Korozijska postojanost Corten čelika u različitim medijima

Orešković, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:942088

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Luka Orešković

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vera Rede, dipl. ing.

Student:

Luka Orešković

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Veri Rede, na predloženoj temi, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog završnog rada.

Srdačno zahvaljujem asistenticama Tajani Horvat i Dajani Mikić na susretljivosti i savjetima.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, Zlati i Zdravku na podršci, razumijevanju i ukazanom povjerenju tijekom studiranja.

Luka Orešković

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite

Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Luka Orešković** Mat. br.: 00352006974

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska postojanost Corten čelika u različitim medijima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion resistance of Corten steel in different environments**

Opis zadatka:

Corten čelik pripada skupini konstrukcijskih čelika čije je osnovno svojstvo povišena otpornost na djelovanje atmosferske korozije. Korozijski sloj koji se formira na površini ovog čelika relativno je stabilan i štiti površinu od daljnjeg prodiranja korozije. Osim dobre korozijske otpornosti ovi čelici imaju i dobra mehanička svojstva, osobito čvrstoću i granicu razvlačenja. Oba svojstva rezultat su pomno odabranog sastava i postupka proizvodnje. Najčešće se primjenjuju u građevinarstvu i arhitekturi za unutarnje i vanjsko uređenje, a često se koriste za izradu umjetničkih djela čija površina s vremenom poprima vrlo atraktivan izgled.
U eksperimentalnom dijelu završnog rada potrebno je odrediti korozijsku postojanost Corten čelika u destiliranoj vodi, kiseloj kiši i morskoj vodi. U svrhu procjene korozijske otpornosti treba provesti vizualnu kontrolu površine čelika, gravimetrijsku analizu i elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju. Na temelju dobivenih rezultata potrebno je donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Zadatak zadala:

Prof. dr. sc. Vera Rede

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

POPIS SLIKA 6
POPIS TABLICA 8
POPIS OZNAKA 9
SAŽETAK 10
SUMMARY 11
1. UVOD 12
2. TEORIJSKI DIO 13
2.1. Niskolegirani čelici 13
2.1.1. Toplinski postojani niskolegirani čelici 14
2.1.2. Čelici za niske temperature 14
2.1.3. Čelici visoke čvrstoće 14
2.2. Čelici otporni na djelovanje atmosferske korozije - Corten čelik 15
2.2.1. Stvaranje oksidnog sloja 15
2.2.2. Vrste Corten čelika 19
2.2.3. Primjena Corten čelika 20
2.3. Teorija i ispitivanje korozije 25
2.3.1. Utjecaj pH – vrijednosti 25
2.3.2. Vizualni pregled 25
2.3.3. Metoda gubitka mase 26
2.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 26
3. EKSPERIMENTALNI DIO 29
3.1. Cilj rada 29
3.2. Materijal za ispitivanje 29
3.3. Priprema materijala za ispitivanja 30
3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 38
3.5. Rezultati i analiza 40
3.5.1. Analiza mikrostrukture 40
3.5.2. Vizualna analiza 43
3.5.3. Gravimetrijska analiza 48
3.5.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopska analiza 50
4. ZAKLJUČAK 52
5. LITERATURA 53

POPIS SLIKA

Slika 1. **Utjecaj vremena na gubitak debljine materijala uslijed djelovanja korozije [9]** 13
Slika 2. **Grafički prikaz brzine korozije nezaštićenog ugljičnog čelika i čelika otpornog na atmosfersku koroziju [10]** 16
Slika 3. **Corten čelik bez sloja hrđe [14]** 16
Slika 4. **Izgled površine Corten čelika nakon 2 mjeseca (gore lijevo), nakon 4 – 6 mjeseci (gore desno), nakon 12 – 18 mjeseci (dolje lijevo), nakon posebnog tretmana površine „Anti-washout“ (dolje desno) [14]** 17
Slika 5. **Corten čelik u blizini mora – The Fuktura Port in Japan [16]** 18
Slika 6. **Svjetsko sjedište tvrtke John Deere u Illinoisu [20]** 21
Slika 7. **Spomenik Angle of the North [12]** 21
Slika 8. **U. S. Steel Tower, Pittsburgh (lijevo) [21], „otjecanje“ Corten čelika (desno) [22]** 22
Slika 9. **Most od Corten čelika [23]** 23
Slika 10. **Omni Coliseum u Atlanti [24]** 24
Slika 11. **Kontejneri od Corten čelika [26]** 24
Slika 12. **Troelektrodna elektrokemijska ćelija [32]** 28
Slika 13. **Potenciostat [29]** 29
Slika 14. **Ispitni uzorak Corten čelika** 31
Slika 15. **Svi ispitni uzorci** 31
Slika 16. **Vaga „Tehtnica ET -1111“** 32
Slika 17. **Korištene kemikalije** 32
Slika 18. **Uređaj za mjerenje pH-vrijednosti Mettler Toledo EL20-Kit** 33
Slika 19. **Vaga „Ohaus, Analytical plus“ (lijevo), Uređaj za miješanje (desno)** 34
Slika 20. **Ispitni uzorci u posudama** 35
Slika 21. **Ispitni uzorci u posudama nakon određenog vremena** 35
Slika 22. **Dino-Lite (digital microscope pro)** 36
Slika 23. **Svjetlosni mikroskop Olympus GX51** 37
Slika 24. **Metalografski uzorci nakon poliranja** 37
Slika 25. **Ispitivanje Corten čelika elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom** 39
Slika 26. **Potenciostat korišten za mjerenje impedancije BioLogic SP-300** 39
Slika 27. **Mikrostruktura osnovnog materijala u poliranom stanju** 40
Slika 28. **Mikrostruktura osnovnog materijala u smjeru valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 200×** 41
Slika 29. **Mikrostruktura osnovnog materijala okomito na smjer valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 200×** 41
Slika 30. **Mikrostruktura osnovnog materijala u smjeru valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 500×** 42
Slika 31. **Mikrostruktura osnovnog materijala okomito na smjer valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 500×** 42
Slika 32. **Površina prije ispitivanja (Dino-Lite)** 43
Slika 33. **Uzorci nakon ispitivanja u destiliranoj vodi** 43
Slika 34. **Površina uzorka nakon ispitivanja u destiliranoj vodi** 44
Slika 35. **Uzorci nakon ispitivanja u kiseloj kiši** 44
Slika 36. **Površina uzorka nakon ispitivanja u kiseloj kiši** 45
Slika 37. **Uzorci nakon ispitivanja u morskoj vodi** 45
Slika 38. **Površina uzorka nakon ispitivanja u morskoj vodi** 46

Slika 39. Uzorak ispitan u morskoj atmosferi bez uranjanja (lijevo), nepoglodan uzorak ispitan u morskoj vodi (desno) 46
Slika 40. Površina uzorka ispitana u morskoj atmosferi bez uranjanja 47
Slika 41. Površina nepoglodanog uzorka ispitivanog u morskoj vodi 47
Slika 42. 1-Početni uzorak, 2-Uzorak ispitan u destiliranoj vodi, 3-Uzorak ispitan u kiseloj kiši, 4-Uzorak ispitan u morskoj vodi 48
Slika 43. Nyquist Dijagram Corten čelika ispitan u destiliranoj vodi 50
Slika 44. Nyquist Dijagram Corten čelika ispitan u kiseloj kiši 50
Slika 45. Nyquist dijagram Corten čelika ispitan u morskoj vodi 51

POPIS TABLICA

Tablica 1. **Kemijski sastav Corten-A čelika** 19
Tablica 2. **Mehanička svojstva Corten-A čelika** 19
Tablica 3. **Kemijski sastav Corten-B čelika** 20
Tablica 4. **Mehanička svojstva Corten-B čelika** 20
Tablica 5. **Osnovni elementi ekvivalentnog električnog kruga i njihove impedancijske relacije [31]** 27
Tablica 6. **Kemijski sastav Corten čelika** 30
Tablica 7. **Mehanička svojstva Corten čelika** 30
Tablica 8. **Kemijski sastav laboratorijski pripravljene morske vode [33]** 32
Tablica 9. **Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja u destiliranoj vodi** 48
Tablica 10. **Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja u kiseloj kiši** 49
Tablica 11. **Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja u morskoj vodi** 49
Tablica 12. **Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja nepoglodanog uzorka u morskoj vodi i uzorka ispitanog u morskoj atmosferi (bez uranjanja)** 49

