

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ekatarina Kristan i Karla Huljev

**Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost  
konstrukcijskih materijala u morskoj vodi**

Zagreb, 2013.

*Ovaj rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom  
dr. sc. Helene Otmačić Ćurković, doc. i predan je na natječaj za dodjelu  
Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012./2013.*

## Popis kratica

---

AC	Izmjenična struja (engl. <i>Alternating current</i> )
AFM	Mikroskop atomske sile (engl. <i>Atomic force microscope</i> )
APB	Bakterije koje proizvode kiseline (engl. <i>Acid producing bacteria</i> )
CLSM	Konfokalna laserska skenirajuća mikroskopija (engl. <i>Confocal laser scanning microscope</i> )
DC	Istosmjerna struja (engl. <i>Direct current</i> )
EDX	Spektroskopija energetske disperzije X-zraka (engl. <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. <i>Electrochemical impedance spectroscopy</i> )
EMPA	Analiza elektronskom mikrosondom (engl. <i>Electron Microprobe Analysis</i> )
ENA	Analiza elektrokemijskog šuma (engl. <i>Electrochemical noise analysis</i> )
EPS	Izvanstanična polimerna tvar (engl. <i>Exopolymer substance</i> )
ESEM	Okolišni skenirajući elektronski mikroskop (engl. <i>Environmental scanning electron microscope</i> )
IOB	Željezo oksidirajuće bakterije (engl. <i>Iron oxidising bacteria</i> )
MIC	Mikrobiološki uvjetovana korozija (engl. <i>Microbiologically influenced corrosion</i> )
MOB	Mangan oksidirajuće bakterije (engl. <i>Manganese oxidising bacteria</i> )
MV	Prirodna morska voda
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop (engl. <i>Scanning electron microscope</i> )
SOB	Sulfid-oksidirajuće bakterije (engl. <i>Sulfide oxidising bacteria</i> )
SRB	Sulfat-reducirajuće bakterije (engl. <i>Sulphate reducing bacteria</i> )
ST	Sterilizirana morska voda
SVM	Skenirajuće vibrirajuće mikrosonde (engl. <i>Scanning vibrating microprobe</i> )
XPS	Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	Difrakcija rendgenskih zraka (engl. <i>X-ray diffraction</i> )

## Sadržaj rada

---

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJA I CILJEVI RADA</b> .....	2
2.1. Ciljevi rada.....	2
2.2. Klasifikacija korozijskih procesa .....	3
2.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja .....	3
2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja .....	3
2.3. Korozijski procesi u morskoj vodi .....	4
2.3.1. Sastav morske vode .....	4
2.3.2. Podjela korozijskih procesa prisutnih u morskoj vodi .....	5
2.3.3. Obraštanje u morskoj vodi .....	6
2.4. Mikrobiološki uvjetovana korozija .....	6
2.4.1. Povjesni pregled otkrivanja utjecaja mikrobiološki uvjetovane korozije .....	7
2.4.2. Uvjeti potrebni za razvoj mikroorganizama.....	8
2.4.2.1. Uvjeti u morskoj vodi potrebni za razvoj mikroorganizama.....	10
2.4.3. Mikroorganizmi koji sudjeluju u mikrobiološki uvjetovanoj koroziji.....	11
2.4.3.1. Sulfat-reducirajuće bakterije.....	11
2.4.3.2. Ostali mikroorganizmi uzročnici korozijskih procesa .....	13
2.4.4. Biofilm na površini metala .....	14
2.4.4.1. Uloga biofilma.....	14
2.4.4.2. Proces stvaranja biofilma.....	15
2.4.5. Poveznica između igličaste i mikrobiološki uvjetovane korozije .....	16
2.4.6. Metali podložni mikrobiološki uvjetovanoj koroziji u morskoj vodi.....	16
2.5. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa .....	17
2.5.1. Mjerenje potencijala.....	17
2.5.2. Određivanje brzine korozije .....	18
2.5.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom.....	18
2.5.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije.....	18
2.5.2.1.2. Metoda linearne polarizacije.....	20
2.5.2.2. Tehnike s izmjeničnom strujom .....	21

<b>3. MATERIJALI I METODE RADA</b> .....	22
3.1. Ispitivani konstrukcijski materijali.....	22
3.1.1. Postupak izrade radne elektrode .....	22
3.2. Postupak uzorkovanja morske vode.....	23
3.3. Sterilizacija morske vode metodom membanske filtracije .....	24
3.4. Ispitivanje korozijskog ponašanja elektrokemijskim metodama .....	25
3.5. Optička i skenirajuća elektronska mikroskopija.....	26
3.6. Identifikacija mikroorganizama uzročnika mikrobiološki uvjetovane korozije.....	27
3.6.1. Izolacija sulfat-reducirajućih bakterija iz uzoraka morske vode .....	27
3.6.2. Izolacija sulfat-reducirajućih bakterija sa površine metala.....	28
3.6.3. Izolacija aerobnih bakterija iz porodice <i>Pseudomonadaceae</i> iz uzoraka morske vode ...	28
3.6.4. Izolacija aerobnih bakterija iz porodice <i>Pseudomonadaceae</i> s površine metala.....	29
<b>4. REZULTATI</b> .....	30
4.1. Niskolegirani čelik s 4,4% Cr.....	30
4.1.1. Rezultati analize površine metala.....	30
4.1.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozijskih procesa .....	32
4.2. Nehrdajući čelik SS310.....	34
4.2.1. Rezultati analize površine metala.....	34
4.2.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozijskih procesa .....	36
4.3. Bakar niklena legura 70Cu-30Ni.....	38
4.3.1. Rezultati analize površine metala.....	38
4.3.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozijskih procesa .....	40
4.4. Titan .....	42
4.4.1. Rezultati analize površine metala.....	42
4.1.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozijskih procesa .....	44
<b>5. RASPRAVA</b> .....	46
5.1. Niskolegirani čelik s 4,4% Cr.....	46
5.2. Nehrdajući čelik SS310.....	47
5.3. Bakar niklena legura 70Cu-30Ni.....	48

5.4. Titan .....	49
5.5. Mikrobiološka analiza.....	50
<b>6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>51</b>
<b>7. ZAHVALE.....</b>	<b>52</b>
<b>8. POPIS LITERATURE.....</b>	<b>53</b>
<b>9. SAŽETAK.....</b>	<b>57</b>
<b>10. SUMMARY .....</b>	<b>58</b>
<b>11. ŽIVOTOPISI.....</b>	<b>59</b>

## 1. UVOD

Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskih materijala, uzrokovan fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. U današnje vrijeme potrebno je posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog uporabe rijetkih i skupih metala te sve tanjih metalnih konstrukcija koje ne toleriraju korozijske napade.

Konstrukcijski materijali uronjeni u morsku vodu na meti su raznih agresivnih čimbenika, budući da morsku vodu karakterizira visoka koncentracija soli, visoka električna vodljivost te je vrlo pogodan medij za otapanje plinova, od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Ukoliko se korozijski proces u morskoj vodi ne može objasniti uobičajenim elektrokemijskim mehanizmom potrebno ga je sagledati s mikrobiološkog aspekta. U tom slučaju govorimo o specifičnom obliku korozije, poznate pod nazivom mikrobiološki uvjetovana korozija, engl. *microbiologically influenced corrosion* ili skraćeno MIC. Kod navedenog oblika korozije, kolonije bakterija talože se na metalnoj površini i izlučuju agresivne metabolite koji ubrzavaju koroziju i uzrokuju vrlo opasan oblik korozijskog napada – *pitting*, odnosno jamičastu koroziju. Termin mikrobiološki uvjetovana korozija odnosi se na ubrzanje korozijskih procesa zbog prisutstva i aktivnosti mikroorganizama unutar biofilma na površini metala.

Danas se velika sredstva ulažu u sprječavanje biokorozije u morskoj vodi, kroz premaze protiv obraštanja ili biocide. Kako bi se primjenile odgovarajuće metode zaštite potrebno je prvenstveno poznavati sam mehanizam. Zbog toga se javlja sve veći interes za proučavanje mikrobiološki uvjetovane korozije te se ulažu znatna financijska sredstva za istraživanje ovog procesa.

Mikrobiološki uvjetovana korozija je vrsta korozije koja se vrlo teško reproducira u laboratorijskim uvjetima te se zbog toga u istraživanjima vrlo često koristi pristup naciepljivanja točno određene bakterijske vrste na metal te praćenje korozijskih svojstava metala u takvom okolišu. Ovim istraživanjima moguće je utvrditi da li pojedina vrsta mikroorganizma uzrokuje mikrobiološki uvjetovanu koroziju, ali se ne dobiva stvarna slika kada će do ovakve vrste korozije doći. Rjeđi su radovi u kojima se prati ponašanje metala u stvarnim uvjetima, gdje su prisutni različiti mikroorganizmi, što je i predmet ovog rada. Cilj ovog rada je ispitati da li već kod relativne kratkog perioda (oko 40 dana) izlaganja različitih metala prirodnoj morskoj vodi dolazi do pojave mikrobiološki uvjetovane korozije. Budući da je ponašanje mikroorganizama dinamički fenomen, a korozija je često lokalizirana, od iznimne je važnosti koristiti se najboljim raspoloživim tehnikama prilikom analize ovog fenomena.

## 2. TEORIJA I CILJEVI RADA

### 2.1. Ciljevi rada

Cilj ovoga rada je ispitati elektrokemijsko ponašanje metala, bakar niklene legure *70Cu-30Ni*, nehrđajućeg čelika *SS310*, niskolegiranog čelika s 4,4% Cr i titana u prirodnoj i uvjetno steriliziranoj morskoj vodi u svrhu dokazivanja utjecaja mikroorganizama na njihovo korozijsko ponašanje, odnosno potvrditi doprinos mikrobiološki uvjetovane korozije uobičajenoj elektrokemijskoj koroziji u morskoj vodi Jadranskog mora.

Također, u ovome se radu nastoji standardnim mikrobiološkim tehnikama izolirati uobičajene anaerobne (sulfat-reducirajuće bakterije) i aerobne (bakterije iz porodice *Pseudomonadaceae*) uzročnike mikrobiološki uvjetovane korozije u uzorcima morske vode i s površine analiziranih metala metodom brisa.

Osim primjenom elektrokemijskih tehnika i mikrobiološkom analizom, utjecaj mikroorganizama na ispitivane materijale nastojao se detektirati i analizom površine metala, uključujući vizualni pregled površine, pregled optičkim mikroskopom te skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) uz ispitivanje sastava površine spektroskopijom energetske disperzije rendgenskih zraka (EDX).

Cilj ovoga rada bio je na temelju rezultata primjenjenih tehnika, metoda i analiza detektirati nastanak i intenzitet mikrobiološki uvjetovane korozije u prirodnoj morskoj vodi.



## 2.2. Klasifikacija korozijskih procesa<sup>1</sup>

Svako znanstveno područje zahtjeva određenu klasifikaciju. Budući da je područje korozije vrlo široko i raznoliko, postoji više različitih podjela, i to prema mehanizmu djelovanja, izgledu korozijskog napada te prema korozivnim sredinama.

### 2.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja korozija može biti kemijska i elektrokemijska.

Kemijska korozija metala je posljedica kemijskih reakcija između atoma iz kristalne rešetke metala i molekula nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji je korozijski produkt pa takav proces podliježe zakonitostima kemijske kinetike heterogenih procesa.

Elektrokemijska korozija metala odvija se u elektrolitima, odnosno medijima s ionskom vodljivošću. To je kemijski redukcijsko-oksidacijski proces u sustavu metal/elektrolit, pri kojem se odvijaju dvije usporedne parcijalne elektrokemijske reakcije, oksidacija i redukcija. Najčešće su to povratne reakcije pri kojima se brzo uspostavlja ravnoteža:



Otapanje metala u otopini kiseline može se prikazati sljedećom reakcijom:

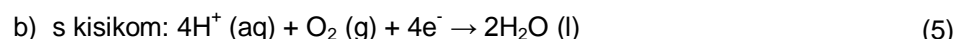


Rastavi li se ova bruto reakcija na parcijalne elektrokemijske procese dobiva se:

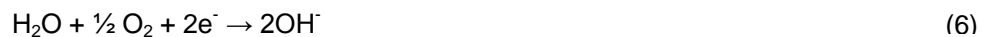


2. katodni proces:

- u kiselom mediju: katodna reakcija odvija se uz razvijanje plinovitog vodika:



- u neutralnom mediju: katodna reakcija se odvija uz redukciju kisika:



Elektrokemijska je korozija vrlo raširena jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi.

### 2.2.2. Vrste korozije prema obliku korozijskog oštećenja

Prema izgledu korozijskog napada korozija može biti jednolika, pjegasta, jamičasta, točkasta ili rupičasta (*pitting*), interkristalna, transkristalna i druge. Jednolika korozija je najčešći i najmanje štetan oblik korozijskog napada pri čemu se ravnomjerno zahvaća cijela površina metala, a nastali korozijski produkti štite metal od daljnje korozije. Pjegasta korozija zahvaća anodna mjesta na metalnoj površini i ostavlja plitke karakteristične pjege na površini metala, dok jamičasta korozija prodire dublje u metal pa je stoga štetnija, a po vanjskom izgledu je vrlo slična pjegastoj koroziji. Točkasta ili igličasta

korozija (engl. *pitting*) je jedan od najopasnijih oblika korozije. Prodire duboko u masu metala pa djeluje destruktivno jer perforacija samo jednog „pita“ može dovesti do pucanja konstrukcije. To je visokolokalizirana korozija pri kojoj su zahvaćeni mali dijelovi metalne površine, dok je ostali dio površine nenapadnut pa se takav oblik korozije vrlo teško detektira. Interkristalna korozija nastaje na granicama kristalita i vrlo je opasan oblik korozije jer može dugo vremena ostati neprimijećena. Naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala zbog čega vrlo često nastaje lom. Transkristalna korozija je opasna jer zahvaća, poput presjeka, veći broj kristalita materijala.

### 2.3. Korozijski procesi u morskoj vodi

Kod mnogih industrija kao što su brodogradnja, naftne platforme, postrojenje za kogeneraciju i priobalne industrijske tvornice, mnoge konstrukcije su direktno uronjenje u morsku vodu ili indirektno podložne utjecaju morske vode. Također se morska voda upotrebljava u različitim procesima, kao primjerice u procesima hlađenja, za gašenje požara i u postrojenjima za desalinaciju vode.

Osnovne karakteristike morske vode su relativno nepromjenjive koncentracije sastava diljem svijeta, visoke koncentracije soli, uglavnom natrijeva klorida, visoka električna vodljivost, relativno visoka i stalna pH vrijednost te puferstva svojstva. To je medij pogodan za otapanje plinova od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Sadrži veliki broj organskih spojeva, živih organizama, posebice onih zaslužnih za stvaranje mikronaslaga (bakterije i mulj), i makronaslaga (morska trava, školjkaši, ribe i druge vrste morskih životinja).<sup>2</sup>

#### 2.3.1. Sastav morske vode

Morska voda je 3,5 do 4 postotna otopina različitih soli, od čega na natrijev klorid otpada 86%. Uz natrijeve i kloridne ione 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.<sup>3</sup> U tablici 1 prikazane su prosječne koncentracije 11 najzastupljenijih iona i molekula u čistoj morskoj vodi pri temperaturi od 25 °C, gustoći od 1,023 g/cm<sup>3</sup> te pri salinitetu od 35,0‰.

**Tablica 1.** Prosječne koncentracije 11 najzastupljenijih iona i molekula u čistoj morskoj vodi<sup>4</sup>

SASTAV	KONCENTRACIJA		SASTAV	KONCENTRACIJA	
	mmol/kg	g/kg		mmol/kg	g/kg
Na <sup>+</sup>	468,5	10,77	Cl <sup>-</sup>	545,9	19,354
K <sup>+</sup>	10,21	0,399	Br <sup>-</sup>	0,842	0,0673
Mg <sup>2+</sup>	53,08	1,29	F <sup>-</sup>	0,068	0,0013
Ca <sup>2+</sup>	10,28	0,4121	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,3	0,14
Si <sup>2+</sup>	0,09	0,0079	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	28,23	2,712
Cl <sup>-</sup>	545,9	19,354	B(OH) <sub>3</sub>	0,416	0,0257

Mnogobrojne otopljene komponente u morskoj vodi prisutne su u obliku iona ili ionskih kompleksa. Kationi, u morskoj vodi, su većinom nekompleksirani, dok su anioni, izuzev klorida, prisutni u raznim oblicima kompleksa. Oko 13% magnezija i 9% kalcija u oceanima su u obliku magnezijeva sulfata i

kalcijeva sulfata, dok više od 90% karbonata, 50% sulfata i 30% bikarbonata su u kompleksiranom obliku.<sup>4</sup>

### 2.3.2. Podjela korozijskih procesa prisutnih u morskoj vodi

U morskoj vodi nalaze se različite konstrukcije na koje mogu djelovati tri osnovne vrste korozije, elektrokemijska, galvanska i korozija uzrokovana "lutajućim" strujama.

Korozijski procesi u morskoj vodi mogu se podijeliti na četiri osnovne korozijske zone:<sup>4,5</sup> zona atmosferske korozije, zona prskanja, zona podvodne korozije te korozija prisutna u zoni mulja.

*Zona atmosferske korozije:* Korozija u atmosferskom okruženju najčešće djeluje kao nezamjetan proces koji se može odvijati istovremeno s nekom drugom vrstom korozije, ali su njeni učinci, sa stajališta oštećenja, odnosno negativnih efekata, zanemarivi. 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.

*Zona prskanja:* U zoni prskanja, odnosno plime najveća je brzina korozije zbog konstantnog zapljuskivanja i isparavanja morske vode pri čemu se na površini konstrukcija izloženih utjecaju morske vode koncentriraju agresivni kloridni ioni. Potom nastaju pasivni slojevi klorida koji su i inače dobro topljivi u vodi te se zbog prskanja ispiru, odnosno uklanjaju s metalne površine, što doprinosi većoj brzini korozije u zoni prskanja od korozije u podvodnoj zoni.

*Zona podvodne korozije:* Korozija metala uronjenog u elektrolit odvija se znatno brže nego na zraku. Brzina korozije u morskoj vodi ovisi o više čimbenika:

- *Koncentracija soli:* Iako i slatka i slana voda utječu na koroziju metala, korozija u slanoj vodi je znatno brža. Prisustvo soli u morskoj vodi utječe na dva važna faktora, veći postotak soli podrazumijeva i bolju električnu vodljivost, a više kloridnih iona, koji nastoje probiti zaštitni sloj na površini metala, znače i bržu koroziju.
- *Protok morske vode:* Kretanje vode ili kretanje plovila također utječe na brzinu i intenzitet korozije. U vodi koja se brže kreće, veća je i brzina korozijskog procesa. U marinama i lukama obraštanje plovila u podvodnom dijelu može usporiti ovu koroziju. Organizmi, koji napadaju površinu metala, stvaraju i zaštitni sloj koji smanjuje strujanje vode na samoj površini metala i time usporava koroziju.
- *Biofilm na površini metala u moru:* Mikroorganizmi nastanjeni u biofilmu ubrzavaju korozijski proces te utječu na pojavu lokaliziranog oblika korozije, odnosno pojavu igličaste korozije.
- *Koncentracija otopljenog kisika i temperatura:* S porastom koncentracije kisika u vodi brži je i proces korozije. Isto se događa i s povećanjem temperature. Dvostrukim povećanjem količine kisika dvostruko se povećava i brzina korozijskog procesa. Analogno, povećanjem temperature za 30 °C dvostruko se povećava i korozija.

*Korozija u zoni mulja:* 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.

### 2.3.3. Obraštanje u morskoj vodi

Obraštanje u morskoj vodi je uobičajena pojava u otvorenim vodama i estuarijima. Takav fenomen uobičajeno se javlja na objektima uronjenim u moru, uključujući stupove, platforme, trupove brodova pa čak i unutar cjevovoda i izmjenjivača topline. Stvaranje naslaga najraširenije je u uvjetima tople morske vode male brzine protoka, < 1 m/s. Iznad 1 m/s većina organizama koji tvore naslage imaju poteškoća s vezanjem za površinu konstrukcije.

Postoje razne vrste organizama koji tvore naslage, a to su posebice alge, morske mahovine, morske vlasulje, račići te školjke od kojih su najznačajnije kamenice i dagnje. Na čelik, polimere i betonske konstrukcije u moru stvaranje naslaga može djelovati štetno i rezultirati neželjenim promjenama u strukturama te može, primjerice, uzrokovati začepljenje cjevovoda pri čemu je najčešće potrebno skupo mehaničko uklanjanje. Druge metode, kao što su kloriranje cijevi i premazivanje sredstvima protiv obraštanja ekonomski su mnogo isplativije.

Morski organizmi prihvaćaju se češće za neke metale i legure, kao što su čelici, titan i aluminij, gdje naslage nastaju gotovo trenutno pri uranjanju u morsku vodu. Legure na bazi bakra, uključujući i bakar niklenu leguru, vrlo su otporne na obraštanje te radi toga imaju prednost prilikom uporabe u morskoj vodi. Radi navedenog, bakar niklena legura koristi se za smanjenje obraštanja na pumpama, cjevovodima, stupovima i na mrežama u ribogjilištima.<sup>6</sup>

## 2.4. Mikrobiološki uvjetovana korozija

Engl. *Microbiologically influenced corrosion* ili skraćeno MIC je naziv koji se koristi za mikrobiološki uvjetovanu koroziju, a odnosi se na sposobnost mikroorganizama da uzrokuju razaranje kako metalnih tako i nemetalnih materijala. Budući da je ponašanje mikroorganizama dinamički fenomen, a korozija je često lokalizirana, od iznimne je važnosti koristiti se najboljim raspoloživim elektrokemijskim tehnikama prilikom analize ovog fenomena.

Uloga MIC se često zanemaruje ukoliko se korozija može opisati abiotičkim mehanizmom jer je MIC do nedavno promatran sa skepticizmom, posebno među inženjerima i kemičarima koji imaju malo iskustva s ponašanjem mikroorganizama. U današnje vrijeme sve se više pažnje posvećuje MIC te se u nekim slučajevima ona uzima kao mogućnost ukoliko se korozija ne može objasniti elektrokemijski.

