Modeliranje i optimiranje sustava katodne zaštite broda u uvjetima promjenjivog saliniteta vode u Venecijanskoj laguni

Markusi, Mirna

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:298785

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mirna Markusi

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mirna Markusi

MODELIRANJE I OPTIMIRANJE SUSTAVA KATODNE ZAŠTITE BRODA U UVJETIMA PROMJENJIVOG SALINITETA VODE U VENECIJANSKOJ LAGUNI

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT
2. doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT
3. prof. dr. sc. Ante Jukić, FKIT

Zagreb, srpanj 2015.

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković, koja je nesebično i strpljivo prenosila svoje znanje, na brojnim znanstvenim i stručnim savjetima kako kroz završni rad, Rektorovu nagradu tako i kroz ovaj diplomski rad.

Veliku zahvalnost dugujem i dip.kem.ing. Krešimiru Kekezu, bez kojeg ovaj rad ne bi bio moguć, na upoznavanju s novim metodama i tehnikama rada, na podršci i povjerenju iskazanom tijekom cijelog mog rada na novom području s kojim se još nisam susretala u dosadašnjem školovanju.

Zahvaljujem cjelokupnom poduzeću PA-EL d.o.o. na njihovom doprinosu i pruženoj potpori u realizaciji ciljeva ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem Vjeri Marić (Uljanik) na danim premazima i specifikacijama, kao i arhitektu Carmelu Danzi (Green Lido Venezia konzorcija) na suradnji i danim uzorcima vode iz Venecijanske lagune.

Posebno se želim zahvaliti svojoj obitelji na potpori i razumijevanju tokom čitavog mog školovanja.

Hvala Vam svima!

Modeliranje i optimiranje sustava katodne zaštite broda u uvjetima promjenjivog saliniteta vode u Venecijanskoj laguni

---

SAŽETAK

Od kada je sustav katodne zaštite prvi put primijenjen, inženjeri pokušavaju optimizirati rad sustava katodne zaštite kako bi spriječili koroziju. Iskustvo je pokazalo da je najučinkovitiji i ekonomski najisplativiji način sprečavanja korozije podvodnog trupa broda kombinacija ICCP sustava i zaštite premazima. Točan položaj anoda i jakost narinute struje predmet je vitalne važnosti za rad ICCP sustava u cjelini, pogotovo za brodove koji plove kroz različite okolišne uvjete poput onih u Venecijanskoj laguni. U Venecijanskoj laguni susrećemo slatku, bočatu i slanu vodu čije različite električne vodljivosti utječu na djelotvornost sustava katodne zaštite. Cilj ovog rada je dobiti sliku o djelotvornosti ICCP sustava u međusobnoj ovisnosti o tri parametra: salinitetu, hidrodinamičkim uvjetima te broju i položaju anoda. Dodatni cilj je ispitati mogućnost upotrebe samo jedne anode, što do sada nije bio konvencionalan pristup.

U tu svrhu izgrađen je brod od niskougljičnog čelika na kojeg je nanesen dvokomponentni epoksi-premaz zajedno s premazom protiv obraštanja. Kako bi se ispitala djelotvornost ICCP sustava napravljena su umjetno izazvana oštećenje u izolaciji. Metal-metalni oksid (MMO) anode su instalirane na dva položaja: na stranama broda bliže krmi i ispod broda. Ispitivanja su provedena u 0,0%, 0,2% i 3,2 % otopini NaCl-a uz različite hidrodinamičke uvjete. Katodna zaštita se provodila potenciostatskom metodom, dakle održavanjem stalnog zaštitnog potencijala koji iznosi -0,05 V vs. Zn-morska voda referentnoj elektrodi.

Rezultati ispitivanja pokazuju da se porastom saliniteta dobiva jednolikija i bolja raspodjela potencijala jer se povećanjem vodljivosti elektrolita povećava i domet zaštite čime se povećava i djelotvornost ICCP sustava. Nekonvencionalan pristup upotrebe ICCP sustava s jednom anodom dao je jednako dobre rezultate (raspodjelu potencijala) kao i ICCP sustav s dvije anode, jer je uspio polarizirati sve oštećenje u izolaciji na potencijale unutar intervala zaštite. Uvođenjem hidrodinamike – uključivanjem propelera, potencijali na oštećenjima pokazuju trend pomaka u anodnom smjeru, no taj trend je s aspekta zaštite od korozije zanemariv. Izlazni napon transformatorsko- ispravljačke jedinice za ICCP sustav s jednom anodom je veći nego za ICCP sustav s dvije anode. Uvođenjem hidrodinamičkih uvjeta izlazni napon i izlazna struja rastu u oba slučaja. Za ICCP sustav s jednom anodom, kao i pri hidrodinamičkim uvjetima biti će potrebna veća snaga transformatorsko-ispravljačke jedinice.

Ključne riječi: katodna zaštita brodova, premazi, Venecijanska laguna, salinitet, hidrodinamički uvjeti, broj i položaj MMO anoda

Modelling and optimization of cathodic protection system of ship in conditions of variable water salinity in Lagoon of Venice

SUMMARY

Since the cathodic protection systems were first applied, engineers were aiming to optimize their design based on experience and intensive monitoring. The experience has shown that the most effective and the most cost-effective way of preventing corrosion of the underwater ship hulls is combination ICCP system and protection coatings. The correct position and current of the anodes is a subject of vital importance to the performance of the ICCP system as a whole, especially for ships that sail through the different environmental conditions such as those in Venice lagoon. In Venice lagoon we meet fresh, brackish and salt water whose electrical conductivity influence the effectiveness of the cathodic protection. The aim of this paper is to get a picture of the effectiveness of the ICCP system with mutual dependence on three parameters: salinity, hydrodynamic conditions and the number and position of the anode. An additional objective was to examine the possibility of using a single anode, which has not been the conventional approach.

For this purpose, the ship was made of low carbon steel on which is applied two-component epoxy coating and anti-fouling coating. To test the effectiveness of the ICCP system we induced damage to the insulation. MMO anodes have been installed at two positions: on the sides of the ship closer to the stern and under the boat. Tests were performed in 0.0%, 0.2% and 3.2% solution of NaCl, and with and without hydrodynamic conditions. Cathodic protection is carried out with potentiostatic method, therefore by maintaining a constant protection potential equal to -0.05 V vs. Zn-sea water reference electrode.

The results show that with the increase in salinity distribution of potential gets more uniform and better because the increase in conductivity of the electrolyte increases the range of protection which then increases the effectiveness of the ICCP system. An unconventional approach, to the use of the ICCP system with one anode has given equally good results (distribution of potential) as well as ICCP system with two anodes, because it managed to polarize all defects in the insulation to the potentials within the interval protection. The introduction of hydrodynamic conditions caused potential shifts in the anodic direction, but this did not influence much on corrosion protection level. Output voltage of rectifier units for ICCP system with one anode was higher than for the ICCP system with two anodes. By introducing hydrodynamic conditions the output voltage and output current increased in both cases. For ICCP system with one anode and at hydrodynamic conditions it will be required higher power of transformer-rectifier units.

Key words: cathodic protection of ships, coatings, Venice lagoon, salinity, hydrodynamic conditions, the number and position of MMO anode

SADRŽAJ RADA

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO

2.1. Korozija metala 2

2.1.1. Zašto metal korodira 2

2.1.2. Korozija čelika 3

2.1.3. Korozija u morskoj vodi 4

2.2. Katodna zaštita brodova 6

2.2.1. Općenito o katodnoj zaštiti 6

2.2.2. Mehanizam i kriterij katodne zaštite 8

2.2.3. Utjecaj karakteristika vode na koroziju i katodnu zaštitu 11

2.3. Katodna zaštita s galvanskom (žrtvovanom) anodom 14

2.3.1. Galvanske anode 15

2.4. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje 17

2.4.1. Inertne anode 19

2.5. Usporedba značajki ICCP sustava i SACP sustava 22

2.6. Kombinirana upotreba premaza i sustava katodne zaštite 24

2.7. Venecijanska laguna 27

2.7.1. Promjena saliniteta u Venecijanskoj laguni 28

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Izrada broda 30

3.2. Nanošenje premaza 30

3.3. Izrada oštećenja u izolaciji 31

3.4. Ugradnja inertnih anoda i referentnih elektroda 32

3.5. Određivanje koncentracije kloridnih iona, vodljivosti i pH-vrijednosti u uzorcima vode 33

3.6. Ispitivanje djelotvornosti sustava katodne zaštite broda uz vanjski izvor struje. 34

4. REZULTATI

4.1. Rezultati analize uzoraka vode 39

4.1.1. Rezultati analize uzoraka vode iz Venecijanske lagune 39

4.1.2. Rezultati analize uzoraka vode pripremljenih u bazenu 40

4.2. Rezultati ispitivanja djelotvornosti ICCP sustava broda 41

5. RASPRAVA 51

6. ZAKLJUČAK 53

7. POPIS SIMBOLA 54

8. LITERATURA 55

9. ŽIVOTOPIS 57

1. UVOD

Čelik je materijal koji se najviše upotrebljava za izradu trupa broda pa je njegovo korozijsko ponašanje i korozijsku zaštitu potrebno dobro poznavati. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost čelika skraćujući vijek trajanja konstrukcije, poskupljuje njegovo održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije, nesreće, ekološko katastrofe i sl. Da bi došlo do korozije čelične konstrukcije mora u promatranom sustavu postojati kemijska, mehanička, biološka ili neke druga pokretačka sila. Ona je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se opiru fizikalni i kemijski otpori. Korištenjem korozijske zaštite, upravo se ti otpori povećavaju i usporavaju tijek korozijskog procesa. Iz navedenih razloga proizlazi veliki značaj pravovremene i kvalitetne zaštite od korozije.

Od kada je sustav katodne zaštite prvi put primijenjen, inženjeri pokušavaju na temelju svog iskustva i monitoringa postojećih sustava, optimizirati rad sustava katodne zaštite. Korištenje žrtvovane anode, kao i katodne zaštite s vanjskim izvorom struje na brodskom trupu i odobalnim konstrukcijama postala je standardna praksa kako bi se očuvala struktura i zaštitni premazi. Katodna zaštita se može koristit kao posebna metoda zaštite ili se može koristiti zajedno s drugim metodama, kao što je zaštita prevlakama. Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke, ali iskustvo je pokazalo da je najučinkovitiji i ekonomski najisplativiji način sprečavanja korozije podvodnog trupa broda upravo kombinacija katodne zaštite s vanjskim izvorom struje i zaštite prevlakama. Ta kombinacija može dati vrlo dobru zaštitu brodu tijekom dugog vremenskog perioda jer kvalitetan premaz smanjuje veličinu zaštitne struje i povećava domet zaštite.

Brodovi koje plove kroz Venecijansku lagunu izloženi su različitim okolišnim uvjetima. U laguni susrećemo slatku vodu (koja dolazi iz okolnih rijeka), bočatu vodu (nastalu miješanjem morske i riječne vode) i slanu vodu (koja dolazi iz Jadranskog mora), zbog čega salinitet varira između 19 ‰ i 36 ‰. Promjene saliniteta utječu i na promjenu električne vodljivosti elektrolita, pa tako plovidbom broda iz slane prema bočatoj i slatkoj vodi dolazi do povećanja otpora, odnosno smanjenja vodljivosti elektrolita, zbog čega se smanjuje i domet zaštita a radi toga i djelotvornost katodne zaštite. Stoga, točan položaj anoda i jakost narinute struje je predmet od vitalne važnosti za rad sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje u cjelini.

U ovom radu ispitivanja su provedena na brodu napravljenog od niskougljičnog čelika na koji je nanesen zaštitni premaz. Djelotvornosti sustava katodne zaštite uz vanjski izvor struje ispitivana je u međusobnoj ovisnosti o tri parametra: salinitet, hidrodinamički uvjeti te broj i položaj anoda. Svrha rada je ponuditi mogućnost upotrebe samo jedne anode, dakle pojednostaviti sustav, što je do sada bio nekonvencionalan pristup.

2. OPĆI DIO

2.1. KOROZIJA METALA

2.1.1. ZAŠTO METAL KORODIRA

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.

Većina je metala u prirodi u vezanom stanju. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal moraju se podvrgnuti pirometalurškim procesima koji zahtijevaju dodavanje energije. Pri tome je metalno stanje ono koje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagira s drugim tvarima i odgovarajućim oslobođenjem energije prelazi u stanje niže energije. Smanjenje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije [1]. Metali koji imaju najveći unos energije u svom proizvodnom procesu su više podložni koroziji, te imaju niži potencijal (npr. magnezij i aluminij imaju visoku energiju proizvodnje i nizak potencijal, a platina i zlato nisku energiju proizvodnje i visoki potencijal) [2]. Prema tome, to je ireverzibilan proces suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije spojeve (okside i dr.) iz kojih su dobiveni.

Željezo je obilno zastupljeno u Zemljinoj kori, ali kao reaktivan metal, gotovo se nikada ne nalazi u elementarnom stanju. Stoga ne iznenađuje činjenica da čelik, kao najzastupljeniji metalni konstrukcijski materijal, izložen utjecaju prirodnih sila, nastoji prijeći u spojeve iz kojih je metal dobiven [1].

Ekonomsko značenje korozije je veliko i ono raste s industrijalizacijom privrede. Za popravak oštećenja od korozije potrebno je puno novaca, stoga postupci koji mogu spriječiti koroziju su od velike važnosti. Navodi se da između 3 i 5 % bruto domaćeg proizvoda (BDP) u razvijenim zemljama je povezano s korozijskim oštećenjima. Korozija metala uzrokuje američkom gospodarstvu gubitak oko 300 milijarde dolara svake godine. Nevjerojatno, čak 33 % tog troška može se spriječiti odabirom i upotrebom odgovarajućeg sustava zaštite od korozije [3].

Metal se može zaštiti od procesa korozije različitim metodama, od kojih su najčešći:

- elektrokemijska zaštita (katodna i anodna),
- zaštita obradom korozijske sredine,
- zaštita prevlakama.

2.1.2. KOROZIJA ČELIKA

Željezo je tehnički najvažniji metal. Današnji život i proizvodnja nezamislivi su bez materijala na bazi željeza, posebno čelika, jer je njegova proizvodnja i primjena peterostruka prema ostalim tehničkim metalima. Čelik je zahvaljujući izvanrednom svojstvu čvrstoće, dominantni konstrukcijski materijal za gradnju brodova. To je metal heterogenog sastava koji u svojim mikroskopskim česticama utjecajem vode (vlage) i kisika iz zraka, generira galvanski članak. Već i najmanja razlika potencijala pokreće elektrokemijsku reakciju [4].

Korozija čelika uzrokovana je reakcijom željeza, od kojeg je čelik napravljen, s okolinom (kisikom i vodom). Kemijske reakcije koje se odvijaju tijekom ovog procesa su relativno složene. Pretpostavljeni mehanizam korozije željeza u vodi odvija se na sljedeći način:

- Određeno područje na površini metala djeluje kao anoda tj. mjesto na kojem dolazi do oksidacije, odnosno otpuštanja elektrona s površine metala

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad (1)$$

- Otpušteni elektroni reduciraju kisik otopljen u vodi, pri čemu nastaju hidroksidni ioni. Ti se dijelovi površine željeza ponašaju kao katoda

$$½\ O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2OH^-_{(l)} \quad (2)$$

- Produkti ovih reakcija dalje reagiraju prema jednadžbi :

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (3)$$

pri čemu nastaje bijeli $Fe(OH)_2$ koji uslijed daljnje oksidacije s kisikom daje željezo okside

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Fe_2O_3 \cdot H_2O \quad (4)$$

Produkt, željezo hidroksid, koji dalje oksidira u Fe_2O_3 (crven) i Fe_3O_4 (crn) ili željezo oksihidroksid, FeOOH, poznat je pod nazivom hrđa [5].

Korozija čelika pojavljuje se na svim dijelovima broda: osovini, propeleru, kormilu, natezačima, sajlama, vijcima i svim metalnim priključcima na oplati, motoru i ispuhu, a njeni znakovi vidljivi su posvuda. O stupnju korozije pojedinih vitalnim dijelova broda ovisi sigurnost posade i plovila.

2.1.3. KOROZIJA U MORSKOJ VODI

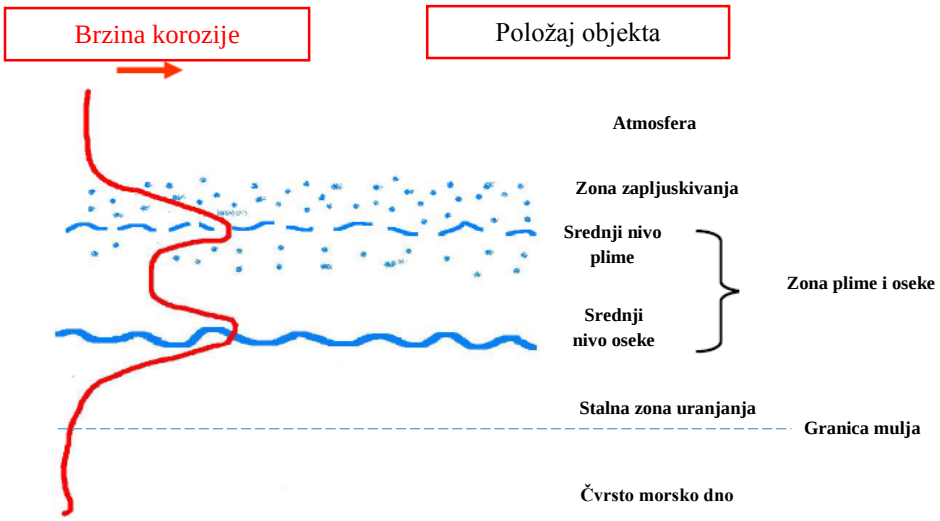
Kod mnogih industrija kao što su brodogradnja, naftne platforme, postrojenje za kogeneraciju i priobalne industrijske tvornice, mnoge konstrukcije su direktno uronjene u morsku vodu ili indirektno podložne utjecaju morske vode. Morska voda je jedan od najagresivnijih medija u prirodi, a pokriva preko dvije trećine zemljine površine. Osnovne karakteristike morske vode su relativno nepromjenjiv sastav diljem svijeta, visoke koncentracije soli, uglavnom natrijeva klorida, visoka električna vodljivost, relativno visoka i stalna pH vrijednost te puferska svojstva. To je medij pogodan za otapanje plinova od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. U tablici 1. prikazane su prosječne koncentracije 11 najzastupljenijih iona i molekula i čistoj morskoj vodi pri temperaturi od 25 °C, gustoći od 1,023 g/cm^3 te pri salinitetu od 35,0‰. [6].

Tablica 1. Prosječne koncentracije 11 najzastupljenijih iona i molekula u čistoj morskoj vodi

SASTAV	KONCENTRACIJA		SASTAV	KONCENTRACIJA	
	mmol/kg	g/kg		mmol/kg	g/kg
Na^+	468,5	10,77	Br^-	0,84	0,07
K^+	10,21	0,39	F^-	0,07	0,001
Mg^{2+}	53,08	1,29	HCO_3^-	2,30	0,14
Ca^{2+}	10,28	0,41	SO_4^{2-}	28,23	2,71
Sr^{2+}	0,09	0,08	$B(OH)_3$	0,42	0,03
Cl^-	545,90	19,35			

Osnovni oblici korozije čelika u morskoj vodi su jamičasta korozija, mikrobiološka korozija i korozija u zazorima. Jedna od najopasnijih oblika korozije u morskoj vodi je korozije u zazorima (eng. crevice corrosion). Za održavanje stabilnog pasivnog sloja potreban je stalan i obilan dotok kisika. Ako se kisik iz mirujuće vode u pukotini troši za obnavljanje defekata u pasivnom sloju brže no što dotiče svježa količina kisika iz okoliša, u zazorima nastaju uvjeti za intenzivnu koroziju. Pri tome se formira članak diferencijalne aeracije u kojem je zazor anoda, obično male površine, a velika površina ostalog dijela konstrukcije katoda. Gustoća korozijske struje je radi male površine anode vrlo velika i korozija je vrlo intenzivna [7].