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R_e	N/mm^2	granica razvlačenja
R_m	N/mm^2	vlačna čvrstoća
A	%	istezljivost
R	Ω	električni otpor
U	V	električni napon
I	A	jakost električne struje
Z	$\Omega\ cm^2$	impedancija
m	g	masa
KV	J	udarni rad loma
v	$kg\ m^{-2}\ d^{-1}$	brzina korozije
S	m^2	površina
t	d	vrijeme

SAŽETAK

U ovom završnom radu određena je postojanost Corten čelika u destiliranoj vodi, kiseloj kiši i morskoj vodi preko vizualne kontrole površine, gravimetrijske analize i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

U teorijskom dijelu rada opisano je djelovanje korozije na niskolegirane čelike te njihova podjela. Poseban naglasak stavljen je na Corten čelik oznake S355J0WP s povišenom otpornošću na atmosfersku koroziju, njegove vrste, primjena i način stvaranja oksidnog sloja. Opisan je i postupak elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

U eksperimentalnom dijelu rada prikazani su rezultati dobiveni vizualnim pregledom korodiranih površina, analize rezultata gravimetrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i analize mikrostrukture.

Uzorak Corten čelika najviše je korodirao u morskom mediju. Kod njega je izmjeren mali gubitak mase, površina uzorka nije ravnomjerno korodirala te je postala reaktivnija, a ne otpornija na korozijsko djelovanje.

Ključne riječi: Corten čelik, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, atmosferska korozija.

SUMMARY

In this paper, the stability of Corten steel in distilled water, acid rain and seawater was determined through visual surface control, gravimetric analysis, and electrochemical impedance spectroscopy.

The theoretical part of the paper describes the effect of corrosion on low alloy steels and their division. Special emphasis is placed on Corten steel grade S355J0WP with increased resistance to atmospheric corrosion, its types, applications and formation of oxide layer. The electrochemical impedance spectroscopy procedure is also described.

In the experimental part, the results obtained by visual inspection of corroded surfaces, results of gravimetry, analysis of electrochemical impedance spectroscopy, and microstructure analysis are presented.

The Corten steel sample corroded the most in the marine environment. It measured a small loss of mass, the surface of the sample did not corrode uniformly and it became more reactive rather than more resistant to corrosion.

Keywords: Corten steel, electrochemical impedance spectroscopy, atmospheric corrosion.

1. UVOD

Odabir materijala bitno utječe na tehničke karakteristike konstrukcije, troškove izrade i održavanja, odnosno na ukupnu konkurentnost na tržištu. [1] Izbor materijala od kojeg će neki proizvod biti izrađen ima značajnu ulogu prilikom izrade mehaničkih konstrukcija i ostalih proizvoda. [2] Zadaća konstruktora je sve odgovornija, jer osim sve složenijih tehničkih zahtjeva mora ispuniti i tržišne, estetske i ekološke. Osim funkcionalno i tehnološki korektnog oblikovanja, konstruktor treba voditi računa i o racionalnoj montaži, održavanju, obnavljanju i recikliranju proizvoda i materijala.[3] Uz mehanička svojstva za proizvode koji su izloženi atmosferskim uvjetima vrlo je bitna korozijska postojanost, jer je korozija jedan od najčešćih uzroka oštećenja konstrukcijskih materijala u eksploataciji. [2]

Osim oštećenja same konstrukcije zbog korozije dodatni troškovi koji mogu nastati su zaustavljanje proizvodnje (pogona), gubitak proizvoda (curenje iz tankova i cjevovoda), smanjenje stupnja iskoristivosti, onečišćenje proizvoda i okoliša. [4]

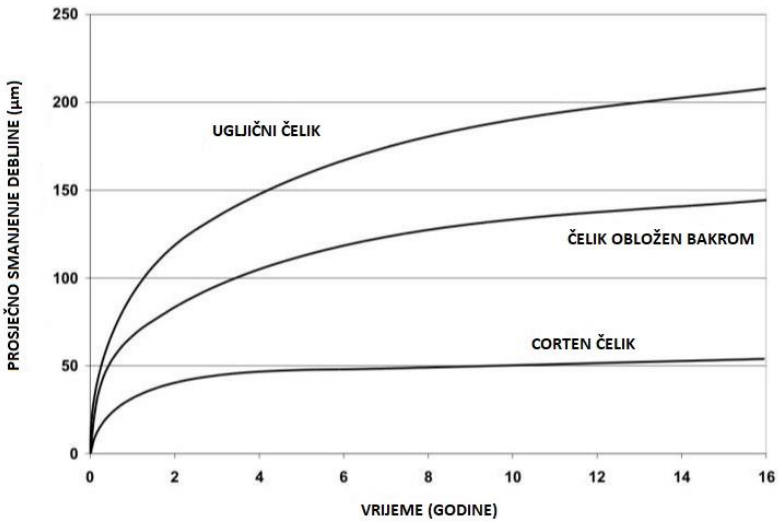
Postoji nekoliko načina zaštite od korozije. Jedan od načina zaštite je prevlačenjem i bojanjem materijala, ali problem kod tih metoda je što se čelik mora svakih par godina ponovno prevlačiti uz konstantno održavanje, čime se stvaraju dodatni troškovi. Također prevlake nisu uvijek ekološki prihvatljivo rješenje. Drugi način sprječavanja korozije je korištenje korozijski postojanih čelika koji se legiraju s barem 12% kroma. Od niskolegiranih čelika može se koristiti čelik pod nazivom Corten. Kod ovog čelika stvara se na površini zaštitni sloj vrlo zanimljivog estetskog izgleda koji štiti osnovni materijal od daljnje korozije osnovnog materijala. Corten je 100% reciklabilan, a zbog stvaranja prirodnog zaštitnog sloja nema potrebe za premazima koji onečišćuju okoliš, čime se znatno smanjuju troškovi održavanja. [5]

Prednosti ovih čelika s povišenom otpornošću na djelovanje atmosferske korozije su duktilnost, oblikovljivost, dobra rezljivost i zavarljivost te otpornost na toplinu i mehaničko trošenje. [6]

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Niskolegirani čelici

Ugljični i niskolegirani čelici nisu otporni prema utjecaju atmosfere i pri dužem izlaganju vanjskim uvjetima počinju korodirati. Oksidi koji se stvaraju na površini čelika narušavaju svojstva i predstavljaju jedan od mehanizama dotrajavanja materijala. Proces hrđanja pospješuju veća količina oborina, viša temperatura i relativna vlažnost zraka, sadržaj agresivnih plinova (npr. SO_2 i CO_2) i drugih agresivnih tvari (npr. NaCl) te prašina. [7] Većina konstrukcijskih čelika su niskougljični čelici i izrazito su osjetljivi na koroziju što predstavlja veliki tehnički problem. Niskolegirani čelici zasnovani su na ugljičnom čeliku u kombinaciji s nekoliko legirnih elemenata, poput Ni, Cr, i Mo, u udjelu do 5 % ili manje (najčešće do 1 %). Niskolegirani čelici izrađeni su za različite namjene: toplinski otporni čelici, čelici za niske temperature, čelici s povišenom otpornošću na djelovanje atmosferske korozije i čelici visoke čvrstoće. Cijena ovih čelika je nešto veća od ugljičnog čelika, ali imaju bolju otpornost na koroziju, što se vidi na **Slici 1**. Međutim, otpornost na koroziju niskolegiranog čelika je niža nego kod nehrđajućih čelika. Kod niskolegiranih čelika koroziju je moguće spriječiti dodavanjem legirnih elemenata kao što su Cu, Cr, P i Ni, koji u odgovarajućim količinama potiču stvaranje stabilnih oksida na površini jer je čelik izložen izmjeni suhih i vlažnih vremenskih uvjeta. Stabilni oksidi poslužit će kao nepropusni zaštitni sloj i sprječit će daljnje širenje hrđe u unutarnji dio čelika. Legirni elementi mogu loše utjecati na zavarljivost koja je kod konstrukcijskih čelika izrazito važna. Zbog toga količina legirnih dodataka mora biti limitirana. Osim toga čelik se od nastanka korozije može zaštititi i bojom ili drugim prevlakama. [8]