## 2.4.1. Povjesni pregled otkrivanja utjecaja mikrobiološki uvjetovane korozije

Tablica 2. Povjesni pregled otkrivanja utjecaja mikrobiološki uvjetovane korozije

1934.	Prvi pokušaj interpretacije MIC	Znanstvenici Wolzogen Kuhr i van der Vlugt <sup>7</sup> prvi su pokušali interpretirati MIC kao elektrokemijsku pojavu na mekom čeliku u anaerobnom okolišu. Predstavljena korozija je uzrokovana sulfat-reducirajućim bakterijama u vodi čija je pH vrijednost bila neutralna. U takvim je uvjetima abiotički uzrokovana korozija željeza gotovo nemoguća, budući da se kao katodna reakcija ne može odvijati redukcija kisika zbog anaerobnih uvjeta, a i redukcija vodika je isključena zbog neutralne pH vrijednosti vode.
1960.-1970.	Zanemaren utjecaj biofilma Nacjeppljivanje mikroorganizama Teorija katodne depolarizacije ▲ ▲ ▲	Procjenjuje se anaerobna korozija željeza uzrokovana sulfat-reducirajućim bakterijama metodom katodne polarizacije, mjerenjem korozijskog potencijala u vremenu s mikrobiološkom analizom, odnosno dokazivanjem sulfat-reducirajućih bakterija kao uzročnika korozije željeza. <sup>8, 9, 10</sup> Većina analiza provedena je nacjeppljivanjem čiste kulture mikroorganizama na hranjive podloge čiji uvjeti ne predstavljaju realan okoliš. Zanemaren je utjecaj biofilma nastalog na površini metala. <sup>10, 11</sup> Istraživanje MIC čelika u anaerobnim uvjetima provodilo se mjerenjem katodne depolarizacije, čiji rezultati svjedoče o značajnom utjecaju uklanjanja vodika s katodnih područja čelika uz pomoć enzima hidrogenaze koji proizvode bakterije, zajedno s reakcijama redukcije sulfata u sulfide, na koroziju čelika. Ispitano je i djelovanje metaboličkih produkata sulfat-reducirajućih bakterija na razaranje zaštitnog sloja na površini čelika. <sup>10</sup>
1980-te	Povećan interes za MIC Utjecaj biofilma Primjena AC i DC metoda ▲ ▲ ▲	Veći je interes i suradnja znanstvenika te svijest o potencijalnoj opasnosti od mikrobiološki uzrokovane korozije. <sup>12, 13, 14, 15</sup> Uzet je u obzir utjecaj biofilma te je dokazan utjecaj na otpornost pasivirajućih metala zbog mogućnosti utjecaja na lokalnu koncentraciju kisika, pH vrijednosti, čak i na razinu inhibitora. <sup>16</sup> Razmatrana je primjena raznih elektrokemijskih metoda, kao što su mjerenje korozijskog i redoks potencijala, Tafelove i potenciodinamičke polarizacije, linearne polarizacije, mjerenje električnog otpora, kao i suvremene metode koje koriste izmjeničnu struju, kao što je EIS i ENA. <sup>17, 18</sup>
1990-te	Nove tehnike analize površine	Koriste se nove tehnike analize površine (AFM, SEM, XPS, XRD i EMPA), utvrđivanja utjecaja bioloških i abiotičkih sulfidnih filmova na korozijsko ponašanje čelika u morskoj vodi, <sup>19, 20, 21</sup> kao i suvremene elektrokemijske tehnike. Daljnja istraživanja <sup>21, 22</sup> dokazala su kako sastav okolnog medija ima izravan utjecaj na svojstva biofilma te on može biti u ulozi zaštitnog filma, kao što može imati i destruktivno djelovanje.
21. stoljeće	Nove metode za laboratorijsko i terensko istraživanje MIC Mikrosenzori, DNA sonde ESEM, CLSM i AFM ▲ ▲	Sustavi biofilma mogu biti difuzijski ograničeni, <sup>23</sup> što za posljedicu ima razne varijacije kemijskih uvjeta na površini i u unutrašnjosti biofilma. Izravna mjerenja unutar biofilma ograničena su malom debljinom biofilma, difuzijskim ograničenjima koncentracijskih profila kroz biofilm i heterogenom prirodom samog biofilma. Prilikom istraživanja biofilma korišteni su mikrosenzori za procjenu vertikalnog profila kemijskih vrsta. <sup>24</sup> Jednako važan alat za analizu strukture biofilma su optičke mikroskope korištene za istraživanja međufazne površine biofilm-voda i za mapiranje električnih polja uz pomoć SVM. <sup>25</sup> Koriste se napredne mikrobiološke tehnike, kao što su DNA sonde, te ESEM, CLSM i AFM. <sup>26, 27, 28</sup> Kombinacija CLSM i mikroelektrode omogućava praćenje koncentracijskog profila kisika unutar strukture biofilma. <sup>25, 29, 30</sup>

## 2.4.2. Uvjeti potrebni za razvoj mikroorganizama

Mikrobiološki uvjetovana korozija (MIC) može se pojaviti samo kada su mikroorganizmi, prisutni na površini metala, aktivni. Za metaboličku aktivnost mikroorganizama prvenstveno je potrebna voda. Primjerice, bakterije se ne mogu razmnožavati ako je aktivnost vode,  $a_w$  (engl. *water activity*), ispod 0,9, a neke gljivice mogu rasti kod aktivnosti vode od čak 0,7, ali one nisu značajne za mikrobiološki uvjetovanu koroziju.

Osim vode, za rast mikroorganizama uvijek je potreban elektron donor koji se oksidira, elektron akceptor koji se reducira, energija i izvor ugljika. Prema tome, mikroorganizmi se mogu klasificirati u grupe prema tablici 3.

**Tablica 3.** Preduvjeti i parametri koji omogućuju rast mikroorganizama<sup>31</sup>

PREDUVJET ZA RAST MIKROORGANIZAMA	PARAMETRI KOJI OMOGUĆUJU RAST	NAČIN RASTA
Izvor energije	Svjetlost Kemijske tvari	Fototrofno Kemotrofno
Izvor ugljika	CO <sub>2</sub> Organske tvari	Autotrofno Heterotrofno
Elektron donor	Anorganske tvari Organske tvari	Litotrofno Organotrofno
Elektron akceptor	Kisik NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>2</sub>	Aerobno Anoksično Anaerobno

Svjetlost je vrlo važan izvor energije jer omogućava proces fotosinteze. Prije više od tri milijarde godina, taj proces su prvenstveno vršili mikroorganizmi koji su na taj način osigurali stvaranje molekularnog kisika u atmosferi. Ta je pojava bila velika ekološka katastrofa za anaerobne mikroorganizme, koji su u to doba dominirali, jer je kisik za većinu njih toksičan. Međutim, uspjeli su preživjeti, primjerice u područjima ispod površine gdje nema kisika, a također i unutar živih organizama, kao i u djelovima biofilma bez prisustva kisika. Isto tako, vrlo povoljno stanište za anaerobne organizme je ispod aktivnih kolonija aerobnih organizama, budući da ti organizmi troše kisik i stvaraju anaerobne zone koje tada služe kao staništa za anaerobe. To je razlog zašto se anaerobni mogu naći u blizini aerobnih organizama. Obligatni anaerobni mikroorganizmi, kao primjerice sulfat-reducirajuće bakterije, koji su osjetljivi na prisustvo kisika mogu zbog toga preživljavati i razmnožavati se u aerobnim staništima jer su zaštićeni od strane aerobnih organizama.<sup>31</sup>

Dobar primjer važan za mikrobiološki uvjetovanu koroziju je oksidacija sulfida koju vrše sulfid-oksidirajuće bakterije, rezultirajući smanjenjem pH vrijednosti.<sup>32</sup>



U tablici 4 nalaze se primjeri elektron akceptora te organizmi koji vrše pojedine reakcije značajne za proces korozije.

**Tablica 4.** Primjeri elektron akceptora<sup>31</sup>

ELEKTRON AKCEPTOR	PRODUKTI	NAČIN RESPIRACIJE	ORGANIZMI
<b>Aerobna respiracija</b>			
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	uz prisutstvo kisika, obligatni ili fakultativni aerobi	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>E.coli</i>
<b>Anaerobna respiracija</b>			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	uz prisutstvo nitrata, denitrifikacija	<i>Paracoccus denitrificans</i> , <i>Pseudomonas studeri</i>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	uz prisutstvo sulfata, obligatni anaerobi	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> , <i>Desulfomaculum ruminis</i> , <i>Desulfonema limicola</i>
S	S <sup>2-</sup>	uz prisutstvo sumpora, obligatni ili fakultativni anaerobi	<i>Desulfuromonas acetoxidans</i>
CO <sub>2</sub>	Acetat	uz prisutstvo karbonata, acetogene bakterije	<i>Clostridium aceticum</i>
	Metan	uz prisutstvo karbonata, metanogene bakterije	<i>Methanobacterium</i> , <i>Methanosarcina bakeri</i>
Fumarat	Sukcinat	uz prisutstvo fumarata, sukcinogene bakterije	<i>E.coli</i> , <i>Wolinella succinogenes</i>
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	uz prisutstvo željeza	<i>Alteromonas putrefaciens</i>
MnO <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	uz prisutstvo mangana	<i>Shewanella putrefaciens</i> , <i>Geobacter sp.</i>

Život mikroorganizama moguć je i pod okolnostima koje se smatraju ekstremnim za život čovjeka. U tablici 5 prikazan je spektar uvjeta u kojima žive mikroorganizmi. Međutim, mora se uzeti u obzir da jedna vrsta mikroorganizama ne može živjeti pri svim navedenim uvjetima.

**Tablica 5.** Niz uvjeta u kojima obitavaju mikroorganizmi<sup>33</sup>

<b>Temperatura</b>	od -5 °C (otopine soli) do >120 °C (vrući otvori na dnu oceana)
<b>pH-spektar</b>	od 0 ( <i>Thiobacillus thiooxidans</i> ) do 13 ( <i>Plectonema nostocorum</i> , u termalnoj vodi)
<b>Redoks potencijal</b>	cijeli niz stabilnosti vode od - 450 mV do +850 mV
<b>Tlak</b>	1000 bar ( <i>Barophilic bacteria</i> na dnu mora)
<b>Salinitet</b>	rast u ultračistoj vodi ( <i>Burkholderia cepacia</i> ) do gotovo zasićene vode (halofilne bakterije)
<b>Koncentracija nutrijenata</b>	od 10 µg/L (pitka i pročišćena voda) žive na i u izvorima ugljika
<b>Radijacija</b>	biofilmovi na UV lampama i na ozračenim jedinicama biofilmovi u nuklearnim elektranama ( <i>Micrococcus radiodurans</i> )
<b>Biocidi</b>	biofilmovi u dezinficijensima

#### 2.4.2.1. Uvjeti u morskoj vodi potrebni za razvoj mikroorganizama<sup>4</sup>

*Koncentracija kisika:* Udio kisika uglavnom ovisi o salinitetu i temperaturi. Kisik u morskoj vodi prisutan je zbog izmjene plinova između atmosfere i morske vode, biološke aktivnosti fotosintetskih organizama te zbog mješanja morske vode kretanjem valova, čime dolazi do aeracije morske vode. Na koncentraciju otopljenog kisika također utječe dubina mora, uglavnom zbog temperaturnog profila, budući da temperatura značajno utječe na topljivost kisika. Poveznica između intenziteta korozije i dubine mora varira ovisno o lokaciji te o biološkoj aktivnosti i koncentraciji otopljenog kisika.

*Utjecaj temperature:* Svi mikroorganizmi imaju optimalan raspon temperature specifičan za rast pojedine vrste. Istraživanjem temperature vode kod koje su korozijski procesi najintenzivniji i kod koje dolazi do stvaranja naslaga biofilma, može se odrediti kakav učinak ima temperatura na sam proces korozije konstrukcija uronjenih u morsku vodu.

*Utjecaj protoka:* Brzina protoka utječe na mogućnost vezanja stanica za površinu uronjenog metala. Kad se jednom veže za površinu, biofilm započinje s rastom. Pri tome brzina protoka vode utječe na konačnu debljinu nastalog sloja. Eksperimentalno je dokazano da je biofilm u vodi male brzine protoka vrlo nekompaktan i lako se uklanja, dok je biofilm u protočnom sustavu mnogo tanji i gušći. Kao iskustveno pravilo uzima se brzina protoka iznad 1,5 m/s koja se preporuča za cjevovode kroz koje protječe morska voda. Iako je kod te brzine strujanja vode manja vjerojatnost nastanka biofilma, ona svejedno nije osiguranje da neće doći do naslaga. Stagnatni sustavi gotovo uvijek uzrokuju probleme vezane uz stvaranje naslaga. Povećanje protoka, s ciljem uklanjanja bioloških naslaga, nije uvijek najbolje rješenje budući da može doći do erozije cjevovoda, ovisno o korištenom materijalu. Bakar je, primjerice, podložan eroziji kod protoka većih od 1,5 m/s pri temperaturi od 20 °C.

*Utjecaj pH vrijednosti:* Iznos pH vrijednosti vode može imati značajan utjecaj na prisutstvo određene vrste mikroorganizama. Rast uobičajenih vrsta sulfat-reducirajućih bakterija usporava se kod pH vrijednosti većih od 11 i potpuno se zaustavlja kod pH vrijednosti 12,5. Zbog toga je najučinkovitija katodna zaštita jer uzrokuje povećanje pH vrijednosti metalne površine koja je na taj način zaštićena od utjecaja mikroorganizama.

*Utjecaj onečišćenja morske vode:* Glavni učinak onečišćenja morske vode javlja se kao kombinacija niskog sadržaja kisika i smanjene pH vrijednosti, uz prisutstvo sulfidnih iona i amonijaka. Uobičajena pojava kod onečišćene vode je i nakupina organske tvari koja dodatno doprinosi stvaranju anaerobnih uvjeta pogodnih za razvoj bakterija uzročnika mikrobiološki uvjetovane korozije. Primjerice, većina bakrenih legura osjetljiva je na visoke koncentracije sulfida u vodi te one postaju podložne jamičastoj koroziji. Onečišćenje mogu uzrokovati i organizmi koji se talože na površinama uronjenim u morsku vodu. Takvi organizmi, kao metaboličke nus-produkte, ponekad proizvode tvari koje u svom sastavu sadrže sumpor. Takav oblik onečišćenja predstavlja velik problem kod morskih konstrukcija kod kojih upotreba hipoklorita i drugih biocida, kao dezinfekcijskih sredstava, nije dopuštena. Primjerice, kod velikih rashladnih sustava takav utjecaj može rezultirati stvaranjem velike količine biomase, u obliku velikih slojeva školjaka i puževa.



U stagnatnim ili mirnim vodama, sustav u većini slučajeva postaje anaeroban zbog čega dolazi do pomora aerobnih organizama, koji se potom razlažu, što doprinosi dodatnom povećanju koncentracije organske tvari. Poboljšanjem kvalitete vode može se znatno pridonijeti kontroli mikrobiološki uvjetovane korozije u morskoj vodi jer gdje god postoje uvjeti za rast mikroorganizama postoji i potencijalna opasnost od MIC. S druge strane, mehaničko čišćenje konstrukcija uronjenih u morsku vodu doprinosi smanjenju ove vrste korozije.

#### **2.4.3. Mikroorganizmi koji sudjeluju u mikrobiološki uvjetovanoj koroziji**

Mikroorganizmi koji sudjeluju u mikrobiološki uvjetovanoj koroziji na površini metala, kao što su željezo, bakar i aluminij, kao i njihove legure, fiziološki se razlikuju. Često se bakterije grupiraju prema njihovim metaboličkim zahtjevima ili elektron akceptorima. Sposobnost mnogih bakterija da zamjene kisik s alternativnim oksidirajućim spojevima kao krajnjim elektron akceptorima prilikom disanja, kada ponestane kisika u okolišu, omogućuje im da budu aktivni u širokom rasponu uvjeta značajnim za koroziju metala. Sposobnost da proizvode širok raspon korozivnih metabolita kroz širok raspon okolišnih uvjeta, čini mikroorganizme značajnom prijetnjom za stabilnost metala od kojih su sastavljene različite konstrukcije.

Glavne vrste bakterija povezane s korozijom lijevanog željeza i nehrđajućeg čelika su sulfat-reducirajuće bakterije, sulfid-oksidirajuće bakterije, željezo-oksidirajuće bakterije, mangan-oksidirajuće bakterije, kao i bakterije koje izlučuju organske kiseline i izvanstanične polimerne čestice ili mulj. Kao što je već navedeno, ti organizmi prirodno obitavaju u biofilmovima, često tvoreći grupacije, koje utječu na elektrokemijske procese preko udruženih metabolizama, na koje često pojedinačne vrste ne bi imale previše utjecaja.

##### **2.4.3.1. Sulfat-reducirajuće bakterije (SRB)**

Najčešći uzročnici biokorozije su sulfat-reducirajuće bakterije, koje uključuju rodove *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* i *Desulfuromonas*. SRB su grupa sveprisutnih anaeroba koje reduciraju spojeve oksidiranog sumpora kao što je sulfat, sulfit i tiosulfat. Iako su SRB obilgatni anaerobi neke vrste toleriraju kisik i čak su sposobne rasti pri niskim koncentracijama kisika. Aktivnost SRB od velike je važnosti za razne industrijske procese, primjerice naftna industrija je ozbiljno pogođena djelovanjem sulfida koje proizvode SRB.<sup>4</sup>

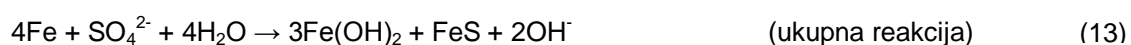
Biogena proizvodnja sulfida dovodi do zdravstvenih i sigurnosnih problema, ekoloških katastrofa i velikih ekonomskih gubitaka zbog korozije spremnika i konstrukcijskih materijala. Od početka istraživanja utjecaja SRB na koroziju lijevanog željeza potvrđena je uloga tih bakterija prilikom nastajanja igličaste, lokalizirane korozije raznih tipova metala i njihovih legura u vodenim i kopnenim sustavima pod anaerobnim i aerobnim uvjetima.<sup>10</sup>

Biofilm na površini čelika gotovo uvijek sadrži sulfat-reducirajuće bakterije (SRB). Budući da ta vrsta bakterija zahtijeva anaerobne životne uvjete, nalazi se u unutrašnjosti biofilma, posebice u slojevima blizu površine metala, gdje je minimalna koncentracija kisika. Takav položaj štiti ih od eventualnog djelovanja biocida ili ostalih, za njih, potencijalno toksičnih spojeva.

SRB su vrlo važan dio zajednice unutar biofilma jer reduciraju sulfate i proizvode sumporovodik. Nastali sumporovodik je, zapravo, glavni uzročnik korozije čelika jer stvarajući željezove ione omogućuje rast i razvoj svih bakterijskih vrsta unutar biofilma. Zahvaljujući navedenoj ulozi, SRB su zaštićene od strane čitave bakterijske zajednice unutar biofilma, pa je time otežano uništavanje ovih vrsta bakterija.<sup>34</sup>

Predloženo je nekoliko modela koji bi objasnili mehanizam djelovanje SRB na koroziju čelika. To su prvenstveno katodna depolarizacija uz pomoć enzima hidrogenaze, anodna depolarizacija, proizvodnja korozivnih željeznih sulfida, napetosna korozija uzrokovana sulfidima te vodikova krtost.

Mehanizam korozije metala u prisutstvu SRB je vrlo složen. U anaerobnom okolišu, SRB koriste sulfat kao akceptor elektrona i reduciraju ga u sulfid. U počecima istraživanja ovog mehanizma reakcija najviše su doprinjeli znanstvenici Wolzogen Kuhr i van der Vlugt,<sup>7</sup> koji su predložili sljedeći mehanizam:



Na temelju ove teorije, SRB koriste vodik u atomarnom ili ionskom obliku koji se akumulira na katodi uz pomoć enzima hidrogenaze te pri tome depolariziraju katodu.<sup>35</sup> To je bio prvi predstavljeni mehanizam biokorozije uzrokovane sulfat-reducirajućim bakterijama.

Neki su znanstvenici,<sup>34</sup> međutim, predložili da se intenzitet korozije povećava zbog katodne redukcije H<sub>2</sub>S:



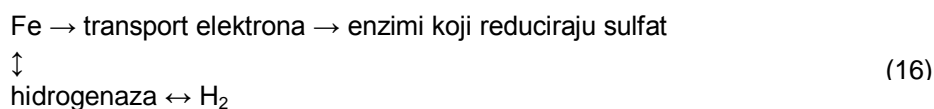
i da je anodna reakcija ubrzana zbog stvaranja željezova sulfida:



Mehanizam korozije uzrokovane sulfat-reducirajućim bakterijama nije moguće objasniti samo jednom teorijom budući da se radi o vrlo složenom nizu reakcija. Osim katodne i anodne depolarizacije, korozijski proces može također uključivati razne druge tvari kao što je željezov sulfid, izvanstanične polimerne čestice s vezanim željezom (Fe-EPS), fosforne spojeve, te se može raditi i o raznim oblicima korozijskog napada, kao što je napetosna korozija uzrokovana sulfidima i vodikova krtost.<sup>34</sup>

Prethodno spomenuti mehanizmi korozije objašnjavaju indirektan utjecaj SRB na metale, utjecajući na anodnu ili katodnu reakciju.

U novije vrijeme<sup>36</sup> provedeni su eksperimenti koji dokazuju da SRB imaju direktan utjecaj na koroziju metala u morskoj vodi. Čistoj kulturi SRB dodaju se željezovi ioni, kao jedini oblici elektron donora, i morski sediment, kao izvor nutrijenata. Tok elektrona sa atomarnog željeza može izravno sudjelovati u redukciji sulfata preko sljedećeg mehanizma:



Takva izravna interakcija između SRB i metalnih iona upućuje na to da bi željezo moglo biti u funkciji nutrijenata za rast SRB, što drastično ubrzava njegovu koroziju. Razumijevanje ovog principa značajno mijenja prijašnja shvaćanja korozije uzrokovane SRB, za koje se smatralo da imaju indirektan utjecaj na korozijske procese.

Iako gore navedeni mehanizmi točno opisuju određene realne slučajeve, korozija uzrokovana sulfat-reducirajućim bakterijama vrlo je složen proces koji uključuje sve od spomenutih procesa paralelno, katodnu i anodnu depolarizaciju, zakiseljavanje uzrokovano stvaranjem sumporovodika te izravan tok elektrona između metala i bakterija.

#### 2.4.3.2. Ostali mikroorganizmi uzročnici korozijskih procesa

Osim SRB mnoge vrste bakterija mogu biti uzročnici korozije te mogu provoditi reakcije oksidacije željeza.

*Željezo/mangan oksidirajuće bakterije (IOB/MOB):* Mnoge bakterije raznih vrsta sudjeluju u biotransformacijama metalnih oksida. IOB (*Gallionella* i *Leptothrix*) oksidiraju  $\text{Fe}^{2+}$ , otapajući ga ili taložeći na površinu u obliku  $\text{Fe}^{3+}$ . Bakterije ove vrste također su sposobne oksidirati  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^{3+}$  uz deponiranje manganova dioksida, a guste nakupine IOB/MOB na površini metala potiču korozijske reakcije.<sup>34</sup>

*Sulfid oksidirajuće bakterije (SOB):* Acidofilne SOB, kao što je *Thiobacillus spp.* su skupina aerobnih, kemo-autotrofnih bakterija koje se opskrbljuju nutrijentima oksidacijom sumpora, sumporovodika i drugih oblika reduciranog sumpora u sumpornu kiselinu.<sup>37</sup> SOB utječu na korozijske procese lokalnim zakiseljavanjem medija, kao i stvaranjem agresivnih simbioza sa SRB.<sup>38</sup>

*Bakterije koje proizvode kiseline (APB):* Bakterije i gljivice mogu proizvoditi velike količine bilo anorganskih ili organskih kiselina kao metaboličkih nus-produkata. Najčešće mikrobiološki proizvedene anorganske kiseline su dušična, sumporasta, sumporna, nitratna i karbonatna kiselina. Sumporastu i sumpornu kiselinu većinom izlučuju bakterije roda *Thiobacillus*, zatim *Thiotrix* i *Beggiatoa spp.* kao i neke gljivice. Bakterije roda *Thiobacillus* vrlo su tolerantne prema kiselinama i mogu rasti kod vrijednosti  $\text{pH} = 1$ . Najveći problem kod korozije u sumpornoj i dušičnoj kiselini je činjenica da su dobivene soli topljive u vodi, dakle nije moguće stvaranje zaštitnog sloja korozijskih produkata na površini metala. Nadalje, zbog smanjenja  $\text{pH}$  vrijednosti dolazi do otapanja površinskog zaštitnog sloja na površini, primjerice kalcijevog karbonata s kojim može reagirati ugljična kiselina pri čemu dolazi do stvaranja netopljivog kalcijevog karbonata i topljivog kalcijevog hidrogen karbonata te se na taj način stvara agresivni karbonatni medij.<sup>39</sup>

Neke bakterije, primjerice *Pseudomonas aeruginosa*, proizvode izvanstanične kisele polisaharide, kao što je alginatna kiselina, prilikom stvaranja biofilma na površini metala.<sup>40</sup>

*Bakterije koje proizvode sluz:* Mikroorganizmi koji proizvode izvanstanične polimerne čestice tijekom rasta biofilma povezani su s lokaliziranim oblikom korozije nehrđajućeg čelika.<sup>41</sup> Izvanstanični polimeri koje proizvode ove vrste bakterija često se nazivaju sluz. Taj polimer je zapravo vrlo složena mreža ljepljivih tvorevina koje vežu biofilm za površinu materijala te kontroliraju što će i što neće ući u njega. U mulj se među ostalim zahvaćaju i nečistoće prisutne u vodi, koje dodatno doprinose stvaranju anaerobnih uvjeta pogodnih za rast glavnih uzročnika ovog tipa korozije metala - SRB.<sup>4</sup>

*Gljivice koje proizvode kiseline:* Gljivice su poznate po proizvodnji organskih kiselina te iz toga mnogo doprinose mikrobiološki uvjetovanoj koroziji.<sup>4</sup> Velike količine organskih kiselina koje proizvode gljivice selektivno otapaju bakar, cink i željezo, stvarajući igličastu koroziju, koja se potom dodatno produbljuje u anaerobnim uvjetima pod naslagama gljiva. Bakterije i gljive koje fermentiraju organske spojeve u niskomolekularne kiseline, kao što su octena, mravlja i mliječna kiselina, također doprinose koroziji željeza i njegovih legura.

