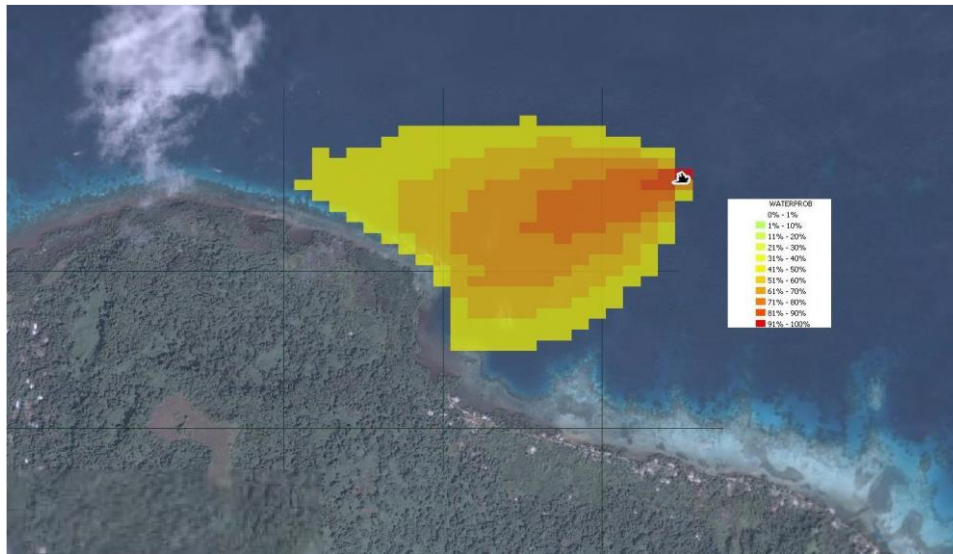


Slika 18. Koralji na Aikoku Maru, potonulom japanskom brodu u Chuuk Lagoon-i<sup>22</sup>.

### 3.2.2.3. Opasnost izlivanja ulja te potencijalna zaštita

Japanski brodovi Chuuk Lagoon-e predstavljaju potencijalnu opasnost za izlivanje ulja. Predviđanje i kalkuliranje brzine korozije vrlo je točno, posljedično tome vrlo je točno i predviđanje mogućeg curenja ulja iz rezervoara goriva brodova. Brodovi nisu jedini problem, jer kako je Chuuk Lagoon bila japanska vojna baza, za vrijeme njenog razaranja potopljeni su i avioni koji stvaraju dugotrajan okolišni problem i kod kojih postoji opasnost curenja goriva te gušenja sjedilačkih organizama te trovanja ribe. Od spomenutih japanskih brodova, *Hoyo Maru* koji se nalazi na prosječnoj dubini od 8,5 metara, već je izlio ulje što ga čini ranjivijim utjecaju korozije u okolišu u kojem je već prisutna visoka brzina korozije. Isto tako *Hoyo Maru* je vrlo osjetljiv za prirodne katastrofe povezane s aktivnošću valova kao što su tajfuni, što stvara zabrinutost zbog mogućnosti dodatnog curenja ulja.<sup>21</sup> Utjecaj izlivenog ulja najviše se odražava na otok Fefan, kod kojeg je više od 1000m obale pod rizikom većim od 40% koji se odnosi na mogući utjecaj izlivanja ulja s broda *Hoyo Maru* što se jasno može vidjeti na slici 19. Jedan od glavnih čimbenika koji mogu dovesti ulje prema otoku Fefanu su snažni sjeveroistočni vjetrovi. Pod rizikom su i otoci kao npr. Dublon, Moen, Parah, itd., ali s rizikom manjim od 10%.<sup>22</sup> Govoreći o samoj zaštiti spomenutih brodova od korozije, u smislu prevencije curenja ulja, postoji malo podataka o debljini čelika korištenog u konstrukciji rezervoara goriva tih brodova. Ipak, određeni primjeri drugih brodova i njihove zaštite od korodiranja i curenja plina