Korozijski procesi u morskoj vodi mogu se podijeliti na četiri osnovne korozijske zone: zona atmosferske korozije, zona zapljuskivanja, zona podvodne korozije te korozija prisutna u zoni mulja.



Slika 1. Brzina korozije u morskoj vodi u odnosu na položaj objekta[8]

Korozija u atmosferskom okruženju najčešće se može odvijati istovremeno s nekom drugom vrstom korozije, ali su njeni učinci, sa stajališta oštećenja, odnosno negativnih efekata, su znatno manji nego na dijelovima koji su u kontaktu s morskom vodom. Vrlo je teško izračunati koliki će pritom biti gubitak materijala jer ovisi o mnogo čimbenika kao što su vlažnost zraka, postotak soli u zraku, temperatura te eventualna onečišćenja atmosfere [8].

Prema slici 1. vidljiva su dva maksimuma. Brzina korozije u zoni zapljuskivanja je više od četiri puta veća nego na potpuno uronjenom dijelu. Korozijski produkti u zoni zapljuskivanja izloženi su brzim temperaturnim promjenama, vjetrenju, sušenju i ponovnom vlaženju, što ih čini rahlim, poroznim i propusnim za kisik i radi toga imaju slaba zaštitna svojstva. Drugi maksimum je tik ispod nivoa oseke. U zoni plime između ova dva maksimuma nalazi se područje minimalne brzine korozije. Objašnjenje za ovakav raspored korozijske aktivnosti je u tome, što je dobro aerirano područje plime izrazito katodno, dok je područje metala upravo ispod površine morske vode anodno [7]. Stoga, brzina korozije je najveća u zonama u kojima je najveća promjena koncentracije kisika na površini metala, pri čemu nastaju prethodno opisani diferencijalni aeracijski korozijski članci.

Korozijski proces je najsporiji u podvodnom muljevitom dnu, ukoliko na morskom dnu nema onečišćenja. Razlog je taj što u muljevitom sloju ima vrlo malo kisika pa se početni sloj korozijskih produkata, bez dodatnog kisika, pretvara u zaštitni sloj koji usporava proces korozije.

Glavni faktori koji utječu na brzinu korozije u morskoj vodi su: difuzija kisika, temperatura, vodljivost, salinitet, pH-vrijednost i korozijski potencijal metala, o kojima će se nešto detaljnije reći u poglavlju 2.2.3.

2.2. KATODNA ZAŠTITA BRODOVA

2.2.1. OPĆENITO O KATODNOJ ZAŠTITI

Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite metalnih konstrukcija od korozije koja se temelji na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala tj. pomaku elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru, na potencijale pri kojima se na cijeloj konstrukciji odvija katodna reakcija, a anodna reakcija se ne odvija ili se odvija zanemarivo malom brzinom[9]. To je iskustveno provjerena i pouzdana metoda zaštite od korozije koja pruža izvrsne rezultate, ali smo ako je pravilno dimenzionirana, postavljena i održavana.

Sve tehnike katodne zaštite baziraju se na procesu galvanske korozije, što znači da moramo imati sva četiri elementa koji stvaraju galvansku interakciju tj. katodu, anodu, električnu vezu između njih i elektrolit u koji su uronjeni. Električni kontakt konstrukcije i anode ostvaruje se metalnim vodičima, a elektrolitski kontakt elektrolitom. Katodna zaštita neće djelovati ako jedan od navedenih elemenata nedostaje! Korozijski procesi su u većini slučajeva elektrokemijski procesi, a to znači da odvijanje reakcije na granici faza metal/korozijski medij uključuje izmjenu elektrona na površini metala s ionima u elektrolitu. Tok elektrona traje sve dokle god između dva metala postoji razlika u potencijalima. To znači da u sustavu katodne zaštite moramo osigurati kontinuirani izvor elektrona prema metalu koji želimo zaštititi [7,10].

Sir Humphrey Davy je prvi 1824. godine predložio katodnu zaštitu kao metodu zaštite brodskog trupa. U svojim radovima opisuje kako se cinkove i željezne anode mogu koristiti kako bi se spriječila korozija bakrenih obloga na drvenom trupu Britanskog ratnog broda. Prvi tako zaštićeni brod bio je Samarang. U ranim 1900.-tim, kada je čelik postao glavni materijal brodogradnje zbog ekonomičnosti i bolje mehaničke otpornosti, korozija brodskog trupa bila je identificirana kao ozbiljan problem. Područje najgore pogođeno korozijom bilo je krmeno-područje visokih turbulencija i uz brončani propeler koji stvara galvanski par uzrokujući jamičastu koroziju na susjednom čeliku. Taj problem ublažen je instalacijom cinkove anode oko krme broda - praksa koja se i danas nastavlja. U početku su rezultati bili različiti zbog onečišćenja cinka željezom ili bakrom što bi uzrokovalo pasivaciju anode pri čemu bi ona postala beskorisna. Neposredno nakon II. svjetskog rada, kanadska mornarica provodi eksperimente s Mg anodama, no upotreba ovog metala je napuštena zbog prekomjernog razvijanja potencijalno eksplozivnog plina vodika u radu. Istraživanja su potom pomaknuta na

razvoj novih legura cinka i legura aluminija s većim električnim kapacitetom , boljom pouzdanošću i negativnijim elektrokemijskim potencijalom. Usporedno s uvođenjem aluminijskih legura kao žrtvovanih anoda, u kasnim 1950.-im začeta je ideja da se niskonaponska istosmjerna struja može primijeniti na inertni metal kako bi se uštedjeli troškovi izmjene žrtvovanih anoda u redovitim razmacima. I doista tzv. zaštita uz vanjski izvor struje je i danas u općoj upotrebi- ne samo za trupove broda nego i za cjevovode, unutrašnje površine sustava za hlađenje na moru i obali [11].

U praksi se upotrebljavaju dva načina katodne zaštite [1]:

- katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem **vanjskog izvora istosmjerne struje** (ICCP, engl. Impressed current cathodic protection)
- katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom- **žrtvovanom anodom (protektorom)** (SACP, engl. Sacrificial anode cathodic protection)

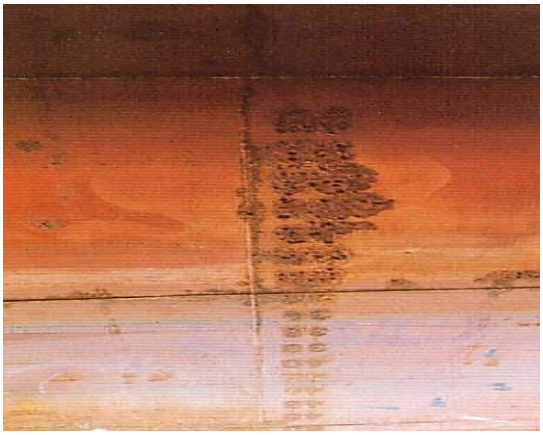
Između dva navedena postupka katodne zaštite nema bitne teorijske razlike jer se oba temelje na istim elektrokemijskim temeljima. Izbor sustava katodne zaštite ovisi o svakom konkretnom slučaju.

Dva su koncepta u primjeni katodne zaštite brodova. Jedan pristup je nivo katodne zaštite koji sprečava koroziju tako da se ne stanjuje stjenka broda i da se spriječi rupičasta korozija (slika 2.) Drugi je nivo katodne zaštite koji održava glatkoću oplate broda. Glatka površina stjenke, dobivena početnom zaštitom visokokvalitetnim premazima, može se održati dobro koncipiranom katodnom zaštitom; zaštiti premazi vrhunske kvalitete s katodnom zaštitom mogu trajati do 20 godina. Ukupna zaštitna struja ovisi o brzini broda te o stanju zaštitnog premaza.

Brod može biti katodno zaštićen djelomično ili potpuno. Djelomično se zaštićuje samo krma jer je najugroženija radi jakog strujanja i aeracije , kao i radi tvorbe korozijskih kontaktnih članaka sa sidrom, propelerom i kromilom. Djelomična zaštita se katkad postavlja na prednji dio broda jer je izložen jakom strujanju. Potpuna zaštita broda s galvanskim anodama ili narinutom strujom sve se češće primjenjuje za zaštitu svih mjesta oštećenja premaza na brodu. O konstrukciji broda ovisi hoće li sidro, propeler i kormilo biti uključeni u jedinstveni sustav katodne zaštite ili će imati vlastitu katodnu zaštitu.

Brodovi se od ostalih objekata razlikuju po tome, što se tijekom eksploatacije nalaze u različitim korozijskim uvjetima. Brodovi se mogu kretati u morima koja imaju različiti salinitet i temperaturu. Za korozivnost, kao i za parametre katodne zaštite, najvažnije su količine

otopljenih soli i kisika, te vodljivost. Dizajniranje katodne zaštite tako da se spriječi korozija i oštećenje premaza zahtjeva vrsni korozijski inženjering [7].



Slika 2. Primjer izražene rupičaste korozije uzrokovan izostankom katodne zaštite[12]

2.2.2. MEHANIZAM I KRITERIJ KATODNE ZAŠTITE

Mehanizam katodne zaštite metala temelji se na elektrokemijskim reakcijama korozije: anodnom otapanju metala i katodnim reakcijama redukcije. Katodna zaštita se provodi u neutralnim elektrolitima u prisutnosti kisika, npr. morskoj vodi ili tlu, u kojima je osnovni katodni proces koji se odvija na površini nezaštićene konstrukcije u ravnotežnim uvjetima, reakcija redukcije kisika:

$$O_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (5)$$

U kiselim elektrolitima, katodna reakcija je razvijanje vodika prema jednadžbi:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (6)$$

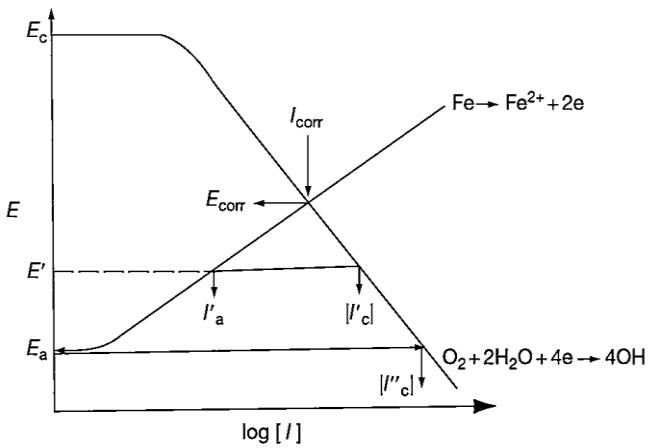
Na nezaštićenoj konstrukciji, na anodnim površinama dolazi do otapanja metala:

$$Me \rightarrow Me^{z+} + ze^- \quad (7)$$

Na površini metala koji se katodno (negativno) polarizira nastaje višak elektrona koji ubrzava katodnu reakciju, a usporava anodnu reakciju otapanja metala. Proces se može prikazati polarizacijskim krivuljama (slika 3). Dijagram pokazuje kako brzina anodne i katodne reakcije (budući da otpuštaju i primaju e^-, dana je kao I) ovisi o elektrodnom potencijalu, E. Pri E_c, brzina katodne reakcije je nula i povećava se kako potencijal postaje negativniji. Pri E_a, brzina anodne reakcije je nula i povećava se kako potencijal postaje pozitivniji. Kada se korozija pojavi, brzina anodne reakcije je jednaka katodnoj brzini reakcije. U okolišu s visokom vodljivosti (kao što je morska voda) korodirani metal ima potencijal koji se nalazi između

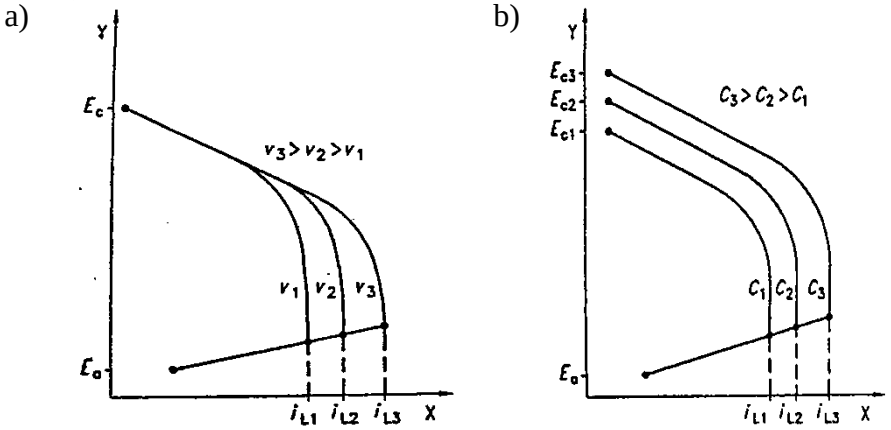
E_c i E_a. Na slici 3. to je mjesto gdje se sijeku anodna i katodna krivulja. Potencijal na toj točki se naziva korozijski potencijal, E_{kor}. Brzina anodnog otapanja metala kod korozijskog potencijala odgovara brzini korozije metala I_{kor} .

Držanje metala na bilo kojem drugom potencijalu od E_{kor} zahtjeva dovod e^- na ili odvođenje e^- od metalne površine. Na primjer na E', brzine katodne reakcije I'_c premašuje brzinu anodne reakcije I'_a koja ne daje dovoljno e^- da zadovolji katodnu reakciju. Da bi metal bio održan na potencijalu E', manjak e^- dan razlikom ($|I'_c| - I'_a$) mora biti osiguran iz vanjskog izvora. Taj vanjski izvor struje reducira brzinu otapanje metala od I_{kor} do I'_a. Pri E_a, ukupna brzina anodne reakcije je jednaka nuli (metal se ne otapa) i katodna struja jednaka I''_c mora biti dostupna iz vanjskog izvora da bi se metal održao na tom potencijalu. Daljnja polarizacija metala povećava stupanj zaštite, pa je velika struja iz vanjskog izvora nepotrebna. Tada se za metal kaže da je prezaštićen [5].



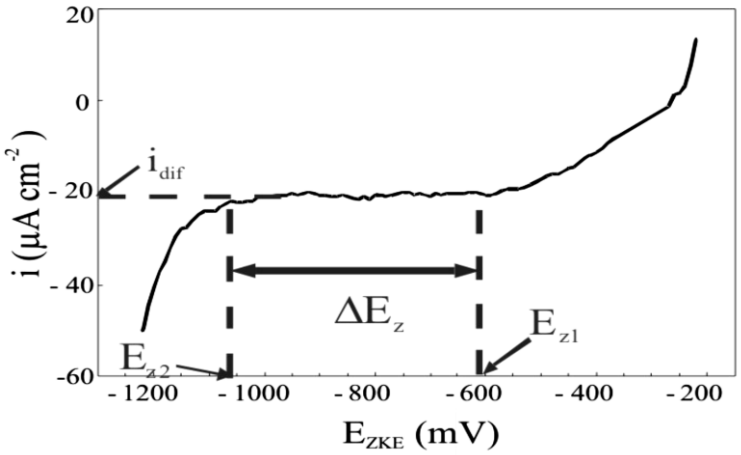
Slika 3. Polarizacijski dijagram koji opisuje koroziju i katodnu zaštitu[5]

Na čeliku u morskoj vodi, anodni se proces odvija mnogo lakše nego katodna reakcija, ali je ograničen brzinom katodne reakcije. Ona je uglavnom kontrolirana brzinom dolaska kisika na površinu metala, što ovisi o koncentraciji otopljenog kisika u morskoj vodi i protoku vode pa govorimo o difuzijski kontroliranoj redukciji kisika. Budući da kisik nije nabijena vrsta, njegova brzina dolaska nije pod utjecajem električnog polja, već odgovara samo lokalnom koncentracijskom gradijentu kisika. Povećavanje brzine strujanja elektrolita i/ili koncentracije kisika u elektrolitu uzrokovati će povećanje granične struje, i_L ili i_{dif} (slika 4) [5,13].



Slika 4. Polarizacijski dijagrami koji pokazuju povećanje granične struje, i_L s povećanjem: a) brzine strujanja elektrolita i b) koncentracije kisika u elektrolitu gdje je x - log i, y- potencijal, V- brzina strujanja elektrolita, C- koncentracija otopljenog kisika [13]

Mjerenjem vrijednosti struje u ovisnosti o elektrodom potencijalu materijala konstrukcije dobiva se polarizacijska krivulja prema kojoj je moguće odrediti područje zaštitnih potencijala. Djelotvorna zaštita se postiže ako je konstrukcija katodno polarizirana na vrijednosti elektrodnog potencijala koje se nalaze unutar intervala zaštitnih potencijala, označenog sa ΔE_z na slici 5. U tom području struja je približno jednaka graničnoj struji redukcije kisika i_{dif} – tzv. struja zaštite. Početni (najpozitivniji) elektrodni potencijal intervala zaštitnih potencijala, E_{z1}, kod kojeg je ostvaren uvjet da se metal ne otapa ili se otapa vrlo malom brzinom, nalazi se u blizini ravnotežnog elektrodnog potencijala reakcije otapanja metala u korozijskom sustavu $E_{rav(Me/Me^{z+})}$. Tu vrijednost nemoguće je teorijski izračunati u slučaju složenih elektrolita kakvi se često susreću u praksi. U slučaju čelika, najčešće se uzima da je $E_{z1} \approx$ -850 mV prema $Cu/CuSO_4$ referentnoj elektrodi, odnosno $E_{z1} \approx$ -776 mV prema zasićenoj kalomel referentnoj elektrodi[13]. Drugi kriterij, koji se također koristi, jest kriterij polarizacijskog pomaka (100 mV) prema kojemu se uzima da E_{z1} odgovara potencijalu koji je za 100 mV negativniji od korozijskog. Naime, ako je konstrukcija katodno polarizirana iz vanjskog izvora za najmanje 100 mV, razlike potencijala između anode i katode neće biti i korozija će biti prekinuta [14]. Za djelotvornu zaštitu, potrebno je dakle, da je konstrukcija polarizirana na niže (negativnije) vrijednosti elektrodnog potencijala od potencijala E_{z1} jer se pri pozitivnijim vrijednostima odvija reakcija otapanja metala.



Slika 5. Primjer polarizacijske krivulje prema kojoj se može odrediti područje zaštitnih potencijala[15]

Ako je konstrukcija prezaštićena i potencijal u području redukcije vode, doći će do razvijanja vodika. Krajnji (najnegativniji) elektrodni potencijal intervala zaštite, određen je gustoćom struje reakcije razvijanja vodika, te je nešto negativniji od ravnotežnog elektrodnog potencijala reakcije razvijanja vodika. U slučaju čelika, najčešće vrijedi da je $E_{z2} \approx$ -1100 mV prema Cu/CuSO4 referentnoj elektrodi, odnosno $E_{z2} \approx$ - 1026 mV prema zasićenoj kalomel referentnoj elektrodi. Za djelotvornu zaštitu, potrebno je da je konstrukcija polarizirana na više (pozitivnije) vrijednosti elektrodnog potencijala od potencijala E_{z2}. Kod negativnijih elektrodnih potencijala, gustoća struje razvijanja vodika je velika, pa se uspostavlja gradijent koncentracije vodika između površine i unutrašnjosti metala koji je dovoljno velik da uzrokuje difuziju vodika u metal što može izazvati štetnu pojavu tzv. vodikove krtosti. Također može uzrokovati raspucavanje premaza, pri čemu premaz tada djeluje kao izolacijski štit za katodnu struju zaštite [16].