#### **2.4.4. Biofilm na površini metala**

Korozija je međufazni proces, čija je kinetika određena fizikalno-kemijskim parametrima okoline, kao što su koncentracija kisika i soli, pH vrijednost, redoks potencijal te električna vodljivost. Na sve te parametre mogu utjecati mikroorganizmi rastući na površini materijala. Mikroorganizmi se mogu taložiti na površini metala, uklopiti u mulj, u tzv. izvanstanične polimerne čestice (EPS) ili mogu tvoriti slojeve koji se nazivaju biofilm.<sup>31</sup> Stoga, biofilm je sastavljen od mikroorganizama, uključujući bakterije, gljivice, alge i protozoe nataložene na površini metala u vodenom mediju te od izvanstaničnih polimera koje izlučuju bakterije. Od najvećeg značaja za industrijska postrojenja i morski medij su bakterijski biofilmovi jer su zaslužni za stvaranje naslaga, primjerice na opremi za prijenos topline u industrijskim postrojenjima. Razlog tomu su relativno niski zahtjevi za životnim uvjetima koji su potrebni bakterijama.<sup>4</sup>

Biofilmovi su heterogenog sastava te mogu biti vrlo tanki (monoslojevi), a mogu čak i dostići debljinu od nekoliko centimetara, kao što je slučaj sa mikrobnim slojevima. Poznato je kako metabolička aktivnost organizama unutar biofilмова može uzrokovati promjenu pH vrijednosti, čak i više od 3 jedinice, što je posebno značajno za korozijske procese na površini metala.<sup>31</sup>

##### **2.4.4.1. Uloga biofilma**

Biofilm utječe na međudjelovanje između površine metala i okoliša, ne samo biodegradacijskim procesima kao što je MIC, već se fenomen stvaranja biofilma koristi i u mnogim biotehnološkim procesima za obnovu i razne modifikacije materijala.<sup>42</sup>

Ovisno o uvjetima stvaranja biofilma, njegova će uloga biti poticanje ili inhibicija korozijskog procesa na površini metala.<sup>43</sup> Uloga biofilma u poticanju korozijskih procesa na površini metala može biti različita, može se odvijati kao paralelni ili slijedni proces i uključuje sljedeće mehanizme djelovanja:

*Uloga 1:* Biofilm utječe na procese prijenosa kemijskih spojeva od ili prema površini metala, taloži se i akumulira na površini metala i na taj način tvori difuzijsku barijeru za određene kemijske spojeve. Primjerice, zreli biofilm sastavljen od mikrobnih stanica i njihova metaboličkog produkta sprječava difuziju kisika na katodna područja metala te difuziju agresivnih aniona, kao što su kloridi, na anodna područja. S druge strane otežana je difuzija metaboličkih produkata iz biofilma prema okolini.<sup>42</sup>

*Uloga 2:* Uklanjanje biofilma može uzrokovati uklanjanje anorganskih pasivnih, zaštitnih slojeva što može rezultirati nejednolikom raspodjelom korozivskih produkata po površini metala, čime određeni dijelovi metala ostaju nezaštićeni. Primjerice, na površini bakar niklenih legura mogu se nataložiti bakterije i drugi mikroorganizmi nakon dužeg perioda izloženosti morskoj vodi usprkos tomu što takve legure nisu sklone obraštanju. Pri tome, bakterije mogu biti zaglavljene između slojeva korozivskih produkata i slojeva EPS. U slučaju bakar niklenih legura nastanak biofilma određen je kemijskim svojstvima i raspodjelom anorganskih pasivnih slojeva te sastavom supstrata u morskoj vodi.<sup>44,45</sup>

*Uloga 3:* Biofilm utječe na diferencijalnu aeraciju metalne površine kao rezultat nejednolike raspodjele korozivskih produkata i samog biofilma. Nejednolika kolonizacija mikroorganizama unutar biofilma utječe na stvaranje anaerobnih područja ispod aerobnih kolonija koja su tada pogodna za razvoj anaerobnih mikroorganizama, kao što su sulfat-reducirajuće bakterije koje pospješuju korozivske procese. Područja pod aerobnim kolonijama postaju anodna te se na njima odvija otapanje metala, dok se na katodnim područjima, opskrbljenim kisikom, odvija reakcija redukcije kisika.

*Uloga 4:* Biofilm utječe na promjene oksido-redukcijskih uvjeta na površini metala uronjenog u morsku vodu. Difuzija kisika u vodenom mediju je često ometana difuzijom i reakcijom kojom nastaju aerobni metaboliti u biofilmu. Mjerenjem koncentracije otopljenog kiska u biofilmu mikroelektrodom, otkriveno je kako je na udaljenosti od samo 180 mikrometara od površine metala koncentracija kisika jednaka nuli.<sup>46</sup> Iz tog razloga sulfat-reducirajuće bakterije, kojima su potrebni anaerobni uvjeti, mogu živjeti u sklopu biofilma iako se u morskoj vodi nalazi otopljeni kisik. Oksido-redukcijsko stanje unutar biofilma uvjetovano je potrebama koloniziranih mikroorganizama.

*Uloga 5:* Mijenjanjem strukture anorganskih pasivnih slojeva i povećanjem njihove topljivosti, biofilm utječe na njihovo uklanjanje s površine metala pa neki metabolički produkti mogu uzrokovati MIC. Primjerice, neke bakterije mogu reducirati  $Fe^{3+}$  u  $Fe^{2+}$ .<sup>47</sup> Na primjeru ugljičnog čelika uronjenog u morsku vodu primjećena je pojava lokaliziranog korozivskog napada ispod kolonija mikroorganizama kao posljedica diferencijalne aeracije između pokrivenih i nepokrivenih dijelova metalne površine. U tom slučaju dolazi do depasivacije površine metala zbog mikrobne reakcije redukcije netopljivih  $Fe^{3+}$  taloga u topljive  $Fe^{2+}$  ione.<sup>14</sup>

Mikrobiološka populacija unutar biofilma može utjecati na navedene efekte te može uzrokovati povećanje koncentracija raznih agresivnih nusprodukata mikrobiološkog metabolizma.

#### **2.4.4.2. Proces stvaranja biofilma**

Nakon kolonizacije mikroorganizama na čistu površinu metala, biofilm na početku eksponencijalno raste sve dok debljina biofilma ne počne utjecati na difuziju nutrijenata potrebnih za rast mikroorganizama ili dok se zbog prevelikog protoka vode dijelovi biofilma počnu otkidati s površine.

Razvoj biofilma je najbrži kada ga sačinjava populacija mikroorganizama koji jedni od drugih imaju izravne koristi.<sup>48</sup> Ravnotežna debljina biofilma kreće se od oko 500 do 1000  $\mu\text{m}$ , ali ona nije jednolična na cijeloj površini metala. Kako biofilm zreli, u njemu se akumuliraju enzimi i ostali proteini koji mogu međudjelovati s egzopolisaharidima i pritom tvoriti razne biokomplekse, koje čine zreli biofilm mnogo stabilnijim i otpornijim od novonastalog biofilma.<sup>4</sup>

Biofilm raste u nekoliko faza i njegove se karakteristike mogu s vremenom mijenjati. Tijekom ranih faza razvoja najprije se tragovi organskih tvari adsorbiraju na površinu i tvore primarni sloj, nakon čega se bakterije istovremeno adsorbiraju i desorbiraju s njega.<sup>49</sup> Prvotno vezanje bakterija za površinu odvija se pomoću povratnih adsorpcijskih procesa, koji su regulirani elektrostatskim privlačenjem i fizikalnom adsorpcijom, kao što su primjerice Van der Waalsove sile i hidrofobne interakcije, ali ne i kemisorpcijom.<sup>50, 51</sup> Jačina privlačnih sila ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima supstrata i stanju površine metala, primjerice hidrofobnost i površinski naboj. Prvotno vezanje bakterija je najvažniji korak u razvoju biofilma.<sup>52</sup> Već nakon nekoliko minuta od prvotnog vezanja, neke bakterije proizvode EPS kojima se dodatno pričvršćuju za površinu metala. Kako se imobilizirane bakterije i dalje množe, one proizvode sve više izvanstaničnog polimernog materijala, a biofilm dobiva svoju ravnotežnu debljinu od oko 500 do 1000  $\mu\text{m}$ . Kako se debljina biofilma povećava, difuzija otopljenih plinova i nutrijenata iz okolne vode postaje otežana. Novonastali uvjeti u biofilmu ne odgovaraju pojedinim vrstama mikroorganizama te se oni desorbiraju s njega ili ugibaju. Kako biofilm postupno slabi, sam protok vode ga otkida s površine metala, a područja bez biofilma ponovno koloniziraju novi mikroorganizmi i proces se kružno ponavlja, ostavljajući uvijek stalnu prosječnu debljinu biofilma od 500 do 1000  $\mu\text{m}$ .<sup>53</sup>

#### **2.4.5. Poveznica između igličaste i mikrobiološki uvjetovane korozije**

Sumnja da se radi o koroziji uzrokovanom biološkim faktorom javlja se u okolišnim uvjetima povoljnim za tu vrstu korozije. Ako je okruženje u kojem se metal nalazi vlažno i sadrži pogodne nutrijente, tada se treba uzeti u obzir biokorozija. U odsustvu svjetla ne može doći do rasta algi te se sumnja okreće na bakterije i gljivice. Ako su uvjeti anaerobni tada su uzročnici bakterije, obično uključujući sulfat-reducirajuće bakterije. U većini slučajeva mikrobiološki uzrokovanu koroziju prati stvaranje mulja i taloga ispod kojeg se stvaraju anaerobni uvjeti. Izgled površine očišćenog metala može također poslužiti kao dokaz biokorozije. Igličasta korozija upućuje na bakterijski uzrokovanu koroziju, iako neke aerobne bakterije tvore veća udubljenja ispod površine, nego na površini metala. Mreža urezanih linija upućuje da uzročnici mikrobiološki uvjetovane korozije mogu biti i hife gljivica. Kod jednolike korozije uzrok može biti mikrobiološka proizvodnja kiselina ili uzrok uopće ne mora biti biološke prirode.

#### **2.4.6. Metali podložni mikrobiološki uvjetovanoj koroziji u morskoj vodi**

U tablici 6 prikazani su konstrukcijski materijali koji se uobičajeno koriste u morskoj vodi. Podijeljeni su u kategorije, ovisno o njihovim investicijskim troškovima i troškovima održavanja. Prvoj kategoriji, materijalima niske investicijske cijene, pripadaju meki čelik i lijevano željezo, sa i bez

prevlaka. U morskim sustavima češće se primjenjuju korozijski postojanije legure poput bakrenih. Međutim, u posljednje vrijeme, sustavi bazirani na nehrđajućem čeliku visoke učinkovitosti, kao što je primjerice 6% Mo-superaustenitni i duplex čelik, češće se koriste kod primjerice naftnih platformi.

**Tablica 6.** Materijali korišteni u sustavima u morskoj vodi<sup>4</sup>

KONSTRUKCIJA	SUSTAV NISKIH INVESTICIJSKIH TROŠKOVA	SUSTAV NISKE CIJENE ODRŽAVANJA
Cijevi	Galvanizirani čelik	90/10 bakar-nikal
Prirubnice	Čelik	Lijevani ili kovani 90/10 bakar-nikal Čelik sa zavarenim slojem bakar niklene legure Mjed 6% Mo-austenitni duplex čelik
Plast izmjenjivača topline-pregrade	60/40 mjed/pomorski mesing	Nikal-aluminij bronca 90/10 bakar-nikal 6% Mo-austenitni duplex čelik
Plast izmjenjivača topline	Aluminijska mjed	70/30 bakar-nikal (uz 2% Fe + 2% Mn) 90/10 bakar-nikal
Kućište pumpe	Lijevano željezo ili olovna mjed	Lijevana 90/10 bakar-nikal legura Nikal-aluminij bronca Mjed Niklene legure
Ventil	Galvanizirano željezo	Monel legura 400 6% Mo-austenitni duplex čelik

## 2.5. Elektrokemijske metode ispitivanja korozijskih procesa<sup>1</sup>

U elektrokemijskoj kinetici na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju zbog toga što su reaktanti nabijene čestice, pa se stoga promjenom potencijala može utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije.

### 2.5.1. Mjerenje potencijala

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi minimalna električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjerenje elektromotorne sile između radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala, koja služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode.

Potencijali elektroda se obično izražavaju prema standardnoj vodikovoj elektrodi čiji je potencijal, prema konvenciji, *Međunarodni dogovor u Internacionalnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju, IUPAC, 1953.*, stalan i jednak nula volta ( $E^0 = 0,00 \text{ V}$ ) kod svih temperatura. Međutim, ova se elektroda zbog složenosti izrade i održavanja pri mjerenju u praksi ne upotrebljava kao referentna, nego se upotrebljavaju neke druge referentne elektrode kao zasićena kalomel elektroda ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

elektroda, Cu/CuSO<sub>4</sub> elektroda i druge. Mjerenjem potencijala, odnosno razlike potencijala, utvrđuje se je li korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se vremenom njezin mehanizam. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije.

## 2.5.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom, koje se još nazivaju DC – tehnike (*Direct Current technics*), i tehnike s izmjeničnom strujom, poznatije kao AC – tehnike (*Alternating Current technics*).

### 2.5.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potencioštatička i galvanostatička polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode, radne, odnosno ispitivanog metala, referentne te pomoćne elektrode. Kao referentna elektroda najčešće se koristi zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl ili Cu/CuSO<sub>4</sub>, a pomoćna elektroda najčešće je od platine ili grafita. Elektrode se spajaju na potencioštat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon, ili na galvanostat pomoću kojeg se kontrolira tok električne struje. Na potencioštatičkoj polarizaciji osniva se više metoda za određivanje brzine korozije, kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora.

#### 2.5.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Ova se metoda temelji na Butler – Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost struje o potencijalu:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (17)$$

gdje je:  $j$  – gustoća struje [A m<sup>-2</sup>];

$j_0$  – gustoća struje izmjene [A m<sup>-2</sup>];

$\eta$  – prenapon (elektrodni potencijal) [V],  $\eta = E - E^0$ ;

$z$  – broj elektrona;

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 9,648 \cdot 10^4$  C mol<sup>-1</sup>;

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1).

U svakom je sustavu ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje. Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kod vrlo



visokih prenapona, struja redukcije se može zanemariti te Butler – Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan jednadžbom (18).

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (18)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_0 + \left[ \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j \quad (19)$$

što se može pisati na sljedeći način:

$$\eta = a + b \log j \quad (20)$$

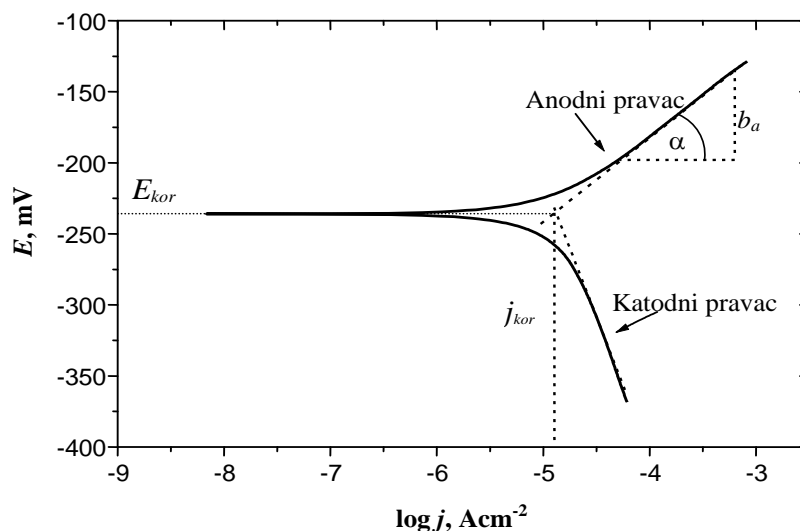
Jednadžba prikazana u ovom obliku naziva se Tafelova jednadžba. Parametri Tafelove jednadžbe su:

$$a_a = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_0 \quad b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \quad (21. 22)$$

$$a_k = \left[ \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \right] \log j_0 \quad b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \quad (23. 24)$$

i predstavljaju nagib (b) i odsječak (a) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. Na slici 1 prikazuje se postupak određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



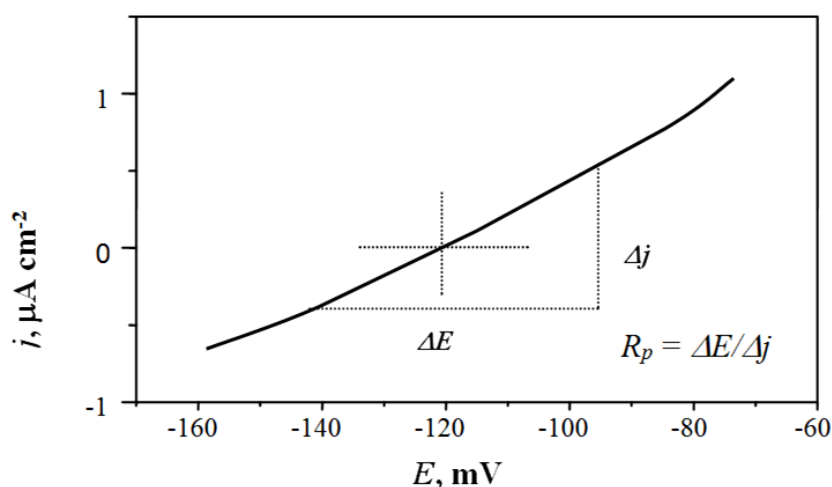
**Slika 1.** Princip Tafelove ekstrapolacije

### 2.5.2.1.2. Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Prema F.Mansfeldu<sup>54</sup>, odnos struje i potencijala je u tom području linearan, a vrijednost polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = S \cdot \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (25)$$

gdje je  $S$  – površina radne elektrode [ $\text{m}^2$ ];  $E$  – potencijal [mV];  $I$  – jakost struje [A]. Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 2.



**Slika 2.** Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu.

Wagner-Traudova jednadžba daje odnos između jakosti struje i potencijala, a prikazana je izrazom (26)

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_a} - \frac{2,303 \cdot (E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (26)$$

gdje je  $I_{kor}$  – jakost korozijske struje [A];  $E_{kor}$  – korozijski potencijal [mV];  $b_a$  i  $b_k$  – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

M.Stern i A.L.Geary<sup>55</sup> su na temelju izraza (26) postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora.

$$I_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (27)$$

### 2.5.2.2. Tehnike s izmjeničnom strujom

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća, počelo je određivanje polarizacijskog otpora pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se EIS metodi daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

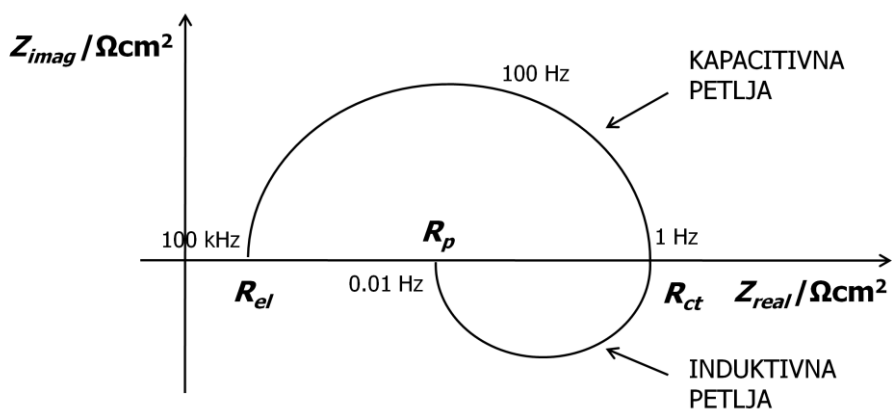
$$E = I \cdot R \quad (28)$$

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa analogna jednadžba glasi:

$$E = I \cdot Z \quad (29)$$

gdje je  $Z$  Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Nakon završenog eksperimenta, dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije u odnosu na realnu komponentu, za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 3 je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



**Slika 3.** Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Iz jednadžbe (30) se može odrediti gustoća korozijske struje,  $j_{kor}$ .

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (30)$$

### 3. MATERIJALI I METODE RADA

#### 3.1. Ispitivani konstrukcijski materijali

U ovom radu provedena su korozijska ispitivanja četiri različitih metala, često korištenih u sustavima morske vode te mikrobiološka analiza biofilma s površine metala kao i uzoraka morske vode. Ispitivani metali su legirani čelik s 4,4% Cr, nehrđajući čelik SS 310, bakar niklena legura 70Cu-30Ni te titan. Koroziju ugljičnog čelika u morskoj vodi kontrolira dostupnost kisika, odnosno koncentracija kisika na površini metala. Nehrđajući čelik nije podložan udarnom napadu, ali je sklon točkastoj i jamičastoj koroziji u uvjetima malog protoka što se mora uzeti u obzir pri upotrebi u morskoj vodi. U posljednje vrijeme radi se na razvijanju vrsta nehrđajućeg čelika otpornog prema jamičastoj i točkastoj koroziji. Bakar niklene legure, kao što je 70Cu-30Ni te legure s titanom nisu podložne točkastoj i jamičastoj koroziji pri malim protocima morske vode. Međutim, visoke nabavne cijene ograničavaju njihovu upotrebu u sustavima morske vode. Bakrene legure podliježu udarnom napadu, odnosno zamoru pri velikim brzinama protoka budući da se pri velikim brzinama otklanjaju zaštitni slojevi i nastupa erozijska korozija.

Sastav pojedinih metala, od kojih su izrađene ispitivane radne elektrode, prikazan je u tablici 7.

**Tablica 7.** Kemijski sastav ispitivanih metala, mas%

Kemijski sastav	C	Si	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Mn	Ti	Fe
Legirani čelik 4,4% Cr	0,38	1,12	4,44	1,25	-	-	0,35	-	-	92,46
SS 310	<0,25	<1	24-26	<3	-	19-22	-	<2	-	>50
70Cu-30Ni	-	-	-	-	67,3	31,0	-	1,0	-	0,7
Titan	-	0,2	0,5	-	0,2	0,5	0,5	0,5	97,3	0,3

##### 3.1.1. Postupak izrade radne elektrode

Uzorci svih metala, legiranog čelika s 4,4% Cr, nehrđajućeg čelika SS 310, bakar niklene legure 70Cu-30Ni te titana, pripremaju se na isti način. Prvi korak u pripremi uzoraka je rezanje uzoraka određenih dimenzija na strojnoj pili. U tablici 8 su prikazane promjeri uzoraka pojedinih metala i njihove površine.

**Tablica 8.** Promjeri i površine uzoraka pojedinih metala

Vrsta metala	Promjer, cm	Površina, cm <sup>2</sup>
Legirani čelik 4,4% Cr	1,60	2,01
SS 310	1,27	1,27
70Cu-30Ni	1,30	1,33
Titan	1,00	0,79

Zatim se izrezani metal zavari na bakrenu žicu te tako pripremljen uzorak se pomoću kalupa zalijeva dvokomponentnom epoksidnom smolom i suši 24 sata, što je prikazano na slici 4.