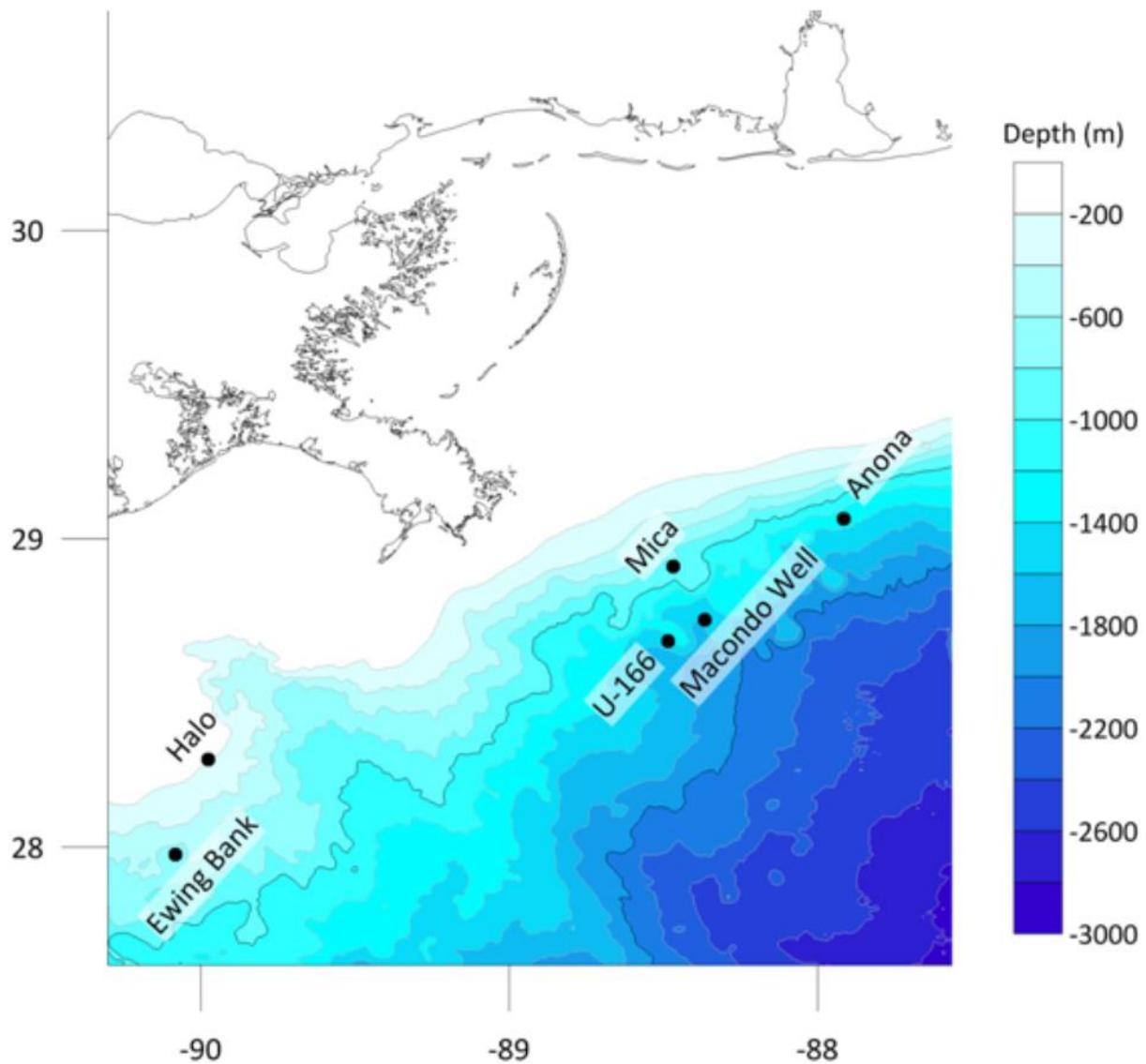
moгу poslužiiti kao primjeri. Tako je australijski brod koji leži na dubini od 73 m u Mramornom moru kod Turske, zaštićen s 10 tona žrtvovanih cinkovih anoda.. Iako je ovaj projekt procijenjen na \$240 000 (američkih dolara), neusporedivo je manji od potencijalnih troškova sanacije štete izlivanja ulja te važnosti ekološke čistoće i brige za okoliš. Lokacija potonulih brodova na relativno manjim dubinama, kao što je to slučaj kod Chuuk Lagoon-e, ima prednost dostupnosti područja potonulog broda i manjeg troška ronilačke opreme, jer dodatna skupa oprema nije potrebna.<sup>21</sup>