Slika 1. Utjecaj vremena na gubitak debljine materijala uslijed djelovanja korozije [9]

Specifikacije za ugljični čelik zahtijevaju da se površina čelik u što kraćem roku zaštiti premazima kako nebi došlo do nastanka korozije. Ovisno o atmosferskim uvjetima (temperatura i vlaga) korozijski produkti mogu nastati u vremenu od nekoliko sati do 24 sata. Prije nanošenja premaza, površina čelika čisti se abrazivnim česticama. [10]

2.1.1. Toplinski postojani niskolegirani čelici

Krom-molibden čelici:

Ova serija niskolegiranih čelika sadrži 0,5 % - 2,5 % kroma i 0,5 % - 1 % molibdena. Sadržaj ugljika u prosjeku je niži od 0,20 % sa zadovoljavajućom zavarljivošću i većom sposobnošću očvrsnuća. Sadržaj kroma poboljšava njegovu antioksidaciju i korozijsku postojanost, a molibden poboljšava njegovu čvrstoću u uvjetima visoke temperature. Toplinska obrada je najčešće žarenje ili normalizacija i kaljenje. Krom-molibden čelici često se koriste u područjima kao što su kemijska industrija, industrija nafte i oprema za parne strojeve. [11]

2.1.2. Čelici za niske temperature

Nikal čelici:

Čelik na niskim temperaturama ima veću čvrstoću, ali niže istezanje i žilavost te time povećava mogućnost krhkog loma. Ako se čelik primjenjuje u okruženju s niskim temperaturama treba imati vrhunsku žilavost pri niskim temperaturama. Bilo koji pogodan čelik za ovu svrhu naziva se niskotemperaturni čelik ili nikal čelik. Niskolegirani čelik za niske temperature formira se dodavanjem od 2,5 % do 3,5 % nikla u ugljičnom čeliku kako bi se poboljšala njegova žilavost pri niskim temperaturama. Nikal može očvrsnuti feritnu matricu uz spuštanje temperature transformacije što pomaže u stvaranju sitnozrnate strukture. Tijekom proizvodnog postupka niskotemperaturnog čelika uz normalizaciju se provodi i kaljenje radi poboljšanja mehaničkih svojstava. [11]

2.1.3. Čelici visoke čvrstoće

U ovoj skupini su čelici legirani manganom, kromom, niklom i molibdenom. Legirni dodaci povećavaju čvrstoću feritne matrice i omogućuju bolju kontrolu veličine zrna. Nakon zavarivanja ova vrsta čelika može imati veliku čvrstoću, otpornost na koroziju ili poboljšanu

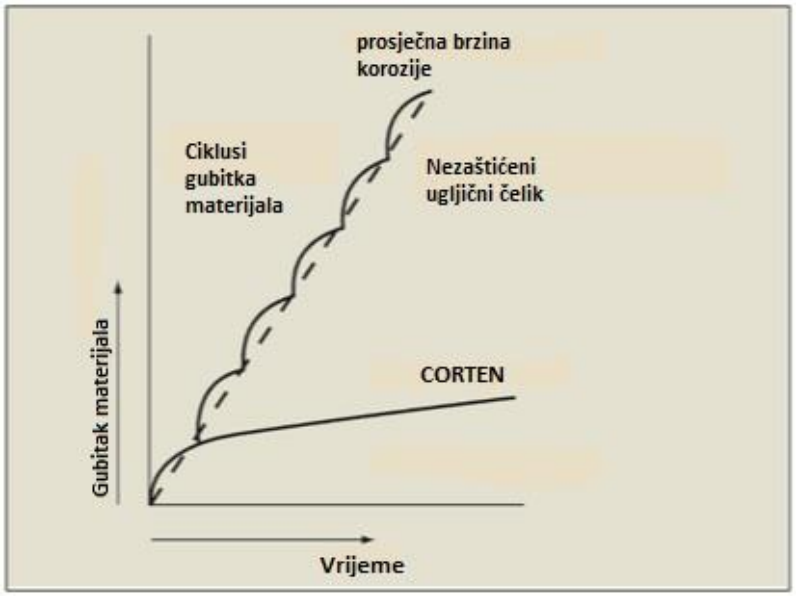
žilavost i druga mehanička svojstva. Također, odlikuju se dobrom sposobnošću zavarivanja s granicom razvlačenja od 480 do 830 MPa i vlačnom čvrstoćom od 620 do 1035 MPa. [11]

2.2. Čelici otporni na djelovanje atmosferske korozije - Corten čelik

Corten čelik je trgovački naziv za grupu niskolegiranih konstrukcijskih čelika koji imaju povišenu otpornost na djelovanje atmosferske korozije. Ova vrsta čelika dobila je naziv Cor-Ten zbog svojstava otpornosti na koroziju Cor (engl. *Corrosion resistance*) i visoke vlačne čvrstoće čelika -Ten (engl. *Tensile strength*). Dobra korozijska svojstva posebnih vrsta konstrukcijskih čelika (engl. *Weathering steel*) s udjelom ugljika manjim od 0,2 % nominalno se temelje na povećanom sadržaju bakra i nikla u leguri, iako doprinose i drugi legirni elementi (poput kroma, mangana i fosfora) s udjelom manjim od 5 %. Bakar je posebno važan za prionljivost zaštitnog oksidnog sloja na metal i usporavanje korozije. [12]

2.2.1. Stvaranje oksidnog sloja

U prisutnosti vlage i zraka niskolegirani čelici hrđaju, a brzina korozije ovisi o pristupu kisika, vlage i atmosferskih onečišćenja na metalnoj površini. Kako proces napreduje, sloj hrđe stvara prepreku ulasku kisika, vlage i onečišćenja, a brzina korozije se usporava. Sloj hrđe koji se formira na vruće valjanom čeliku je porozan i odvaja se od površine nakon određenog vremena, a novi ciklus korozije ponovno započinje. Brzina korozije napreduje kao niz inkrementalnih krivulja koje se približavaju ravnoj crti, a nagib ovisi o agresivnosti okoliša, što je i prikazano na **Slici 2**. [10]



Slika 2. Grafički prikaz brzine korozije nezaštićenog ugljičnog čelika i čelika otpornog na atmosfersku koroziju [10]

Kod čelika s povišenom otpornosti na atmosfersku koroziju, postupak korodiranja započinje na isti način, ali specifični legirajući elementi u čeliku stvaraju stabilan sloj oksida koji prianja na osnovni metal i puno je manje porozan. Ovaj zaštitni sloj razvija se izmjenjivanjem mokrih i suhih ciklusa kako bi se stvorila zaštitna barijera koja sprečava daljnji pristup kisiku, vlazi i zagađivačima, značajno smanjujući daljnji gubitak metala. Nužno je da se površina povremeno potpuno osuši kako bi se formirala patina. Ujednačenost sloja patine ima određenu estetsku vrijednost i ne utječe na mehanička svojstva čelika. [10] Proizvodi izrađeni od Corten čelika isporučuju se bez sloja hrđe kao što je prikazano na **Slici 3**.



Slika 3. Corten čelik bez sloja hrđe [14]

Ako se proizvod izloži atmosferskim uvjetima, nakon nekoliko tjedana do mjeseci počet će se formirati sloj hrđe bez ikakvog dodatnog tretmana. Svaki će proizvod formirati različit sloj hrđe, ovisno o okruženju. Različitim tretmanima nastanak sloja može se bitno ubrzati [13] Postupak oksidacije može se ubrzati i vremenskim uvjetima. Corten čelik, zahvaljujući procesu sazrijevanja/oksidacije, smatra se „živim“ materijalom čiji izgled površine može varirati tijekom vremena, u nijansama i bojama, ovisno o obliku predmeta, položaju u kojem je ugrađen i prema ciklusima vremenskih prilika kroz koje objekt prolazi. [14]

Promjena izgleda površine tijekom vremena prikazana je na **Slici 4**.