**Slika 4.** Postupak pripreme radnih elektroda, postavljanje kalupa i izolacija dvokomponentnom epoksidnom smolom

Nakon otvrdnjivanja smole, uzorak se mehanički obrađuje brusnim papirom, granulacije 80, 120, 400, 600, 800, 1200 i 1500. Na slici 5 je prikazana prednja i stražnja strana gotove elektrode, spremne za rad.



**Slika 5.** Prednja i stražnja strana gotove elektrode

### 3.2. Postupak uzorkovanja morske vode

Pravilan način uzorkovanja morske vode ključan je preduvjet točnosti provedene analize, posebice s mikrobiološkog stajališta. Uzorak mora predstavljati cjelinu iz koje je uzet, odnosno mora biti reprezentativan kako bi se provedena laboratorijska analiza mogla analogno primjeniti i na realne uvjete. Prilikom uzorkovanja važno je voditi računa kako o dubini tako i o količini uzorka, ovisno o željenoj analizi. Vrlo je važno da se ne uzorkuje površinska voda budući da je ona zbog prodiranja sunčeva UV zračenja kroz prvih nekoliko desetaka centimetara relativno sterilna. Također na površini vode mogu biti prisutne nečistoće, kao primjerice lišće, eutrofikacije i drugo.

Uzorke je potrebno prikupiti u posebnim mikrobiološki i kemijski čistim staklenim bocama. Prilikom transporta uzorke je potrebno čuvati u prijenosnim hladnjacima, kao što je to bio slučaj u ovome radu, budući da je korištena voda dostavljena iz okolice grada Splita. Uzorci vode su prikupljeni jednom tjedno kroz vremenski period od 40 dana u staklenim bocama od 2000 mL, od kojih je jedan dio vode steriliziran metodom membranske filtracije, a drugi je korišten kao takav.

Na ovakvom principu je rađeno kako bi se dokazala razlika između korozijskih procesa u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi, odnosno kako bi se dokazalo da se u prirodnoj morskoj vodi nalaze mikroorganizmi, uzročnici mikrobiološki uvjetovane korozije. Prilikom zamjena voda vodilo se računa da se u uzorcima u kojima se stvorio talog korozijskih produkata i muljevite tvorevine biofilma pažljivo ukloni ustajala voda, a da se pritom postupkom dekantiranja zadrži talog. Spomenuti talog podvrgnut je mikrobiološkoj analizi, kao testu kojim se dokazuje prisutstvo sulfat-reducirajućih bakterija, glavnih uzročnika mikrobiološki uvjetovane korozije, o čemu će biti govora u daljem tekstu rada. Na dan zamjena voda nisu vršena mjerenja jer elektrokemijski sustav zahtjeva određeni period stabilizacije. Radne elektrode konstantno su bile izložene utjecaju prirodne i sterilizirane morske vode, tijekom 40 dana provođenja eksperimenta.

### 3.3. Sterilizacija morske vode metodom membranske filtracije

Uzorci morske vode su sterilizirani metodom membranske filtracije. Filtracija podrazumijeva propuštanje tekućine kroz polupropusnu pregradu, odnosno membranu, s ciljem da se iz nje odstrane nepoželjne čvrste čestice. Primjenjuje se za uklanjanje koloidnih čestica i mikroorganizama, prvenstveno bakterija, koji su nakon procesa taloženja zaostali u vodi. Sterilizacija je specifičan način filtracije koji je vrlo pogodan za protočno kondicioniranje većih količina morske vode.

Procesi membranskog procjeđivanja, odnosno membranske filtracije, predstavljaju oblik gravitacijskog procjeđivanja u kojem se koristi svojstvo polupropusnih sredina, odnosno membrana. Princip rada membrana je takav da se voda namijenjena filtriranju dovodi u nosivi element, membransko kućište, u kojemu se nalaze membrane. Na membranama se razdvaja filtrirana voda - filtrat, koja prolazi kroz membrane, i izdvojene otpadne tvari - retenat, koje se zaustavljaju na membrani i odstranjuju. Područje djelovanja procesa membranske filtracije prvenstveno ovisi o veličini čestica koje treba izdvojiti iz vode.

U ovom radu je za potrebe sterilizacije morske vode korištena protočna pumpa s membranskim filtrom, *Hydrophilic Polypropylene Membrane Filters, PALL*, promjera 47 mm i veličine pora 0,2  $\mu\text{m}$ . Tjedno je sterilizirano 1000 mL morske vode kojom se potom zamjenjivala ustajala sterilizirana morska voda. Aparatura korištena pri sterilizaciji morske vode prikazana je na slici 6.



**Slika 6.** Aparatura korištena pri sterilizaciji morske vode metodom membranske filtracije

### 3.4. Ispitivanje korozijskog ponašanja elektrokemijskim metodama

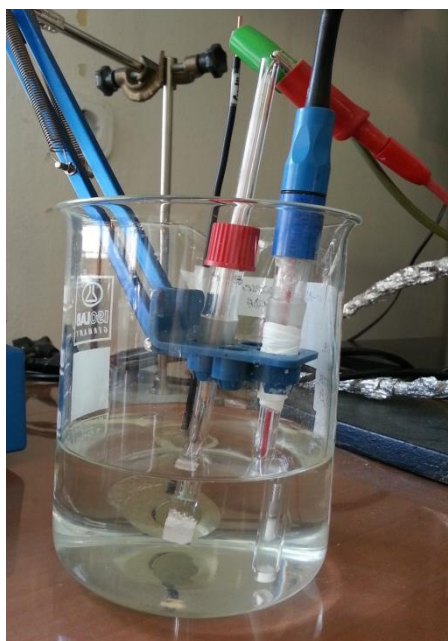
Ispitivanje korozijskih procesa na površini metala uronjenih u morsku vodu provodi se paralelno na dva uzorka za svaki pojedini metal kako u prirodnoj tako i u steriliziranoj morskoj vodi, sveukupno na osam različitih uzoraka, prikazanih na slici 7.



**Slika 7.** Uzorci metala uronjeni u prirodnu morsku i steriliziranu morsku vodu

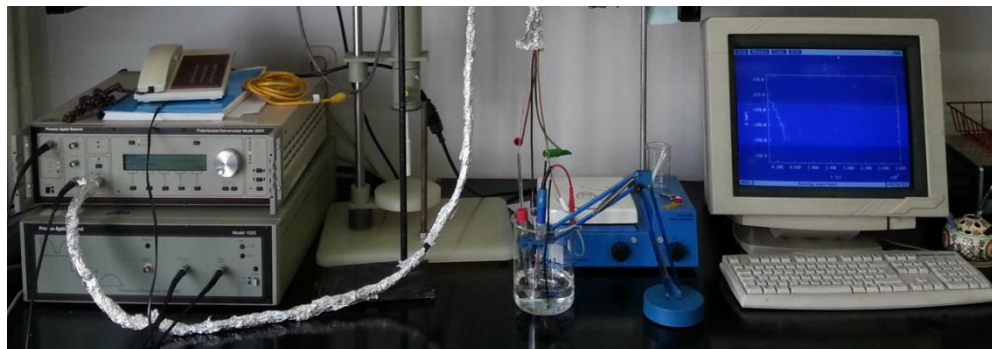
Provedena su elektrokemijska ispitivanja, koja uključuju mjerenje potencijala otvorenog kruga te mjerenje brzine korozijskih procesa. Brzina korozijskih procesa određivana je metodama linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije koji predstavljaju tehnike ispitivanja s istosmjernom strujom. Od tehnika koje koriste izmjeničnu struju, u ovom radu, provedeno je ispitivanje metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Samom ispitivanju prethodi postavljanje troelektrodnog sustava, prikazanog na slici 8, koji se pri svakoj analizi ovoga rada sastojao od referentne, zasićene kalomel elektrode, platinaste protuelektrode i radne elektrode načinjene od željenog metala.



**Slika 8.** Troelektrodni sustav

Elektrode se spajaju na potenciostat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon. Na slici 9 je prikazana korištena aparatura za mjerenje AC- i DC-tehnikama.



**Slika 9.** Aparatura korištena pri mjerenju AC- i DC-tehnikama

DC-tehnikama snimaju se krivulje polarizacije struja-napon te se dobiva uvid o korozijskom ponašanju određenog metala na temelju anodnih i katodnih krivulja u određenom mediju. Tehnike koje koriste istosmjernu struju kao izvor pobude destruktivne su za ispitivani uzorak što znači da utječu na ravnotežu sustava te ubrzavaju korozijske procese. Polarizacijski otpor mjereno je tri do četiri puta tjedno kroz 40 dana, dok je metodom Tafelove ekstrapolacije mjerenje izvršeno na kraju provedene analize kao i na početnim uzorcima. Razlog tome je iznimna destruktivnost metode Tafelove ekstrapolacije u usporedbi s metodom linearne polarizacije. Mjerenja su provedena uz pomoć uređaja *PAR Potentiostat / Galvanostat Model 263A*, a podaci analizirani programom *Corrosion Analysis Software Model 352/252*.

AC-tehnikama određivan je impedacijski spektar uzoraka željenih metala u elektrolitu, odnosno u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi. Iz razloga što AC-tehnike koriste izmjeničnu struju kao izvor pobude, one su gotovo nedestruktivne i ne ostavljaju tragove mjerenja na uzorcima u elektrolitu te su kao takve prioritetne prilikom ispitivanja brzine korozijskih procesa. Mjerenja su provedena pomoću uređaja *PAR Potentiostat / Galvanostat Model 263A* i *PAR Analyzer Frequency Model 1025*, a podaci prikazani analizirani programom *PowerSuite*.

### **3.5. Optička i skenirajuća elektronska mikroskopija**

Nakon 40 dana izlaganja morskoj i steriliziranoj morskoj vodi, površine uzoraka metala promatrane su optičkim mikroskopom *Dino-Lite ProHR*, povećanja 50x i 250x. Iako je optička mikroskopija jedna od osnovnih metoda za ispitivanje prostorne strukture materijala zbog valne duljine vidljivog zračenja od  $10^2$  do  $10^3$  nm, njena je moć razdvajanja ograničena na detalje strukture istog reda veličine što spada u domenu ispitivanja makroskopskih defekata. Optička mikroskopija korištena je kao preliminarna vizualna analiza.

Za razliku od optičkog mikroskopa, osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka.



Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzijska slika valnih duljina elektrona jedinstven za element koji se nalazi uzorku. Različito od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Prilikom snimanja odabranih uzoraka, odnosno svih uzoraka uranjenih u morsku vodu, korišten je skenirajući elektronski mikroskop *Tescan VEGA3 SEM*, energije elektrona od 200 eV do 30 keV, a udio pojedinih elemenata određivan je EDX analizom. Na slici 10 su prikazani optički i skenirajući elektronski mikroskopi korišteni u ovom radu.



**Slika 10.** Optički mikroskop (*lijevo*) i skenirajući elektronski mikroskop (*desno*)

### **3.6. Identifikacija mikroorganizama uzročnika mikrobiološki uvjetovane korozije**

Kako bi se potvrdilo da se radi o mikrobiološki uvjetovanoj koroziji metala u morskoj vodi potrebno je dokazati prisutstvo mikroorganizama. To nije moguće bez upotrebe posebnih mikrobioloških tehnika, a takve analize je teško provesti na mjestu pojave korozije. Također, testove je potrebno provoditi koristeći uzorke iz prirodnog okruženja metala te, ako je ikako moguće, analizirati mulj, talog i ostale slojeve koji prekrivaju površinu korodiranog metala. Kako bi uzorak bio reprezentativan, prilikom uzorkovanja, važno je uzimati uzorke s površine. Isto tako su od iznimne važnosti dobra tehnika uzorkovanja i ispravno rukovanje uzorcima. Mikrobiološki je analizirano osam uzoraka površine metala te uzorci morske i sterilizirane morske vode.

#### **3.6.1. Izolacija sulfat-reducirajućih bakterija iz uzoraka morske vode**

Prilikom izolacije SRB, anaerobnih, Gram negativnih bakterija koje reduciraju sulfat do sumporovodika, korištena je diferencijalna hranjiva podloga *Sulfate API Agar*. U podlozi prisutan sulfat bakterije ove vrste metaboličkim procesima prevode do sumporovodika koji se s željezom, koji se u podlozi nalazi u obliku željezo amonij sulfata taloži u obliku željezova sulfida te daje karakteristično crno obojenje hranjive podloge.

*Sulfate API Agar* pripremljen je otapanjem u deioniziranoj vodi uz dodatak natrijeva laktata kao izvora ugljika, odnosno nutrijenata potrebnih za rast spomenutih bakterija. Podloga je potom sterilizirana u autoklavu pod tlakom od 1,1 atm i temperature 121 °C kroz 15 minuta.

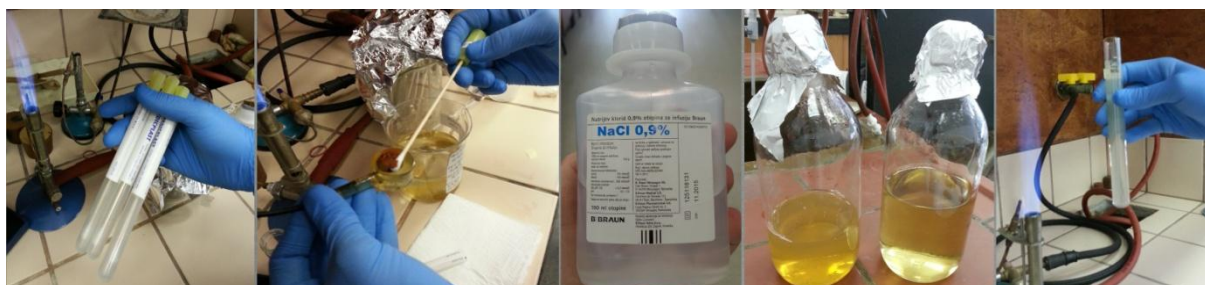
Sterilnom tehnikom rada inokuliran je 1 mL uzorka morske vode, u kojoj je prethodno bio uronjen metal, u sterilnu epruvetu od 10 mL. Uzorak vode zaliven je s 9 mL hranjive podloge te kružnim pokretima homogeniziran kako bi se uzorak raspodijelio po cijeloj podlozi. Epruveta je potom hladjena pod mlazom hladne vode dok se podloga u njoj nije skrutila. Uzorci su inkubirani na propisanoj temperaturi od 30 °C kroz 7 dana. Na slici 11 je prikazan postupak rada izolacije sulfat-reducirajućih bakterija iz uzoraka morske vode.



**Slika 11.** Postupak izolacije sulfat-reducirajućih bakterija iz uzoraka morske vode

### 3.6.2. Izolacija sulfat-reducirajućih bakterija sa površine metala

Izolacija sulfat-reducirajućih bakterija s površine metala vrši se metodom brisa. Sterilni štapić za bris s vatenom glavom umočen je u 3 mL sterilne fiziološke otopine (0,9% NaCl). Potom je istim prebrisana površina analiziranog metala te ponovno uronjen u spomenutu fiziološku otopinu. 1 mL uzorka fiziološke otopine sa suspendiranim stanicama inokuliran je u sterilne epruvete od 10 mL i zaliven s 9 mL hranjive podloge. Kružnim pokretima uzorak je homogeniziran kako bi se raspodijelio po cijeloj podlozi. Epruveta je potom hladjena pod mlazom hladne vode dok se podloga u njoj nije skrutila. Uzorci su inkubirani na propisanoj temperaturi od 30 °C kroz 7 dana. Postupak rada izolacije sulfat-reducirajućih bakterija sa metalne površine metodom brisa je prikazan na slici 12.



**Slika 12.** Postupak izolacije sulfat-reducirajućih bakterija sa metalne površine metodom brisa

### 3.6.3. Izolacija aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* iz uzoraka morske vode

Prilikom izolacije aerobnih, Gram negativnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* korištena je selektivna hranjiva podloga *Cetrimide Agar*, koja sadrži selektivni agens cetrimid koji inhibira rast svih

ostalnih mikrobnih vrsta. Cetrimid također potiče proizvodnju pigmenta kao što je biocijanin i fluorescin koji bakterije iz porodice *Pseudomonadaceae* boji karakterističnim plavo – zelenim ili žuto – zelenim bojama.

*Cetrimide Agar* pripremljen je otapanjem u deioniziranoj vodi uz dodatak glicerola kao izvora ugljika, odnosno nutrijenata potrebnih za rast spomenutih bakterija. Podloga je potom sterilizirana u autoklavu pod tlakom od 1,1 atm i temperature 121 °C kroz 15 minuta.

Sterilnom tehnikom rada otpipetiran je 1 mL uzorka morske vode, u kojoj je prethodno bio uronjen metal, u sterilnu petrijevu zdjelicu. Uzorak je zaliven hranjivom podlogom te kružnim pokretima homogeniziran kako bi se uzorak raspodijelio po cijeloj podlozi. Uzorci su inkubirani na propisanoj temperaturi od 37 °C kroz 48 sati. Na slici 13 je prikazan postupak izolacije aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* iz uzorka morske vode.



**Slika 13.** Postupak izolacije aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* iz uzorka morske vode

#### 3.6.4. Izolacija aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* s površine metala

Izolacija aerobnih bakterije iz porodice *Pseudomonadaceae* s površine metala vrši se metodom brisa. Sterilni štapić za bris s vatenom glavom umočen je u 3 mL sterilne fiziološke otopine (0,9% NaCl). Potom je istim prebrisana površina analiziranog metala te ponovno uronjen u spomenutu fiziološku otopinu. 1 mL uzorka fiziološke otopine sa suspendiranim stanicama inokuliran je u sterilne petrijeve zdjelice i zaliven hranjivom podlogom. Kružnim pokretima uzorak je homogeniziran kako bi se raspodijelio po cijeloj podlozi. Uzorci su inkubirani na propisanoj temperaturi od 37 °C kroz 48 sati. Na slici 14 je prikazan postupak izolacije aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* s površine metala

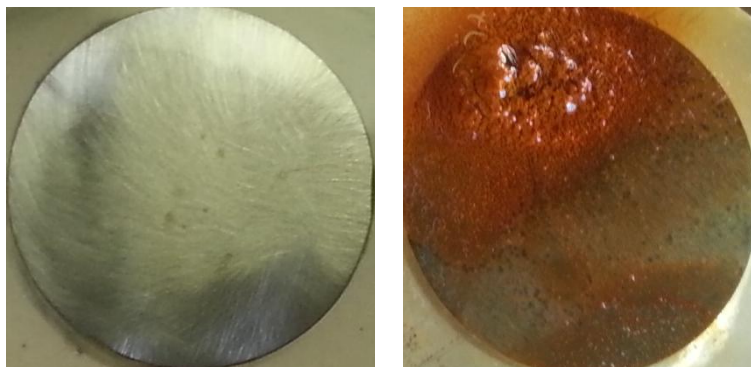


**Slika 14.** Postupak izolacije aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* s površine metala

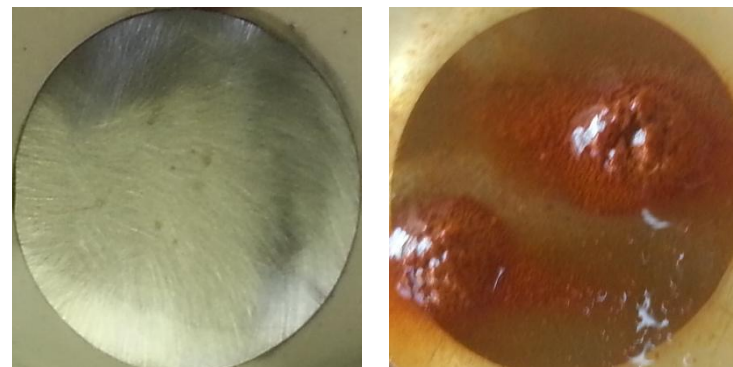
## 4. REZULTATI

### 4.1. Niskolegirani čelik s 4,4% Cr

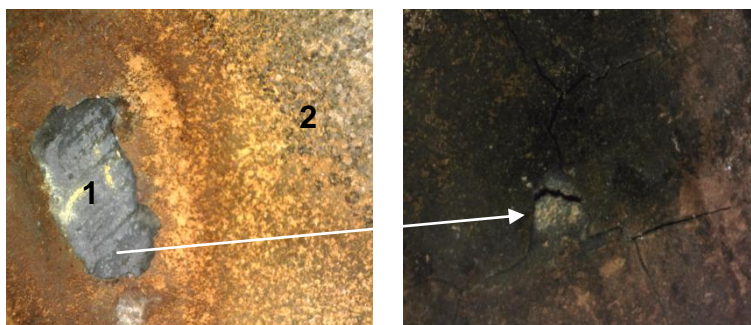
#### 4.1.1. Rezultati analize površine metala



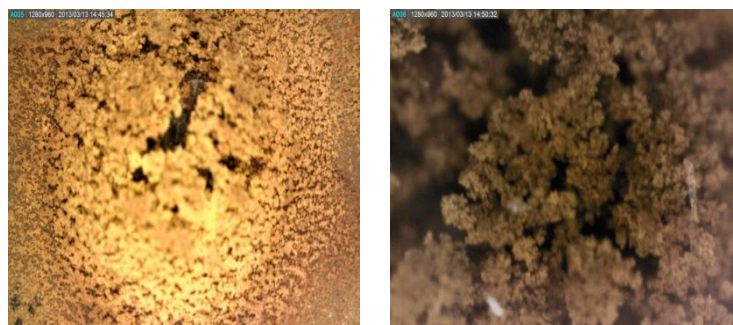
**Slika 15.** Površina metala, prvi i posljednji dan za MV



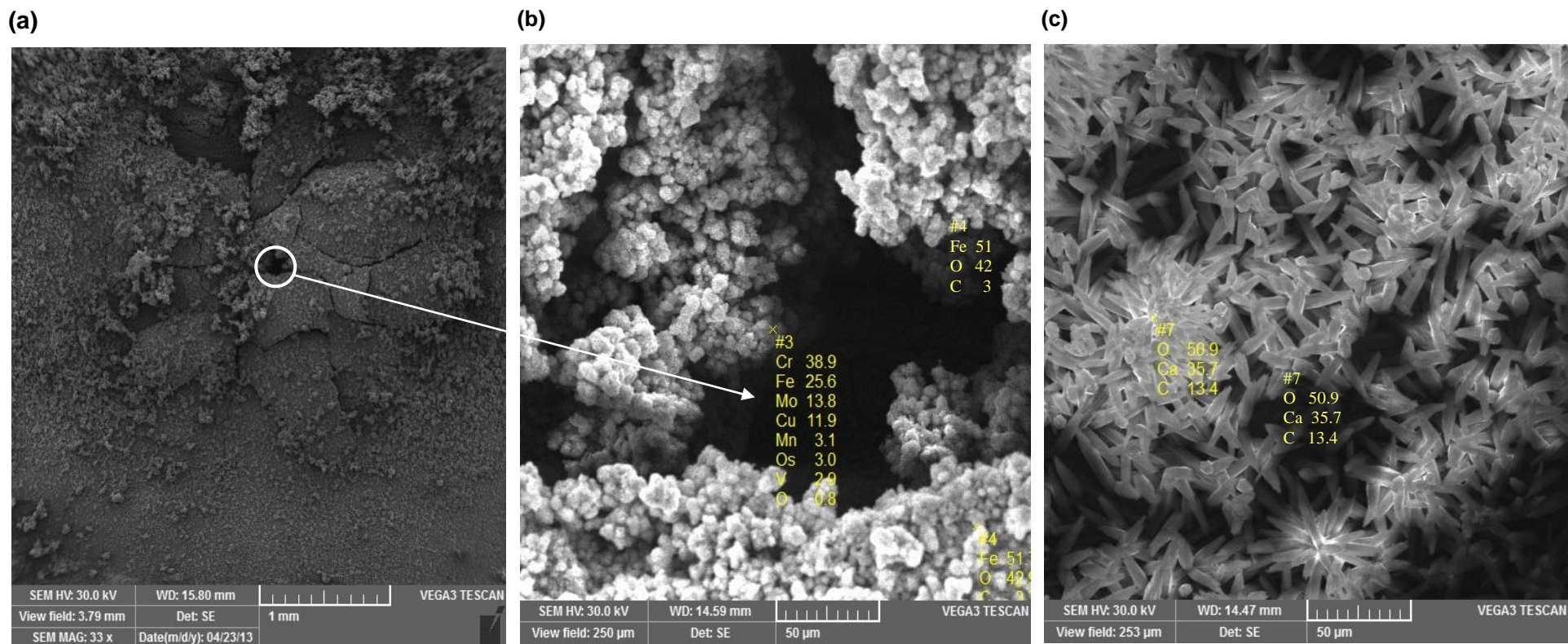
**Slika 16.** Površina metala, prvi i posljednji dan za ST



**Slika 17.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (MV)

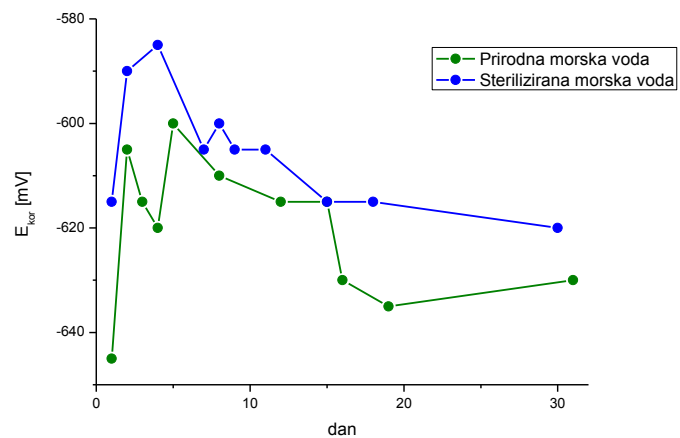


**Slika 18.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (ST)

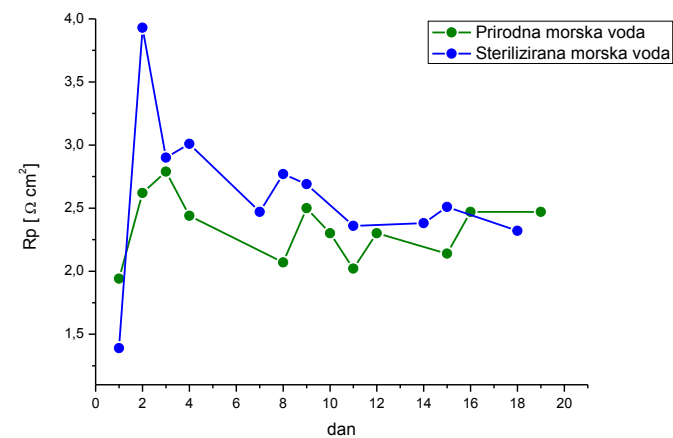


**Slika 19.** SEM, **(a)** (povećanje 33x) prikazuje dio površine metala nakon 30 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi na kojoj su vidljive pukotine; **(b)** analiza dijela površine označenog točkom 1 na slici 17, **(c)** analiza dijela površine označenog točkom 2 na slici 17.