2.2.3. UTJECAJ KARAKTERISTIKA VODE NA KOROZIJU I KATODNU ZAŠTITU

Kemijska i fizikalna karakteristika okoliša kao i brzina, kojom se ona mogu mijenjati svakodnevno ili sezonski, treba uzeti u obzir u procjeni potrebne gustoće struje. Glavni faktori koji utječu na zahtijevanu gustoću struje u morskoj vodi su brzina i kretanje vode, salinitet, pH-vrijednost, temperatura, koncentracija otopljenog kisika, utjecaj vrste metala, kalcitne naslage i obraštanje [13]

Koncentracija otopljenog kisika

Glavna katodna reakcija u morskoj vodi je redukcija kisika, koji je prisutan sve do zasićenja, pa brzina korozije, odnosno gustoća zaštitne struje ovisi o transportu kisika do metalne površine. Kao što je prikazano na slici 4.b što se više povećava koncentracija otopljenog kisika to ćemo morati primijeniti veću zaštitnu struju. Tek izloženi čelik će korodirati većom brzinom nego onaj koji je prekriven kompaktnim slojem hrđe budući da difuzija reaktanata do i od metalne površine je tu puno lakša, ali se tijekom nekoliko mjeseci postupno smanjuje na prilično konstantnu vrijednost od 0,13 mm/god. U prljavim lukama je sadržaj kisika puno niži i može pasti na nulu. Na otvorenom moru sadržaj kisika do dubine od 20 m bitno se ne mijenja. S povećanjem dubina u oceanima opada sadržaj kisika [7].

Temperatura

Temperatura ima značajan utjecaj na električnu vodljivost morske vode, otopljeni kisik i formaciju kalcitne naslage. S porastom temperature topivost kisika opada približno linearno, dok difuzijska konstanta raste eksponencijalno. To može rezultirati povećanjem brzine korozije s porastom temperature. Radi toga je brzina korozije u tropskim morima za 1,5 puta veća nego u sjevernom Atlantiku. Područje oko palube ili u blizini strojarnice stoga će imati veću tendenciju prema koroziji. Povećanje temperature uzrokovati će redukciju zaštitne prirode $CaCO_3$ depozita i potencijalno zahtijevati veću zaštitnu struju [3,7].

Salinitet

Vode po kojima plove brodovi najbitnije se razlikuju po sadržaju soli. Približan sadržaj soli je sljedeći: morska voda 3,0- 4,0 %; priobalna bočata voda 1,0-3,0 %; riječna bočata voda 0,5-1,8%; riječna voda bogata solima 0,05-0,5% ; riječna voda 0,05%. Morska voda sadrži uglavnom NaCl. Da bi se korozija pojavila mora postojati vodljivi medij između mjesta gdje se odvijaju pojedine korozijske reakcije. Korozija je zanemariva u destiliranoj vodi, ali brzina korozije će se povećati povećavanjem vodljivosti zbog prisutnosti više iona u otopini. Neki ioni prisutni u morskoj vodi su više korozivni od drugih. Kloridni ioni su najdestruktivniji, slijede ih sulfati i ioni koji sadrže sumpor. Kloridni ioni uništavaju zaštitna svojstva hrđe, sprečavajući stvaranje zaštitnih kompaktnih oksida [2].

Električna vodljivost uglavnom ovisi o količini otopljenih soli. U blizini obale ove vrijednosti donekle ovise o stanju plime i oseke kao i o godišnjem dobu. Kada brod iz otvorenog mora uplovi u luku ili lagunu, vodljivost vode se smanji za faktor 40. Za odgovarajući faktor se smanji i domet zaštitne struje, te radi toga efikasnost katodne zaštite u lukama je slabija, a opasnost od korozije veća, jer su u mirovanju lakše formiraju korozijski članci [7].

pH-vrijednost

Uz natrijeve i kloridne ione u morskoj vodi znatnije su zastupljeni magnezijevi, kalcijevi i kalijevi ioni, koji čine jake lužine, te sulfati i bikarbonati, koji čine slabe kiseline, stoga je pH mora lagano bazičan, oko 8. U morskoj vodi reakcija koja regulira otapanje željeza je redukcija otopljenog kisika pri čemu nastaje hidroksidni ion. Ako pH pada prema 0 (postaje kiselija) onda postoji višak vodikovih iona koji se mogu uključiti u katodnu reakciju pri čemu nastaje vodik. Vodik i vodikovi ioni difundiraju vrlo brzo uzrokujući veću brzinu korozije čelika. Ako pH raste prema 14 (postaje alkalna) onda postoji višak hidroksidnih iona i korozija se zaustavlja [2].

Utjecaj vrste metala

Važan faktor za koroziju metala u morskoj vodi je i njihov elektrodi potencijal. Ovo je naročito važno onda kad su dva ili više metala međusobno spojeni u isti sustav. Potencijal većine metala uronjenih u morsku vodu nije konstantan i ovisi o sadržaju kisika, brzini vode, temperaturi te o metalurškim osobinama metala.

Brzina plovila i kretanje vode

Kretanje vode ili kretanje plovila također utječe na brzinu i intenzitet korozije. Kretanje vode omogućava transport veće količini kisika do površine metala, pa se korozijski proces ubrzava, te je potrebna veća gustoća zaštitne struje što se vidi i na slici 4.b. Većina tehnički obojenih metala korodira relativno sporo u mirujućoj morskoj vodi. Brod u kretanju treba približno dvostruko veću gustoću zaštitne struje nego kada miruje u luci [7].

Kalcitne naslage

U morskoj vodi dolazi do stvaranja kalcitnih depozita i to na način da hidroksidni ion, nastao na površini zaštićene strukture, reagira s bikarbonatnim ionom koji je prisutan u morskoj vodi prema jednadžbi 8. Nastali karbonatni ion se taloži zajedno s Ca^{2+} na površini metala.

$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (8)$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 \quad (9)$$

Dobro formirani depozit smanjuje brzinu difuzije otopljenog kisika i time reducira potrebnu gustoću struje potrebnu za održavanje katodne polarizacije. Što je katodna struja veća, sloj je tanji i kompaktniji i pruža bolju zaštitu [13,16].

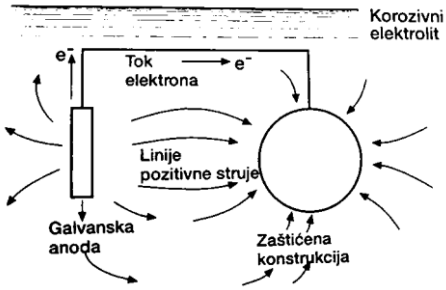
Obraštanje (fouling)

Obraštanje u morskoj vodi je uobičajena pojava u otvorenim vodama i estuarijima. Obraštajem nazivamo zajednice bentoskih alga i životinja koje se prihvaćaju, pričvršćuju i rastu na podvodnim dijelovima brodova i drugih plovnih objekata. Ono daje težinu brodu, povećava otpor kretanju broda , povećava hrapavost što uzrokuje povećanu potrošnju energenata ,

povećava troškove održavanja i može oštetiti zaštitni premaz. S druge strane, povećava difuzijski otpor doticanju kisika do metalne površine, a time reducira gustoću zaštitne struje potrebnu za katodnu zaštitu. Međutim, organizmi mogu biti zarobljeni u kalcitnim naslagama uzrokujući šupljine u depozitu jednom kada uginu. Mikrookoliš, koji stvaraju mikroorganizmi, s niskom pH vrijednošću, visokim sadržajem Cl- iona i bez prisutnosti kisika, može pojačati intenzitet korozije pogotovo kad je potaknut razvoj sulfatno-reducirajućih bakterija. Produkti katodne zaštite ne mogu spriječiti obraštanje površine broda, zbog čega se stavljaju antivegetativni premazi. Za razliku od drugih metala, bakar u morskoj vodi neće obraštati ako slobodno korodira, a obraštat će uz primjenu katodne zaštite [7,13].

2.3. KATODNA ZAŠTITA S GALVANSKOM (ŽRTVOVANOM) ANODOM

Metoda katodna zaštite s galvanskom (žrtvovanom) anodom, SACP, temelji se na direktnom električnom kontaktu dva različita metala uronjena u isti korozivnu (elektrolitnu) otopinu. Ovaj je sustav s elektrokemijskog stajališta analogan korozijskom članku u kojem se anodna i katodna reakcija odvajaju na prostorno odijeljenim površinama. Radi različitih korozijskih potencijala u vanjskom strujnom krugu teče elektronska struja, a u elektrolitu ionska struja. U elektrolitu ne postoje slobodni elektroni nego samo pozitivni i negativni ioni, tako da ti ioni vode električnu struju, a struja kroz elektrolit je jednaka struji u vanjskom strujom krugu. Dakle, sâm sustav predstavlja izvor struje (slika 6.) [7].



Slika 6. Katodna zaštita s galvanskom anodom [7]

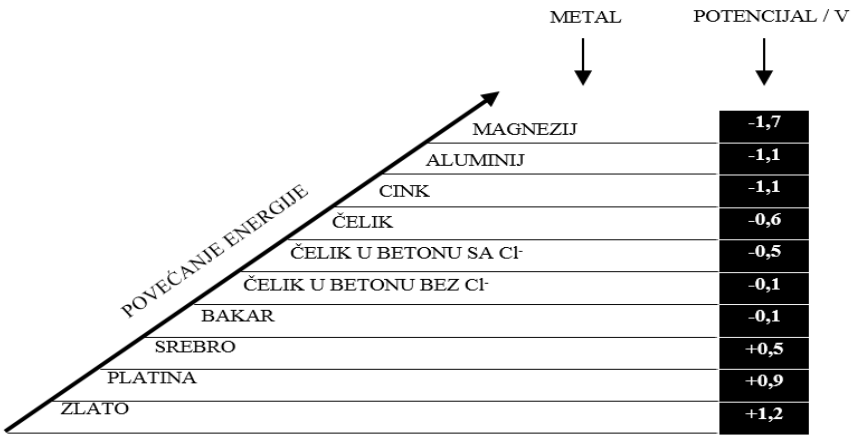
Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini katode i anode (npr. cinkove) su:

K: $O_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (10)

A: $2\,Zn \rightarrow 2\,Zn^{2+} + 4e^-$ (11)

Da si se bolje razumjela ova vrsta zaštite potrebno je opisati galvansku koroziju. *Galvanska korozija* nastaje kada se dva različita metala dovedu u električni kontakt u elektrolitskom korozivnom okolišu. Svaki metal u kontaktu s vodom ima tendenciju otpuštanja

pozitivnih iona. Što je metal manje plemenit, to imati veću tendenciju otpuštanja pozitivnih iona. Takav metal postaje još više negativan, i sve više se troši. Manje plemeniti metal galvanskog para postat će pretežno (ili u cijelosti) anoda i biti će anodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozijskom okolišu. Suprotno, što je metal plemenitiji, to ima manju tendenciju otpuštanja pozitivnih iona. Plemenitiji metal galvanskog para postat će pretežno (ili u cijelosti) katoda i biti će katodno polariziran u odnosu na vlastiti korozijski potencijal u istom korozijskom okolišu. Svaki metal uronjen u vodu ima svoj potencijal, što je prikazano na slici 7. Pojednostavljeno gledano, brod možemo promatrati kao sustav sastavljen od tri različita metala u električnom kontaktu: čelika (oplata broda), bronce (vijci, propeler) i legure cinka (kao anode za katodnu zaštitu). Čelik u morskoj vodi se anodno polarizira kada je u spoju s broncom, a katodno kada je u spoju s legurom cinka [17,18]. Što je veća razlika potencijala između anode i brodskog trupa to će se bolje izbjeći korozija na samom čeliku- umjesto toga, samo će anoda prolaziti kroz koroziju zbog čega i nosi naziv "žrtvovana" anoda.



Slika 7. Galvanski niz u morskoj vodi, potencijal iskazan prema $Cu/CuSO_4$ [17]

2.3.1. GALVANSKE ANODE

Za galvanske anode, reakcije se mogu općenito prikazati kao:

$$Me \rightarrow Me^{z+} + ze^- \quad \text{(primarna reakcija)} \quad (12)$$

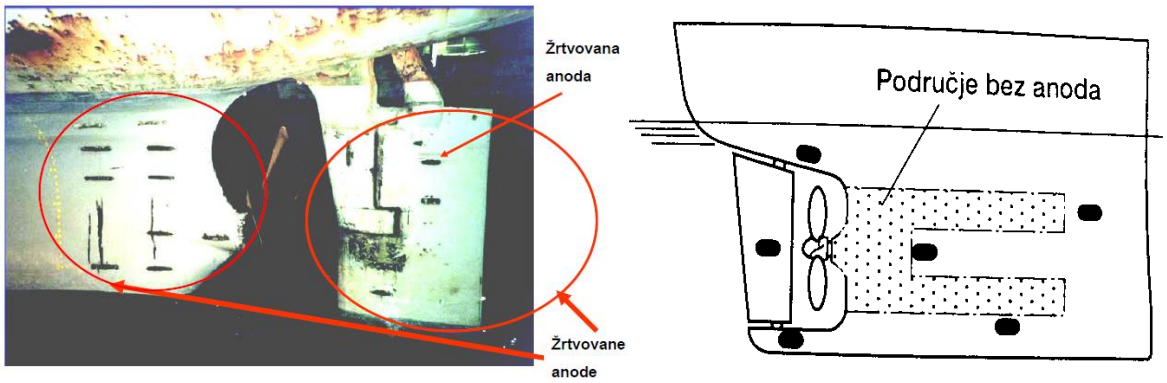
$$Me^{z+} + zH_2O \rightarrow Me(OH)_2 + zH^+ \quad \text{(sekundarna reakcija)} \quad (13)$$

Sekundarna reakcije nije poželjna jer galvanske anode trebaju po mogućnosti imati što manju sklonost pasivaciji. Stvaranjem tako teško topljivih produkata oni čvrsto prianjaju na površinu anode i smanjuju radnu površinu ili potpuno blokiraju anodu [19]. Stoga se ne koriste elektrolitski čisti metali, već se u legure dodaju aktivatori za povećanje učinkovitosti legure poput kadmija, indija i rjeđe žive. Galvanske anode karakteriziraju četiri elektrokemijska

svojstva: korozijski potencijal, stupanj polarizibilnosti anode, elektrokemijski ekvivalent i efikasnost anode. Korozijski potencijal mora biti dovoljno negativan da bi osigurao zaštitnu struju kroz elektrolit, tj. što je veći otpor elektrolita, i veća udaljenost između anode i broda, to potencijal mora biti negativniji. Veći stupanj polarizibilnosti anode smanjuje galvansku struju zaštite tako da je važno da se anode ne pasiviraju. Efikasna anoda je ona kod koje se na granici faza anoda/korozivni medij istovremeno ne odigrava ni jedan druga reakcija koja bi trošila elektricitet, a time i anodni materijal [7].

Izbor anode je vrlo važan i ovisi i o ekonomskim čimbenicima i o inženjerskim proračunima. Dimenzija, broj i lokacija anoda treba biti valjano odabrana tako da je zaštitni potencijal postignut na čitavoj površini broda. Anodna struja ovisi o vodljivosti okoliša i o obliku anode i njenoj dimenziji. Za danu struju, životni vijek anode će ovisiti o anodnom materijalu i njezinoj težini. Dimenzija i broj anoda treba biti optimizirana kako bi se smanjila ukupna težina galvanskih anoda, kako bi pružila zaštitnu struju veću ili jednaku od one koja je zahtijevana za maksimalnu zaštitu te kako bi dala adekvatnu distribuciju. Inače korišteni pogonski napon, U_p, koji mora biti dovoljno velik da svlada omske i polarizacijske otpore anode, katode i elektrolita, između anode napravljene od legure aluminija ili legure cinka i polarizirane ili premazane konstrukcije na najmanjoj razini katodne zaštite (-0,80 V vs. Ag/AgCl-morska voda) je 0,20 do 0,30 V [20]. Za zaštitu podvodnog dijela broda koriste se gotovo isključivo plosnate i izdužene anode. Držači anoda su izrađeni od čelika, Al ili nehrđajućeg čelika, te se zavaruju na ojačane dijelove brodske stjenke.

Smještaj galvanski anoda je uglavnom oko uzvoja broda (uglavnom na kobilicama), te na krmi. Najviše se stavlja u blizini propelera, na kormilo i njihove nosače [21]. Preporučuje se da 15-20 % žrtvovanih anodi mora biti instalirano oko krme i površine broda oko kormila [22]. Tipična instalacija oko krme broda je prikazana na slici 8.

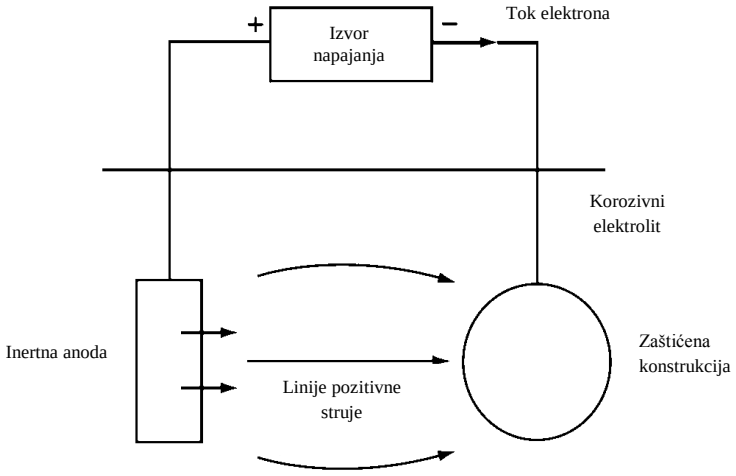


Slika 8. Primjer katodne zaštite galvanskim anodama krmenog dijela brodskog trupa [20,21]

Galvanske anode koje se koriste za ovakvu metodu zaštite su legure od magnezija, aluminija i cinka. Magnezij spada u korozijski najaktivnije metale, mnogo aktivnije od Zn i Al. Na prvi pogled čini se da je Mg najpogodniji za izradu galvanskih anodi, međutim ipak je preaktivan, odnosno podložan vlastitoj koroziji naročito u mediju s visokim sadržajem soli, pa može generirati preveliki strujni tok koji može uništiti okolni premaz. Aluminij je sklon pasivaciji što se sprečava dodatkom male količine antimona ili kositra. Iako traje duže od Zn-anoda nedostatak je taj što pri visokim temperaturama izaziva rupičastu koroziju. Iako su aluminijske anode 30% lakše i do 50 % jeftinije, nad njima prednjače cinkove anode. Usprkos malom pogonskom naponu od oko 0,2 V oko 90% galvanskih anoda za zaštitu morskih brodova s vanjske strane je od cinka. On uspješno štiti kako u slanoj tako i slatkoj vodi, te kako u marinama tako i u plovidbi. Za cinkove anode iznimno je važna njegova čistoća. U pravilu cink koji se koristi u nautičkoj industriji ne bi trebao biti manje čistoće od 99,5 % [7,10].

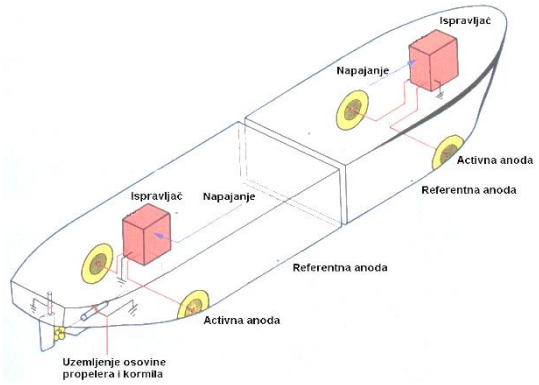
2.4. KATODNA ZAŠTITA S VANJSKIM IZVOROM STRUJE

Sustav narinute struje mnogo djelotvornije štiti podvodni dio broda od SACP sustava, i redovito je u upotrebi na većim brodovima i stacionarnim objektima (plovni dokovi, platforme) gdje je dokovanje rijetko a zamjena otežana. Uspostavljanjem sustava katodne zaštite sa vanjskim izvorom (ICCP), metal se spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje, tako da se na granici faza konstrukcije i elektrolita, uspostavlja razlika potencijala (elektrodni potencijal), pri kojoj se na cijeloj površini konstrukcije odvija katodna reakcija, dok se anodna reakcija odvija na protuelektrodi – anodi (slika 9) [15].