Slika 19. Područje obale otoka Fefan koje je pod rizikom 40-100% od utjecaja izlivenog ulja s *Hoyo Maru*<sup>22</sup>

### 3.2.3. Potonuli brodovi Meksičkog zaljeva

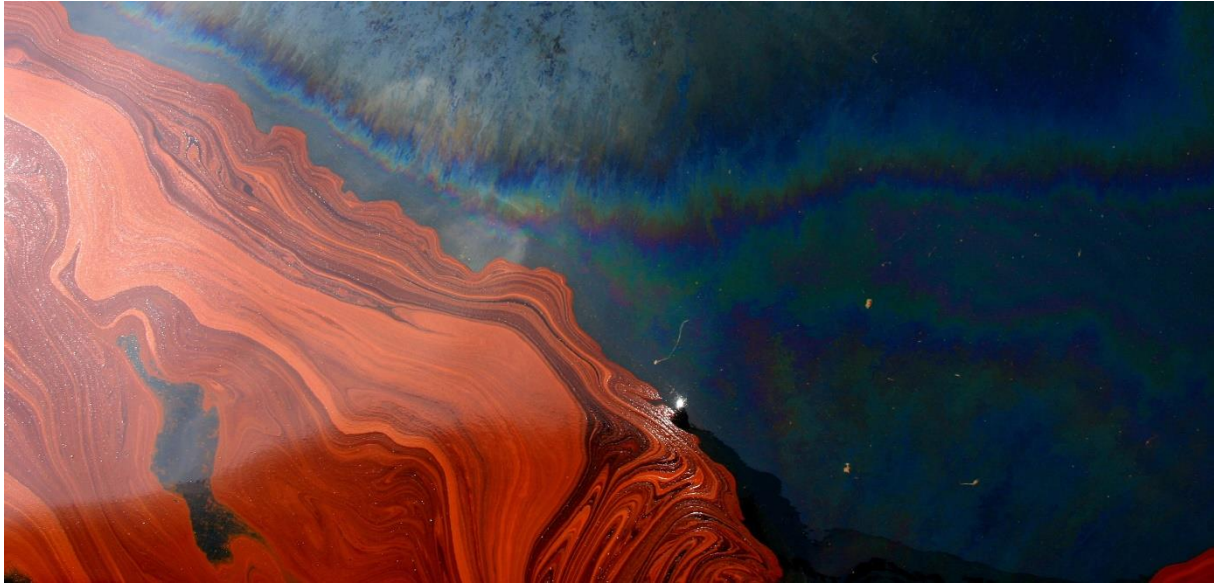
Potonuli brodovi Meksičkog zaljeva na koje se odnosi ovo poglavlje i navedena istraživanja bakterijskih mehanizama na površini brodova, razdvojeni su na temelju količine izloženog izlivenog ulja tijekom *Deepwater Horizon* katastrofe. Tako imamo snažno izložene brodove *U-166* i *Mica*, zatim srednje izloženi brod *Anona* te referentne brodove (koji nisu značajno izloženi) *Halo* i *Ewing Bank*. Njihov geografski položaj u Meksičkom zaljevu i dubina na kojoj se nalaze jasno se vide na slici 20.<sup>24</sup>



Slika 20. Geografski položaj i dubina potonulih brodova u Meksičkom zaljevu <sup>24</sup>