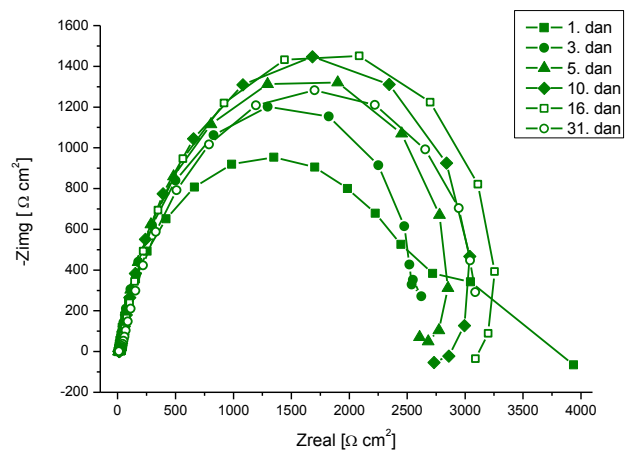
#### 4.1.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozivnih procesa



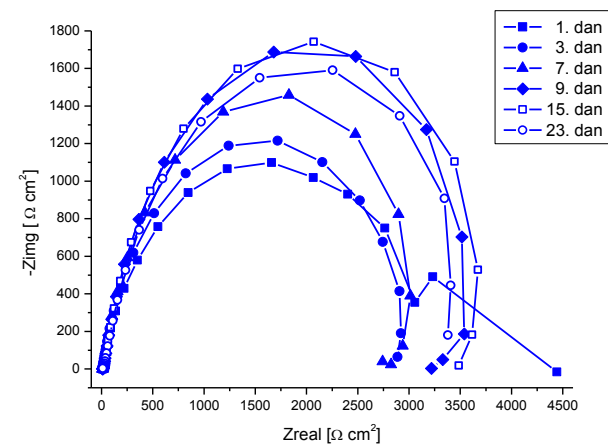
Slika 20. Rezultati mjerenja  $E_{kor}$  po danima



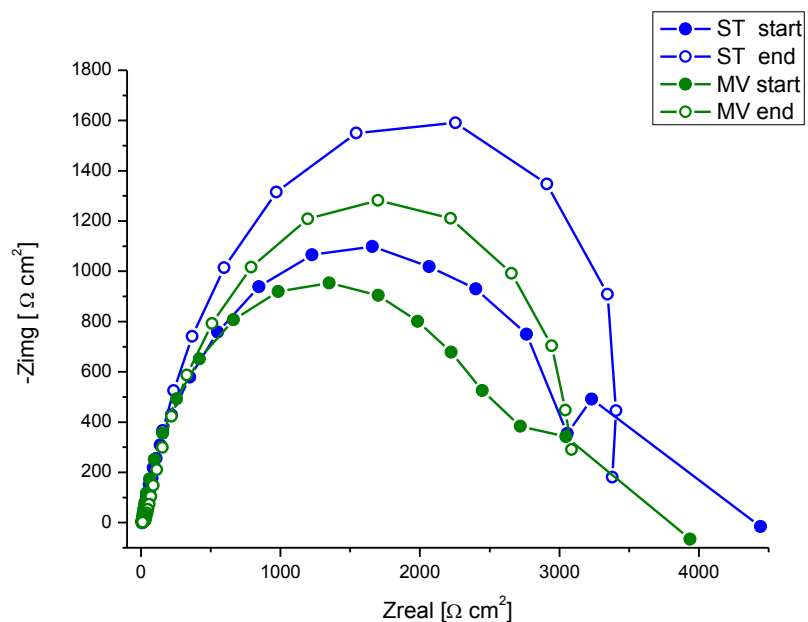
Slika 21. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije po danima



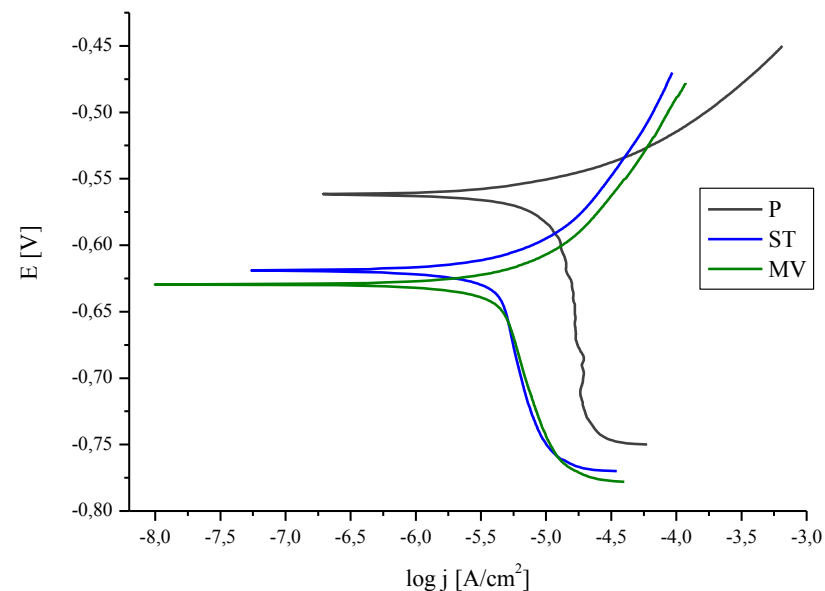
Slika 22. Rezultati EIS u prirodnoj morskoj vodi



Slika 23. Rezultati EIS u steriliziranoj morskoj vodi



**Slika 24.** Usporedba promjene korozijskog ponašanja prvog i posljednjeg dana mjerenja za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu



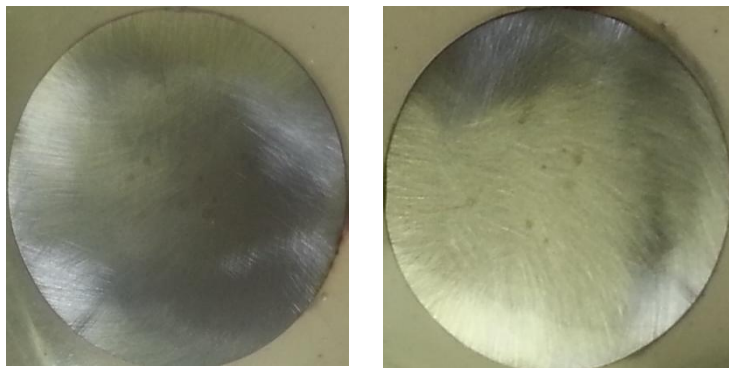
**Slika 25.** Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu te za početno stanje (*crno*)

**Tablica 9.** Elektrokemijski polarizacijski parametri izračunati iz Tafelovih pravaca

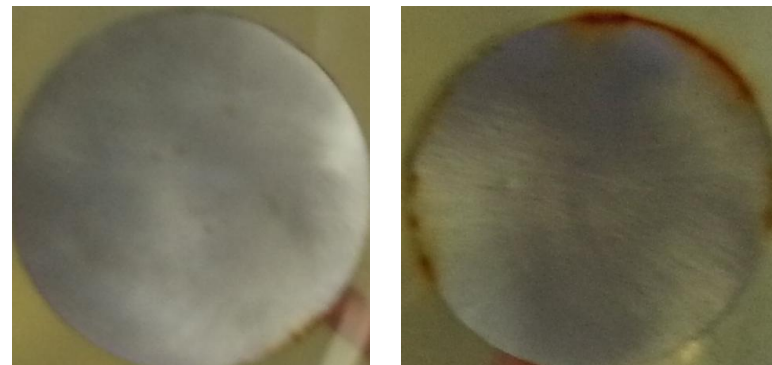
Uzorak metala	$E_{kor}$ (V)	$j_{kor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Brzina korozije (mm/god)
Legirani čelik s 4,4% Cr	Prirodna morska voda	$4,63 \cdot 10^{-5}$	0,538
	Sterilizirana morska voda	$3,29 \cdot 10^{-5}$	0,384

## 4.2. Nehrdajući čelik SS310

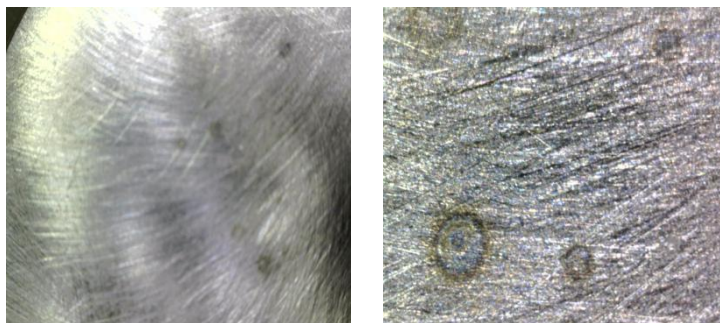
### 4.2.1. Rezultati analize površine metala



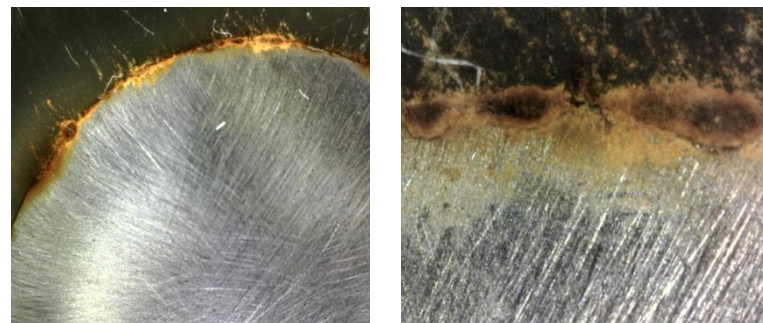
**Slika 26.** Površina metala, prvi i posljednji dan za MV



**Slika 27.** Površina metala, prvi i posljednji dan za ST

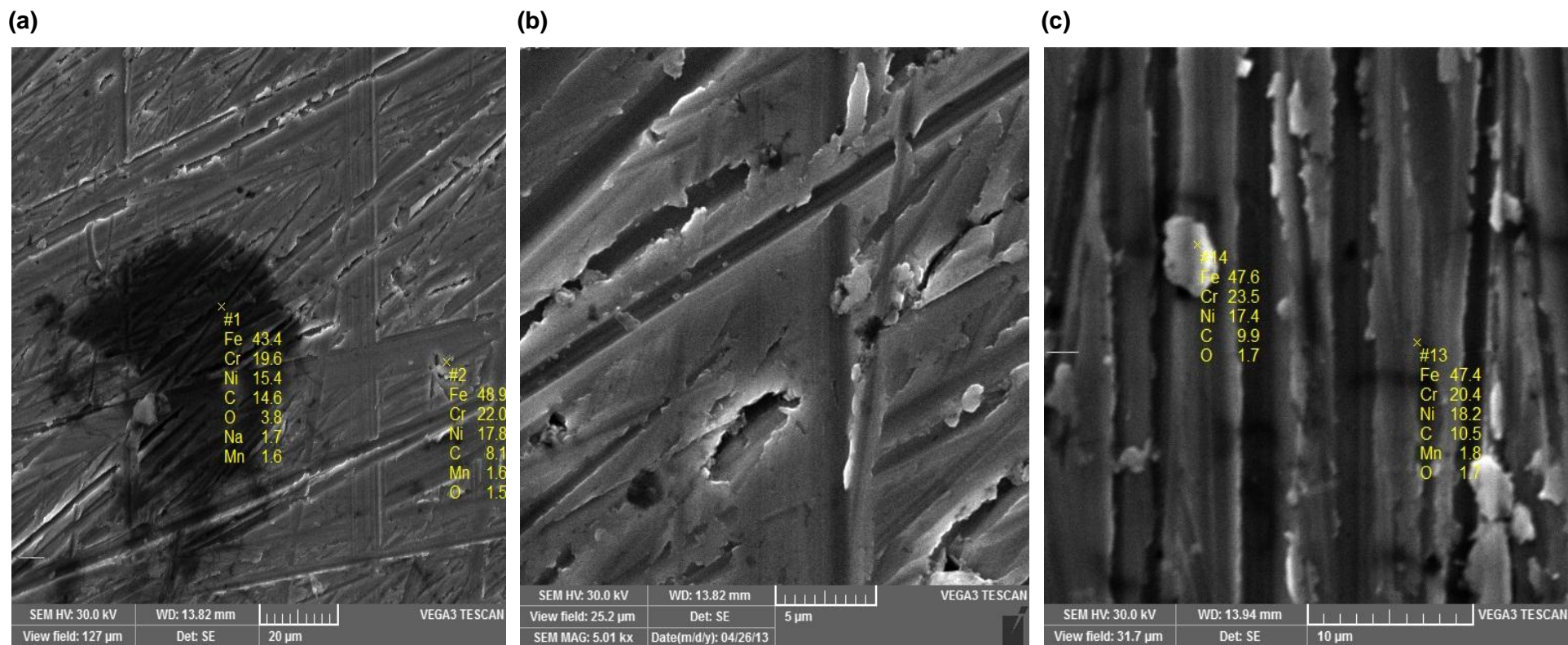


**Slika 28.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (MV)



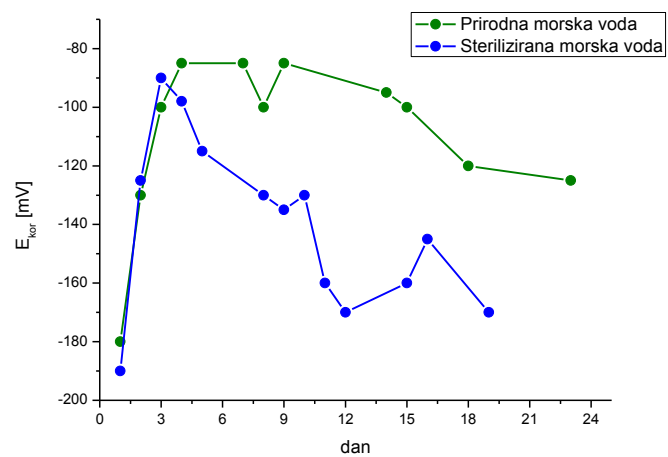
**Slika 29.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (ST)



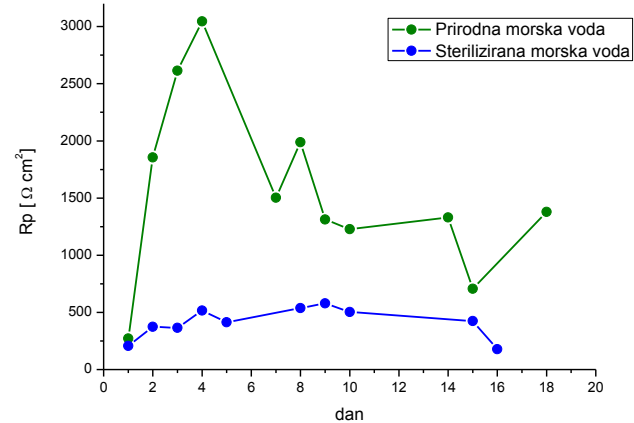


**Slika 30.** SEM, **(a)** (povećanje 600x) prikazuje dio površine metala nakon 30 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi na kojoj je vidljiv izraženi *pitt* koji je zamijećen i na optičkom mikroskopu na oba povećanja, 50x i 250x, **(b)** (povećanje: 5000x) prikazuje lokaliziranu koroziju, **(c)** (povećanje: 4000x) prikazuje sastav jamica na površini metala.

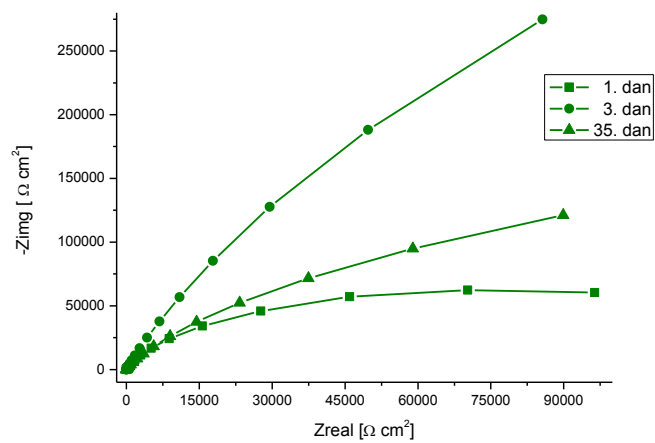
#### 4.2.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozivnih procesa



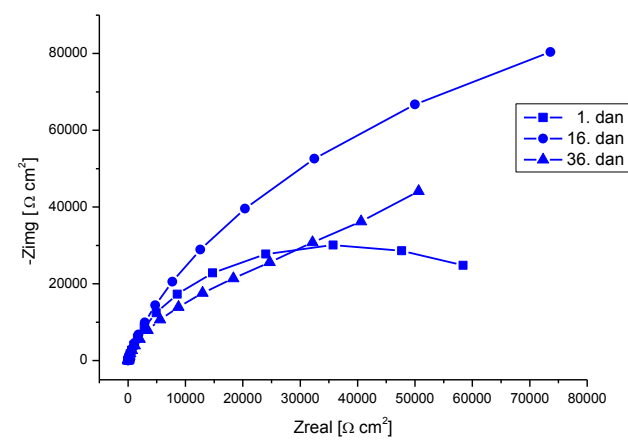
Slika 31. Rezultati mjerenja  $E_{kor}$  po danima



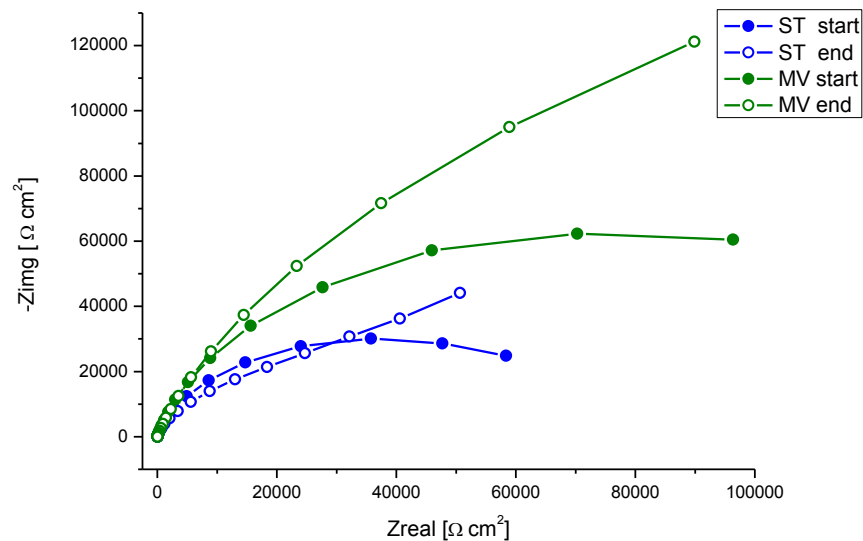
Slika 32. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije po danima



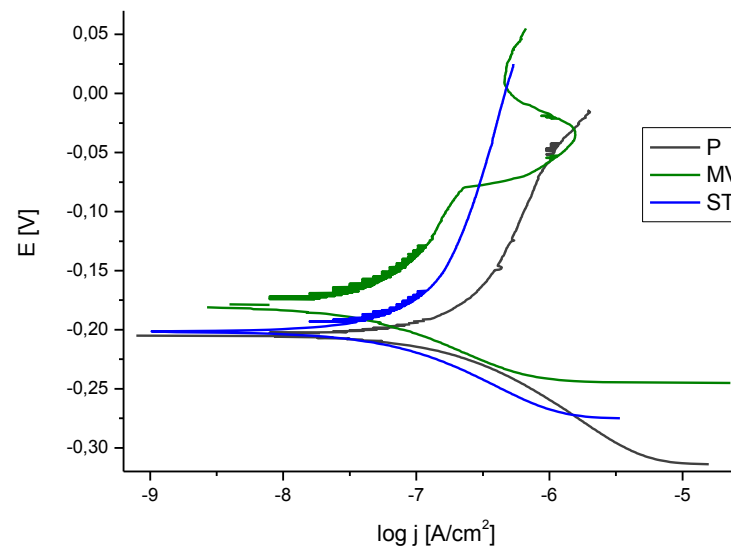
Slika 33. Rezultati EIS u prirodnoj morskoj vodi



Slika 34. Rezultati EIS u steriliziranoj morskoj vodi



**Slika 35.** Usporedba promjene korozivskog ponašanja prvog i zadnjeg dana mjerenja za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu



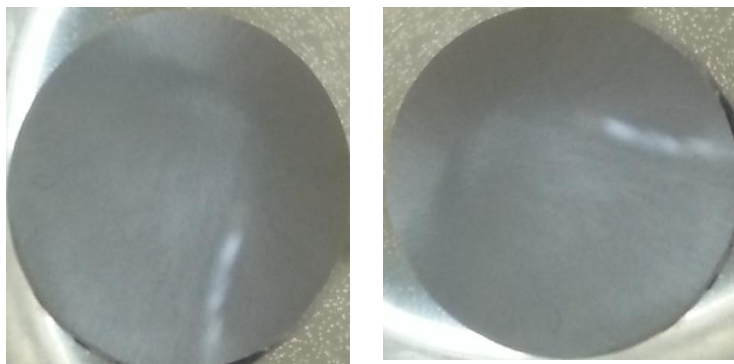
**Slika 36.** Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu te za početno stanje (*crno*)