Slika 9. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje i inertnom anodom [5]

ICCP sustav se sastoji od ispravljača, anode, referentne elektrode i kontrolnog uređaja (slika 10).



Slika 10. ICCP sustav zaštite za trup broda baziran na dvije zone katodne zaštite[21]

Potrebnu struju osigurava ispravljač, koji izmjeničnu struju pretvara u istosmjernu, a dostavlja je anoda na konstrukciju koja se štiti. Tipični izvor napajanja za manje brodove je u rangu od 15 do 100 V i 5 do 100 A. Zaštitna struja se dakle dobiva iz tog izvora te se potencijal pomiče prema vrijednostima E_z. Tijekom tog procesa, pomoću referentne elektrode se prati razina zaštite i kontrolna jedinica proizvodi struju u skladu s tim. Napojni uređaji za zaštitu broda sadrže mjerne instrumente za mjerenje jakosti struje svake anode pojedinačno i za mjerenje potencijala konstrukcije prema svakoj ugrađenoj referentnoj elektrodi [3,7]. Stupanj zaštite od korozije jako ovisi o raspodjeli potencijala. Problem s inženjerskog stajališta je odrediti pravu količinu izlazne struje iz anode za smanjenje potencijala na kritičnu razinu. Raspodjela struje ovisi o nekoliko čimbenika, od kojih su najvažniji potencijal, geometrija anode i katode, razmak između njih i vodljivost vodenog medija [23].

Struja se ne dobiva korozijom anode, pa je poželjno da anode budu otporne na koroziju i da su **inertne** na prolaz struje, uz dugi vijek trajanja. Pogonski napon ovdje nije određen karakteristikama anode, nego izlaznim naponom transformatorsko-ispravljačke jedinice. Elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na površini katode i anode su:

$$\textbf{K:} \qquad O_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{14}$$

$$\textbf{A:} \qquad 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{15}$$

$$\text{ili} \qquad 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \tag{16}$$

U uvjetima kada su u korozivnom mediju prisutni kloridni ioni na inertnoj anodi se može odvijati i reakcija oksidacije kloridnih iona uz oslobađanje plinovitog klora. Zbog velikog prenapona kisika na nekim anodama, prenapon kisika je pozitivniji od prenapona za izlučivanje klora, tako da je dominantna reakcija razvijanja $Cl_{2(g)}$ [7].

ICCP se može provesti na dva načina : konstantnim potencijalom (potenciostatskom metodom) ili konstantnom strujom (galvanostatskom metodom). Katodna zaštita uz konstantan potencijal temelji se na održavanju stalnog zaštitnog potencijala E_z konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. Konstantan potencijal se dobiva iz uređaja ručnim namještanjem ili iz ispravljača s automatskom kontrolom potencijala. Uređaj za automatsku kontrolu posjeduje kontrolu jedinicu koja dozvoljava kontinuiranu promjenu struje prilagođenu potrebama katodne zaštite. Automatskoj regulaciji potencijala treba dati prednost pred ručnom u nizu slučajeva, npr. kod oštećenja izolacijskog premaza, kada se povećava gola površina metala koji korodira. Kod ručnog namještanja zaštitnog potencijala ukupna struja ostaje nepromijenjena, a kako se povećava gola površina, smanjuje se gustoća struje i konstrukcija nije više dovoljno zaštićena. Nadalje, u slučaju smanjenja otpora korozivnog medija u različitim lokacijama, narinuta struja će rasti, jer će se smanjivati pad napona IR_{el} kroz korozivni medij. Automatskom regulacijom potencijala svaka promjena otpora korozivnog medija biti će praćena i time će se istovremeno smanjivati struja. Katodna zaštita uz konstantnu struju temelji se na održavanju konstantne zaštitne struje I_z. Nedostatak je taj ako se povećava brzine gibanja korozivnog medija povećati će se i brzina korozije te će konstrukcija ostati na početnoj I_z i neće biti adekvatno zaštićena [7].

Referentne elektrode koje se koriste u ovakvom sustavu su cinkova referentna elektroda i Ag/AgCl-morska voda. Cinkova elektroda je robusnija dok je Ag/AgCl-morska voda točnija. Za mjerenje zaštitnog potencijala koristi se voltmetar visoke ulazne impedancije, najčešće ne manje od 1 MΩ. Visoka ulazna impedancija sprječava dotok struje na referentnu elektrodu koju bi ta struja mogla polarizirati tj. promijeniti njezin potencijal. Referentna elektroda ne može se staviti na samu površinu konstrukcije radi svojih konačnih dimenzija, tako da se ona uvijek nalazi na određenoj udaljenosti od nje. Posljedica toga je da vrijednost potencijala sadrži i vrijednost omskog pada potencijala u elektrolitu IR_{el} . On se mora eliminirati ili svesti na najmanju moguću mjeru. Najjednostavniji način uklanjanja *IR* pogreške postiže se postavljanjem referentne elektrode u neposrednu blizinu metalne konstrukcije [7].

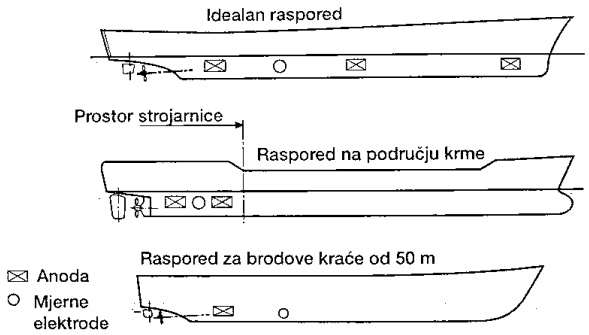
2.4.1. INERTNE ANODE

Inertne anode imaju veći pogonski napon od galvanskih pa je potreban znatno manji broj anoda, zbog čega je očita prednost i njihova težina odnosno ekonomičnost. Na primjer, za brod se čeličnom oplatom dužine 60 metara, težina klasične zaštite cink protektorima iznosila bi 960 kg, dok težina anoda ICCP sustava iznosi oko 85 kg [8].

Zahtjevi koje jedna inertna anoda mora ispuniti su slijedeći: dobra vodljivost, mala brzina korozije, dobra mehanička svojstva (otporna na udar, habanje, vibracije i sl.), niska cijena, mogućnost proizvodnje u različitim oblicima i mogućnost da izdrže velika strujna opterećenja na svojoj površini bez formiranja oksidnog sloja [16].

Inertne anode su obično napravljene od titana, niobija ili tantala s tankim slojem platine ili metal-metalnog oksida. Olovo/srebro legura kao polu-inertna anoda se također može koristiti, pod uvjetom da je anodna struja (20-50 A/m^2) dovoljna da generira i održava vodljivi PbO_2 film. Olovo/srebro legure mogu biti sa ili bez platinskih mikroelektroda, čija je svrha stabilizirati formiranje olovo peroksida na anodnoj površini. Niobij i tantal se mogu koristiti kao materijal podloge tamo gdje okolišni uvjeti zahtijevaju visoki pogonski napon, npr. bočata voda. Uporaba je ograničena zbog relativno visoke cijene. Termin metal/metalni oksid elektrode (MMO elektrode) se odnosi ne elektrode koje na površini sadrže nekoliko vrsta metalnog oksida, kao što su RuO_2, IrO_2 ili $PtO_{0.12}$. Tipičan oksid je i titan oksid, a podloga elektrode je obično ploča ili proširena mreža titana (MMO-Ti). Anode mogu biti različitog oblika: cjevaste, u obliku štapa, okrugle. Montirane su na trup broda ispod vodene linije i dizajnirane da imaju izlaznu struju do 200 A [19,20].

Za raspored inertnih anoda vrijede isti osnovni principi kao i za galvanske anode. Razlika je u tome što inertnih anoda ima puno manje. Idealnu raspodjelu treba koristiti uvijek kada je za sustav katodne zaštite jako važna distribucija struje (slika11). To vrijedi npr. za ledolomce i brodove koji plove u području leda, jer na pramcu mogu nastati velika oštećenja zaštitnog premaza. Anode se ne postavljaju na kormilo. Za razliku od galvanski anoda, kod inertnih nije propisan njihov međusoban razmak. Na velikim brodovima duljine 150 m i više, anode na krmi trebaju biti udaljene od propelera najmanje 15m, dok je kod manjih brodova manji razmak; sve do 5m [24].



Slika 11. Raspored anoda i referentnih elektroda uvjetovana konstrukcijom broda[7]

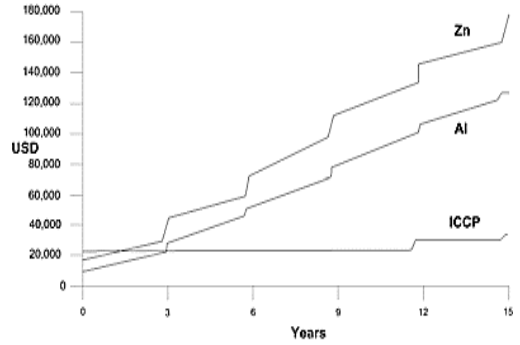
Kako su anode relativno malene u odnosu na površinu trupa, a morska voda ima mali električni otpor, potrebno je narinuti veće napone od 800 mV na anodi, da bi se tako djelovanjem obuhvatila čitava površina uronjenog dijela trupa. No, to ima i negativne efekte, jer je napon uz samu anodu daleko veći nego što je potrebno za odvijanje anode reakcije. Stoga pri naponima od oko 950 mV, koji su najčešće u uporabi, nastaje oštećenje premaza, saponifikacija i oslobađanje vodika na katodnim površinama blizu anode - čimbenici razaranja premaza. Zbog tih se razloga uz anodu ugrađuju tzv. štitovi, koji se pričvršćuju uz trup. Alternativno, na opisanim se mjestima apliciraju kemijski otporni materijali, poput epoksidnih smola, debljine 1-3 mm, pojačani staklenim vlaknima [25]. Dodatni premaz apliciran na fibroglasom ojačanu plastiku, montažne plastične ili elastomerne ploče mogu se koristiti kao dielektrični štit. Njegovo dimenzioniranje je važno. Za svako određeno područje struje propisana je dimenzija štita, dana kao minimalna udaljenost od ruba anode do temeljnog premaza. Što je veća izlazna struja to je potreban veći dielektrični štit [20].



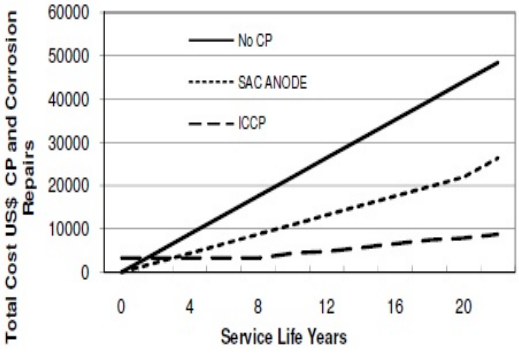
Slika 12. Različiti oblici metal/metalni oksid anodi

2.5. USPOREDBA ZNAČAJKI ICCP SUSTVA I SACP SUSTAVA

Vrlo je važno odlučiti koji će sustav katodne zaštite osigurati najučinkovitiju zaštitu broda. Odluka ovisi o nekoliko čimbenika. Najvažniji čimbenik je vrsta konstrukcije i sigurnost s obzirom na okoliš i teret. ICCP sustav se koristi za vanjska područja jednostavnih konstrukcija, jer je kompliciran ICCP sustav skuplji i od jeftinog SACP sustava i tijekom dužeg razdoblja. Međutim, to ne predstavlja problem za brodski trup koji ima vrlo ravnu površinu. SACP je vrlo prikladan za unutrašnju upotrebu i kompleksne strukture. Anode koje se koriste su, kao već prije spomenute, od legura aluminija i cinka. Aluminij je skuplji od cinka u smislu cijene po kilogramu, dok je stopa potrošnje 1/3 težine ekvivalentnog cink anode. Prema tome, distribucija Al anoda po brodskom trupu košta otprilike upola od Zn anoda , stoga su u prednosti na temelju ukupnih troškova [3].



Slika 13. Troškovni životni ciklus teretnog broda Panamax[22]



Slika 14. Usporedba troškova katodne zaštite (na 100 m^2 podvodnog čelika)[26]

Troškovi (u USD) korištenja različitih CP sustava ili materijala prikazani su u odnosu na životni vijek broda. Kao što se vidi na slici 13., početna cijena je nešto veća za ICCP sustav, dok je cijena nakon 15 godina reda 7-8 puta veća za SACP. Nadalje, ako se provodi usporedba žrtvenih anoda, graf jasno pokazuje da je legura aluminija isplativija od cink legure.

Slika 14. demonstrira usporedbu troškova između potopljenog čeličnog trupa bez tehnike katodne zaštite, sa ICCP-om i sa SACP-om. Kao što je očekivano, ne primjenjujući sustav katodne zaštite rezultira najvećim troškovima (gotovo 46 000 USD nakon 20 godina). S druge strane, ICCP sustav zajedno s popravkom oštećenja košta 10 000 USD za jedan brod nakon 20 godina. Taj iznos doseže do 25 000 USD za plovila s SACP-om nakon istog vremenskog perioda. Stoga je cijena nakon 20 godina korištenja broda sa žrtvovanim anodama oko 2,5 puta veća u odnosu na brodove s inertnim anodama.

Tablica 2. Prednosti i nedostaci dvaju sustava katodne zaštite [7,19]

	KATODNA ZAŠTITA S GALVANSKOM ANODOM	KATODNA ZAŠTITA S VANJSKIM IZVOROM STRUJE
PREDNOST	• Nije potreban vanjski izvor struje, • Jednostavna instalacija, • Neznatan utjecaj na susjedne konstrukcije (interakcije minimizirane) zbog malog pogonskog napona, • Niski početni troškovi, • Između dva dokovanja ne zahtjeva posebno održavanje osim rutinske provjere potencijala, • Jednolika raspodjela struje se može jednostavno postići koristeći male anodne struje iz mnogih anoda.	• Zahtjeva minimalno održavanje, • Automatizirano; kontrolirano djelovanje u svakom trenutku, • Mogućnost rada i u elektrolitu visoke otpornosti; koristi se u slatkoj, bočatoj i slanoj vodi, • Duži vijek trajanja (10-100 godine), ali električni/ elektronski sustav zahtjeva zamjenu nakon 25 godina, • Glatka površina oplate bez otpora gibanju broda, • Nije potrebno zavarivanje anoda kod suhog dokovanja, • Ekološki prihvatljiv jer nema štetnih korozijski produkata; anode se ne otapaju, inertne su, • Potreban manji broj anoda, • Jedna instalacija može zaštititi veliku površine metala
NEDOSTATAK	• Ograničeno vrijeme trajanja (5-50 godina), • Nepovratan gubitak materijala anode i potrebe za povremenim mijenjanjem, • Veliki broj anoda može biti potrebo za zaštitu velikih konstrukcija što rezultira i većom težinom broda te visokim troškovima zamjene, • Dugoročno gledano takav sustav je skuplji od ICCP-a • Zagađenje okoliša od strane produkata korozije, • Niski pogonski napon, tako da se može primijeniti samo u dobro vodljivom mediju	• Visoka nabavna cijena, • Krivo namještanje napona može prouzročiti značajno oštećenje premaza i oplate podvodnog brodskog trupa, • Moguće interakcije/lutajuće struje • Mogućnost prezaštite • Kompleksna instalacija i dizajn

2.6. KOMBINIRANA UPOTREBA PREMAZA I SUSTAVA KATODNE ZAŠTITE

Primjena zaštitnih premaza je vjerojatno jedna od najstarijih i najuniverzalnijih zaštita od korozije. Premaz je bilo koja tekućina, kapljevina ili lijevani proizvod koji sadrži pigmente i koji se pretvara u neporozan film nakon nanošenja na podlogu u tankom sloju. Film daje zaštitne i/ili dekorativne osobine podlozi. Glavne komponente boje su veziva, pigment, punilo, otapalo i dodaci (pomoćne tvari). Brodski premazi, poput drugih premaza, moraju imati dobru adheziju, žilavost, kemijsku otpornost, otpornost na vremenske uvjete, vlažnost i more. Nadalje, moraju štititi brodsku strukturu od abrazije, a i u ekstremno oštrim vremenskim uvjetima trebaju ostavljati dobri vizualni dojam. Izloženi djelovanju soli, moraju spriječiti prolaz iona kroz premaz i posjedovati visoki koeficijent elastičnosti [25].

U osnovi postoje četiri mehanizma kojima premaz može dati zaštitu: fizička barijera, adhezija, ionska otpornost i kemijski mehanizam. Kao što i samo ime kaže, učinak barijere stvara barijeru između materijala i okoline. Korozije ne može ići brže od najsporijeg koraka. Stoga, ograničavajući dolazak jednog od reaktanta (O_2, H_2O) na površinu usporava se ukupni proces korozije. Na djelovanje premaza kao fizičke barijere može značajno utjecati prisustvo inertnih pigmenata i punila, polimerne strukture i sl. , koji stvaraju duži put difuzije reaktanata do metalne površine. Kretanje iona nastalih u korozijskoj reakciji kao i kretanje Na^+ i Cl^- iona na katodna i anodna mjesta je također važno. Istraživanja su pokazala da će tamo gdje je električna otpornost premaza veća biti i bolja zaštita od korozije jer je transport iona otežan. Kemijska inhibicija se odnosi na prisustvo aktivnih antikorozivnih pigmenata u vezivu kao što su cink kromat, cink fosfat (netoksičan) i cinkov prah. Korozija se sprečava pasivacijom čelika ili se koči stvaranjem željezo hidroksida [2].

Zaštitni sustav premaza na čeliku obično se sastoji od temeljnog premaza, međusloja i završnog sloja. U većini zaštitnih sustava međusloj i završni sloj su formulirani tako da zaštitnim svojstvima komplimentiraju temeljni premaz. Jednostavna shema za jedan takav premaz prikazan je na slici 15.

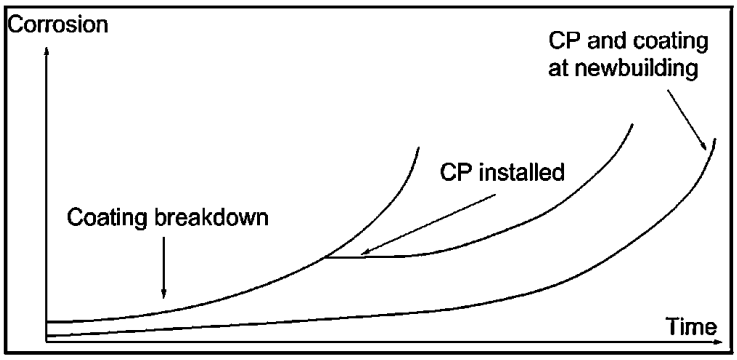


Slika 15. Shematski prikaz brodskog premaza

Temeljni premaz je prvi potpuni sloj koji se nanosi na svaku novu metalnu plohu konstrukcije. Glavna svojstva temeljnog premaza su: sprečavanje ili odgoda pojave korozije, formiranje čvrstog sloja koji dobro prianja na metal i na koji će dobro prianjati sljedeći slojevi, stvaranje sloja koji će zatvoriti kemijske aktivne površine. Mora biti dovoljno elastičan da podese rastezanje i skupljanje konstrukcije pri promjenama temperature. Danas se koriste samo dvokomponentni epoksidni temeljni premazi za brodove. Međusloj nadopunjava korozijsku zaštitu temeljnog premaza. Osnovna namjena završnog sloja je da bude otporan prema vremenskim i kemijskim utjecajima, a često ima i dekorativna svojstva. Kako bi se spriječilo obraštanje podvodnog dijela brodskog trupa i zadržala glatkoća oplate nanose se antivegetativni premazi (engl. antifouling). Korištenjem sredstva protiv obraštanja brodovlasnik dobiva značajnu uštedu u novcu jer će brod manje vremena provesti na dokovanju i bit će manja potrošnja energenata jer nema velikog otpora kretanju broda. Većina antivegetativnih premaza su samopolirajuće boje. Boja se pod djelovanje morske vode skida sloj po sloj. Time se iz sredstva za obraštanje oslobađaju tvari u kontroliranoj mjeri sprječavajući obraštanje. U brodogradnji se koriste tri grupe sredstava protiv obraštanje: na bazi kositra, bez kositra i na bazi bakra [7,25].