### 3.2.3.1. Nesreća na naftnoj bušotini *Deepwater Horizon* u Meksičkom zaljevu

20. travnja 2010. bio je koban dan za naftnu bušotinu *Deepwater Horizon* (DWH) kada je njenom eksplozijom izlivena velike količine nafte i plina čije su posljedice jasno vidljive na slici 21. Eksplozija se dogodila na dubini od 1522m i to u sjevernom dijelu Meksičkog zaljeva, 66km od obale Luizijane (SAD). Tijekom navedene nesreće u ocean je izliveno oko 3,19 milijuna barela ulja, što je okvirno 500 000m<sup>3</sup> ulja, s dodatkom od nekoliko stotina tisuća tona ugljikovodičnih plinova. Više od 2100km obale bilo je zahvaćeno, uključujući i plaže, močvarna područja te estuarije koji su područja bogata velikim brojem vrsta.<sup>23</sup>



Slika 21. Posljedica izlivenog ulja nakon nesreće naftne bušotine *Deepwater Horizon* u Meksičkom zaljevu <sup>30</sup>

### **3.2.3.2. Utjecaj izlivenog ulja s *Deepwater Horizon*-a na biofilm na potonulim brodovima s posljedicama na njihovu koroziju i zaštitu**

Biofilm se formira na površinama podmorskog okoliša kada mikroorganizmi prionu na čvrste podloge i formiraju tanki sloj stanica i izvanstanične polimerne supstancije (eng. *extracellular polymeric substances*, EPS). EPS općenito pružaju stabilnost, zaštitu i hranu mikrobiomu te potiču nastanjivanje makroorganizama na spomenute čvrste podloge. Sama otpornost te organizacija biofilma ovisi o fizikalnim, biološkim te kemijskim faktorima lokalnog okoliša. Potonuli brodovi, tako, imaju uvjete razvoja biofilma na svojoj površini stvarajući umjetne grebene koji postaju važna okolina za raznolike organizme. Važnost mikroorganizama u odnosu na koroziju potonulih brodova, leži u tome da spomenuti organizmi sudjeluju povećanju njene brzine. Iz spomenutog se razvija pojam Mikrobima-inducirana korozija (eng. *Microbially-induced corrosion*, MIC) koji se odnosi na biološki posredovan proces gdje prisutnost bakterija na površinama stvara uvjete povećane brzine korozije. S druge strane, određene vrste biofilma stvaraju zaštitnu površinu taloženjem biomase i EPS koji mogu smanjiti dostupnost za abiotsku koroziju. Prema tome, biofilmovi mogu biti važna komponentna u zaštiti i prezervaciji potonulih brodova, no uvjeti okoliša itekako mogu utjecati na karakteristike samih biofilmova, a samim time i na spomenutu zaštitu.

Jedna laboratorijska studija pokazala je kako produljeno izlaganje nafte rezultira u promjeni mikrobne zajednice koja sve više sadrži vrste koje razgrađuju naftu. Takvi rezultati pokazuju da izlaganje metalnih površina, među koje pripadaju i potonuli brodovi, nafte ima negativan utjecaj u smislu zaštite brodova nauštrb povećanja MIC-a.