Slika 4. Izgled površine Corten čelika nakon 2 mjeseca (gore lijevo), nakon 4 – 6 mjeseci (gore desno), nakon 12 – 18 mjeseci (dolje lijevo), nakon posebnog tretmana površine „Anti-washout“ (dolje desno) [14]

Onečišćenje zraka izrazito utječe na proces korodiranje. U industrijski onečišćenom okolišu i velikim gradskim središtima proces korozije puno je brži u odnosu na ruralnu sredinu gdje je

korozija znatno sporija. [10] Područja s obilnim kišama, vlagom ili maglom nisu pogodno okruženje za Corten čelik. [15]

Kako bi se postigao što ujednačeniji izgled površine i smanjilo ljuštenje sloja moguće je primijeniti poseban tretman „Anti washout“. On ne zaustavlja u potpunosti ljuštenje, nego ga značajno smanjuje stvarajući površinu tamnijeg i jednoličnijeg izgleda što je prikazano na **Slici 4** (dolje desno). Iz gore navedenih razloga, postavljanje proizvoda od Corten čelika na fine i/ili porozne površine (npr. mramor, graniti itd.) treba pažljivo razmotriti, čak i u slučaju obrade površine sredstvima koja učvršćuju oksidni sloj na površini. U takvim slučajevima preporučljivo je kao alternativu koristiti obojeni čelik. Također, u blizini mora, utjecaj slanog zraka može dovesti do stvaranja „mrlja“ na površini što narušava estetsku vrijednost objekta (**Slika 5**). No, to ne utječe na mehanička svojstva materijala. [14]



Slika 5. Corten čelik u blizini mora – The Fuktura Port in Japan [16]

Manje površinske nedostatke (mrlje, udubljenja) moguće je otkloniti tako da se oštećeni dio istrlja komadom čelične vune, navlaži vodom i izloži atmosferskim uvjetima, dok ne poprimi izgled ostale površine. [14]

2.2.2. Vrste Corten čelika

Corten čelik je dostupan kao Corten-A i Corten-B čelik. Prema američkom standardu ASTM, kvaliteta Corten-A ima standardnu oznaku A 242 (debljina do 12,7 mm), a novija vrsta Corten-B ima oznaku A 588 (debljina preko 12,7 mm).

Corten čelik se može zavarivati ručnim elektrolučnim postupkom ili elektrolučnim zavarivanjem pod zaštitom praha. Koji postupak će se koristiti ovisi o debljini čelika. Treba paziti na zavarivanje metodom koja omogućuje pojavu hrđe na isti način kao i na ostatku konstrukcije. Sastav oba čelika je dosta sličan, Corten-A obično imaju veći sadržaj fosfora za dodatnu otpornost na koroziju. [12] Ponašanje na visokim temperaturama druga je razlika između Corten -A i –B čelika. Corten-A čelik zadržava svoju punu čvrstoću i krutost (granica razvlačenja, modul elastičnosti) do 540 °C. Za Corten-B čelik ovo ograničenje je na 425 °C, a za ugljični čelik na 400 °C. Zbog bolje otpornosti na povišene i visoke temperature, Corten čelik se koristi i za vanjske peći. [17]

2.2.2.1 Čelik Corten-A

Čelik oznake Corten-A ima minimalnu granicu razvlačenja R_e = 355 N/mm^2 i vlačnu čvrstoću R_m u rasponu od 470 do 630 N/mm^2. Ovaj čelik nije preporučljivo koristiti za konstrukcije koje su pod velikim opterećenjem. Gubitak materijala zbog korozije nakon 10 godina je 30-75 μm. [17],[18].

U **Tablici 1** naveden je kemijski sastav, a u **Tablici 2** navedena su mehanička svojstva Corten-A čelika.

Tablica 1. Kemijski sastav Corten-A čelika

Element	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Al**	**Cu**	**Cr**	**Ni**
Udio, %	0,12	0,25-0,75	0,2-0,5	0,07-0,15	0,03	0,015-0,06	0,25-0,55	0,5-1,25	0,65

Tablica 2. Mehanička svojstva Corten-A čelika

Debljina, *b* (mm)	***R*$_e$ (N/mm^2)**	***R*$_m$ (N/mm^2)**	***A* (%)**
6-12	355	470-630	20

2.2.2.2 Čelik Corten – B

Čelik Corten-B isporučuje se kao vruće valjani čelik, a ovisno o debljini, ima granicu razvlačenja R_e = 345-355 N/mm^2, vlačnu čvrstoću R_m = 470-630 N/mm^2 i minimalnu istezljivost A = 20 %. Za razliku od Corten-A čelika, ovaj čelik pogodan je za korištenje kod konstrukcija s većim opterećenjem. Gubitak materijala zbog korozije nakon 10 godina je 75-100 µm. [17],[19]

U **Tablici 3** naveden je kemijski sastav, dok su u **Tablici 4** navedena mehanička svojstva ovog čelika.

Tablica 3. Kemijski sastav Corten-B čelika

Element	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Al**	**Cu**	**V**	**Cr**	**Ni**
Udio, %	0,19	0,30-0,65	0,80-1,25	0,035	0,03	0,02-0,06	0,25-0,40	0,02-0,10	0,40-0,65	0,40

Tablica 4. Mehanička svojstva Corten-B čelika

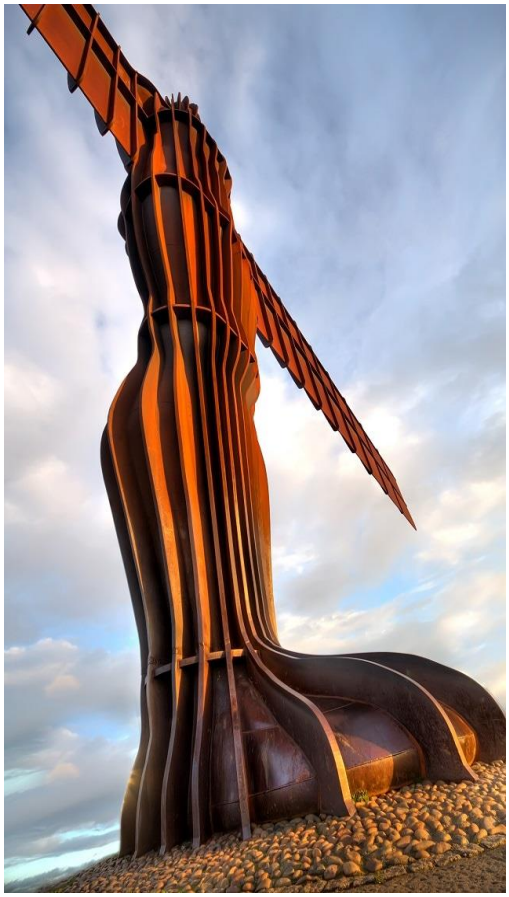
Debljina, *b* (mm)	**R_e (N/mm^2)**	**R_m (N/mm^2)**	***A* (%)**
6-40	355	485	19

2.2.3. Primjena Corten čelika

Na tržištu se ovaj čelik pojavio 1933. godine kako bi se uklonila potreba za bojanjem i drugim održavanjem vagona u rudnicima. Površina ovog konstrukcijskog čelika kroz određeno vrijeme izlaganja atmosferi poprima zanimljiv izgled i boju. Zbog toga ga mnogi arhitekti danas koriste, te su mnoge poznate građevine i spomenici izrađeni baš od ovog čelika, npr. svjetsko sjedište tvrtke John Deere u Illinoisu (**Slika 6**) i spomenik Angel of the North u Velikoj Britaniji (**Slika 7**). [12]



Slika 6. Svjetsko sjedište tvrtke John Deere u Illinoisu [20]



Slika 7. Spomenik Angle of the North [12]