Katodna zaštita se može koristiti kao posebna metoda ili se može koristiti zajedno s drugim metodama. Specifična kombinacija katodne zaštite i premaza se smatra najučinkovitijom zaštitom od korozije s praktičkog i ekonomskog aspekta [3]. Svi premazi podliježu razgradnji odnosno oštećenju kroz određeno vrijeme zbog agresivnog okruženja, pri čemu zaštitna svojstva padaju ispod granične vrijednosti, osim ako se ne popravlja, no to istiskuje visoku cijenu obnove. Ukoliko se ne primjenjuje neka elektrokemijska metoda zaštite, postoji velika opasnost od korozije na mjestima oštećenja premaza ili prevlake, jer nikada se brod ne može sa sigurnošću zaštiti od izolacijskim prevlakama, upravo zbog oštećenja pri transportu, instaliranju ili tijekom eksploatacije. Kombinacija katodne zaštite i premaza jako smanjuje potrošnju električne energije- što u cjelini smanjuje troškove instaliranja opreme i održavanja. Nadalje, kvalitetan premaz smanjuje veličinu zaštitne struje i povećava domet zaštite [7].

Anode se mogu instalirati u dvije vremenske točke životnog vijeka broda. Jedna opcija uključuje instaliranje anode tijekom same izgradnje broda, a druga opcije je instalacija anode nakon određenog razdoblja. Instaliranje anoda u brodogradnji pokazalo je najbolji rezultat za zaštitu od korozije. Što je bolje nanesen premaz na trup biti će manja potrošnja anoda. U toj situaciji anode daju garanciju konstrukciji i počinju odmah raditi nakon što se zaštitno djelovanje premaza smanji.



Slika 16. Ovisnost brzine korozije o vremenu za različite metode zaštite od korozije [27]

Slika 16. pokazuje kombiniranu upotrebu katodne zaštite i premaza. Ugradnja sustava katodne zaštite nakon pogoršanja premaza je privremeno i skuplje rješenje. S druge strane, kao što se vidi iz slike, njihova kombinacija u fazi izgradnje broda je najučinkovitija i ekonomična tehnika zaštite od korozije [27].

Za kvalitetu zaštitnog premaza broda, ne uzimajući u obzir kemijsku i mehaničku postojanost, presudni su električni otpor, poroznost i veličina oštećenja. Otpor zaštitnog premaza na bazi reaktivnih smola iznosi 10^5 Ωm^2. Pod djelovanjem morske vode taj otpor pada za nekoliko redova veličine. Presudan utjecaj na otpor premaza imaju debljina, vrsta materijala i kvaliteta pripreme površine. Za praktičko određivanje veličine zaštitne struje treba dodatno uzeti u obzir nezaštićene površine kao i veličinu oštećenje prevlake. To treba uzeti u obzir pri projektiranju, pri čemu se uvodi faktor oštećenja premaza, CBF (engl. coating breakdown factor) ili F faktor. CBF faktor opisuje predviđeno smanjenje katodne gustoće struje zbog primjene električki izolirajućeg premaza. Kada se F = 0 smatra se da je premaz u potpunosti izolacijski, ali kada F = 1 premaz nema zaštitnih svojstava i gustoća struje će biti isti kao i za golu površinu čelika [13].

Za razliku od debelih zaštitnih premaza, tanki premazi na brodovima mogu biti osjetljivi na previsoku katodnu polarizaciju, pogotovo kod ICCP sustava, gdje se gubi dobra adhezija ako se primjeni velika zaštitna struja, zbog čega i jesu jako važni štitovi. Uslijed elektroosmotskog efekta i migracije iona moguće je mjehurenje zaštitnog premaza, koji osim o debljini premaza ovisi i o uvjetima nanošenja i kvaliteti premaza. Najmanja debljina suhog premaza, ne računajući onaj dio koji otpada na zaštitu od odraštanja, treba iznositi 250 μm. Pojava mjehura u premazu blizu anode može se pojaviti osobito na krmi broda, gdje dodatna katodna zaštita je potrebna kako bi se suprotstavila galvanskom učinku propelera. Gustoća zaštitne struje za propeler iznosi 0,5 A/m^2. Za uobičajene premaze gustoća struje iznosi nekoliko mA/m^2, no s vremenom raste, po nakon godinu dana u prosjeku iznosi između 15 i 20

mA/m^2. Katodna zaštita s galvanskim anodama obično se dimenzionira za gustoću struje od 15 mA/m^2, uz rezervu od 20%. Sustav katodne zaštite s vanjskim izvorom struje dimenzionira se na gustoću struje od 35 mA/m^2, tako da se eventualna veća oštećenja premaza mogu obuhvatiti zaštitom [3,7].

2.7. VENECIJANSKA LAGUNA

Venecijanska laguna je kompleksni priobalni ekosustav smješten u sjeverozapadnom dijelu Jadranskog mora. Proteže se od rijeke Sile na sjeveru do rijeke Brente na jugu. Laguna je plitko područje slane ili bočate vode (voda koja u sebi sadrži više soli nego obična slatka voda, a manje soli nego što je ima morska voda; nastaje miješanjem morske i riječne vode) uz morsku obalu koje je u manjoj ili većoj mjeri zatvoreno. Stvarne granice lagune su fiksirane prije dvije stotine godina te definira područje od 550 km^2 (od toga je 420 km^2 trajno prekriveno vodom, a 40 km^2 otpada na otoke i zemljišta). Dakle, dio lagune je stalno potopljen, dio je stalno iznad vode, a dio je potopljen visokim proljetnim plimama (močvare koje čine važna staništa flore i faune). Laguna je povezana s Jadranskim morem s tri ulaza: kod otoka Lido di Venezia (ulaz u Mestre i Veneciju), kod luke Malamocco i kod grada Chioggie(slika 17).Osim otočnih barijera laguna je od zaljeva izolirana i pješčanim preprekama.



Slika 17. Venecijanska laguna

Povijest Venecija i njene lagune je povijest teškog odnosa između promjene obalnog okoliša i trajnih napora čovjeka da si prilagodi lagunu nekim svojim promjenama. Od svog postojanja grad se morao boriti se naslagama koje je donosila rijeka ulijevanjem u lagunu te velikim oscilacijama plime i oseke što je uzrokovalo probleme u plovidbi. Još od 14. stoljeća ljudi su počeli mijenjati morfologiju lagune a time i njenu hidrodinamiku (preusmjeravanje glavnih rijeka, kopanje kanala kako bi se omogućio prolaz komercijalnih brodova, izgradnja

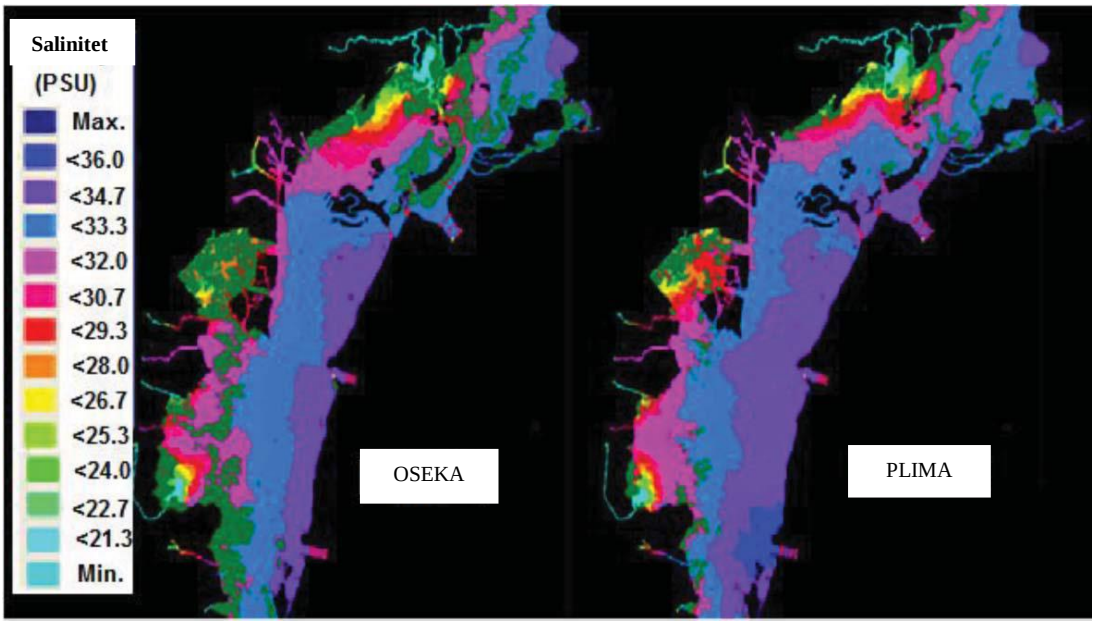
umjetnih nasipa i lukobrana). Izvorno mnogi otoci u laguni bili su močvarni, i nepogodni za ljudsko stanovanje, ali su postupno odvodnjom i kanaliziranjem voda, isušeni i kasnije naseljeni. Mnogi manji otoci u laguni su potpuno umjetni. Tijekom 20.stoljeća dolazi do sve većeg kemijskog zagađenje laguna što utječe na njen ekosustav, pokrećući vidljive promjene u flori i fauni. Laguna ima visoke oscilacije u razini vode, najekstremnije su za proljetnih plima poznatih kao Acqua Alta (talijanski: visoka voda), koje redovito poplave veći dio Venecije. Promjena vodostaja tijekom proljetne plime je +/- 0,6m. Dnevna izmjena vode između lagune i mora je $3 \cdot 10^8$ m^3, dok je ulaz slatke vode za dva reda veličine manja. Stoga, u Venecijanskoj laguni susrećemo slatku vodu (rijeke), bočatu vodu (ušće rijeka u more) i slanu vodu (Jadransko more), zbog čega salinitet varira između 19 i 36 ppt. Salinitet se izražava u promilima, pri čemu 1 promil ($^o/_{oo}$) ukazuje da je u kilogramu vode otopljen 1 gram soli, što je jednako 1 ppt (part per thousand).

2.7.1. PROMJENJIVI SALINITET VENECIJANSKE LAGUNE

Salinitet je temeljna karakteristika morskih voda, te je u vezi s raznolikošću biljnih i životinjskih vrsta koji žive u njima. Dobro je poznato da su fizikalno-kemijska svojstva vode Venecijanske lagune prostorno i vremenski promjenjiva. Kao rezultat ulaska Jadranskog mora kroz tri lučna ulaza kao i ulaska slatke vode iz rijeka i kišnica, njen salinitet je podložan promjenama. Niži salinitet je prema obali, a viši prema izlazu iz mora [30]. Međutim, u posljednje desetljeće te promjene su male pa se može smatrati da je laguna u stacionarnom stanju (male promjene srednje vrijednosti su dopuštene, ali sustav ima tendenciju da se vrati na svoje prosječne vrijednosti). To pridonosi razvoju odvojenih ekosustava [31].

Prostorna raspodjela saliniteta u laguni je kontrolirana unosom slatke vode i dolazne morske vode. Salinitet ovisi i o količini padalina i isparavanju, no najveći utjecaj je ipak od strane oscilacija razine mora, dakle plime i oseke. Istraživanje je pokazalo da pri višim temperaturama u sjevernom(plićem) bazenu lagune se povećava salinitet. Količina oborina i isparavanje utječu na sastav slatke vode, no imaju tendenciju da se međusobno isključuju (osim u neuobičajeno toplim godinama), ostavljajući riječni tok kao glavni izvor slatke vode.

Laguna se može podijeliti pa svojoj dužoj osi na tri područja: 1) sjeverno područje- područje pod visokim utjecajem slatke vode i visokih plimskih oscilacija, gdje je salinitet manji od 28 ppt , 2) južno područje - područje pod visokim utjecajem morske vode i malih plimskih oscilacija gdje je salinitet veći od 32 ppt i 3) međuzona- područje sa salinitetom između 28 i 32 ppt (slika 18).



Slika 18. Salinitet u Venecijanskoj laguni tijekom jednog plimnog ciklusa (1PSU=1ppt) [31]

Obujam slatke vode koja ulazi u lagunu je vrlo mala (<2% od ukupnog obujma) pa su prostorne promjene saliniteta tijekom ciklusa plime i oseke glavne, što je i prikazano na slici 18. Plima ne utječe na sam sadržaj soli u vodi, ali utječe na njegovu promjenu u određenim područjima. Dolazna riječna slatkovodna voda raspodjeljuje se plimom i osekom samo do određene udaljenosti. Kao što se vidi na slici 18. sjeverno područje pokazuje iznimnu plimsku varijabilnost, a razlog tome je geomorfologija područja (plitko je), a i na sjeveru rijeke i kanali su točke izvora slatke vode u laguni. Na sjevernom području i u međuzoni, dovod slatke vode tijekom proljeća i jeseni može dovesti do velikog sniženja saliniteta, no on se opet ustabili na prosječnu vrijednost unutar mjesec dana. Mnoge varijabilnosti su stoga jednostavno rezultat gibanja vode (plime i oseke) [31].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada sastoji se od izrade minijature broda, nanošenja zaštitnog premaza i ugradnje sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje te ispitivanja djelotvornosti jednog takvog sustava. Cilj rada je :

- dobiti sliku o djelotvornosti sustava katodne zaštite uz vanjski izvor struje u međusobnoj ovisnosti o tri parametra : salinitetu, hidrodinamičkim uvjetima te broju i položaju anoda,
- ispitati mogućnost upotrebe samo jedne anode, dakle pojednostaviti sustav

3.1. IZRADA BRODA

Brod je izrađen u poduzeću PA-EL d.o.o. od niskougljičnog čelika (slika 19a.) u 10 puta manjim dimenzijama od operativne brodice koja se želi zaštiti u Venecijanskoj laguni. Izračunata je površina broda čija vrijednost iznosi 0,484 m^2.

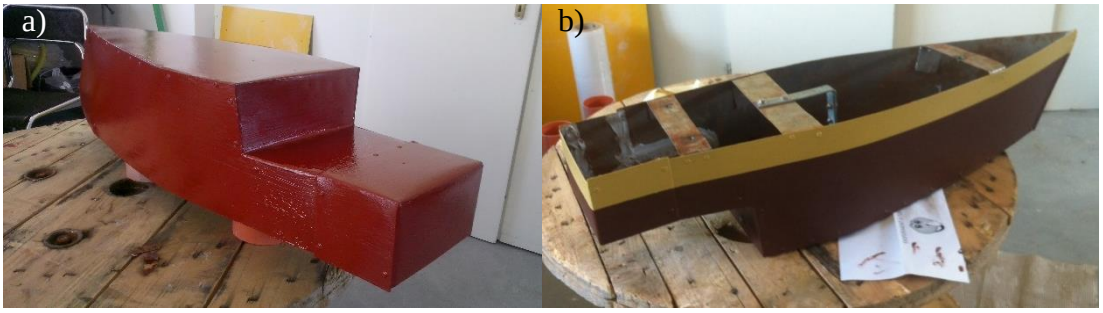


Slika 19. a) brod napravljen od niskougljičnog čelika, b) nanošenje premaza kistom

3.2. NANOŠENJE PREMAZA

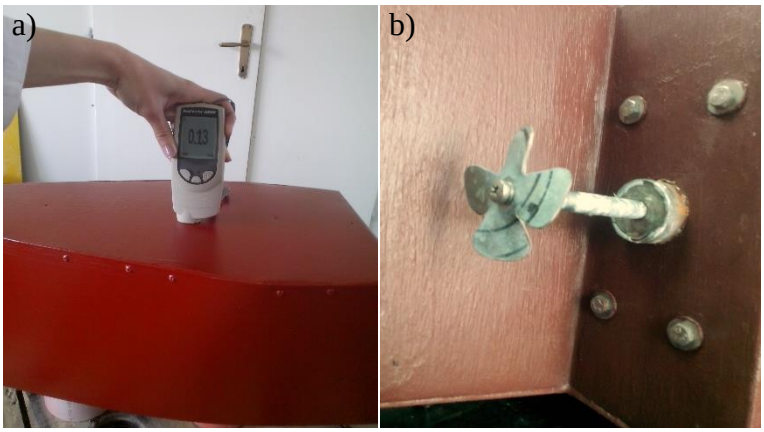
Preduvjet za kvalitetno prevlačenje metalnog predmeta je dobra priprema njegove površine. Prije svake zaštite premazom s površine treba ukloniti nečistoće kao što su korozijski produkti, masnoće i slično [1]. Kako bi se potpuno uklonile masne tvari s površine brod je odmašćen alkoholom. Dobiveni dvokomponentni epoksi-premazi (Hempel) iz brodogradilišta 3. Maj pripremljeni su u omjeru 1:3. Premaz je nanesen kistom (slika 19.b). Na niskougljični čelik nanesena su tri sloja premaza: temeljni, međusloj i završni sloj (protiv obraštanja). Prema specifikacijama dobivenih iz 3. Maja sustav premaza na podvodnom dijelu vanjske oplate mora biti minimum ukupne debljine suhog filma od 250 mikrona (μm) epoksi-premaza plus premaz protiv obraštanja. Za ugovoreni period dokovanja od 60 mjeseci potrebno je nanijeti 150 mikrona temeljnog premaza (slika 20.a), nakon što se osuši 100 mikrona međupremaza i na

kraju 150 mikrona jednokomponentnog antivegatativnog premaza (slika 20b. – smeđa boja je antivegetativni premaz, dok je žuta boja epoksi-premaz nanesen radi estetike).



Slika 20. a) nanijeti temeljni premaz, b) izgled broda nakon nanosa sva tri sloja

Debljina premaza mjerena je uređajem PosiTector 6000, koji ne temelju magnetizma i vrtložnih struja točno i brzo mjeri debljinu premaza (slika 21.a). Nakon toga instalirani su osovina, brončani propeler i motor. Ukupna površina osovine i propelera iznosi 0,006 m^2 (slika 21.b)

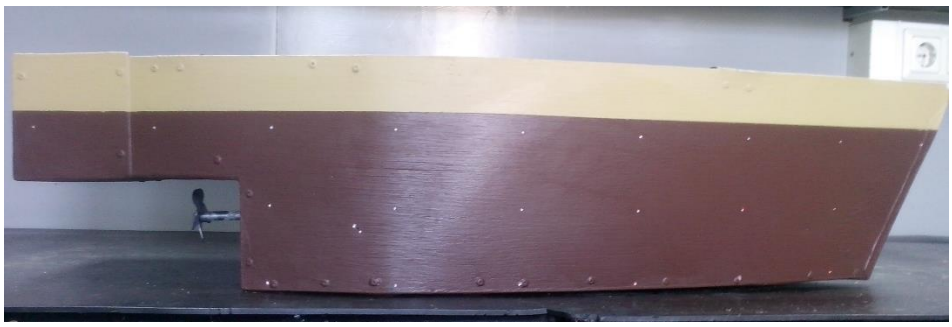


Slika 21. a) mjerenje debljine premaza, b) instalirana osovina i propeler

3.3. IZRADA OŠTEĆENJA U IZOLACIJI

Svi premazi kroz određeno vrijeme zbog agresivnog okruženja podliježu oštećenjima, pri čemu se smanjuje njihovo zaštitno svojstvo. Kako bi se mogla ispitati djelotvornost sustava katodne zaštite s vanjskim izvorom struje potrebno je u konstrukciji napraviti oštećenja. Oštećenja u izolaciji su napravljena bušenjem premaza, odnosno mehaničkim skidanjem svih slojeva premaza kako bi se došlo do gole površine čelika. Sva oštećenja su pravilne geometrije, po dužini broda jednako udaljene za 13 cm, a po visini broda za 7 cm (slika 22). Dodatno oštećenje je napravljeno na pramcu i jedno na krmi broda. Promjer svih oštećenja je približno 3 mm, te ih je ukupno napravljeno 59. Stoga je ukupna površina oštećenja u izolaciji 0,00042 m^2. Na temelju izračunatih površina određen je faktor oštećenja premaza, CBF (engl. coating breakdown factor).