**Tablica 10.** Elektrokemijski polarizacijski parametri izračunati iz Tafelovih pravaca

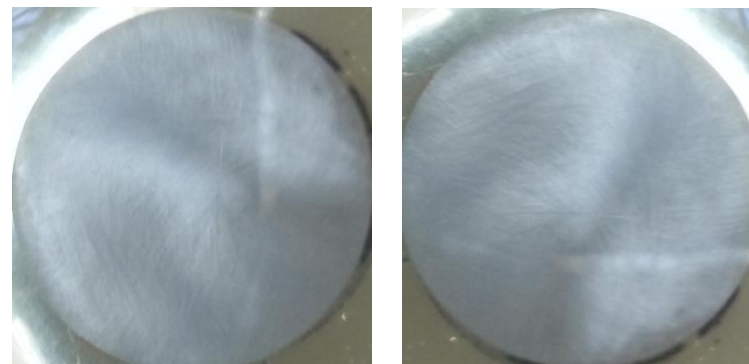
Uzorak metala		$E_{kor}$ (V)	$j_{kor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Brzina korozije (mm/god)
Nehrđajući čelik SS 310	Prirodna morska voda	-0,179	$4,10 \cdot 10^{-8}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$
	Sterilizirana morska voda	-0,201	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$

### 4.3. Bakar niklena legura 70Cu-30Ni

#### 4.3.1. Rezultati analize površine metala



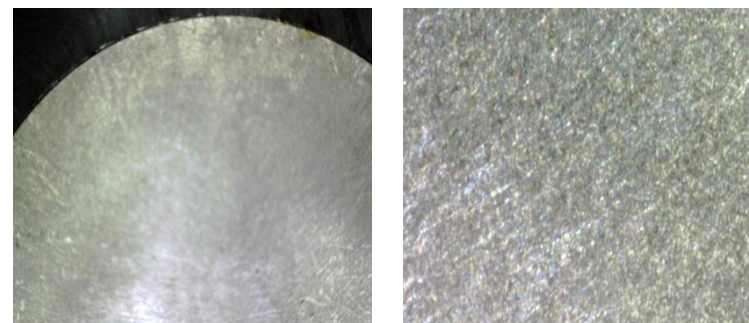
**Slika 37.** Površina metala, prvi i posljednji dan za MV



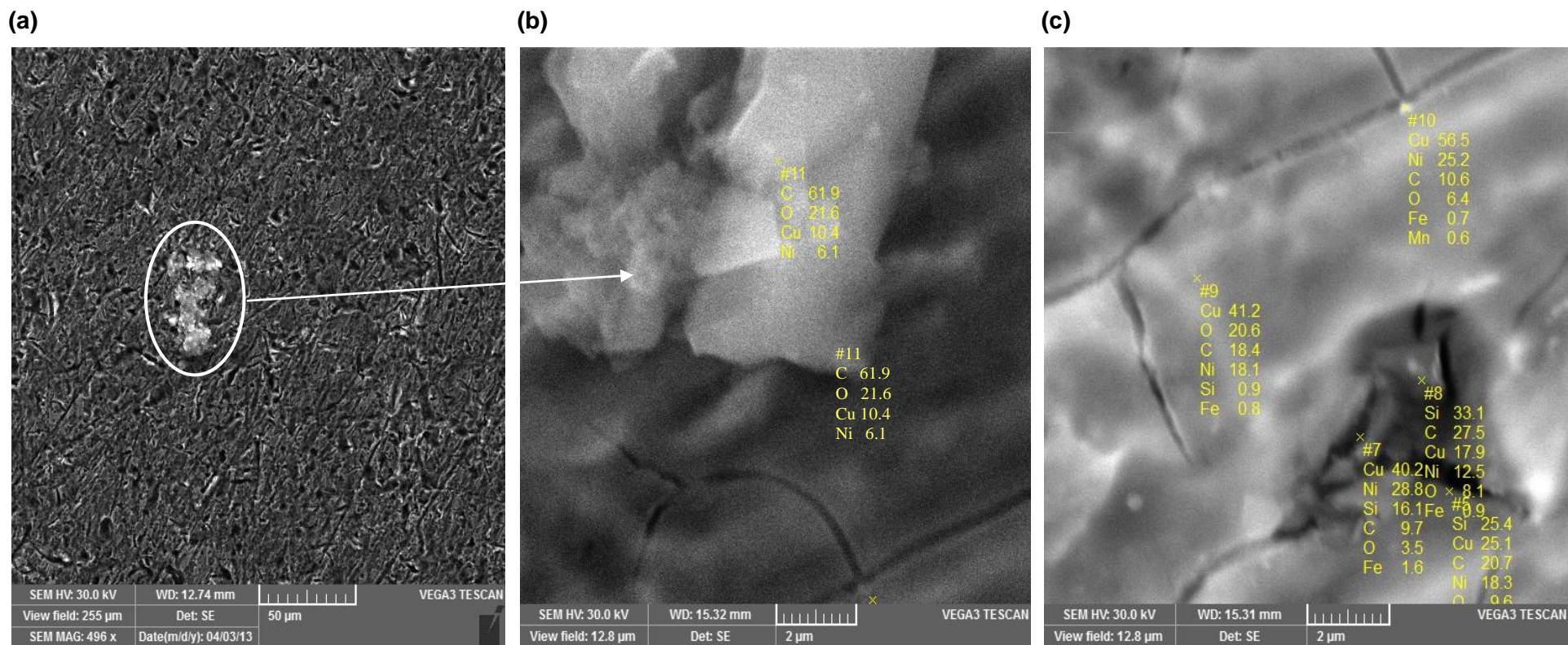
**Slika 38.** Površina metala, prvi i posljednji dan za ST



**Slika 39.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (MV)

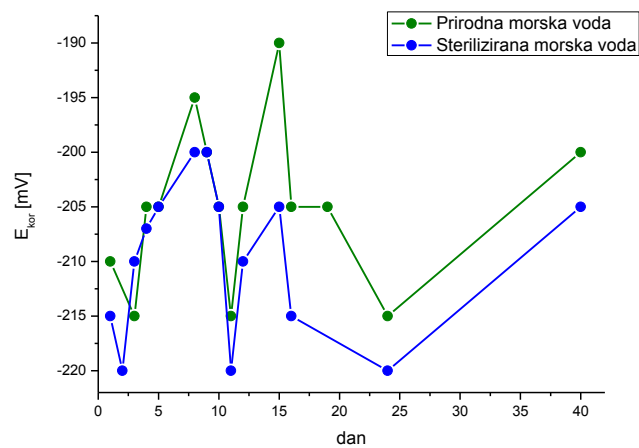


**Slika 40.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (ST)

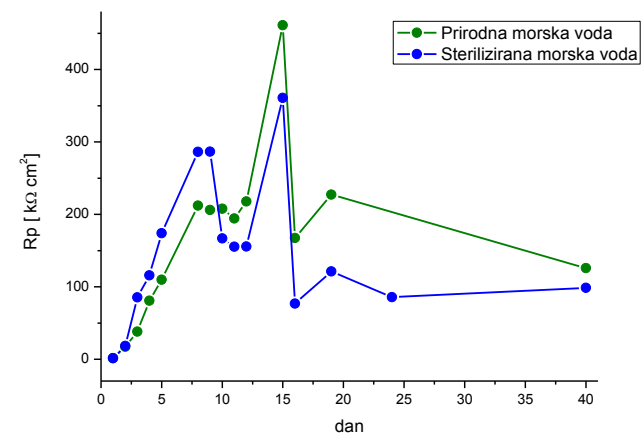


**Slika 41.** SEM, **(a)** (povećanje 500x) prikazuje dio površine metala nakon 40 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi na kojoj je vidljiva vrlo izražena lokalizirana korozija koja nije zamijećena na optičkom mikroskopu, **(b)** (povećanje: 1500x) prikazuje sastav bijele tvari označene na slici 45 (a), **(c)** (povećanje: 9000x) prikazuju razliku između sastava metala te jamice na površini metala.

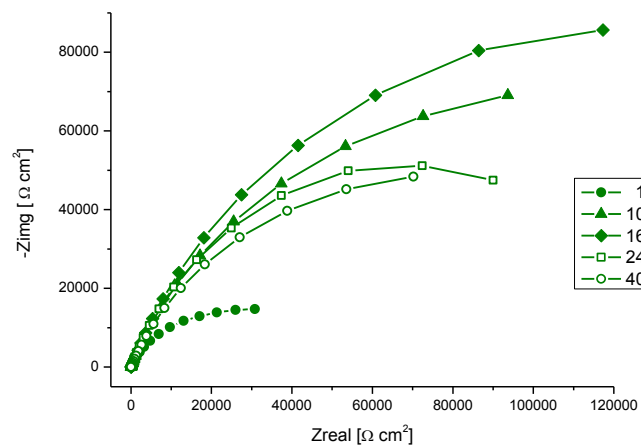
### 4.3.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozivskih procesa



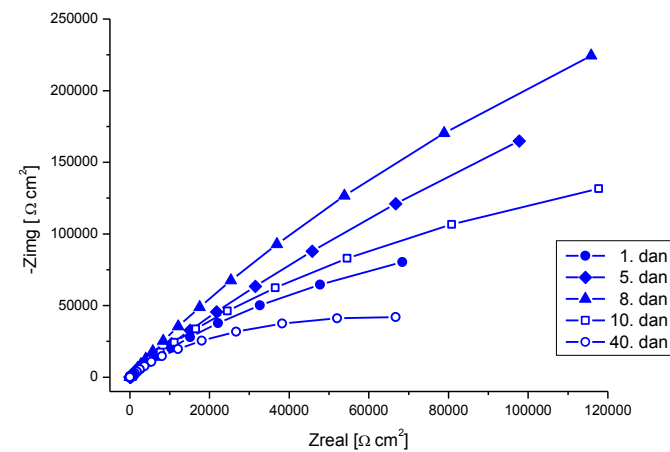
Slika 42. Rezultati mjerenja  $E_{kor}$  po danima



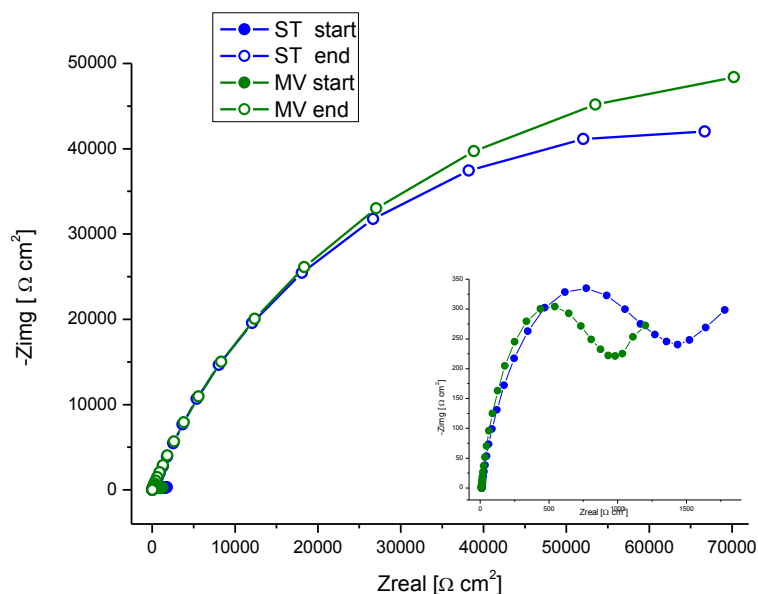
Slika 43. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije po danima



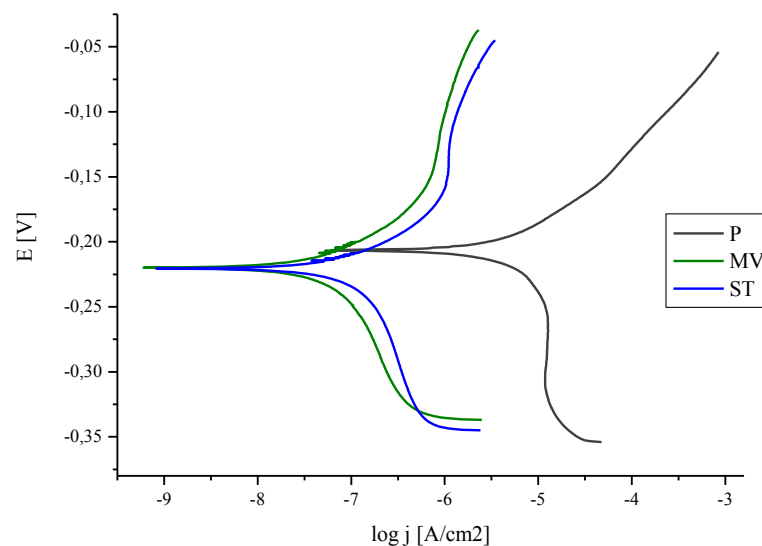
Slika 44. Rezultati EIS u prirodnoj morskoj vodi



Slika 45. Rezultati EIS u steriliziranoj morskoj vodi



**Slika 46.** Usporedba promjene korozivnog ponašanja prvog i zadnjeg dana mjerenja za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu



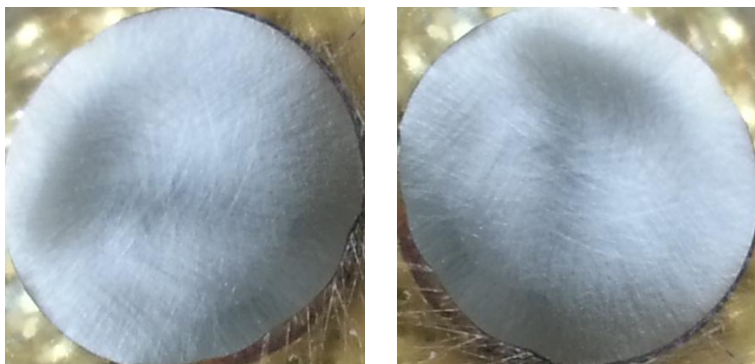
**Slika 47.** Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu te za početno stanje (*crno*)

**Tablica 11.** Elektrokemijski polarizacijski parametri izračunati iz Tafelovih pravaca

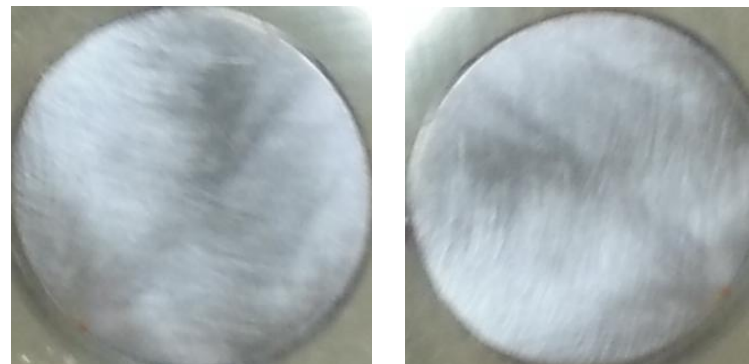
Uzorak metala	$E_{kor}$ (V)	$j_{kor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Brzina korozije (mm/god)
70Cu-30Ni	Prirodna morska voda	$3,61 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$
	Sterilizirana morska voda	-0,221	$1,73 \cdot 10^{-3}$

## 4.4. Titan

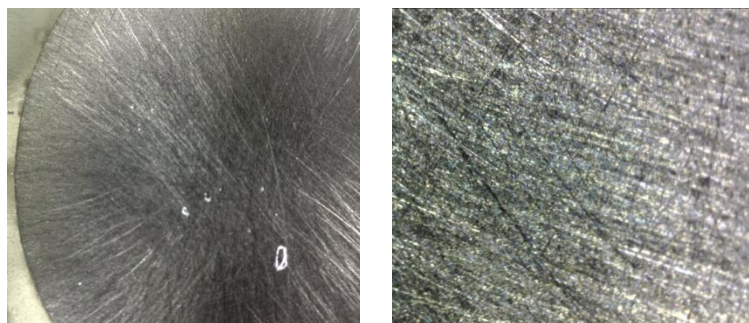
### 4.4.1. Rezultati analize površine metala



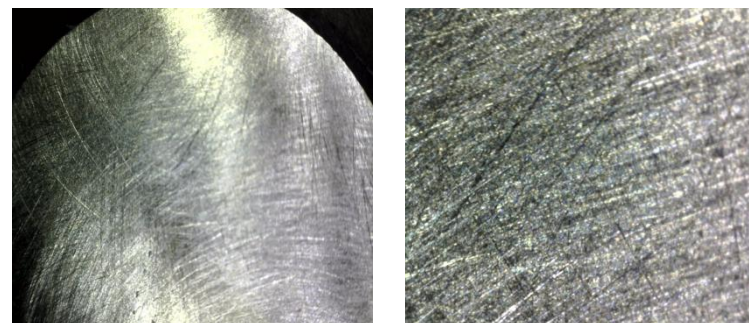
**Slika 48.** Površina metala, prvi i posljednji dan za MV



**Slika 49.** Površina metala, prvi i posljednji dan za ST

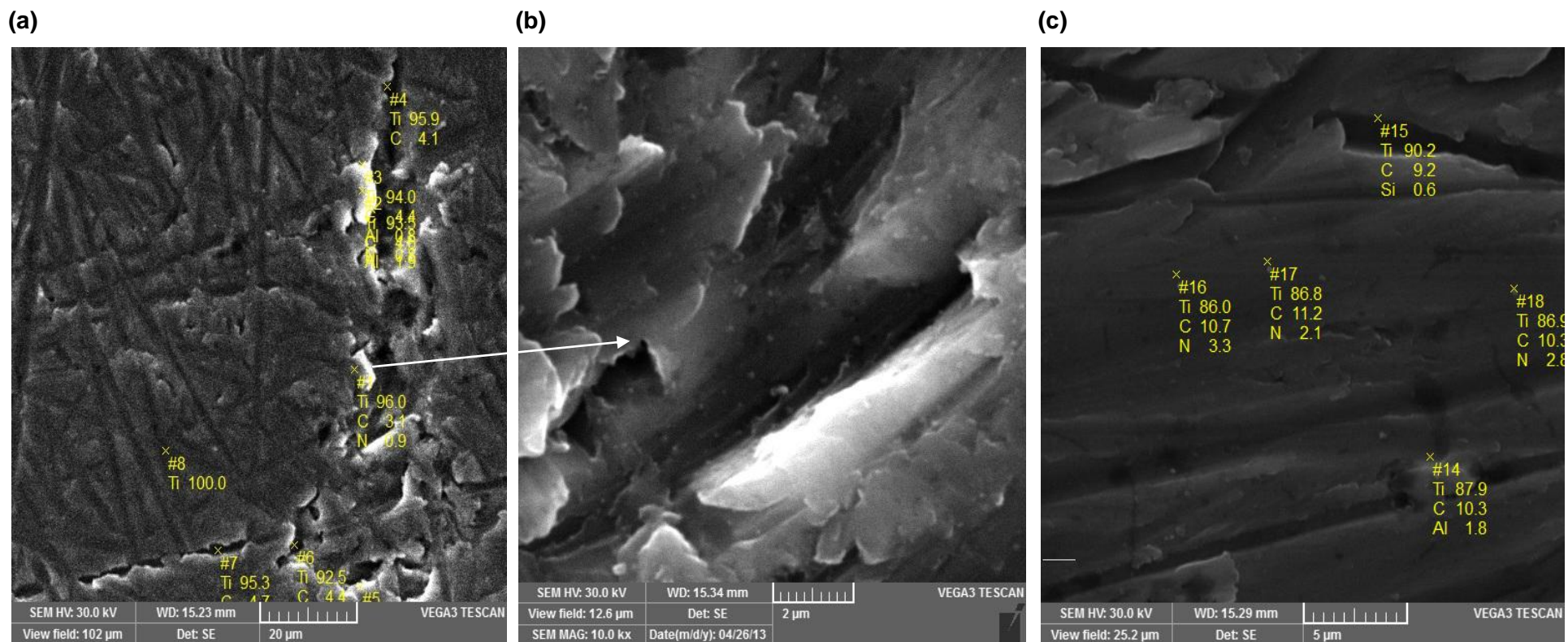


**Slika 50.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (MV)



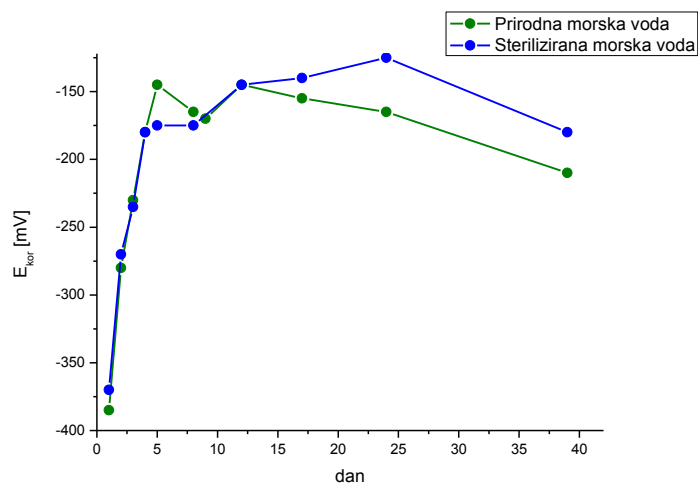
**Slika 51.** Optički mikroskop, povećanje 50x i 250x (ST)



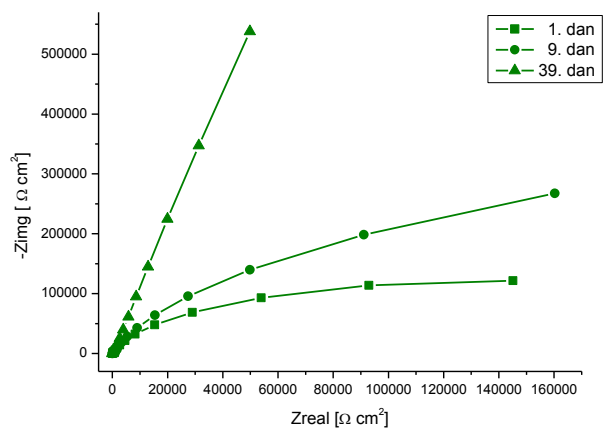


**Slika 52.** SEM, **(a)** (povećanje 1000x) prikazuje dio površine metala nakon 40 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi na kojoj je vidljiva vrlo izražena lokalizirana korozija koja nije zamijećena na optičkom mikroskopu, **(b)** (povećanje: 10 000x) na 10x većem povećanju od prethodne prikazuje mikrostrukturu izrazito korodiranog dijela površine metala, **(c)** prikazuje razliku između sastava metala i jamica na površini metala.