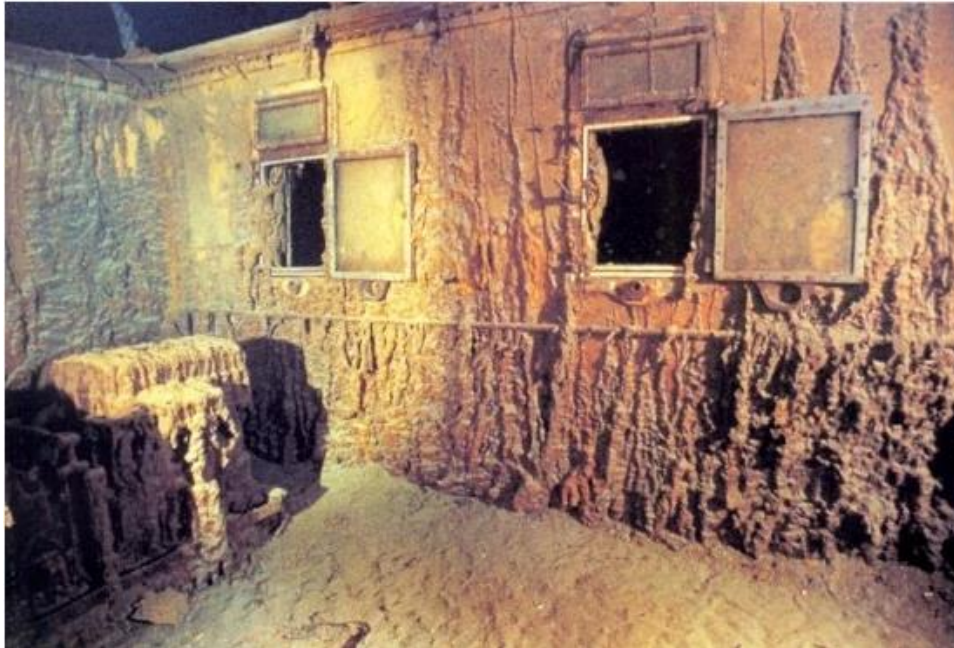
Stvaranje biofilmova u podmorskom okolišu pomaže bakterijama u preživljavanju i prilagodbi. U nekim slučajevima stvaranje biofilmova je potaknuto, po bakterije, stresnom situacijom. Prisutnost izlivena nafte mogao bi biti upravo taj stresni faktor koji će potaknuti razvoj bakterija te stvaranje biofilma i utjecati na zaštitu potonulih brodova. Jedan od pokazatelja takvog ponašanja temelji se na bakterijskom Sistemu dviju komponenti (eng. *Two-component system*, TCS) koji služi za detekciju i odgovor na promjene u okolišu. TCS je dakle obrambeni mehanizam bakterija na stresnu situaciju. Jedna od takvih prilagodbi je i pokretljivost bakterija koje u kontaktu s izlivenom naftom žele od takve situacije pobjeći na što ukazuje poticanje ekspresije bičeva bakterija pomoću kojih takvu stresnu situaciju izbjegavaju. Promjena lokacije bakterija i bijeg od nepovoljnih uvjeta uzrokovanih izlivenom naftom, u konačnici znači i različito formiranje biofilma koje utječe na zaštitu potonulih brodova.

Važno je spomenuti i vrste koje su izlivena naftu koristile kao izvor ugljika i energije. Kod takvih vrsta u većoj mjeri su pronađeni enzimi alkohol dehidrogenaze (na brodovima *Anona i U-166*) koji su ključni za degradaciju i razgradnju ugljikovodičnih komponenti.<sup>24</sup>

### **3.2.4. Potonuli brodovi na velikim dubinama**

Primjer brodova koji se nalaze na velikim dubinama su *Sydney* i *Kormoran* koji su potonuli nakon bitke 19. studenog 1941. godine. Otkriveni su 2008. u ožujku na dubini od 2480m ispod površine Indijskog oceana (zapadna Australija). Bitna karakteristika ovakvih brodova je utjecaj korozije na njihovu površinu koja je rezultirala nastajanjem tzv. rustikula (od kombinacije engleskih riječi za hrđu i ledenice, eng. *rust -icicles*). Rustikule se uglavnom mogu naći na dubinama većim od 1000 metara. Tako za primjer potonuli brodovi Meksičkog zaljeva kao što su već spomenuti *U-166*, *SS Robert E Lee* i *Alcoa* pokazuju povećanje količine rustikula s povećanjem njihove dubine. Trenutno najveću količinu rustikula od potonulih brodova ima *Titanic* koji se nalazi na dubini od 3800 metara (slika 22). Rustikule su u svojoj biti cilindrične morfologije, bogate željezovim oksidima kao što su getit ( $\alpha$ -FeOOH), lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH),

kao i silikonom. Hidrostatski tlak na tako velikim dubinama također se smatra jednim od čimbenika nastajanja rustikula.