Primjena ovih čelika u građevinarstvu nosi sa sobom neke izazove i potencijalne probleme. Jedan od izazova je i potreba da zavarena mjesta korodiraju jednakom brzinom kao i ostatak materijala, što zahtijeva primjenu posebnih tehnika zavarivanja ili dodatnog materijala. Corten čelik sam po sebi nije otporan na hrđanje ako se voda zadržava u nekim dijelovima konstrukcije ili ako čelik ostane stalno vlažan. Na tim će područjima doći do većeg stupnja korozije, tako da se mora predvidjeti odvodnja ili sušenje. Također, treba voditi računa o ljuštenju sloja hrđe s površine Corten čelika što može dovesti do pojava mrlja na obližnjim površinama. Primjer toga prikazan je na **Slici 8** gdje se vidi zgrada U.S. Steel Tower u Pittsburghu u Pensilvaniji koju je konstruirao U.S. Steel kako bi promovirao Corten čelik. Prvobitno korodiranje materijala rezultiralo je nastankom hrđavih mrlja okolnih gradskih pločnika, poznato kao „krvarenje“ ili „otjecanje“. [10]



Slika 8. U. S. Steel Tower, Pittsburgh (lijevo) [21], „otjecanje“ Corten čelika (desno) [22]

Upotreba čelika s povećanom otpornosti na atmosfersku koroziju u pravom okruženju može biti ekonomična alternativa obojanom ili prevučenom ugljičnom čeliku koji će zahtijevati održavanje premaza kroz cijeli vijek trajanja konstrukcije. Primjer tomu su mostovi izrađeni od neobojanog Corten čelika koji mogu postići 120-godišnji vijek trajanja uz minimalno održavanje.

Na **Slici 9** je prikazan most čija je konstrukcija izgrađena od Corten čelika. [10]



Slika 9. Most od Corten čelika [23]

Nepravilno korištenje Corten čelika može biti skupo. Primjer toga je nekadašnji Omni Coliseum u Atlanti, u državi Georgia, prikazan na **Slici 10**, izgrađen 1972. godine. Za njega je karakteristično da nikada nije prestao hrđati zbog stalne visoke razine vlage u okolišu, što je na kraju dovelo do velikih rupa u strukturi. To je ujedno bio glavni faktor u odluci o njegovom rušenju samo 25 godina nakon izgradnje. Upotreba pravilno pripremljenog i zaštićenog ugljičnog čelika u okruženjima visoke vlage puno je bolje rješenje. [10]



Slika 10. Omni Coliseum u Atlanti [24]

Osim navedenog, Corten čelik koristi se i za fasade zgrada, zidove, krovove, kontejnere (**Slika 11**) te vagone. [25]



Slika 11. Kontejneri od Corten čelika [26]

Postoji preporuka da se proizvodi od čeličnih limova Corten čelika ne smiju prodavati kada su namijenjeni za izradu krovišta i zidova zbog rizika od prebrze korozije. [27]

Prednosti korištenja Corten čelika su:

- niski troškovi održavanja
- niski početni troškovi
- atraktivni izgled
- ekologičnost
- otpornost pri visokim temperaturama. [25]

2.3. Teorija i ispitivanje korozije

Na temelju teorije ni u najjednostavnijim slučajevima nije moguće pouzdano proračunati brzinu i tijek procesa korozije te su potrebna i eksperimentalna ispitivanja. [28] Ona se prema mjestu izvođenja dijele na laboratorijska, terenska i eksploatacijska. [28]

2.3.1. Utjecaj pH – vrijednosti

Brzina korozije kod metala znatno ovisi o pH vrijednsti vodenih otopina pa se stoga dijele u 4 skupine:

1. Metali otporni na kiseline, neutralne i lužnate elektrolite (srebro, zlato)
2. Metali neotporni na jako kisele elektrolite, a postojani u slabo kiselim, neutralnim i lužnatim elektrolitima (nehrđajući čelici)
3. Metali neotporni na jako kisele elektrolite, nedovoljno postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima, a otporni na jako lužnate elektrolite (ugljični čelik, sivi lijev)
4. Amfoterni metali neutralni na jako kisele i jako lužnate elektrolite, a postojani u slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim elektrolitima (aluminij, olovo). [28]

2.3.2. Vizualni pregled

Vizualnim pregledom se prate promjene uočljive na materijalu, prije i poslije izlaganja mediju. Moguće je utvrditi je li uopće došlo do korozije te koliku površinu je ona zahvatila, samo dio izložene površine ili cijelu površinu. Jesu li nastali čvrsti korozijski produkti, imaju li oni oblik

ljuski, filma i sloja, prijanjaju li na materijal, itd. Korodirani materijal se može pregledati optičkim i elektronskim mikroskopom. [28]

2.3.3. Metoda gubitka mase

Metoda gubitka mase vaganjem uzorka prije te nakon izlaganja agresivnoj okolini i uklanjanja čvrstih produkata korozije najraširenija je kvantitativna metoda ispitivanja korozije.

Metoda gubitka mase prikladna je za ispitivanje opće korozije i one lokalne korozije za koju je moguće odrediti faktor ograničenosti k_0, tj. omjer ukupne geometrijske ploštine S izloženog materijala i korodirane geometrijske ploštine S':

$$k_{\circ} = \frac{S}{S'} \tag{1}$$

Metodom gubitka mase ne mogu se ispitivati pojave selektivne korozije, interkristalne korozije niti napetosne korozije uz nastajanje pukotina. O načinu uklanjanja čvrstih produkata korozije (mehanički, kemijski i elektrolitički) ovisi točnost metode gubitka mase. Nepotpuno uklanjanje glavni je uzrok pogreške kod mjerenja gubitka mase.[28]

2.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijsko ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različitih frekvencija. Električna impedancija je mjera suprotstavljanja prolasku izmjenične struje kroz strujni krug, dok je električni otpor mjera suprotstavljanja prolasku istosmjerne električne struje. Odnosi struje, napona i otpora u istosmjernim strujnim krugovima definirani su Ohmovim zakonom gdje je otpor nekog elementa određen omjerom pada napona na njemu i struje koja prolazi kroz njega te uzrokuje pad napona:

$$R = \frac{U}{I} \tag{2}$$

Međutim, ukoliko se u strujni krug uključe i kondenzatori i/ili zavojnice, dakle elementi koji imaju reaktivni otpor odnosno električnu reaktanciju, Ohmov zakon se mora posredstvom Fourierove transformacije, odnosno Laplaceove transformacije za s=jω, izraziti u području kružne frekvencije jω:

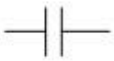
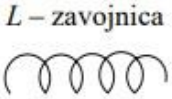
$$Z(\mathrm{j}\omega) = \frac{U(\mathrm{j}\omega)}{I(\mathrm{j}\omega)} \tag{3}$$

gdje su U i I vektori napona, odnosno struje u kompleksnoj ravnini, a Z je električka impedancija. EIS je nedestruktivna tehnika kojom se mogu odrediti površinski parametri kao što su brzine reakcija, kapacitet (mogućnost skladištenja naboja), difuzijski koeficijenti, konstante brzine adsorpcije te veličina kao što su vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, debljina sloja, prisutnost pora i pukotina. Također, koristi se i za ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura. [29] EIS mjerna tehnika ne uključuje linearnu promjenu potencijala pa se mjerenja mogu izvoditi u slabo vodljivim otopinama (male električne provodnosti) za razliku od mjernih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji gdje se javljaju ozbiljne greške pri kontroli potencijala jer su takve tehnike destruktivne pa dolazi i do narušavanja sustava, tj. mijenjanja stanja površine radne elektrode i njene okoline. [30]

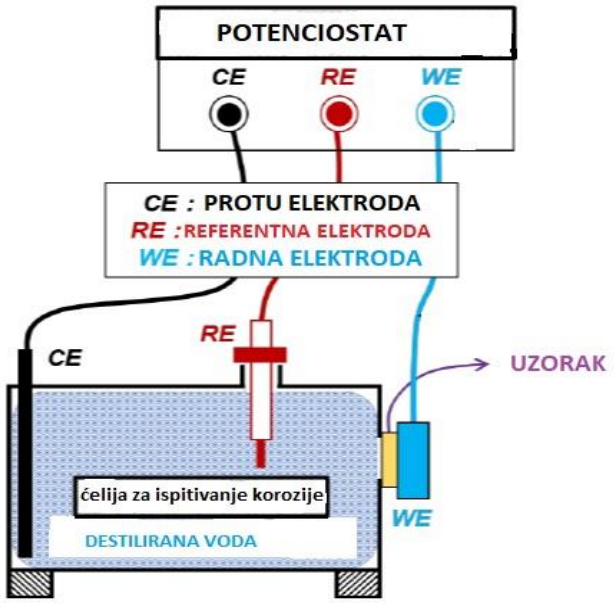
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se temelji na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal. EIS koristi nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni ili strujni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal.