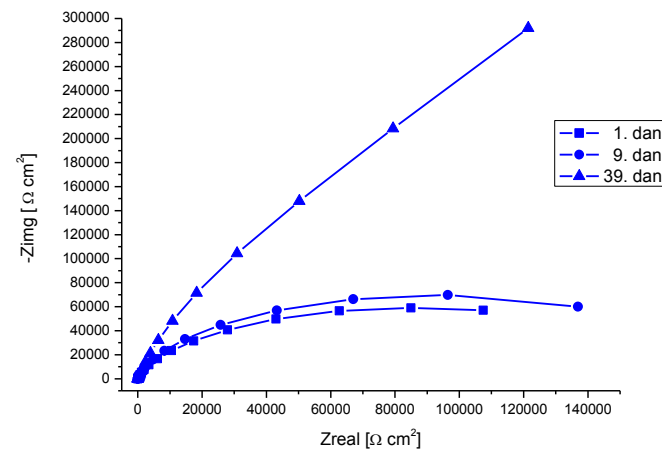
### 4.3.2. Rezultati elektrokemijskih metoda ispitivanja korozijskih procesa



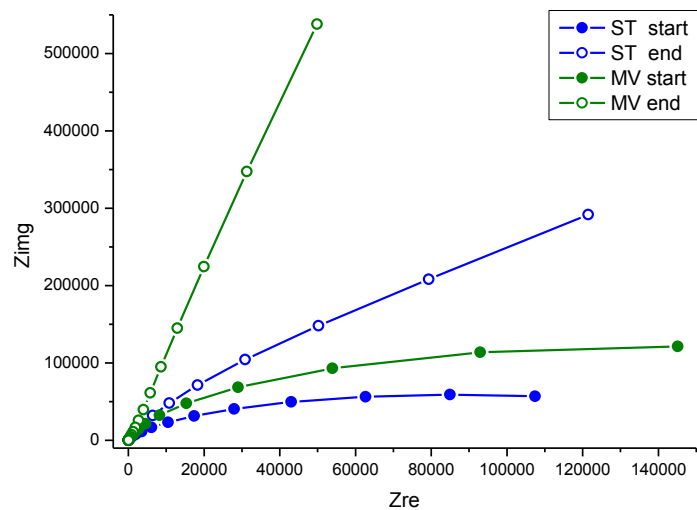
Slika 53. Rezultati mjerenja E<sub>kor</sub> po danima



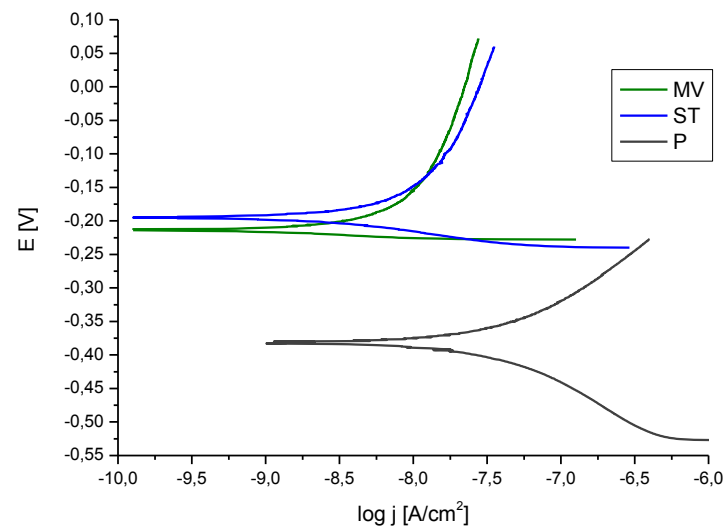
Slika 54. Rezultati EIS u prirodnoj morskoj vodi



Slika 55. Rezultati EIS u steriliziranoj morskoj vodi



**Slika 56.** Usporedba promjene korozivskog ponašanja prvog i zadnjeg dana mjerenja za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu



**Slika 57.** Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za uzorke uronjene u steriliziranu (*plavo*) i prirodnu (*zeleno*) morsku vodu te za početno stanje (*crno*)

**Tablica 12.** Elektrokemijski polarizacijski parametri izračunati iz Tafelovih pravaca

	Uzorak metala	$E_{kor}$ (V)	$j_{kor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Brzina korozije (mm/god)
Titan	Prirodna morska voda	-0,212	$8,83 \cdot 10^{-9}$	$7,67 \cdot 10^{-5}$
	Sterilizirana morska voda	-0,195	$7,59 \cdot 10^{-9}$	$6,59 \cdot 10^{-5}$

## 5. RASPRAVA

U ovom radu proveden je pregled površine metala, mikrobiološka analiza te elektrokemijska ispitivanja korozijskog ponašanja četiri uzoraka metala, niskolegiranog čelika s 4,4% Cr, nehrđajućeg čelika SS310, bakar niklene legure 70Cu-30Ni te titana, uronjenih u prirodnu i uvjetno steriliziranu morsku vodu. Kontrola površine metala sastojala se od vizualnog pregleda površine, kao i pregleda površine optičkim mikroskopom na povećanju od 50x i 250x te skenirajućim elektronskim mikroskopom pri različitim povećanjima. Rezultati navedenih ispitivanja dali su uvid u korozijsko ponašanje metala.

Mjerenjima DC i AC tehnikama uvijek je prethodilo očitavanje potencijala otvorenog kruga ( $E_{kor}$ ). Rezultati dobiveni AC-tehnikom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) te DC-tehnikom linearne polarizacije korišteni su za praćenje polarizacijskog otpora površina metala kroz dane izlaganja, paralelno u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi. Metodom Tafelove ekstrapolacije određene su brzine korozije pojedinih metala na početku izlaganja prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi te nakon 40 dana. Grafički prikazi, slike 22, 23, 33, 34, 44, 45, 54 i 55, govore o ponašanju uzoraka zasebno u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi, odnosno prikazuju korozijsku otpornost metala u odnosu na vrijeme izlaganja pojedinom mediju. Kako bi se prikazala usporedba korozijskog ponašanja metala u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije paralelno su prikazani grafički na slikama 24, 35, 46 i 56. U tablicama 9, 10, 11 i 12 prikazani su elektrokemijski polarizacijski parametri te izračunate vrijednosti brzine korozije iz Tafelovih pravaca za uzorke metala u pojedinim medijima.

### 5.1. Niskolegirani čelik s 4,4% Cr

Usporedbom niskolegiranog čelika uronjenog u prirodnu i uvjetno steriliziranu morsku vodu primjećuje se pojava jednolike korozije na većem dijelu površine uzorka. Slika 15 i slika 16 prikazuju usporedbu površine metala prvi dan te nakon 30 dana uranjanja u pojedini medij. Potrebno je naglasiti da su korozijski produkti zamijećeni već slijedeći dan nakon uranjanja, što upućuje na vrlo nisku korozijsku otpornost ovog metala. Isto tako, u narednim danima došlo je do otkidanja korozijskih produkata s površine metala koji su se u sve većim količinama taložili u morskoj vodi. Nakon 30 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi, optičkim mikroskopom na povećanju 50x i 250x snimljen je dio površine metala na kojoj je došlo do potpunog otpadanja korozijskih nakupina, prikazano na slici 17. Na povećanju 250x jasno je vidljivo razaranje metala koje je snimljeno i na skenirajućem elektronskom mikroskopu radi boljeg prikaza, slika 19 (a). Slika 19 (b) prikazuje povećanje pukotine označene točkom 1 na slici 17 te je EDX analizom određen sastav unutar nje, kao i sastav korozijskih produkata. Spomenuti sastavi bitno se razlikuju, unutar pukotine nalazi se najviše kroma, dok se korozijski produkti u najvećem udjelu sastoje od željeza i kisika. Slika 19 (c) prikazuje sastav korozijskih produkata označenih točkom 2 na slici 17. Sastav određen EDX analizom ukazuje da su navedeni produkti u velikom udjelu sastavljeni od kisika, kalcija te nešto manje od ugljika te se za takav sastav ne može sa sigurnošću reći da je vezan uz mikroorganizme. Optičkim mikroskopom na povećanju 50x

i 250x snimljen je dio uzorka, nakon 30 dana izlaganja uvjetno steriliziranoj morskoj vodi, na kojemu su vidljive nakupine korozijskih produkata kao i njihova struktura vidljiva na povećanju 250x, slika 18.

U rezultatima su zatim dani grafički prikazi rezultata elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja ovog metala. Na slici 20 dan je grafički prikaz promjene korozijske potencijala ( $E_{kor}$ ) po danima. Prvog dana uranjanja uzoraka u prirodnu i steriliziranu morsku vodu primjećuje se početna razlika potencijala od ~30 mV, gdje je pozitivniji potencijal uzorka uronjenog u steriliziranu morsku vodu. Na oba se uzorka u prva dva dana primjećuje pomak prema pozitivnijim potencijalima. U narednim danima vrijednosti neznatno osciliraju. Paralelno s pomakom potencijala prema pozitivnijim vrijednostima rastu i vrijednosti polarizacijskog otpora, slika 21, što upućuje na stvaranje korozijskih produkata na površini. Na tjednoj bazi dolazi do osciliranja vrijednosti  $R_p$  jer mijenjanjem vode dolazi do ispiranja dijela korozijskih produkata koji se potom ponovo stvaraju na površini. Grafički prikazi rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije na slici 22 i slici 23 govore o ponašanju uzoraka zasebno u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi, odnosno prikazuju korozijsku otpornost metala u odnosu na vrijeme izlaganja pojedinom mediju. Usporedbom oba medija, slika 24, impedancija pokazuje blagi porast polarizacijskog otpora u vremenu, što potvrđuje i metoda Tafelove ekstrapolacije, slika 25. Iz polarizacijskih krivulja vidljivo je da su gustoće korozijske struje ( $i_{kor}$ ) manje nakon 30 dana izlaganja, u odnosu na početno mjerenje za oba medija, pri čemu su nešto manje u prirodnoj morskoj vodi. U tablici 9 prikazane su izračunate vrijednosti brzine korozije oba medija te se može vidjeti da je razlika u vrijednostima brzine korozije u oba medija neznatna. Analizirajući rezultate dobivene elektrokemijskim metodama, metodom linearne polarizacije i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, ne uočavaju se znatnije razlike u ponašanju metala u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi te se ne može sa sigurnošću reći da se unutar korozijskih produkata nalaze mikroorganizmi uzročnici mikrobiološki uvjetovane korozije. Međutim, kod jednolike korozije uzrok može biti i mikrobiološka proizvodnja kiselina tako da se za ovu vrstu korozije ne može sa sigurnošću reći da uzrok nije biološke prirode. Brzina korozije niskolegiranog čelika u morskoj vodi dosta je velika, a uz to dolazi i do periodičkog otkidanja korozijskih produkata s površine metala što sasvim sigurno otežava nastanak biofilma na površini metala.

## 5.2. Nehrdajući čelik SS310

Vizualnom usporedbom uzoraka nehrđajućeg čelika uronjenih 30 dana u prirodnu i uvjetno steriliziranu morsku vodu primjećuje se bitna razlika između njih. Na uzorku uronjenom u prirodnu morsku vodu, slika 26, ne zamjećuje se pojava korozije, dok je na uzorku izloženom utjecaju sterilizirane morske vode jasno vidljiva lokalizirana korozija po rubovima metala, slika 27, što je snimljeno i pod optičkim mikroskopom na povećanju 50x i 250x, slika 29. Snimanjem uzorka iz prirodne morske vode, optičkim se mikroskopom uočava da je ipak došlo do pojave lokalizirane korozije, slika 28. Izgled površine uzorka snimljen je i na skenirajućem elektronskom mikroskopu, slika 30 (a). Sastav površine unutar područja lokalizirane korozije bitno se ne razlikuje od sastava okolne površine metala osim po nešto povišenom sadržaju ugljika. Slika 30 (b) prikazuje izgled površine pod povećanjem 5000x gdje se mogu uočiti korozijska oštećenja malih dimenzija, širine 1  $\mu\text{m}$ . U

literaturi<sup>56,57</sup> su korozijska oštećenja ovakvog oblika često povezana s prisutnošću mikroorganizama na površini. EDX analizom površine čelika izloženog prirodnoj morskoj vodi utvrđeno je da se na svim dijelovima površine javlja pik za ugljik, slika 30 (c). S obzirom da je udio kisika manji od udjela ugljika, to se ne može objasniti samo nastankom karbonata što je uobičajeno za ovaj medij, već se može povezati s postojanjem organske tvari na površini metala.

Na slici 31 dan je grafički prikaz promjene korozijske potencijala ( $E_{kor}$ ) po danima. Unutar prva 3 do 4 dana u oba medija, prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi, dolazi do pomaka potencijala prema pozitivnijim vrijednostima za ~100 mV, odnosno od -190 mV na -90 mV za uzorak u steriliziranoj morskoj vodi i s -180 mV na -80 mV za uzorak u prirodnoj morskoj vodi, nakon čega se kod uzorka u steriliziranoj morskoj vodi vraća prema negativnijim vrijednostima, a u prirodnoj morskoj vodi ostaje relativno pozitivniji. Analogno porastu  $E_{kor}$  raste i polarizacijski otpor,  $R_p$ , slika 32, ali mnogo značajnije u prirodnoj morskoj vodi, s iznosa od 250  $\Omega\text{cm}^2$  na 3000  $\Omega\text{cm}^2$ , dok u steriliziranoj morskoj vodi raste s iste početne vrijednosti od 250  $\Omega\text{cm}^2$  na maksimalnih 500  $\Omega\text{cm}^2$ . Nakon 4 dana dolazi do laganog pada  $R_p$ , ali on u prirodnoj morskoj vodi za cijelo vrijeme mjerenja ostaje iznimno velik. Isto je potvrđeno i mjerenjem impedancije, što se jasno vidi na slici 35 koja prikazuje usporedbu rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za prvi i zadnji dan mjerenja, kako u prirodnoj tako i u steriliziranoj morskoj vodi. Iz polarizacijskih krivulja, slika 36, vidi se da se brzina korozije nehrđajućeg čelika u oba medija smanjuje s vremenom pri čemu je manja u prirodnoj morskoj vodi što potvrđuju i izračunate brzine korozije prikazane u tablici 10. Na temelju razlika u elektrokemijskom ponašanju u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi te iz rezultata dobivenih skenirajućim elektronskim mikroskopom moguće je pretpostaviti da su ove razlike uzrokovane prisustvom mikroorganizama u prirodnoj morskoj vodi. Snimke SEM na većim povećanjima na kojima se vide karakteristične udubine i otisci upućuju da su također mogući uzročnici hife gljivica koje kao i svi ostali uzročnici MIC izlučuju agresivne metabolite i doprinose korozijskim procesima.

### 5.3. Bakar niklena legura 70Cu-30Ni

Vizualnim pregledom uzoraka bakar niklene legure uronjene u prirodnu i uvjetno steriliziranu morsku vodu, slika 37 i slika 38, ne uočavaju se vidljive promjene nakon 40 dana izlaganja pojedinom mediju. Isto tako, nema promjene niti usporedbom ova dva uzorka snimljenim pod optičkim mikroskopom s povećanjem 50x i 250x, slika 39 i slika 40. Snimanjem uzorka iz morske vode na skenirajućem elektronskom mikroskopu tek pod povećanjem od 500x, slika 41 (a), zamjećuje se izražena lokalizirana korozija. Na slici 41 (b) pod povećanjem od 1500x i na slici 41 (c) pod povećanjem od 9000x prikazan je dio površine prekriven malim nakupinama te sama površina metala. Na površini metala je najveći udio bakra i kisika (#9) pa možemo pretpostaviti da je površina prekrivena bakrovim oksidima. Na pojedinim dijelovima površine kao i u samoj nakupini uočen je povećan sadržaj ugljika što se kao i u slučaju nehrđajućeg čelika može povezati s prisustvom organske tvari.

U rezultatima su zatim dani grafički prikazi rezultata elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja ovog metala. Kod uzoraka bakar niklene legure 70Cu-30Ni, slika 42, nema značajnih

razlika u kretanju  $E_{kor}$  po danima, odnosno promjena je  $\sim 30$  mV. Promatrajući  $E_{kor}$  također je vidljivo da razlike među uzorcima uronjenim u prirodnu i steriliziranu morsku vodu nisu velike. Međutim, vidljivo je značajno povećanje polarizacijskog otpora  $R_p$  za uzorke u oba medija, slika 43, u steriliziranoj od  $350 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , a u prirodnoj morskoj vodi od  $450 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  unutar prvih 15 dana izlaganja. Iz tog razloga ove su legure iznimno otporne na koroziju u morskoj vodi, budući da dolazi do stvaranja vrlo kompaktnog oksidnog sloja koji usporava korozijske procese. Nakon 15 dana dolazi do laganog pada  $R_p$  ovih legura, no on je u cijelom ispitnom periodu i dalje vrlo velik, prosječno 100 do 200  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ . Mjerenjem impedancije, prikazane za pojedini medij na slici 44 i slici 45, kao i na usporedbi oba medija na slici 46, pokazano je koliko se polarizacijski otpori prvog dana razlikuju od zadnjeg dana uranjanja u oba medija, odnosno vidljivo je da je došlo do velikog porasta  $R_p$  u 40 dana. Metoda Tafelove ekstrapolacije potvrđuje slično ponašanje metala u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi. Na slici 47 vidljivo je smanjenje gustoća korozijske struje metala,  $j_{kor}$ , nakon 40 dana izlaganja u odnosu na početno stanje. Ukupni rezultati elektrokemijskih mjerenja bakar niklene legure, kako u prirodnoj tako i steriliziranoj morskoj vodi ne upućuju na značajan utjecaj mikrobiološke korozije, iako je prema tablici 11 vidljivo da je brzina korozije u prirodnoj morskoj vodi nešto veća od one u steriliziranoj. Korozijska otpornost ovih legura prema morskoj vodi je zadovoljavajuća, prvenstveno zbog stvaranja pasivnog filma korozijskih produkata na površini. S druge strane, bakar kao takav, posjeduje dezinfekcijska svojstva bliska srebru, pa bi se moglo zaključiti da je to razlog odupiranja koroziji uzrokovanoj mikrobiološkim metabolitima koji u ovako kratkom vremenu ispitivanja nisu narušili stabilnost pasivirajućeg sloja.

#### 5.4. Titan

Vizualnom usporedbom uzorka titana uronjenog u prirodnu i uvjetno steriliziranu morsku vodu, slika 48 i slika 49, kod oba uzorka ne uočavaju se vidljive promjene nakon 40 dana izlaganja pojedinom mediju. Analogno tome, nema promjene niti usporedbom ova dva uzorka snimljena pod optičkim mikroskopom s povećanjem 50x i 250x, slika 50 i slika 51. Snimanjem uzorka iz morske vode na skenirajućem elektronskom mikroskopu tek se pod većim povećanjima mogu uočiti razaranja metala. Pod povećanjem od 1000x, slika 52 (a), zamjećuje se izražena lokalizirana korozija, karakteristična za mikrobiološki uvjetovanu koroziju, koju nije bilo moguće uočiti na optičkom mikroskopu. Na slici 52 (b) na 10x većem povećanju od prethodnog (povećanje: 10 000x) zorno se prikazuje propadanje i listanje metalne površine, dok je na slici 52 (c) prikazana razlika između sastava nezahvaćene površine metala te različitih sastava jamica. Površina metala koja je nezahvaćena korozijskim napadom sastoji se od 100% titana, dok se u dubini jamica, osim titana, nalaze i ugljik i dušik koji su karakteristični za mikrobiološke metabolite pa ovakav sastav snimljen EDX metodom ukazuje da je na ovom uzorku vrlo vjerojatno prisutna mikrobiološki uvjetovana korozija.

U rezultatima su zatim dani grafički prikazi rezultata elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja ovog metala. Nakon 4 dana izlaganja uzoraka titana prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi vidljiv je porast potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, od početnih  $-380$  mV za oba medija do

konačnih -150 mV za prirodnu i -180 mV za steriliziranu morsku vodu. U prvih 10 dana korozijski je potencijal za uzorak titana u prirodnoj vrlo sličan onome u steriliziranoj morskoj vodi, no nakon 17 dana od izlaganja počinju se primjećivati razlike jer dolazi do značajnijeg pada  $E_{kor}$  u prirodnoj u odnosu na steriliziranu morsku vodu, što je vidljivo iz grafičkog prikaza na slici 53 i upućuje na razlike u korozijskom ponašanju ovog metala između sterilizirane i prirodne morske vode. Metodom linearne polarizacije nije bilo moguće odrediti polarizacijski otpor,  $R_p$ , zbog iznimno velikih otpora koje pokazuje površina titana u oba ispitivana medija, već je isti određen elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, slika 54 i slika 55. Mjerenjem impedancije vidljivo je kako  $R_p$  raste u vremenu za oba medija. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora postižu se u morskoj vodi što je vidljivo iz skupnog prikaza na slici 56. Polarizacijske krivulje pomiču se prema manjim vrijednostima u odnosu na početno stanje, što se može vidjeti na slici 57. U tablici 12 prikazane su izračunate vrijednosti brzina korozije za uzorak titana u pripadajućim medijima te je iz iste vidljivo kako je brzina korozije veća kod uzorka uronjenog u prirodnu morsku vodu.

## 5.5. Mikrobiološka analiza

Provedena je mikrobiološka analiza morske vode u kojoj su, kroz 40 dana, bile uronjene testne elektrode, kao i analiza njihovih površina metodom brisa, kako bi se potvrdilo eventualno prisustvo bakterijskog biofilma i u njemu prisutnih mikroorganizama čestih uzročnika MIC. Analize su provedene s aerobnim, nastojeći izolirati bakterije iz porodice *Pseudomonadaceae* i anaerobnim uzročnicima, prvenstveno nastojeći izolirati bakterijsku vrstu *D. Desulfuricans*. Standardnim mikrobiološkim tehnikama uz pomoć hranjive podloge Sulfate API agar nastojalo se izolirati bakterijsku vrstu *D. Desulfuricans*, no rezultati nisu bili u potpunosti potvrdni što se može opravdati eventualnim zaostatom kisika u podlozi koji je toksičan za obligatne anaerobe kao što je spomenuti *D. Desulfuricans*. U epruvetama u koje su uzorci vode inokulirani metodom brisa, zbog iznimno niskih koncentracija u vremenu od propisanih 7 dana nije došlo do promjene unutar hranjive podloge. Epruvete su inkubirane dodatnih 10 dana jer se u literaturnim referencama<sup>10, 19, 31</sup> navodi da ova metoda često odstupa od standarda, iz sličnih razloga kao u ovome radu. Međutim, niti u 17 dana inkubacije na optimalnih 30 °C nije došlo do porasta karakterističnih kugličastih kolonija, već samo do zamućenja podloge te se ne može reći da su rezultati mikrobiološke analize površina metala metodom brisa pozitivni. S druge strane, u epruvetama s uzorcima inokuluma 1 mL morske vode nakon 10 dana primijećen je rast anaerobnih bakterija, što se može zaključiti iz rasta pretežito na dnu i u donjem dijelu epruvete visine 15 cm. U sljedećih 7 dana od pojave prvih bijelo obojenih, kugličastih kolonija pri dnu epruvete, trebalo je doći do karakterističnog zacrnjenja podloge zbog reakcije metabolički izreduciranog sulfida i željeza prisutnog u podlozi, koji se talože u vidu crno obojenog željezova sulfida. To nije bio slučaj u ispitnom periodu od 17 dana. Što se tiče rezultata izolacije aerobnih bakterija iz porodice *Pseudomonadaceae* niti metodom brisa, niti direktnog inokuluma 1 mL morske vode nije potvrđeno prisustvo ovoga tipa uzročnika MIC. S obzirom na prisustvo velikog broja mikroorganizama u morskoj vodi koji mogu biti uzročnici mikrobiološki uvjetovane korozije bilo bi potrebno izvršiti mikrobiološku analizu i za druge vrste bakterija kako bi se utvrdilo koja je od njih uzročnik mikrobiološki uvjetovane korozije uočene na uzorcima nehrđajućeg čelika i titana.



## 6. ZAKLJUČCI

U ovome radu nastojalo se ispitati dolazi li do pojave mikrobiološki uvjetovane korozije već kod relativno kratkog perioda izlaganja metala prirodnoj morskoj vodi. Iz toga je razloga kroz 40 dana praćeno korozijsko ponašanje četiri važna metalna materijala, koji se često koriste za konstrukcije izložene utjecaju morske vode. Kako bi se lakše razlučilo u kojoj je mjeri korozijski proces uzrokovan elektrokemijskim procesima, a u kojoj mjeri djelovanjem mikroorganizama, paralelno je praćeno ponašanje metala u prirodnoj morskoj vodi te morskoj vodi steriliziranoj metodom membranske filtracije. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim i mikrobiološkim metodama te kontrolom površine metala uz pomoć optičkog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Rezultati ispitivanja pokazali su da niskolegirani čelik ima relativno slabu korozijsku otpornost u morskoj vodi te da se vrlo brzo prekriva slojem korozijskih produkata. Za ovaj materijal nisu uočene bitne razlike u ponašanju u prirodnoj odnosno steriliziranoj morskoj vodi pa se može zaključiti da kod kraćih vremena izlaganja morskoj vodi ne dolazi do mikrobiološki uvjetovane korozije.