*Slika 22. Rustikule na potonulom brodu Titanic <sup>31</sup>*

#### **3.2.4.1. Zaštita od korozije potonulih brodova na velikim dubinama**

Zaštita potonulih brodova na relativno plićim dijelovima mora i oceana jasno je opisana teza nju postoje određeni jasno definirani postupci. Ostaje izazov kako unaprijediti i razviti postupke zaštite, obnove i inspekcije potonulih brodova na velikim dubinama jer su oni vrlo skupe i zahtjevne. Primjer otežane zaštite spomenutih brodova leži i u činjenici da su čak i materijali na koje su brodovi privezani skloni stvaranju rustikula.

Tijekom kemijske analize rustikula i morske vode u okruženju spomenutih brodova *Sydney* i *Kormoran*, uočene su visoke koncentracije cinka, posebice vezane uz *Sydney*. Razloga visoke koncentracije cinka može biti nekoliko. Jedan od njih je veća koncentracija cinka u bojama korištenim za premazivanje spomenutih brodova. Razlog može biti i korištenje cinkove žrtvovane anode kao mehanizme zaštite brodova od korozije. Smatra se da je upravo korištenje cinkove zaštitne anode, jedan od glavnih mehanizama zaštite podvodnih struktura od korozije, kojima je na taj način produljen vijek trajanja (i do 50 godina). Cink se također može adsorbirati na željezove okside koji grade rustikule, što je također jedan od razloga njegove visoke koncentracije tijekom navedene kemijske analize.<sup>10</sup>



## 4. ZAKLJUČAK

Korozija, kao elektrokemijski proces razaranja materijala, svoju posebnost ispoljava u morskoj vodi na potonulim brodovima. Korozija u morskoj vodi ovisi o brojnim čimbenicima među kojima su: otopljeni kisik, hidrostatski tlak, koncentracija soli, temperatura, pH, itd. Morska voda je zbog svog saliniteta tj. koncentracije soli izniman je elektrolit koji pogoduje koroziji brodova. Otopljeni kisik također je značajan faktor koji ovisi o dubini. Na većim dubinama na kojima prevladavaju tamnija staništa s manje zelenih biljaka, nalazi se manja količina otopljenog kisika, a posljedično i manji korozivni učinak. Potonuli brodovi čine važnu ulogu kao dio podvodne kulturne baštine. Njihova zaštita od velike je važnosti s više aspekata. Konvencija koju je 2001. godine donio UNESCO stavlja društvo u položaj u kojem je očuvanje podvodne kulturne baštine gotovo obaveza. Turistički aspekt također je nezaobilazan faktor važnosti tog očuvanja. Među najvažnije razloge zaštite takvih potonulih brodova ubraja se i potreba sprječavanja onečišćenja koje uzrokuje izlivanje nafte iz korozijom oštećenih spremnika goriva. Zaštita potonulih brodova najčešće se osigurava cinkovom žrtvovanom anodom, koja se pokazala učinkovitom te se koristi dugi niz godina kao najoptimalniji način zaštite. Zaštiti u nekim uvjetima potpomažu i mikroorganizmi stvarajući tanki sloj biofilma. Prema tome, iako se potonuli brodovi nalaze daleko od ljudskih pogleda, njihovo očuvanje je itekako važno, pri čemu i u njihovom slučaju vrijedi poznata poslovice „bolje spriječiti, nego liječiti“ gdje utrošak resursa za njihovu zaštitu, smanjuje potrebne troškove i resurse za eventualne katastrofe koje njihova razgradnja, u smislu izlivanja nafte i drugih goriva, može donijeti.