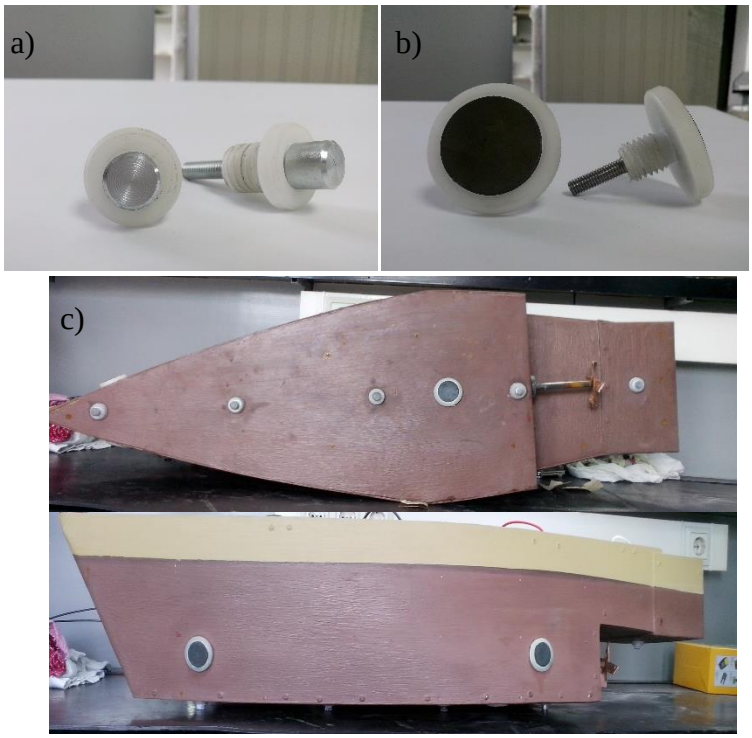
$$\text{CBF} = \frac{0{,}00042\ \text{m}^2}{0{,}484\ \text{m}^2} \cdot 100\% = 0{,}087\% \approx 0{,}1\%$$



Slika 22. Umjetno izazvna oštećenja u izolaciji

3.4. UGRADNJA INERTNIH ANODA I REFERENTNIH ELEKTRODA

Kao inertna anoda korištena je disk metal/metalni oksid anoda (MMO anoda) i to titanova elektroda koja na površini ima iridijev oksid, IrO_2. Promjer anode je 30mm, a zajedno s plastičnim kućištem 40 mm. Kao referentna elektroda korištena je cink-referentna elektroda. Promjer referentne elektrode je 20 mm, a zajedno s plastičnim kućištem 20 mm. Anode i referentne elektrode su također geometrijski raspoređene. Dvije anode smještene su bliže pramcu broda, dvije bliže krmenom dijelu broda, te jedna ispod broda. U ovom radu korištene su samo tri anode, donja i dvije sa strane bliže krmi. Sve referentne elektrode su smještene ispod broda (slika 23).



Slika 23.a) Cink-referentna elektroda, b) MMO anoda, c) instalirane anode i elektrode na brod

3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KLORIDNH IONA, VODLJIVOSTI I pH-VRIJEDNOSTI U UZORCIMA VODE

Za određivanje koncentracije kloridnih iona korištena je OAKTON ion selektivna elektroda. Potrebni pribor: pH/mV- metar, magnetska miješalica, OAKTON kloridna elektroda, laboratorijsko posuđe napravljeno od plastike, papir za poliranje (za poliranje membrane elektrode).

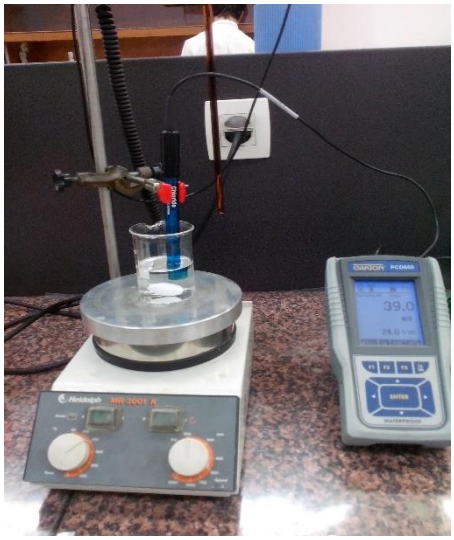
Kalibracija:

U čistim i suhim plastičnim čašama prethodno su pripremljene standardne otopine klorida, za kalibraciju elektrode, slijedećih koncentracija: 1, 5, 10, 100 i 1000 ppm.

Standardna otopina klorida najniže koncentracije stavi se na magnetsku miješalicu i miješa konstantnom brzinom. Elektroda se ispere destiliranom vodom i lagano obriše, te potom uroni u otopinu. Nakon što se očitanje na instrumentu stabiliziralo, zabilježi se izmjereni potencijal. Postupak se ponovi s preostalim standardima viših koncentracija. Na temelju izmjerenih potencijala i poznatih koncentracija klorida izrađene je baždarna krivulja.

Postupak:

Dobivena su četiri uzorka vode iz Venecijanske lagune. U suhu i čistu plastičnu čašu ulije se 50 ml uzoraka koji sadrži kloridne ione nepoznate koncentracije i 1 ml $NaNO_3$. U čašu se uroni ion selektivna elektroda i očita se potencijal (slika 24). Na temelju prethodno određenih kalibracijskih parametara izračunate su koncentracije kloridnih iona u uzorcima.



Slika 24. Određivanje koncentracije kloridnih pomoću OAKTON kloridne elektrode



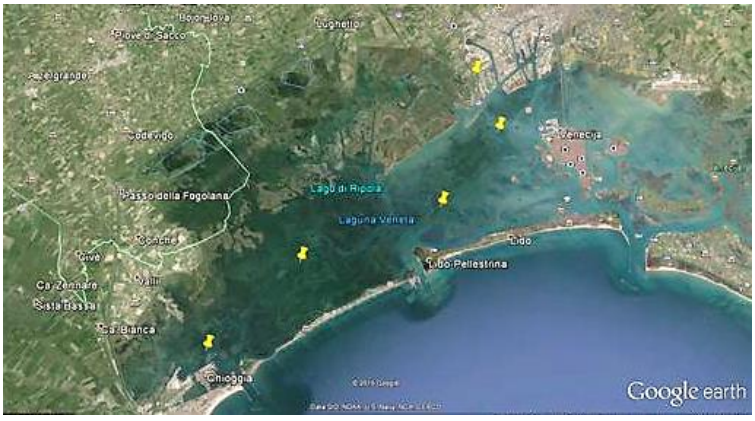
Slika 25. Određivanje pH-vrijednosti iona uzoraka pomoću pH-metra

Za određivanje pH-vrijednosti uzoraka korišten je pH-metar Radiometer Analytical velikog unutrašnjeg otpora. Prije određivanja uređaj je kalibriran puferom pH=4 i pH=7 (slika 25). Za određivanje vodljivosti uzoraka korišten je konduktometar SI Analytics koji je također kalibriran s otopinim KCl poznate vodljivosti.

Isti postupci su primijenjeni i na uzorcima slatke, bočate i slane vode pripremljenih u bazenu za ispitivanje djelotvornosti katodne zaštite uz vanjski izvor struje.

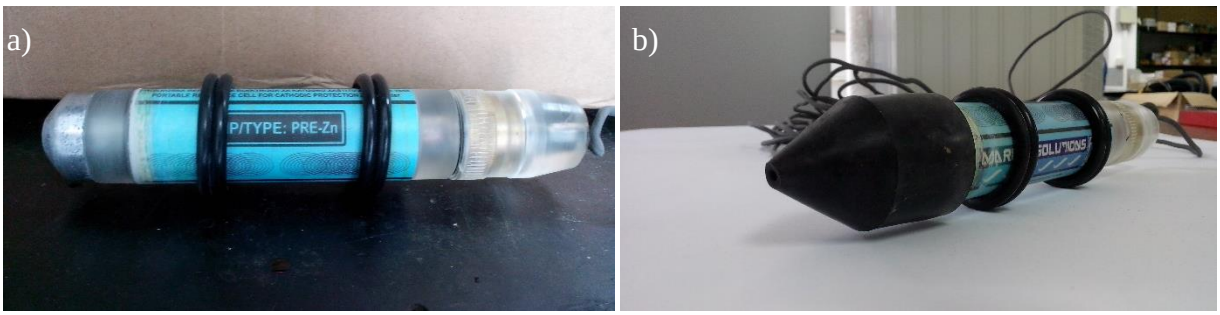
3.6. ISPITIVANJE DJELOTVORNOSTI SUSTAVA KATODNE ZAŠTITE BRODA UZ VANJSKI IZVOR STUJE

Ispitivanje djelotvornosti sustava katodne zaštite broda uz vanjski izvor struje provedena su u bazenu (dimenzije 1m x 2m) u ovisnosti o tri parametra: salinitet, hidrodinamički uvjeti te broj i položaj anoda (o kojima ovisi raspodjela struje, odnosno potencijala). Brod kroz Venecijansku lagunu plovi kroz područja različitih saliniteta, odnosno slatku, bočatu i slanu vodu. Slika 26. prikazuje upravo takav jedan put broda iz donjih riječnih tokova do južnog ulaza u Jadransko mora, Chioggie. Kako bi se ispitao utjecaj saliniteta na djelotvornost ICCP sustava saliniteti su određeni prema dobivenim rezultatima analize vode iz Venecijanske lagune te usporedbom slike 18. sa slikom 26. Saliniteti su slijedeći: 0 ppt (0,0 % - slatka voda), 2 ppt (0,2 % - bočata voda) i 32 ppt (3,2 % - slana voda). Prema određenim salinitetima pripremljene su otopine u bazenu volumena 1940 litara. Kako bi se ispitao utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na djelotvornost ICCP sustava, propeler je bio isključen kada bi se htio ispitati sustav bez utjecaja hidrodinamike, a uključen kada se htio ispitati utjecaj hidrodinamičkih uvjeta. Treba naglasiti da u ovom radu nije razmatrana različita brzina kretanja broda. U ovom radu korištene su tri inertne anode, jedna donja i dvije sa strane bliže krmenom dijelu broda.



Slika 26. Put broda (žute točke) iz donjih riječnih tokova prema južnom ulazu u Jadransko more, Chioggia

Za mjerenje raspodjele potencijala potreban je multimetar i prijenosna cinkova referentna elektroda - proizvod poduzeća PA-EL d.o.o (slika 27.a). Da bi se što točnije izmjerio potencijal u neposrednoj blizini umjetno izazvanih oštećenja potrebno je bilo izraditi Lugginovu kapilaru. Luginnova kapilara se sastoji od velikog otvora za smještaj referente elektrode i malog otvora na kraju koji omogućuje jasno očitavanje potencijala u točki. Koristi se kako bi se minimalizirao bilo koji *IR* pad u elektrolitu povezanog s prolaskom struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Lugginova kapilara tijekom upotrebe mora biti ispunjena otopinom i ne smije biti zraka unutar nje. U ovom radu ona je napravljena rezanjem malog otvora u gumenom zaštitnom kućištu elektrode (slika 27.b).



Slika 27. a) prijenosna Zn-referentna elektroda, b) prijenosna Zn-referentna elektroda s Lugginovom kapilarom

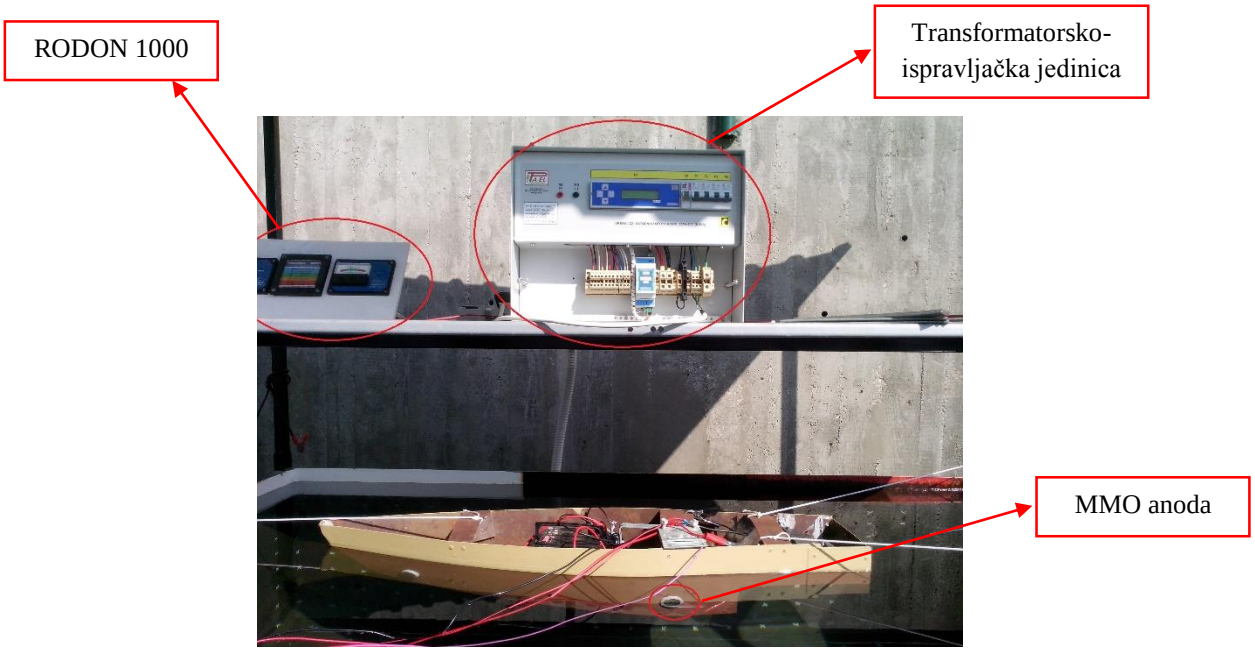
Ispitivanja su započela uranjanjem broda u slatku vodu (slika 28). Brod je ostavljen da se stabilizira 1 sat. Nakon toga mjereni su korozijski potencijali pomoći Lugginove kapilare na svakom oštećenju, osovini i propeleru bez uključenog sustava katodne zaštite, bez i sa uključenim propelerom (slika 30). Potom je uključen sustav katodne zaštite uz vanjski izvor struje pri čemu se brod spaja na negativni pol izvora istosmjerne struje. ICCP sustav se sastoji od transformatorsko-ispravljačke jedinice, anoda, referentnih elektroda i kontrolnog uređaja (slika 29). Korišten je i brodski indikator korozije-RODON 1000 koji mjeri razliku potencijala između potopljenih metalnih dijelova broda i referentnih elektroda ugrađenih na brod. Detektira tri stanja u kojem se metalna konstrukcija može naći: korozija, katodna zaštita i prezaštita. Primjenom takvog sustava korozijski problem se može lako uočiti, a popravne radnje poduzeti na vrijeme.

Katodna zaštita se provodila uz konstantan potencijal. Potenciostatska metoda se temelji na održavanju stalnog zaštitnog potencijala E_z konstrukcije u odnosu na referentnu elektrodu. U ovom slučaju zaštitni potencijal je iznosio -0,05 V prema cinkovoj referentnoj elektrodi. Prvo se uključio sustav katodne zaštite s jednom anodom smještene ispod broda, te je mjeren potencijal na oštećenjima, osovini i propeleru, bez i uz hidrodinamičke uvjete (slika 31).

Potom se uključio sustav katodne zaštite s dvije anode smještene na stranama broda bliže krmenom dijelu broda te je mjeren potencijal na oštećenjima, osovini i propeleru, bez i uz hidrodinamičke uvjete. Vrijednosti potencijala prema cinkovoj referentnoj elektrodi su preračunate u vrijednosti prema Ag/AgCl-morska voda radi jednostavnije analize podataka prema slijedećoj jednadžbi: očitanje vs. Zn-morska voda **– 1,056 V** = očitanje vs. Ag/AgCl-morska voda. Zapisane su i vrijednosti izlaznog napona i izlazne struje. Isti postupak je napravljen i za ostale salinitete (slika 32).



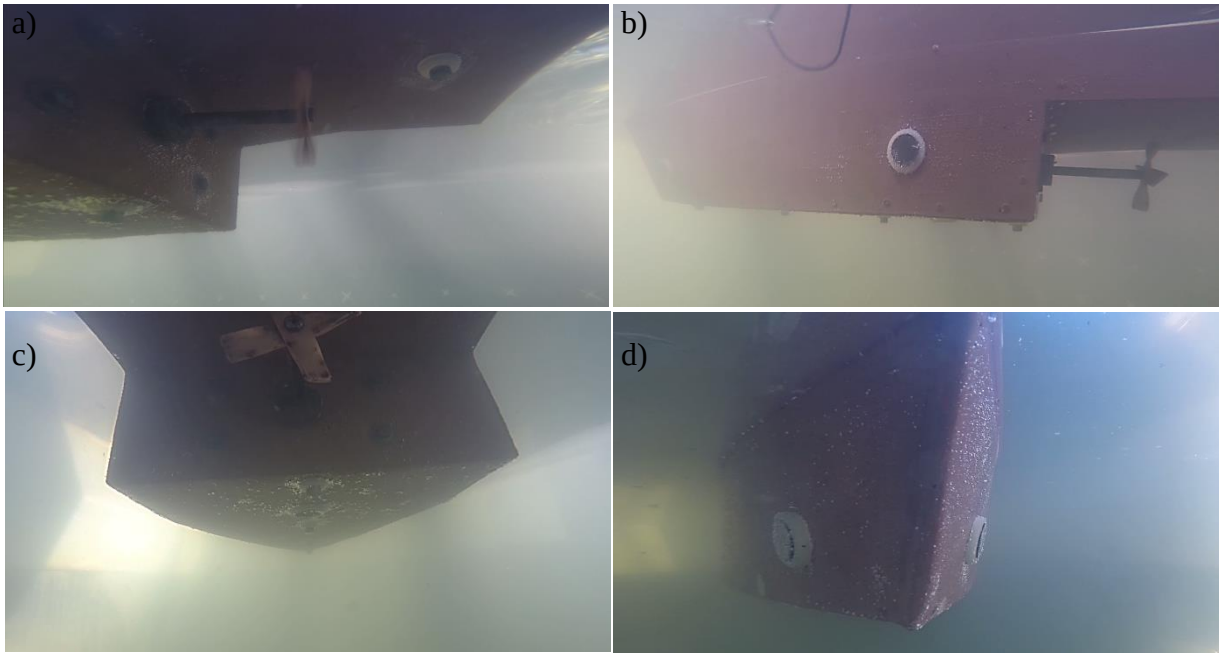
Slika 28. Brod uronjen u bazen koji sadrži slatku vodu