Bakar niklena legura pokazala je puno bolju korozijsku otpornost u morskoj vodi što je pripisano nastanku zaštitnog pasivnog filma. Ni kod ovog materijala nisu uočene znatne razlike u ponašanju između prirodne i sterilizirane morske vode što je zapravo očekivani rezultat s obzirom na činjenicu da bakrovi ioni posjeduju baktericidna svojstva te je prijanjanje mikroorganizama za površinu, u relativno kratkom ispitnom periodu, slabo vjerojatno.

Nehrđajući čelik također pokazuje dobru korozijsku otpornost u morskoj vodi zbog nastanka zaštitnog pasivnog filma. Kod ovog metala već je nakon nekoliko dana zapažena razlika u ponašanju u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi pri čemu je metal u prirodnoj morskoj vodi pokazao bolju korozijsku otpornost nego u steriliziranoj morskoj vodi. Ipak, s pomakom korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima povećava se mogućnost pojave lokalizirane korozije. Ovakvo ponašanje nehrđajućeg čelika može se povezati s prisutnošću mikroorganizama na što ukazuju i rezultati SEM/EDX ispitivanja.

Titan i njegove legure manje su podložne lokaliziranoj koroziji u morskoj vodi od nehrđajućeg čelika, ali ista se lakše javlja ukoliko su prisutni mikroorganizmi. Snimanjem površine pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa utvrđeno je da dolazi do pojave lokalizirane korozije titana koja je prema literaturi karakteristična za djelovanje mikroorganizama, a na to upućuju i rezultati EDX analize.

## 7. ZAHVALE

*Ovim znanstvenim radom zaokružuje se jedno lijepo i intenzivno razdoblje u našim životima. Zahvala za pomoć u izradi ovog rada i svemu onom što je njemu prethodilo ide mnogim osobama.*

*Prije svega, posebne zahvale doc. dr. sc. Heleni Otmačić Ćurković, našoj mentorici, koja je nesebično i strpljivo prenosila na nas svoje znanje, na savjetima, podršci i prije svega ukazanom povjerenju u našim samoinicijativnim idejama za ovaj rad te brojnim korisnim diskusijama i dobronamjernim sugestijama usmjerenim na podizanju znanstvene razine rada.*

*Veliko hvala želimo uputiti i dr. sc. Katarini Marušić i Zani Hajdari, mag. ing. cheming, zbog pomoći pri snimanju eksperimentalnih rezultata na skenirajućem elektronskom mikroskopu te pri izradi eksperimentalnog dijela rada kao i na svim dobronamjernim savjetima, raspravama i sugestijama koje su nam uvelike pomogle pri izradi rada. Zahvaljujemo i svim ostalim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na golemom strpljenju, suradnji i ugodnom boravku na Zavodu.*

*Iskreno hvala i prof. dr. sc. Zvezdani Findrik Blažević jer nam je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu svaki tjedan omogućila sterilizaciju morske vode metodom membranske filtracije. Prof. dr. sc. Feliciti Briški i prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac sa Zavoda za industrijsku ekologiju zahvaljujemo na pomoći i pruženim stručnim savjetima vezanim uz mikrobiološku analizu te zbog toga što su nam omogućile hranjivu podlogu Cetrimide Agar potrebnu za izolaciju bakterija iz porodice Pseudomonadaceae. Isto tako, želimo se zahvaliti i gđi. Marijani Vidaković na ljubaznosti i potpori tijekom provedbe mikrobiološke analize.*

*Neizmjernu zahvalnost dugujemo gđi. Mirjani Čvrljak jer nam je svaki tjedan dostavljala potrebnu morsku vodu iz Splita i bez čije pomoći izrada ovog rada u okolišnim uvjetima ne bi bila moguća.*

*Posebnu zahvalu želimo uputiti gđi. Ankici Kristan te gosp. Tadiji Juriću iz Zrakoplovno tehničkog centra te Zavodu za mjerenje i automatsko vođenje procesa zbog pomoći pri zavarivanju radnih elektroda.*

*Od srca zahvaljujemo Matku Čaji i Iliji Mioču, kao i svim ostalim našim dragim prijateljima, a posebice obiteljima na ljubavi, bezuvijetnoj podršci, razumijevanju i neizmjernoj vjeri u naš uspjeh.*

*Hvala Vam svima!*

## 8. POPIS LITERATURE

1. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007., str. 75-92, 107-118.
2. Ijsseling, F. P., A working party report on marine corrosion: general guidelines for corrosion testing of materials for marine applications, EFC Publ., London, 1989., str. 6.
3. Goldberg, E. D., Composition of sea-water, John Wiley & Sons Inc., USA, 2005, str. 3.
4. Roberge, P. R., Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill Inc., USA, 2000., str. 136-137, 139, 191-192, 194-195, 201.
5. Cvitanić, M., Korozija II dio, Nova burza nautike, **50** (2005) 39-41.
6. Flemming, H. C., Geesey, G. G., Biofouling and the biocorrosion in industrial water systems, Springer-Verlag, Berlin, 1991., str. 113-132.
7. Wolzogen Kuhr, C. A. H., Vlugt, L. S., The graphization of cast iron as an electrochemical process in anaerobic solid, *Water*, **18** (1934) 147.
8. Booth, G. H., Tiller, A. K., Polarization studies of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria, Part 2: Thermophilic organisms, *Transact Faraday Soc.*, **58** (1962) 110-115.
9. Iverson, W. P., Direct evidence for the cathodic depolarization theory of bacterial corrosion, *Science*, **151** (1966) 986-988.
10. King, R. A., Miller, J. D. A., Corrosion by sulphate-reducing bacteria, *Nature* **233** (1971) 491-492.
11. King, R. A., Miller, J. D. A., Smith, J. S., Corrosion of mild steel by iron sulfides, *Brit. Corrosion*, **8** (1973) 137-142.
12. Videla, H. A., Microbially induced corrosion: an updated overview, *Int. Biodegr.*, **48** (2001) 176-201.
13. Characklis, W. C., Fouling biofilm development: a process development, *Biotech. Bioeng.*, **23** (1981) 1923-1960.
14. Gaylarde, C. C., Videla, H. A., Localized corrosion induced by a marine *Vibrio*, *Int. Biodegr.*, **23** (1987) 91-104.
15. Videla, H. A., Biocorrosion and biofouling of metals and alloys of industrial usage, *Revista de Metalurgia*, Madrid, 2003., str. 256-264.
16. Videla, H. A., Herrera, L. K., Biocorrosion, u: Vazquez-Duhalt, R., Quintero-Ramírez, R., *Petroleum biotechnology: Developments and perspectives*, Amsterdam, Elsevier, **151** (2004) 193-218.

17. Videla, H. A., Electrochemical aspects of biocorrosion, u: Gaylarde, C. C., Videla, H. A., Bioextraction and biodeterioration of metals, Cambridge University Press, Cambridge, **1** (1995) 85-127.
18. Mansfield, F., Lee, C. C., Comparison of electrochemical noise and impedance data for passive systems, *Corrosion*, **99** (1999) 195.
19. Videla, H. A., Edyvean, R. G., Swords, C. L., Mele, M. F. L., Beech, I. B., Comparative study of the corrosion product films formed in biotic and abiotic media, *Corrosion*, **99** (1999) 163.
20. Videla, H. A., Swords, C. L., Mele, M. F. L., Edyvean, R. G., Watkins, P., Beech, I. B., The role of iron in SRB influenced corrosion of mild steel, *Corrosion*, **98** (1998) 289.
21. Videla, H. A., Swords, C. L., Edyvean, R. G., Corrosion products and biofilm interaction in the SRB influenced corrosion of steel, *Corrosion*, **2002** (2002) 2557.
22. Videla, H. A., Herrera, L. K., Edyvean, R. G., An updated overview of SRB induced corrosion and protection of carbon steel, *Corrosion*, **2005** (2005) 5488.
23. Characklis, W. C., Marshall, K. C., *Biofilms*, John Wiley & Sons, New York, 1990., str. 796.
24. Lewandowski, Z., Dissolved oxygen gradients near microbially colonized surfaces, u: Geesey, G. G., Lewandowski, Z., Flemming, H. C., *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, Lewis Publ., Boca Raton, 1994., str. 175-188.
25. Lewandowski, Z., Roe, F., Funk, T., Chen, D., *Biocorrosion and biofouling: Metal/microbe interactions*, Buckman Laboratories Int., Memphis, 1993., str. 52-61.
26. Le Borgne, S., Jan, J., Romero, J. M., Amaya, M., Impact of molecular biology techniques on the detection and characterization of microorganisms and biofilms, *NACE Int.*, Houston, 2002., str. 246.
27. Steele, A., Goddard, D., Beech, I. B., The use of atomic force microscopy in study of the biodeterioration of stainless steel in the presence of bacterial biofilms, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **34** (1990) 35-46.
28. Steele, A., Beech, I. B., Goddard, D. T., Guide to visualization of single bacterial cells, biofilms and corrosion damage of stainless steel using the technique of atomic force microscopy, u: Angel, P., Borestein, S. W., Buchanan, R. A., *International conference on microbially influenced corrosion*, Houston, NACE Int., 1995., str. 107.
29. Costerton, J. W., Structure of biofilms, u: Geesey, G. G., Lewandowski, Z., Flemming, H. C., *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, Boca Raton, Lewis Publishers, 1994., str. 1-14.
30. Videla, H. A., Herrera, L. K., Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, *Int. Microbiology*, **8** (2005) 169-180.
31. Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H. C., Scotto, V., Sand, W., Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion, *Biocorr. Net.*, **2** (2000) 5-6.

32. Heitz, E., Sand, W., Flemming, H. C., Microbiologically influenced corrosion of materials-scientific and technological aspects, Springer, Heidelberg, 1996., str. 475.
33. Flemming, H. C., Biofilms as a particular form of microbial life, u: Flemming, H. C., Geesey, G. G., Biofouling and biocorrosion in industrial water systems, Springer, Heidelberg, 1991., str. 3-9.
34. Beech, I. B., Gaylarde, C. C., Recent advances in the study of biocorrosion - an overview, Rev. Microbiol., **30** (1999) 177.
35. Hardy, J. A., Utilization of cathodic hydrogen by sulphate-reducing bacteria, Brit. Corrosion, **18** (1983) 190-193.
36. Dinh, H. T., Kuevar, J., Mussmann, M., Hassel, A. W., Stratmann, M., Widdel, F., Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms, Nature, **427** (2004) 829-832.
37. Prescott, L. M., Harley, J. P., Klein, D. A., Microbiology, Brown Publ., Ohio, 1990., str. 37-41.
38. Postgate, J. R., Microbes and Man. 3<sup>rd</sup>, Cambridge University Press, New York, 1996., str. 12.
39. Little, B. J., Wagner, P., Mansfield, F., An overview of microbiologically influenced corrosion, Electrochimica Acta, **37** (1992) 2185-2194.
40. Jang, L. K., Quintero, E., Gordon, G., Rohricht, M., Geesey, G. G., The osmotic coefficients of the sodium form of dome polymers of biological origin, Biopolymers, **28** (1989) 1485-1489.
41. Pope, D. H., Duquette, D. J., Johannes, A. H., Wayner P. C., Microbially influenced corrosion of industrial alloys, Mat. Perform, **23** (1984) 14-18.
42. Videla, H. A., Characklis, W. C., Biofouling and microbial influenced corrosion, Int. Biodegr., **29** (1992) 195-212.
43. Videla, H. A., Manual of biocorrosion, CRC Press, Boca Raton, 1996., str. 273.
44. Chamberlain, A. H. L., Garner, B. J., The influence of iron content on the biofouling resistance of 90/10 copper-nickel alloys, Biofouling, **1** (1988) 79-96.
45. Videla, H. A., Metal dissolution/redox in biofilms, u: Characklis, W. G., Wilderer, P.A., Structure and function of biofilms, John Wiley, Chichester, 1989., str. 301-320.
46. Lewandowski, Z., Lee, W. C., Characklis, W. G., Little, B. J., Dissolved oxygen and pH microelectrode measurements at water-immersed metal surfaces, Corrosion, **88** (1988) 93.
47. Ghiorse, W. C., Microbial reduction of manganese and iron, u: Zehnder, A. J. B., Biology of anaerobic microorganisms, John Wiley, New York, 1988, str. 305-331.
48. Lasa, I., Towards the identification of the common features of bacterial biofilm development, Int. Microbiology, **9** (2006) 21-28.
49. Hamilton, W. A., Biofilms: Microbial interactions and metabolic activities, u: Fletcher, M., Gray T. R. G., Jones J. G., Ecology of microbial communities, Oxford University Press, 1987.

50. Ong, Y., Razatos, A., Georgious, G., Sharma, M. M., Adhesion forces between E. coli bacteria and biomaterial surfaces, *Langmuir*, **15** (1999) 2719-2725.
51. Van Oss, C. J., Good, R. J., Chaudhury, M. K., The role of Van der Waals forces and hydrogen bonds in hydrophobic interactions between biopolymers and low energy surfaces, *Colloid Interface Sci.*, **111** (1986) 378-390.
52. Razatos, A., Ong, Y., Sharma, M. M., Georgious, G., Molecular determinants of bacterial adhesion monitored by atomic force microscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **95** (1998) 11059-11064.
53. Geesey, G. G., Part II-Biofilm Formation, u: Kobrin, G., *Microbiologically influenced corrosion*, Huston, NACE International, 1993.
54. Mansfeld, F., Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, *Corrosion*, **29** (1973) 397.
55. Stern, M., Geary, A. L., Electrochemical polarization: a theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochemical Society*, **104** (1957) 56.
56. Narciso Acuña-González, N., González-Sánchez, J. A., Dzib-Pérez, L. R., Rivas-Menchi, A., Early corrosion fatigue damage on stainless steels exposed to tropical seawater: A contribution from sensitive electrochemical techniques, u: Belov, A., *Applied Fracture mechanics*, InTech, 2012.
57. Lane, R. A., Under the microscope: Understanding, detecting and preventing microbiologically influenced corrosion, *The AMPTIAC Quaterly*, **9** (2005) 3-8.

## 9. SAŽETAK

# Utjecaj mikroorganizama i njihovih metabolita na stabilnost konstrukcijskih materijala u morskoj vodi

Ekatarina Kristan i Karla Huljev

Većina industrijskih postrojenja koja se nalaze uz obalu ili na pučini, kao što su postrojenja za kondicioniranje i desalinaciju vode, naftna, papirna, prehrambena, nuklearna industrija te naftne platforme, koriste prirodnu morsku vodu najčešće kao rashladno sredstvo u izmjenjivačima topline. Morska voda je izrazito korozivan medij koji karakterizira visoka koncentracija soli, visoka električna vodljivost te je vrlo pogodan medij za otapanje plinova, od kojih najveću važnost za korozijske procese imaju kisik i ugljikov dioksid. Ona, također, sadrži i velik broj organskih spojeva s naglaskom na žive organizme koji svojom metaboličkom aktivnošću doprinose korozijskim procesima. Ukoliko se korozijski proces ne može objasniti uobičajenim elektrokemijskim mehanizmom potrebno ga je sagledati s mikrobiološkog aspekta. U tom slučaju govorimo o specifičnom obliku korozije, poznate pod nazivom mikrobiološki uvjetovana korozija. Mikrobiološki uvjetovana korozija je vrsta korozije koja se vrlo teško reproducira u laboratorijskim uvjetima te se zbog toga u istraživanjima često koristi pristup naciepljivanja točno određene bakterijske kulture na metal te praćenje korozijskog ponašanja metala u takvom okolišu. Radovi, poput ovoga, u kojima se pratilo ponašanje metala u stvarnim, okolišnim uvjetima gdje su prisutni različiti mikroorganizmi vrlo su rijetki u praksi.

U ovom radu ispitivan je utjecaj mikroorganizama na korozijsko ponašanje različitih vrsta metala, bakar niklene legure *70Cu-30Ni*, nehrđajućeg čelika *SS310*, niskolegiranog čelika s 4,4% Cr i titana. Uzorci su izlagani prirodnoj morskoj vodi, uzorkovanoj u okolici grada Splita, i uvjetno steriliziranoj morskoj vodi, metodom membranske filtracije, u vremenskom periodu od 40 dana. Provedena je analiza površine metala, mikrobiološka analiza te elektrokemijska ispitivanja korozijskog ponašanja navedenih uzoraka metala. Analiza površine sastojala se od vizualnog pregleda površine metala, kao i pregleda optičkim te skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) pri različitim povećanjima uz ispitivanje sastava spektroskopijom energetske disperzije X-zraka (EDX). Korozijsko ponašanje ispitivanih metala u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi praćeno je mjerenjem promjene korozijskog potencijala u vremenu. Rezultati dobiveni AC-tehnikom, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) te DC-tehnikom, linearnom polarizacijom, korišteni su za praćenje polarizacijskog otpora površina metala kroz dane izlaganja, paralelno u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi. Metodom Tafelove ekstrapolacije određene su brzine korozije pojedinih metala na početku izlaganja prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi te nakon 40 dana. Interpretacijom rezultata spomenutih elektrokemijskih tehnika, došlo se do zaključka da analizirana bakar niklena legura i niskolegirani čelik ne pokazuju značajnu razliku u ponašanju u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi. Za razliku od njih, kod titana i nehrđajućeg čelika primjećuje se razlika u korozijskom ponašanju u prirodnoj i steriliziranoj morskoj vodi već nakon dva tjedna.

Rezultati svih primijenjenih mjernih tehnika upućuju na zaključak da su promjene u ponašanju uzrokovane stvaranjem biofilma na površini metala izloženog prirodnoj morskoj vodi.

**Ključne riječi:** *morska voda, mikrobiološki uvjetovana korozija, biofilm, korozijska ispitivanja*

## 10. SUMMARY

# The impact of microorganisms and their metabolites on the stability of structural materials in seawater

---

Ekatarina Kristan i Karla Huljev

Most industrial plants on the shore or offshore, such as plants for conditioning and desalination of water, oil, paper, food and nuclear industries and oil platforms often use natural seawater as a coolant in heat exchangers. Seawater is a highly corrosive medium which is characterized by high salt concentrations, high electrical and thermal conductivity and it is a very suitable medium for dissolving gasses, of which oxygen and carbon dioxide have the greatest importance for corrosion processes. It also contains a large number of organic compounds with an emphasis on living organisms which contribute to the corrosion processes with their metabolic activity. If a corrosion process can not be explained by conventional electrochemical mechanisms, it is necessary to look beneath the surface and examine it from a microbiological point of view. In this case we are talking about a specific type of corrosion known as microbiologically influenced corrosion. Microbiologically influenced corrosion is a type of corrosion process which is very difficult to reproduce in a laboratory setting and therefore most studies include direct inoculation of specific bacterial cultures in the medium in which metals are immersed and monitoring of corrosion behavior in such an environment. Studies which monitor the behavior of metals in actual environmental conditions with various microorganisms, such as this one, are very rare in practice.

In this paper, the effect of microorganisms on the corrosion behavior of different types of metals, copper nickel alloy 70Cu-30Ni, stainless steel SS310, low alloyed steel containing 4,4% Cr and titanium, was examined. Samples were exposed to natural seawater, sampled near the city of Split as well as tentatively sterilized seawater by membrane filtration method, during a time period of 40 days. Examination of metal surfaces, microbiological analysis and electrochemical study of corrosion behavior of metals was carried out. Examination of metal surfaces consisted of a visual observation, optical and scanning electron microscopy (SEM) at different magnifications as well as examining the surface composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Corrosion behavior of the investigated metals in natural and sterilized seawater was followed by measurements of corrosion potential in time. The results obtained by AC-technique, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and DC-technique, linear polarization, are used to monitor the polarization resistance of metal surfaces through the days of exposure, simultaneously in natural and sterilized seawater. Corrosion rates of studied metals are determined by Tafel extrapolation method at the beginning of exposure to natural and sterilized seawater and after 40 days. By interpreting the results of electrochemical analysis, it was concluded that copper nickel alloy and low alloyed steel do not show significant difference in behavior in natural and sterilized seawater. Unlike them titanium and stainless steel show a difference in the corrosion behavior in natural and sterilized seawater after only two weeks of immersion.

Results of all applied measurement techniques indicate that the changes in behavior were caused by formation of biofilm on the surface of metals exposed natural seawater.

**Keywords:** *seawater, microbiologically influenced corrosion, biofilm, corrosion studies*



## 11. ŽIVOTOPISI

### Ekatarina Kristan

---

Rođena je 28. veljače 1989. godine, u Zagrebu. Osnovnu školu "Nikole Hribar" pohađala je u Velikoj Gorici. Srednju školu „Zdravstveno učilište“ završila je 2007. godine nakon koje je upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završila je 2012. godine, sa završnim radom *Istovremeno smanjenje vode i energije na procesnim postrojenjima*, pod vodstvom prof. dr. sc. Ljubice Matijašević, a sada je redovna studentica diplomskog studija Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Stručnu praksu odradila je 2011. godine u Zagrebačkim otpadnim vodama – upravljanje i pogon d.o.o. Tijekom ljeta 2012. godine je u Zagrebačkim otpadnim vodama radila na poslovima pomoćnog rada u laboratoriju. Sudjelovala je u izradi znanstvenog rada *Possible Croatian scenario for radioactive waste disposal site; approach to EIA and beyond*, pod vodstvom dr. sc. Ivane Grčić. Isti je rad trenutno na recenziji u znanstvenom časopisu *Environmental Monitoring & Assessment, Springer*. Akademskih godina 2011./2012. i 2012./2013. dobitnica je stipendije Nezavisnog sindikata znanosti i visokog obrazovanja. 2012. godine položila je A1 stupanj znanja engleskog jezika u školi stranih jezika „Vodnikova – centar za strane jezike“ te trenutno pohađa stupanj A2. U radu na računalu koristi Microsoft Office, te programske pakete Chemcad, Mathematica, Matlab i Scientist.

### Karla Huljev

---

Rođena je 15. listopada 1990. godine, u Zagrebu. Osnovnu školu "Matije Gupca" i kasnije "Grofa Janka Draškovića" pohađala je u Zagrebu. Opću gimnaziju "X. gimnazija Ivana Supeka" završila je 2009. godine nakon koje je izravnim upisom upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije temeljem postignuća na natjecanjima iz kemije tijekom srednje škole. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završila je 2012. godine, sa završnim radom *Kakvoća vode u vodoopskrbnom sustavu i u lokalnim bunarima u Zagrebu*, pod vodstvom prof. dr. sc. Felicite Briški, a sada je redovna studentica diplomskog studija Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Stručnu praksu odradila je u Zavodu za javno zdravstvo "Dr. Andrija Štampar", na odjelu za analize voda. Tijekom preddiplomskog studija odrađivala je demonstrature na laboratorijskim vježbama na Zavodu za industrijsku ekologiju, Zavodu za opću i anorgansku kemiju, te Zavodu za fizikalnu kemiju. Akademskih godina 2012./2013. nagrađena je Dekanovom nagradom za rad *Karakterizacija žica folklornih instrumenata tankoslojnom kromatografijom* izrađenim u suradnji s kolegicom na Zavodu za analitičku kemiju, pod mentorstvom dr. sc. Danijele Ašperger. S istim je radom 2012. godine sudjelovala na 16. Tehnologijadi, znanstveno-sportskom natjecanju studenata tehnoloških fakulteta održanom u Umagu. Uz navedena akademska postignuća tijekom ljeta 2006. godine pohađala je i položila prvi stupanj engleskog jezika na Trinity College Dublin, Sveučilište u Dublinu, Irska. 2012. godine položila je A1 stupanj znanja francuskog jezika u školi stranih jezika Eduka centar te trenutno pohađa stupanj A2. U radu na računalu koristi Mac OS X, Microsoft Office, te programske pakete Chemcad, Mathematica, Matlab i Scientist.