## 5. LITERATURA

- [1] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [2] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [3] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [4] ASM Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASMInternational, SAD, 2003.
- [5] C. Pearson : Conservation of Marine Archaeological Objects, Australia, 1998.
- [6] H. Otmačić Ćurković, prezentacija kolegija Elektrokemijsko i korozijsko inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [7] <https://dokumen.tips/documents/vrste-korozije.html?page=6> , Pristupljeno 02.08.2022.
- [8] D. Živković, B. Anzulović, D. Delić : Utjecaj morske korozije na kugličareni sloj aluminijske slitine; *Naše more*, 2005., 52 (5-6), 206-213.
- [9] C. Pan, Z. Tingting, B. Xiuqin, Y. Chengqing : Research Progress on Corrosion and Protection in Deep-sea Environment ; *Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection*, 2015., 35 (1), 12-20
- [10] L. Silvia Bedoya, E. Watkin, L. Machuca Deep-sea corrosion rusticles from iron-hulled shipwrecks; *Materials and Corrosion*, 2021. 1-14.
- [11] J. Telegdi, A. Shaban, L. Trif : Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) ; *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission. Woodhead Publishing Cambridge*, pp. 191-214.
- [12] S. A. Al- Fozan, A. U. Malik, Effect of seawater level on corrosion behavior of different alloys, *Desalination*, 2008., 228 (1-3), 61-67
- [13] R. Smallwood, B. R. Pearson, P. A. Brook : The influence of dissolved oxygen in seawater on the fretting corrosion of roping steel. *Wear*, 1998., 125(1-2), 97–106.

- [14] G. Carducci: New Developments in the Law of the Sea: The UNESCO Convention on the Protection of Underwater Cultural Heritage. *The American Journal of International Law*, 2002, 96(2).
- [15] UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization): Records of the General Conference, Volume 1, Resolutions, 2002, str. 51-52.
- [16] V. Dorušić, M. Čvrljak. *Technological protection of an underwater archeological site; a newly discovered Roman shipwreck from the 1st century BC, on the island of Pag, Croatia*, 2019.
- [17] M. Heldtberg, I. D. Macleod, V. L. Richards. Corrosion and cathodic protection of iron in seawater: a case study of the James Matthews (1841). In *ABN*, 2004, 592
- [18] <https://www.historyhit.com/locations/chuuk-lagoon/> , Pristupljeno 15.08.2022.
- [19] I. D. Macleod(2006). Corrosion and conservation management of iron shipwrecks in Chuuk Lagoon, Federated States of Micronesia. *Conservation and Management of Archaeological Sites*, 2006, 7(4), 203-223.
- [20] <https://www.merriam-webster.com/dictionary/epifauna> , Pristupljeno 18.08.2022
- [21] I.D. MacLeod(2016). In-situ corrosion measurements of WWII shipwrecks in Chuuk Lagoon, quantification of decay mechanisms and rates of deterioration. *Frontiers in Marine Science*, 2016, 3.
- [22] <https://www.diveplanit.com/truk/aikoku-maru-chuuk-wreck/> , Pristupljeno 19.08.2022
- [23] J. Beyer, H. C. Trannum, T. Bakke, P.v. Hodson, T.K. Collier: Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 110(1), 28–51.
- [24] R.L. Mugge, M.L. Brock, J.L. Salerno, M. Damour, R.A. Church, J.S. Lee, L. J. Hamdan, (2019). Deep-sea biofilms, historic shipwreck preservation and the Deepwater Horizon spill. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6
- [25] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=za%C5%A1tita+%C5%BErtvovanom+elektrodom>, Pristupljeno 21.08.2022.
- [26] <https://www.theguardian.com/environment/2015/may/20/wales-launches-25mu-underwater-kite-turbine-scheme>

- [27] B. Jarić, A. Rešetić: Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003
- [28] [https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDrtvovana\\_anoda](https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDrtvovana_anoda) ( pristupljeno 21.08.2022.)
- [29] <https://www.tekstremediving.co.uk/chuuk-lagoon> (pristupljeno 19.08.2022.)
- [30] <https://hakaimagazine.com/news/10-years-after-deepwater-horizon-worries-remain/> (pristupljeno 20.08.2022.)
- [31] <https://www.themarysue.com/titanic-bacteria/> (pristupljeno 21.08.2022.)
- [32] <https://www.slideserve.com/tillie/elektrokemijska-korozija> (pristupljeno 01.08.2022.)
- [33] B. Huljev: Primjena hlapivih inhibitora korozije u maloj brodogradnji, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
- [34] A. Pappo: Elektrokemijska svojstva nehrđajućeg čelika, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2016.