Postoje dva načina prikazivanja impedancijskih spektara: Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz. [29] Impedancijski spektar koji se dobije za određeni elektrokemijski sustav može se opisati s jednim ili više električnih ekvivalentnih krugova. Potrebno je odabrati onaj model, električni ekvivalentni krug koji najbolje odgovara stvarnoj fizikalnoj slici elektrokemijskog sustava. Usklađivanjem eksperimentalnih podataka s modelom moguće je odrediti numeričke vrijednosti pojedinih elemenata kruga navedenih u **Tablici 5**. [31]

Tablica 5. Osnovni elementi ekvivalentnog električnog kruga i njihove impedancijske relacije [31]

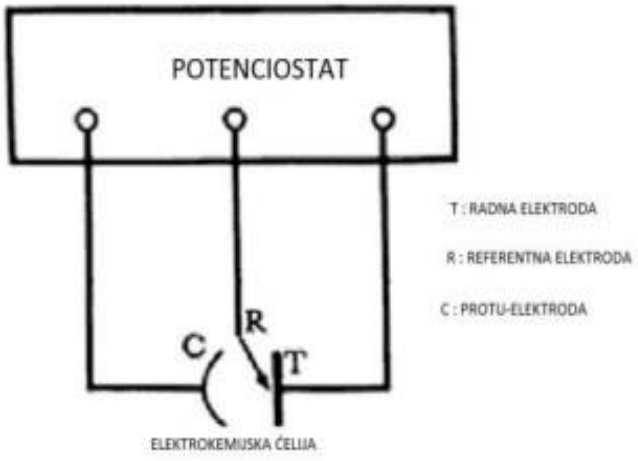
Element kruga	Odnos struja - potencijal	Impedancijska jednadžba
R – otpornik 	$E = IR$	$Z = R$
C – kondenzator 	$E = L\frac{di}{dt}$	$Z = i\omega L$
L – zavojnica 	$I = C\frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{i\omega C}$

Osnovni princip metode je da se u troelektrodnom sustavu (elektrokemijski sustav koji se sastoji od radne elektrode, referencijske elektrode i protuelektrode) nameće naponska pobuda sinusoidnog oblika između referentne i radne elektrode, a prati se strujni odziv sustava, odnosno struja između radne i protuelektrode (**Slika 12**). [29]



Slika 12. Troelektrodna elektrokemijska ćelija [32]

Važan uređaj u metodi je potenciostat. Potenciostat je uređaj za održavanje i kontrolu potencijala radne elektrode u elektrokemijskom članku u odnosu na referentnu elektrodu (**Slika 13**). Pomoću referentne elektrode mjeri se i održava potencijal radne elektrode. Struja prolazi između radne i protuelektrode. [29]



Slika 13. Potenciostat [29]

EIS je postala nezaobilazna tehnika u karakterizaciji brojnih procesa, uređaja i materijala. Ispitivanje korozije pokazalo se nezamislivim bez primjene ove tehnike, od dobivanja podataka o otpornosti samog materijala prema otapanju, preko pretpostavke samog mehanizma korozije pa sve do karakterizacije materijala u svrhu njihove primjene. [29]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

Cilj ovog rada je ispitati korozijsku postojanost Corten čelika u različitim medijima: destiliranoj vodi, kiseloj kiši i morskoj vodi. Karakterizacija korozijske postojanosti Corten čelika uključivala je sljedeće:

- analizu mikrostrukture
- vizualnu kontrolu površine čelika
- gravimetrijsku analizu (mjerenje gubitka mase)
- elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju.

3.2. Materijal za ispitivanje

Navedena ispitivanja provedena su na uzorcima izrezanima iz zavarenih čeličnih ploča debljine 20 mm. Čelične ploče od Corten čelika standardne oznake S355J0WP+AR dobivene su vrućim valjanjem i u takvom stanju su isporučene iz čeličane. Navedeni čelik pripada grupi niskolegiranih konstrukcijskih čelika s povišenom otpornosti na atmosfersku koroziju. Iako je

njegov sastav pri isporuci jasno definiran ovaj čelik se označava prema namjeni. Oznaka materijala je: **S355J0WP+AR**

- **S** – konstrukcijski čelik (čelik za strojogradnju)
- **355** – zajamčena min. granica razvlačenja za područje najmanjih debljina (R_e min.)
- **J0** – zajamčen udarni rad loma od 27 J pri temperaturi od 0 ^oC
- **W** – otporan na atmosferilije
- **P** – za žmurje
- **AR** – valjano stanje (bez posebnih uvjeta valjanja i/ili toplinske obrade)

Proizvođač čelika jamči kemijski sastav naveden u **Tablici 6** i mehanička svojstva navedena u **Tablici 7** koja vrijede pri temperaturi od 20 ^oC.

Tablica 6. Kemijski sastav Corten čelika

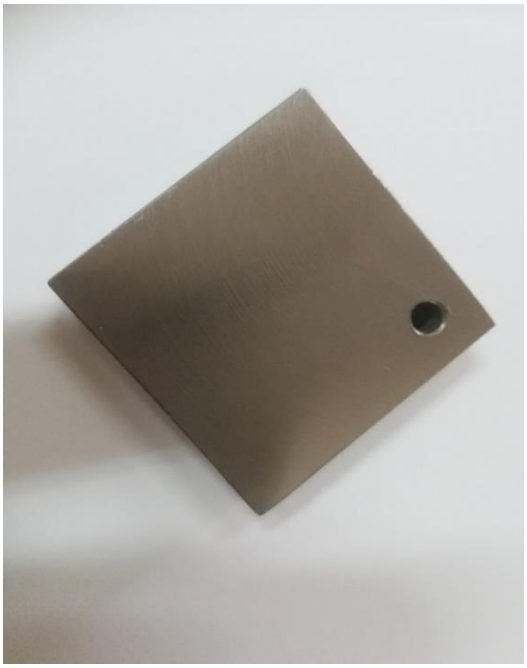
Element	**C**	**Cu**	**Cr**	**Ni**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**N**	**Fe**
%	≤ 0,12	0,25-0,55	0,30-1,25	≤ 0,65	≤ 0,75	≤ 1,0	0,06-0,15	≤ 0,035	≤ 0,009	ostatak

Tablica 7. Mehanička svojstva Corten čelika

***KV* [J] (pri 0°C)**	***R*e, [N/mm^2]**	***R*m, [N/mm^2]**	***A*, [%]**
27	min. 355	470-630	min. 20

3.3. Priprema materijala za ispitivanja

U Laboratoriju za alatne strojeve na Zavodu za tehnologiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, iz čelične ploče debljine 20 mm izrezani su uzorci koji su potom glodani na konačne dimenzija 40×40×10 mm^3 (**Slika 14 i 15)**. Prije ispitivanja izmjerena je masa uzoraka na vagi „Tehtnica ET -1111“ prikazanoj na **Slici 16**.