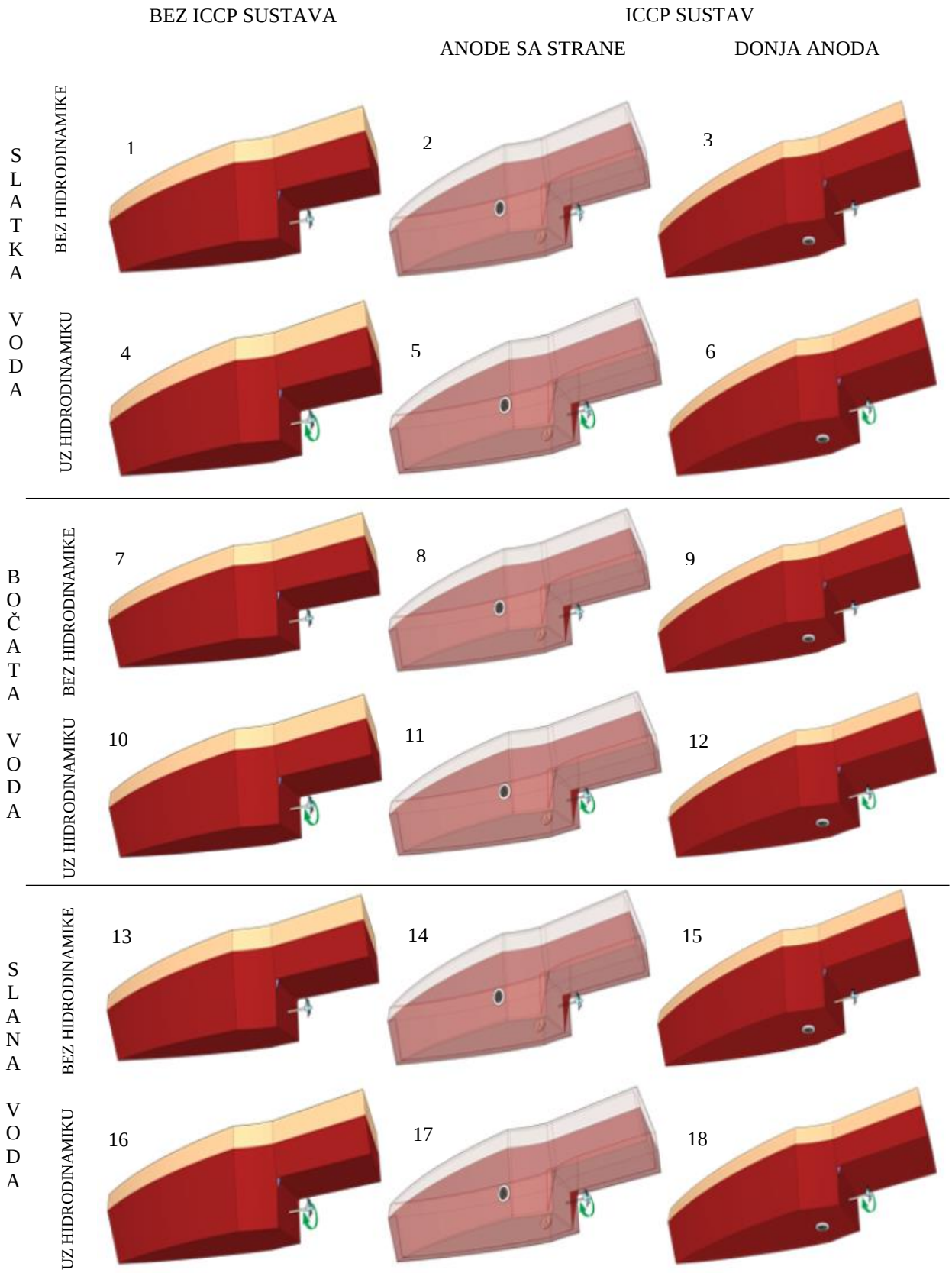
Slika 29. Sustav katodne zaštite uz vanjski izvor struje



Slika 30. Mjerenje potencijala na oštećenjima pomoću Lugginove kapilare



Slika 31. Slike snimljene podvodnom kamerom: a) uključen propeler, b) isključen propeler, c) krmeni dio broda, d) pramac broda



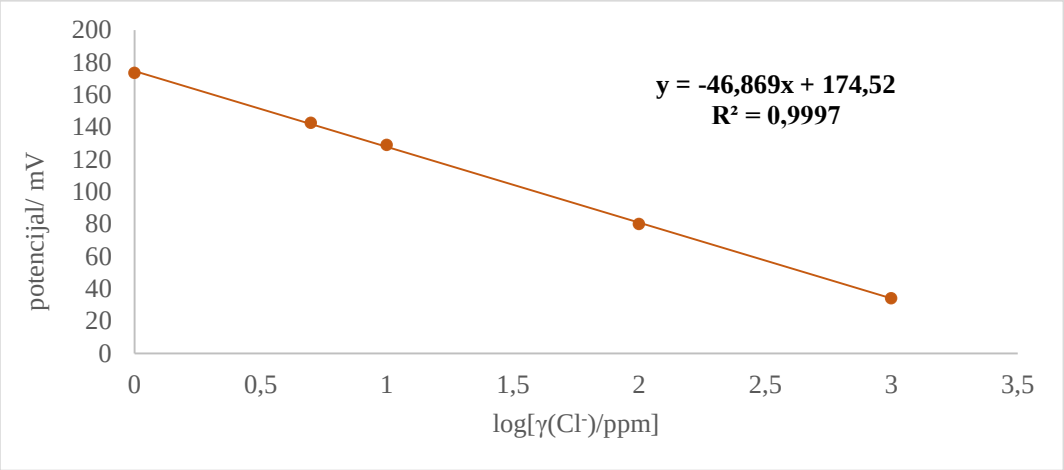
Slika 32. Shematski prikaz redoslijeda ispitivanja (slučajevi)

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI ANALIZE UZORAKA VODE

4.1.1. Rezultati analize uzoraka vode dobivenih iz Venecijske lagune

Za određivanje koncentracije kloridnih iona bilo je potrebno kalibrirati ion-selektivnu elektrodu. Na temelju poznatih koncentracija klorida (1,5,10,100 i 1000 ppm) i izmjerenih potencijala izrađena je baždarna krivulja (slika 33).



Slika 33. Baždarni dijagram; odnos potencijala prema logaritmu koncentracije kloridnih iona

Na temelju dobivenih kalibracijskih parametara izračunate su koncentracije kloridnih iona u uzorcima vode iz Venecijanske lagune (tablica 3).

Primjer izračuna koncentracije:

Uzorak 1

$y = -46,869x + 174,52$

$39,1\ mV = -46,869 \cdot \log[\gamma(Cl^-)] + 174,52$

$46,869 \cdot \log[\gamma(Cl^-)] = 135,42$

$\log[\gamma(Cl^-)] = 2,889$

$\gamma(Cl^-) = 775,1\ ppm$

Tablica 3. Rezultati analize uzoraka vode dobivene iz Venecijanske lagune

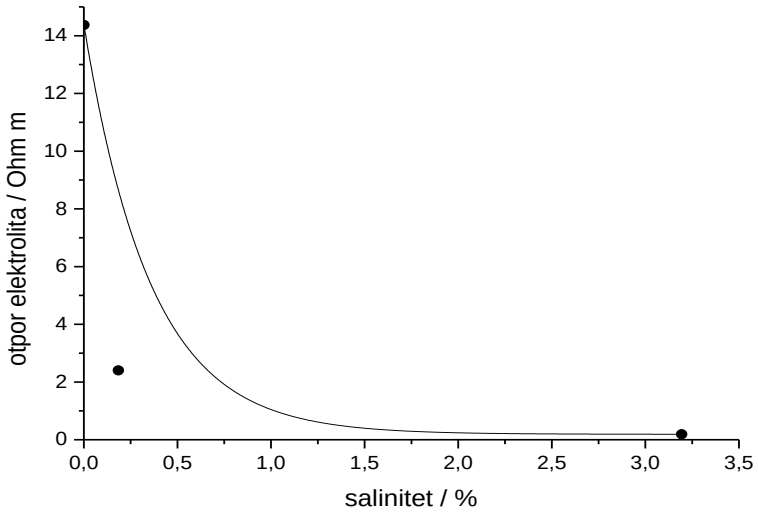
uzorak	potencijal/mV	γ(Cl-)/ppm	specifični otpor/ Ωm	pH
1	39,1	775,1	1,188	7,84
2	37,9	821,9	1,192	8,05
3	38,4	802,1	1,261	8,09
4	39,9	745,1	1,257	7,49

4.1.2. Rezultati analize uzoraka vode pripremljenih u bazenu

Za određivanje koncentracije kloridnih iona u uzorcima slatke, bočate i slane vode pripremljenih u bazenu za ispitivanje djelotvornosti ICCP sustava korištena je ista baždarna krivulja prikazana na slici 33. U tablici 4. dani su izmjereni potencijali u uzorcima, koncentracije kloridnih iona izračunatih na temelju kalibracijskih parametara i specifični otpor.

Tablica 4. Rezultati analize vode pripremljenih u bazenu

uzorak	potencijal/ mV	$\gamma(Cl^-)$/ppm	specifični otpor/ Ωm
slatka	136,4	6,5	14,37
bočata	21,4	1848,8	2,40
slana	-36,6	31942,8	0,19



Slika 34. Ovisnost otpora elektrolita o salinitetu

4.2. REZULTATI ISPITIVANJA DJELOTVORNOSTI ICCP SUSTAVA BRODA

Tablica 5. Vrijednosti korozijskih potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slatkoj vodi bez strujanja fluida i bez ICCP sustava (slučaj 1)

Udaljenost [1]/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-638	-602	-596	-581	-598	-580	-590	-559	-547
14		-620	-579	-592	-577	-575	-566	-523[2]	
21		-566	-576	-572	-576	-566	-562		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-576	-571	-576						

Tablica 6. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slatkoj vodi bez strujanja fluida kada su uključene anode sa strane (2)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1221	-1258	-1265	-1280	-1299	-1351	-1311	-1237	-1217
14		-1224	-1258	-1273	-1294	-1425	-1280	-1000	
21		-1212	-1231	-1244	-1248	-1312	-1251		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1216	-1175	-986						

Tablica 7. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slatkoj vodi bez strujanja fluida kada je uključena samo donja anoda (3)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1145	-1183	-1204	-1194	-1201	-1190	-1173	-1140	-1151
14		-1160	-1190	-1197	-1200	-1193	-1166	-985	
21		-1164	-1165	-1183	-1185	-1193	-1163		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1162	-1118	-945						

1 Horizontalna i vertikalna udaljenost jednog oštećenja od drugog (pravilna geometrija 13 x 7)

2 Vrijednost potencijala mjerenog na propeleru

Tablica 8. Vrijednosti korozijskih potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slatkoj vodi uz uključeni propeler i bez ICCP sustava (4)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-556	-526	-517	-521	-511	-508	-493	-489	-488
14		-568	-516	-515	-512	-496	-486	-485	
21		-508	-506	-502	-502	-494	-499		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-506	-496	-506						

Tablica 9. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slatkoj vodi uz uključeni propeler kada su uključene anode sa strane (5)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1232	-1254	-1254	-1263	-1287	-1349	-1279	-1193	-1182
14		-1246	-1248	-1257	-1280	-1458	-1268	-1070	
21		-1223	-1227	-1235	-1239	-1322	-1220		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1214	-1162	-965						

Tablica 10. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slatkoj vodi uz uključeni propeler kada je uključena samo donja anoda (6)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1151	-1180	-1190	-1193	-1195	-1187	-1157	-1127	-1133
14		-1155	-1180	-1188	-1189	-1183	-1151	-997	
21		-1160	-1164	-1188	-1178	-1195	-1164		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1157	-1089	-864						

Tablica 11. Vrijednosti korozijskog potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u bočatoj vodi bez strujanja fluida i bez ICCP sustava (7)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-823	-813	-822	-831	-827	-833	-833	-622	-702
14		-725	-706	-692	-697	-714	-678	-705	
21		-721	-730	-737	-742	-754	-762		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-795	-794	-703						

Tablica 12. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u bočatoj vodi bez strujanja fluida kada su uključene anode sa strane (8)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1187	-1204	-1192	-1195	-1194	-1205	-1166	-1161	-1138
14		1174	-1180	-1180	-1171	-1197	-1152	-1080	
21		-1141	-1152	-1151	-1152	-1160	-1127		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1134	-1107	-1058						

Tablica 13. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u bočatoj vodi bez strujanja fluida kada je uključena samo donja anoda (9)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1136	-1146	-1148	-1145	-1142	-1131	-1129	-1120	-1116
14		-1138	-1143	-1146	-1145	-1118	-1127	-1093	
21		-1129	-1129	-1131	1130	-1135	-1119		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1107	-1108	-1094						

Tablica 14. Vrijednosti korozijskih potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u bočatoj vodi uz uključeni propeler i bez ICCP sustava (10)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-718	-674	-659	-647	-662	-610	-629	-610	-718
14		-669	-679	-673	-683	-695	-665		
21		-705	-683	-680	-751	-774	-775		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-809	-794	-771						

Tablica 15. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u bočatoj vodi uz uključeni propeler kada su uključene anode sa strane (11)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1105	-1116	-1125	-1131	-1144	-1160	-1145	-1114	-1091
14		-1142	-1145	-1143	-1153	-1228	-1146	-1038	
21		-1157	-1169	-1163	-1163	-1194	-1153		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1149	-1113	-1028						

Tablica 16. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u bočatoj vodi uz uključeni propeler kada je uključena samo donja anoda (12)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1121	-1141	-1141	-1140	-1133	-1126	-1115	-1116	-1109
14		-1124	-1131	-1132	-1129	-1101	-1101	-1043	
21		-1124	-1131	-1129	-1129	-1118	-1107		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1076	-1085	-1009						

Tablica 17. Vrijednosti korozijskih potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slanoj vodi bez strujanja fluida i bez ICCP sustava (13)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-707	-710	-706	-706	-698	-695	-691	-683	-682
14		-696	-692	-691	-691	-686	-683	-670	
21		-692	-692	-691	-689	-683	-686		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-692	-671	-673						

Tablica 18. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slanoj vodi bez strujanja fluida kada su uključene anode sa strane (14)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1153	-1148	-1147	-1143	-1142	-1139	-1131	-1126	-1123
14		-1138	-1135	-1144	-1140	-1142	-1130	-1123	
21		-1143	-1143	-1141	-1141	-1142	-1135		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1137	-1117	-1125						

Tablica 19. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slanoj vodi bez strujanja fluida kada je uključena samo donja anoda (15)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1131	-1140	-1139	-1135	-1134	-1130	-1124	-1118	-1118
14		-1128	-1127	-1137	-1135	-1135	-1133	-1106	
21		-1143	-1136	-1138	-1139	-1133	-1133		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1137	-1131	-1105						

Tablica 20. Vrijednosti korozijskih potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slanoj vodi uz uključeni propeler i bez ICCP sustava (16)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-716	-703	-688	-653	-633	-628	-643	-613	-612
14		-650	-643	-634	-628	-629	-637	-640	
21		-650	-647	-655	-655	-640	-652		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-648	-620	-631						

Tablica 21. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slanoj vodi uz uključeni propeler kada su uključene anode sa strane (17)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1138	-1137	-1127	-1133	-1132	-1135	-1125	-1116	-1114
14		-1141	-1142	-1140	-1137	-1147	-1127	-1108	
21		-1136	-1135	-1136	-1133	-1142	-1132		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1133	-1111	-1101						

Tablica 22. Vrijednosti potencijala prema Ag/AgCl-morska voda iskazane u mV mjerene na svakom oštećenju, osovini i propeleru u slanoj vodi uz uključeni propeler kada je uključena samo donja anoda (18)

Udaljenost/cm	1	14	27	40	53	66	79	92	105
7	-1140	-1139	-1139	-1136	-1137	-1133	-1127	-1120	-1115
14		-1138	-1133	-1126	-1121	-1117	-1108	-1095	
21		-1130	-1126	-1122	-1128	-1126	-1119		
Posebne točke	Pramac	Krma	Osovina						
	-1131	-1113	-1092						



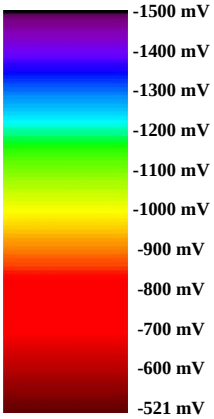
Slika 35. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slatkoj vodi bez strujanja fluida i bez ICCP sustava (1)



Slika 36. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slatkoj vodi bez strujanja fluida kada su uključene anode sa strane (2)



Slika 37. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slatkoj vodi bez strujanja fluida kada je uključena samo donja anoda (3)





Slika 38. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slatkoj vodi uz uključeni propeler i bez ICCP sustava (4)



Slika 39. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slatkoj vodi uz uključeni propeler kada su uključene anode sa strane (5)



Slika 40. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slatkoj vodi uz uključeni propeler kada je uključena samo donja anoda (6)



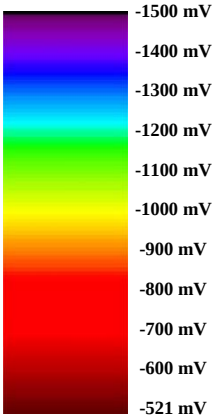
Slika 41. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u bočatoj vodi bez strujanja fluida i bez ICCP sustava (7)



Slika 42. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u bočatoj vodi bez strujanja fluida kada su uključene anode sa strane (8)



Slika 43. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u bočatoj vodi bez strujanja fluida kada je uključena samo donja anoda (9)





Slika 44. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u bočatoj vodi uz uključeni propeler i bez ICCP sustava (10)



Slika 45. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u bočatoj vodi uz uključeni propeler kada su uključene anode sa strane (11)



Slika 46. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u bočatoj vodi uz uključeni propeler kada je uključena samo donja anoda (12)



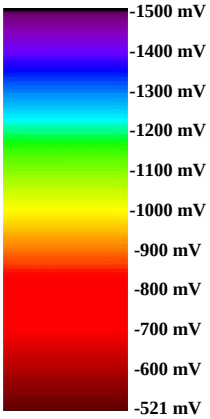
Slika 47. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slanoj vodi bez strujanja fluida i bez ICCP sustava (13)



Slika 48. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slanoj vodi bez strujanja fluida kada su uključene anode sa strane (14)



Slika 49. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slanoj vodi bez strujanja fluida kada je uključena samo donja anoda (15)





Slika 50. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slanoj vodi uz uključeni propeler i bez ICCP sustava (16)



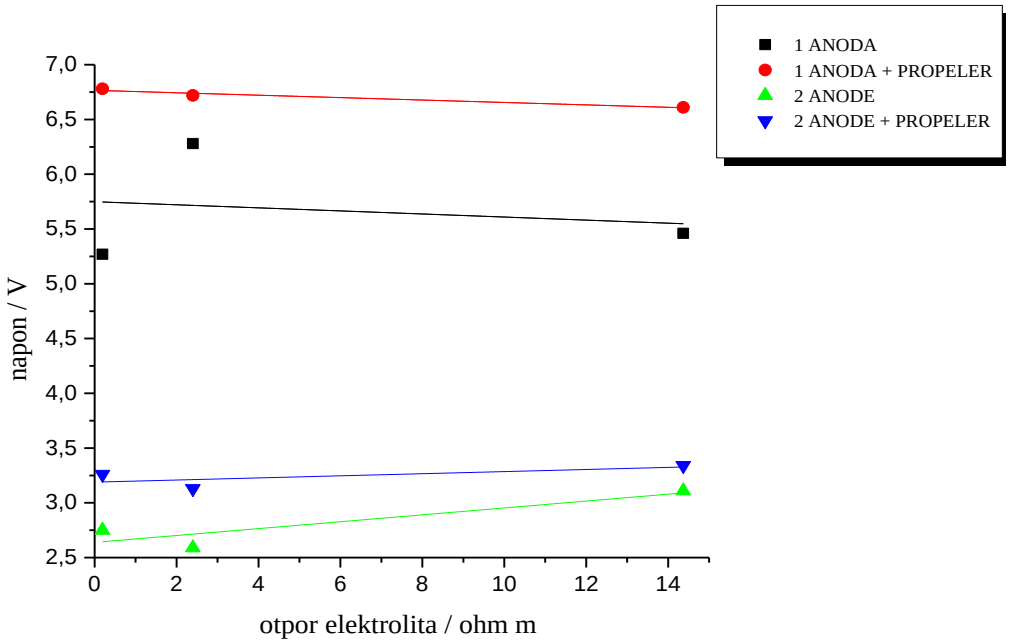
Slika 51. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slanoj vodi uz uključeni propeler kada su uključene anode sa strane (17)