Slika 14. Ispitni uzorak Corten čelika



Slika 15. Svi ispitni uzorci



Slika 16. Vaga „Tehtnica ET -1111“

Za pripremu otopina kisele kiše i morske vode, u kojima su provedena ispitivanja korištene kemikalije navedene su u **Tablici 8** i prikazane na **Slici 17.**

Tablica 8. Kemijski sastav laboratorijski pripravljene morske vode [33]

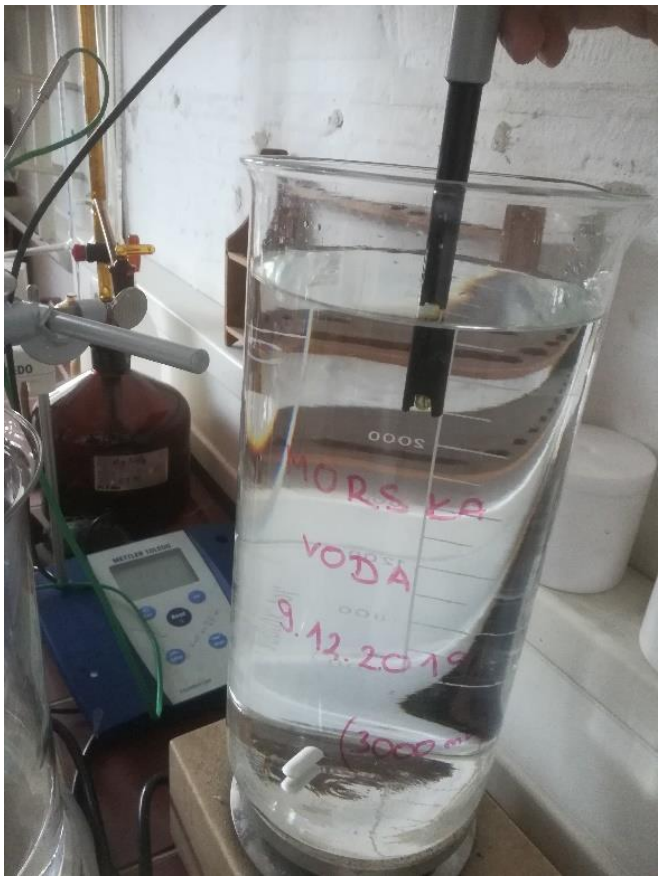
Naziv spoja	**Kemijski spoj soli**	**Koncentracija (g/L)**
Natrij klorid	NaCl	22
Magnezij klorid	$MgCl_2 \times 6H_2O$	9,7
Natrij sulfat	Na_2SO_4	3,7
Kalcij klorid	$CaCl_2$	1
Kalij klorid	KCl	0,65
Natrij hidrogenkarbonat	$NaHCO_3$	0,2
Borna kiselina	H_3BO_3	0,023



Slika 17. Korištene kemikalije

Priprema otopine kisele kiše

Vodena otopina kisele kiše pripravljena je dodatkom 0,2 g/L natrijevog sulfata (Na_2SO_4) i 0,2 g/L natrijevog nitrata ($NaNO_3$). Otopina je ostavljena 3 dana u otvorenoj posudi na magnetskoj miješalici „Intelli-Stirrer MSH-300i“ da se apsorbira ugljični dioksid (CO_2) iz zraka. Dobivena otopina ima pH-vrijednost oko 6 te simulira normalnu kišu. Zakiseljavanjem iste otopine na pH 4,81 malom količinom koncentrirane otopine sulfatne kiseline (H_2SO_4) dobivena je otopina koja simulira kiselu kišu. Mjerenje pH-vrijednosti korištenih otopina provedeno je na uređaju Mettler Toledo EL20-Kit (**Slika 18**).



Slika 18. Uređaj za mjerenje pH-vrijednosti Mettler Toledo EL20-Kit

Priprema otopine morske vode

Morska voda je laboratorijski pripremljena prema navedenoj literaturi, a sastav pojedine komponente prikazan je u **Tablici 8**. Navedena količina kemijskih spojeva soli dostatna je za pripravu 1 L otopine. Prilikom mjerenja dodane koncentracije korištena je vaga „Tehtnica ET -1111“ s točnošću mjerenja 10^{-2} g, dok je mjerenje odvage borne kiseline provedeno na vagi

„Ohaus, Analytical plus“ (**Slika 19.**) s točnošću mjerenja 10^{-5} g. pH-vrijednost korištene morske vode je 8,27.

Uređaj korišten za mješanje medija prikazan je na **Slici 19.**



Slika 19. Vaga „Ohaus, Analytical plus“ (lijevo), Uređaj za miješanje (desno)

Ispitivanja su provedena na 11 uzoraka (po 3 u svakom mediju, uzorak s nepoglodanom površinom u morskoj vodi i uzorak ispitan u morskoj atmosferi bez uranjanja u medij). Uzorci su stavljeni u posude na visini od ~10 mm iznad medija (**Slike 20 i 21**). Ispitivanje je trajalo 60 dana. Svakih 7 dana uzorci su uranjanji u medij nakon čega su se 3 dana sušili na zraku i 4 dana ostavljani u atmosferi iznad medija.



Slika 20. Ispitni uzorci u posudama



Slika 21. Ispitni uzorci u posudama nakon određenog vremena

U svrhu određivanja korozijske postojanosti površina uzoraka je prije i nakon ispitivanja fotografirana na Dino-Lite (digital microscope pro) (**Slika 22**).

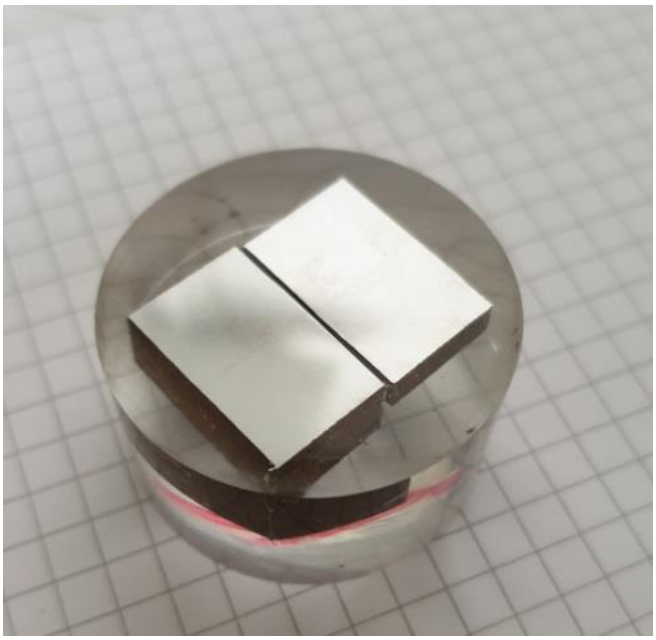


Slika 22. Dino-Lite (digital microscope pro)

Na ispitivanom čeliku napravljena je analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom Olympus GX51 (**Slika 23)**. S obzirmo da se radi o valjanoj ploči, analizirana je mikrostruktura u smjeru valjanja i okomito na smjer valjanja. Uzorci su zaliveni u polimernu masu, a zatim su brušeni i polirani. Postupak brušenja proveden je na uređaju za brušenje uz konstantno hlađenje vodom. Nakon brušenja površina uzoraka je polirana na tkanini MD-DAC s dijamantnom pastom. Za vrijeme poliranja uzorak se podmazuje lubrikantom (mješavina alkohola i vode). Pripremljeni metalografski uzorak, spreman za analizu mikrostrukture, prikazani je na **Slici 24.**



Slika 23. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51



Slika 24. Metalografski uzorci nakon poliranja

Mikrostruktura uzorka analizirana je u poliranom i nagriženom stanju. Sastav sredstva za nagrizanje bio je sljedeći:.

- 97 mL etilnog alkohola (C_2H_5OH)
- 3 mL dušične kiseline (HNO_3).

Sredstvo je poznato pod nazivom Nital (3%-tni).

Trajanje nagrizanja je oko 4 sekunde pri sobnoj temperaturi. Nakon toga uzorci su isprani u vodi i alkoholu te posušeni.