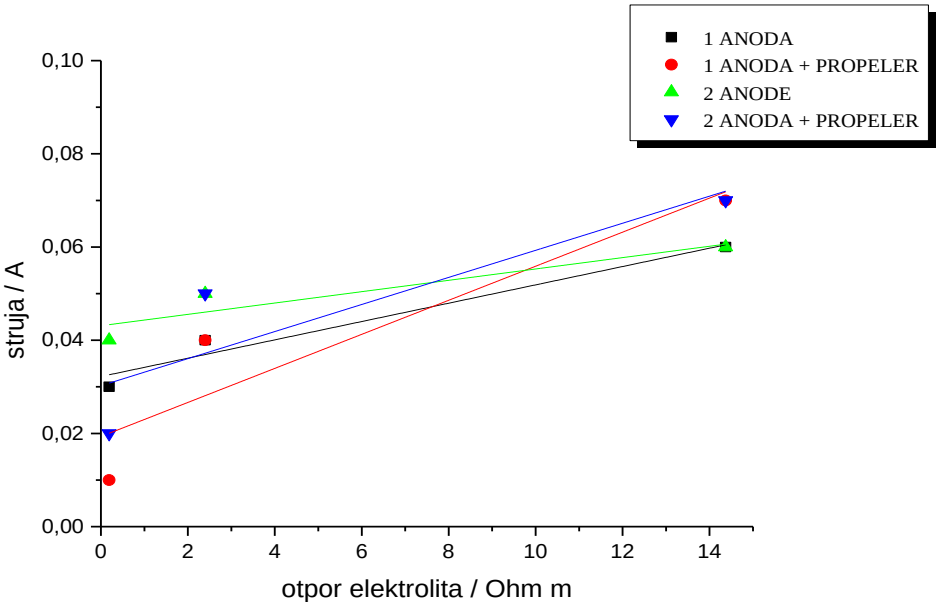
Slika 52. Prikaz raspodjele potencijala na brodu u slanoj vodi uz uključeni propeler kada je uključena samo donja anoda (18)

Tablica 23. Izlazni napon, izlazna struja i izračunata snaga za svaki parametar kada je uključen ICCP sustav broda

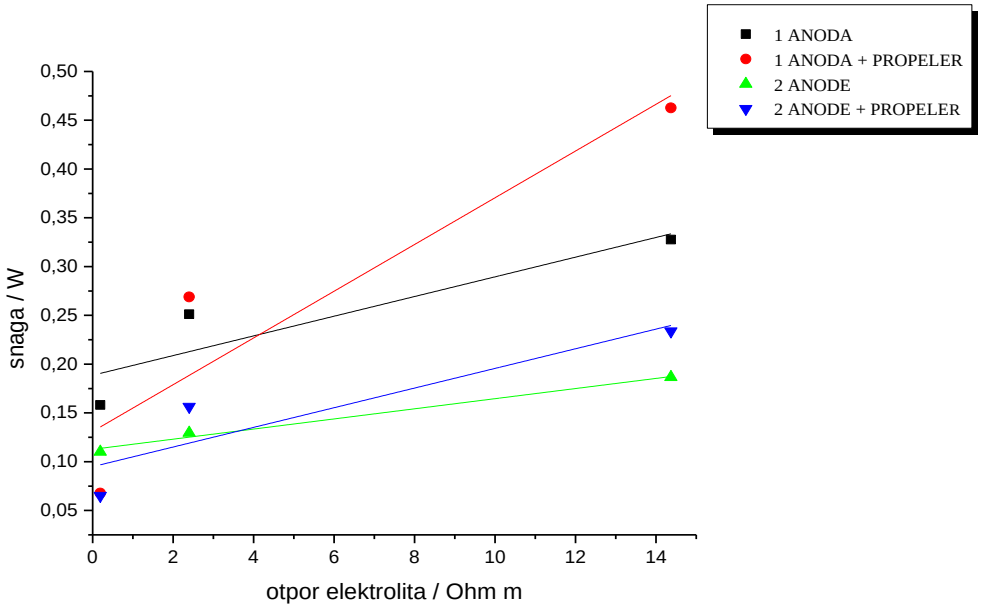
		U/V	*I/A*	*P/W*
slatka	donja bez hidrodinamike	5,46	0,06	0,328
	donja uz hidrodinamiku	6,61	0,07	0,463
	sa strane bez hidrodinamike	3,11	0,06	0,187
	sa strane uz hidrodinamiku	3,34	0,07	0,234
bočata	donja bez hidrodinamike	6,28	0,04	0,251
	donja uz hidrodinamiku	6,72	0,04	0,269
	sa strane bez hidrodinamike	2,59	0,05	0,129
	sa strane uz hidrodinamiku	3,13	0,05	0,157
slana	donja bez hidrodinamike	5,27	0,03	0,158
	donja uz hidrodinamiku	6,78	0,01	0,068
	sa strane bez hidrodinamike	2,75	0,04	0,110
	sa strane uz hidrodinamiku	3,26	0,02	0,065



Slika 53. Ovisnost izlaznog napona o otporu elektrolita kada je uključen ICCP sustav sa i bez uključenog propelera



Slika 54. Ovisnost izlazne struje o otporu elektrolita kada je uključen ICCP sustav sa i bez uključenog propelera



Slika 55. Ovisnost snage transformatorsko-ispravljačke jedinice o otporu elektrolita kada je uključen ICCP sustav sa i bez uključenog propelera

5. RASPRAVA

Prema rezultatima prikazanim u tablici 3. dobivene vrijednosti koncentracije klorida su manje od očekivanih za morsku vodu, što upućuje da se voda uzorkovala u području s bočatom vodom. Najveću vodljivost, odnosno najmanja otpornost nije dobivena za medij s najviše klorida pa očito ima razlika u kemijskom sastavu pojedinih voda. pH-vrijednost je između 7,5-8,0 što odgovara pH-vrijednosti bočate vode.

Rezultati u tablici 4. pokazuju da i malim dodatkom soli specifični otpor elektrolita pada, odnosno vodljivost raste. Povećanjem saliniteta otpor elektrolita eksponencijalno pada. Iz tablice je također vidljivo da je za bočatu vodu dobivena manja koncentracija klorida; salinitet je s 0,2 % pao na 0,18 %. To se može pripisati reakciji oksidacije kloridnih iona uz slobađanje plinovitog klora na MMO anodi velike površine, koja je služila za katodnu zaštitu bazena kada nisu izvođena mjerenja.

Prema tablici 5., 11. i 13., kao i prema slici 35., 41. i 47. vidi se da porastom vodljivosti korozivnog medija (prelaskom iz slatke preko bočate u slanu vodu) se elektrodni potencijali u oštećenjima pomiču ka negativnijim vrijednostima (u katodno područje). To je i očekivano budući da je korozijska aktivnost u morskoj vodi najveća zbog toga što otopljene soli povećavaju vodljivost i time olakšavaju protok korozijske struje. Kada se uključi propeler (hidrodinamički uvjeti) nema znatnih razlika u promjenama potencijala (tablica 8.,14. i 20.)

Kada se uključio sustav katodne zaštite uz vanjski izvor struje razmatrana su dva slučaja: dvije anode sa strane bliže krmi i jedna donja anoda. Danas brodovi dobivaju adekvatnu zaštitu od korozije sa dvije anode, a u ovom je radu razmatrana i nekonvencionalna upotreba jedne anode zbog čega su se ova dva slučaja uspoređivala. Prema slici 37. (slučaj 3) vidi se da je raspodjela potencijala s jednom anodom u slatkoj vodi dobra jer su svi očitani potencijali na oštećenjima unutar intervala zaštite. Najveća razlika potencijala je 0,06 V. Prema normi HRN EN 12473 interval zaštite za čelik je između -800 mV i -1100 mV prema Ag/AgCl-morska voda referentnoj elektrodi. Pri pozitivnijim potencijalima od -800 mV odvija se reakcija otapanja metala, dok pri negativnijim potecijalima od -1100 mV dolazi do prezaštite. I na najudaljenijim, odnosno najisturenijim točkama broda (pramac i krma- područje tvorbe korozijskih kontaktnih članaka sa propelerom) potencijali se nalaze na unutar intervala zaštite. Prema slici 36., 42. i 48. (slučaj 2, 8 i 14) vidi se da je raspodjela potencijala sa dvije anode vrlo dobra, što je i očekivano, te da nema bitne razlike između te raspodjele potencijala i raspodjele potencijala s jednom anodom. Na slici 36. i 39. raspodjela potencijala je samo prividno lošija jer se oko anodi nije stavljao dielektrični štit (mora biti većeg promjera, pa ne bi imali dosta umjetnih oštećenja za analizu). Naime, ako je elektrolit slabo vodljiv, kao što je to slatka voda, a zaštitna

struja uz anodu prevelika u odnosu na onu koja je potrebna za odvijanje anodne reakcije dolazi do prezaštite, odnosno prevelike polarizacije pa je moguće razvijanje vodika i oštećenje premaza, zbog čega i jesu važni dielektrični štitovi. Uvođenjem hidrodinamičkih uvjeta (slučaj 3 i 6) neznatno se utječe na sustav (smanji se zaštita u prosjeku za 10 mV).

Porastom saliniteta uočena je jednolikija raspodjela potencijala, što se objašnjava činjenicom da se povećanjem vodljivosti povećava i domet zaštite, te djelotvornost ICCP sustava (opasnost od korozije je manja). Usporedbom slika 37., 43. i 49. (slučaj 3, 9 i 15) uočeno je da u ICCP sustavu sa jednom anodom, porastom saliniteta je i propeler bolje zaštićen (potencijal mu raste prema potencijalu čelika).

Usporedbom tablica 13. i 16. (slučaj 9 i 12) te tablica 19. i 22. (slučaj 15 i 18) vidi se da uvođenjem hidrodinamičkih uvjeta, s porastom saliniteta nivo zaštite ima trend padanja, no za ove uvjete je on vrlo malen, odnosno s aspekta zaštite od korozije je zanamariv.

Za razliku od slatke i bočate vode, kod slane vode je zamijećen trend opadanja izlazne struje uz uključenje propelera (tablica 23). Naime, debljina difuzijskog sloja ovisi o hidrodinamici sustava i što je ono jače debljina sloja je manja. Pri većoj vodljivosti je očito došlo do nekog drugog fenomena, koji bi mogao biti tema nekih drugih ispitivanja. Prema slici 53. vidimo da je izlazni napon za ICCP sustav s jednom anodom veći nego za ICCP sustav s dvije anode. Razlog tome je otpor rasprostiranja koji ovisi o dimenzijama anode. Površina jedne anode je duplo manja od površine dviju anoda pa ja i veći otpor rasprostiranja, zbog čega je potreban i duplo veći izlazni napon. Uvođenjem hidrodinamičkih uvjeta (uključivanje propelera) izlazni napon raste u oba slučaja. Izlazna struja je također veća uz hidrodinamičke uvjete te je nagib krivulje strmiji, što znači da će kod realnih uvjeta gdje je hidrodinamika veća ta će struja još rasti (slika 54). Za ICCP sustav s jednom anodom, kao i pri hidrodinamičkim uvjetima biti će potrebna veća snaga transformatorsko-ispravljačke jedinice (slika 55).

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio dobiti sliku o djelotvornosti sustava katodne zaštite uz vanjski izvor struje, ICCP sustav, u međusobnoj ovisnosti o tri parametra: salinitetu, hidrodinamičkim uvjetima te broju i položaju anoda. Različiti saliniteti (0,0%, 0,2% i 3,2%) su ispitivani kako bi se vidjelo da li je pri različitim okolišnim uvjetima ICCP sustav adekvatan za zaštitu brodova u Venecijanskoj laguni gdje i susrećemo slatku, bočatu i slanu vodu. Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na djelotvornost katodne zaštite ispitivan je zbog toga što veća hidrodinamika znači i veći transport kisika do metalne površine pa se korozijski proces ubrzava.

Danas se za brodove uobičajeno koristi ICCP sustav s dvije anode smještene blizu krmenog dijela broda. U ovom radu je ispitivana djelotvornost jednog takvog sustava, ali i mogućnost upotrebe jedne donje anode (pojednostavljeni sustav) što do sada nije bio konvencionalan pristup.

Rezultati ispitivanja pokazuju da se porastom saliniteta dobiva jednolikija i bolja raspodjela potencijala jer se povećanjem vodljivosti elektrolita povećava i domet zaštite čime se povećava i djelotvornost ICCP sustava. Također povećanjem saliniteta raste i zaštita propelera od korozije. Nekonvencionalan pristup upotrebe ICCP sustava s jednom anodom dao je jednako dobre rezultate (raspodjelu potencijala) kao i ICCP sustav s dvije anode, jer je uspio polarizirati sva oštećenja u izolaciji na potencijale unutar intervala zaštite. U slučajevima kada imamo strujanja fluida potencijali pokazuju trend pomaka u anodnom smjeru, no taj trend je s aspekta zaštite od korozije zanemariv.

Izlazni napon za ICCP sustav s jednom anodom je veći nego za ICCP sustav s dvije anode, jer je površina jedne anode duplo manja od površine dvije anode pa je potreban i dvostruko veći napon. Uvođenjem hidrodinamičkih uvjeta izlazni napon i izlazna struja rastu u oba slučaja. Za ICCP sustav s jednom anodom, kao i u slučaju strujanja medija biti će potrebna veća snaga transformatorsko-ispravljačke jedinice.

7. POPIS SIMBOLA

POPIS KRATICA

CP	Katodna zaštita (engl. *Cathodic protection*)
ICCP	Katodna zaštita uz vanjski izvor struje (engl. *Impressed current cathodic protection*)
SACP	Katodna zaštita sa žrtvovanim anodama (engl. *Sacrificial anode cathodic protection*)
MMO	Metal/metalni oksid (engl. *Mixed metal oxide*)
CBF	Faktor oštećenja premaza (engl. *Coating breakdown factor*)

POPIS SIMBOLA

E_c	Katodni potencijal, V
E_a	Anodni potencijal, V
E_{kor}	Korozijski potencijal, V
I_{kor}	Korozijska struja, A
I_c	Katodna struja, A
I_a	Anodna struja, A
i_{dif}	Granična struja redukcije kisika, A
E_z	Zaštitni potencijal, V
U_p	Pogonski napon, V
I_z	Zaštitna struja, A
γ	Masena koncentracija, g/L
P	Snaga, W

8. LITERATURA

1. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb,2007.
2. Anderson, C., *Protection of Ships*. Dostupno na: http://www.ncl.ac.uk/marine/assets/docs/NclUni_Lect1_1103.pdf (Pristup: 23.06.2015.)
3. Tezdogan, T., Demirel, Y.K., An overview of marine corroison protection with a focus on cathodic protection and coatings, *Shipbuilding*, vol.65, no.2 (2014.), pp. 49-59
4. Sawyer, L.J.E., The Accelerated Corrosion of Steel Hulls of Ships , *Institute of Marine Engineers*, London, 1980., pp.162-168
5. Ashworth, V., Principles of Cathodic Protection, Third Edition, Elsevier B.V., vol.2 (2010), pp. 10:3-10:28
6. Ijsseling, F. P., A working party report on marine corrosion: general guidelines for corrosion testing of materials for marine applications, EFC Publ., London, 1989., pp. 6
7. Jarić, B., Rešetić, A., Korozija: elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.
8. Cvitanić, M. , Korozija II dio, Nova burza nautike, no.50 (2005.), pp. 39-41
9. Martinez, S. , Predavanje: Korozijsko inženjerstvo; Katodna zaštita, FKIT, Zagreb, 2012/2013
10. Cvitanić, M., Metoda zaštite plovila od korozije, *Nova burza nautike*, no.53 (2006.), pp.34-37
11. Mathiazhagan, A., Design and Programming of Cathodic Protection for Ships, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol.1, no.3 (2010.), pp.217-221
12. Katalog JOTUN Marine Coatings, Jotun A/S, Sandefjord, Norveška, 1985.
13. Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo: *Opće načela katodne zaštite u morskoj vodi*. HRN EN 12473:2000
14. CP 3-Cathodic Protection Technician Course Manual, NACE, 2008
15. Martinez, S., Skripta za vježbe iz kolegija Konstrukcijski materijali i zaštita, FKIT, Zagreb, 2009/2010
16. Francis, P.E., Cathodic Protection. Dostupno na: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/cathodic_protection_in_practise.pdf (Pristup: 03.06.2015.)
17. Bushman, J.B., *Corrosion and Cathodic Protection Theory*. Dostupno na : http://www.bushman.cc/pdf/corrosion_theory.pdf (Pristup: 20.06.2015.)
18. Payne, J.C., Understanding boat corrosion, lightning protection and interference, Sheridan House Inc, NY, 2005.

19. Wyatt, B.S., Practical Appication of Cathodic Protection, Elsevier B.V. (2010.), pp. 2802- 2832
20. European Committee for Standardization : *Cathodic protection of ship hulls*. NF EN 16222:2012
21. Juraga, J., Stojanović, J., Balek, D., Noršić, T., Alar, V., Šimunović, V., Katodna zaštita brodskih konstrukcija žrtvovanim anodama, SORTA, Pula, 2008.
22. Taylan, M., GEM 418E Corrosion and Corrosion on Marine Environment, Istanbul Technical University , GEM 418E Lecture Notes, Istanbul, 2009.
23. Sun, W., Optimal control of impressed cathodic protection system in shipbuilding, *App'. Math. Modelling*, vol.20 (1996.), pp. 823-828
24. Von Baeckmann, W., Schwenk, W., Prinz, W., Handbook of Cathodic Corosion Protection, Gulf Professionla Publishing, An Imprint of Elsevier, 1997., pp.391-414
25. Belamarić, B., Utjecaj hrapavljenja oplakane površine na eksploatacijska svojstva broda, doktorski rad, FSB, Zagreb, 2008.
26. Cathodic Protection Co.Limited. Dostupno: http://www.cathodic.co.uk/files/1246442419Cathodic %20Protection%20Overview.pdf. (Pristup: 22.06.2015.)
27. Jotun: Training Course Handouts, Jotun Marine Coatings, 2001.
28. Adami Attilio, *Sea defence works in Venice*. Dostupno na: http://repository.tudelft.nl/assets/uuid:ca2f0a03-118b-4e90-a415-bc8e3b41f2ab/CourseICCE1992-Adami.pdf (Pristup 05. 06. 2015.)
29. Socal, G., Bianchi, F.; Cioce, A., Spatial distribution of plankton communities along a salinity gradient in Venice Lagoon, *Archo Oceanogr. Limmol*., no.21(1987.), pp.19-43
30. Gieskes, J.M., Elwany, H., Rasmussen, L., Han, S., Dehey, D.D, Salinity variations in the Venice Lagoon, Italy: Results from the SIOSED Project, 2005–2007, *Marine Chemistry*, no.154 (2013.), pp. 77-86
31. Zirino, A., Elwany, H., Neira, C., Maicu, F., Mendoza, G., Levin, L.A., Salinity and its variability in the Lagoon of Venice, 2000–2009, *Advances in Oceanography and Limnology*, no.5 (2014.), pp. 41-59

9. ŽIVOTOPIS

Mirna Markusi rođena je u Slavonskom Brodu 22.veljače 1991. Osnovnu školu završila je u Slavonskom Brodu, a potom pohađala i završila opću gimnaziju "Matija Mesić". 2009. godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. U sklopu obavezne stručne prakse volontirala je u Pliva Hrvatska d.o.o. Preddiplomski studij završila je 2013. godine, sa završnim radom *Ispitivanje stabilnosti potencijala Cu/CuSO$_4$ referentne elektrode u prisustvu kloridnih iona*, pod vodstvom doc.dr.sc. Helene Otmačić Ćurković, a sada je redovna studentica diplomskog studija Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. U lipnju 2014. godine sudjelovala je na 15. međunarodnoj školi ionske kromatografije održane na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Akademske godine 2014./2015. nagrađena je Rektorovom nagradom za rad *Zaštita brončane kulturne baštine ekološki prihvatljivim inhibitorom korozije* izrađen na Zavodu za elektrokemiju, pod vodstvom doc.dr.sc. Helene Otmačić Ćurković.