3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

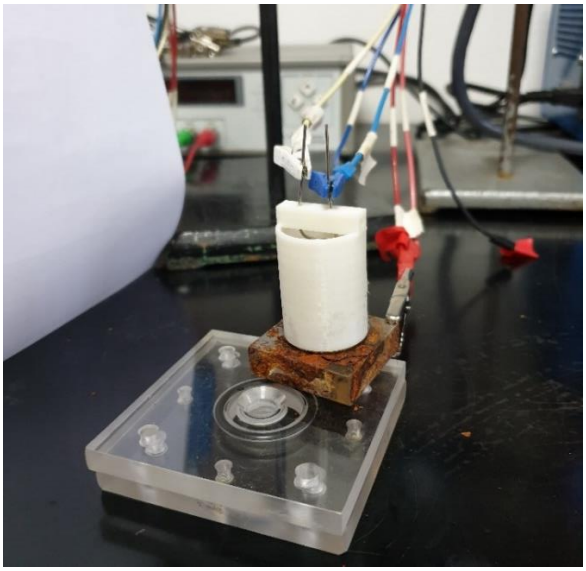
Za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju potrebno je pripremiti elektrolit, a u ovom ispitivanju korišten je agar zbog boljeg prianjanja uz ispitni uzorak.

Priprema agara:

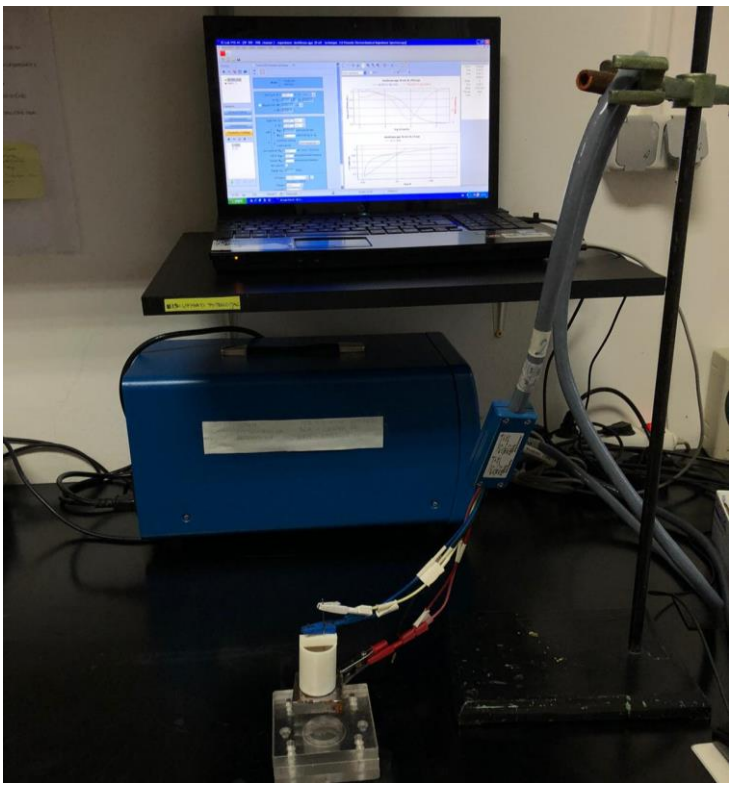
Napravljena je 3%-tna otopina agara, mikrobiološke hranjive podloge, u umjetnoj kiseloj kiši. Sastav kisele kiše je 0,2 g/L natrijevog nitrata ($NaNO_3$) + 0,2 g/L natrijevog hidrogenkarbonata ($NaHCO_3$)+ 0,2 g/L natrijevog sulfata (Na_2SO_4) te je zakiseljena otopina s dušičnom kiselinom (HNO_3) na pH 6,5.

Potom se agar stavlja u ćelije i ostavi da se ohladi i stvrdne.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode. Radna elektroda je ispitivani metal (Corten), a referentna i pomoćna elektroda su od nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10 (**Slika 25**). Između elektroda ne smije doći do kontakta. Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon). Potenciostat korišten za mjerenje impedancije je BioLogic SP-300 (**Slika 26**).



Slika 25. Ispitivanje Corten čelika elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom



Slika 26. Potenciostat korišten za mjerenje impedancije BioLogic SP-300

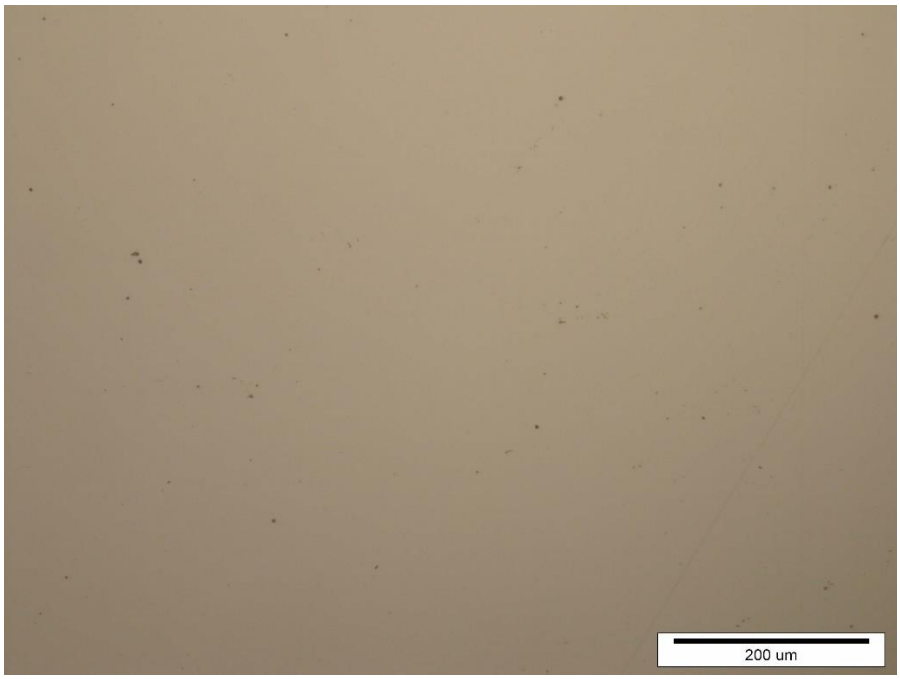
Ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri korozijskom potencijalu, E_{kor}, u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, s amplitudom pobude ±10 mV.

3.5. Rezultati i analiza

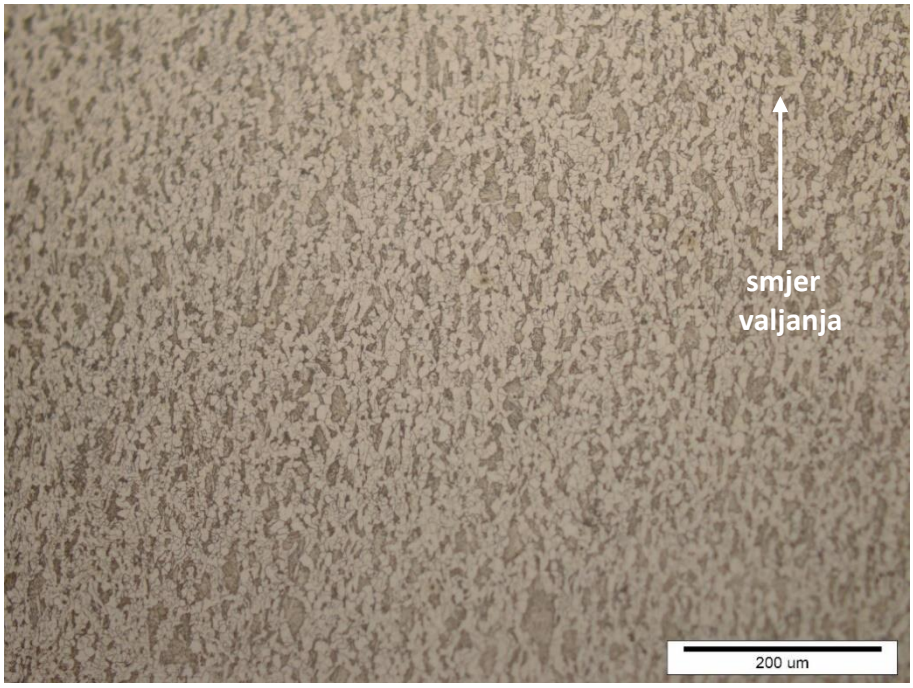
3.5.1. Analiza mikrostrukture

Kod analize mikrostrukture snimljena je površina u poliranom stanju kako bi se vidjelo ima li na površini pukotina, nemetalnih uključaka ili poroziteta (**Slika 27)**.

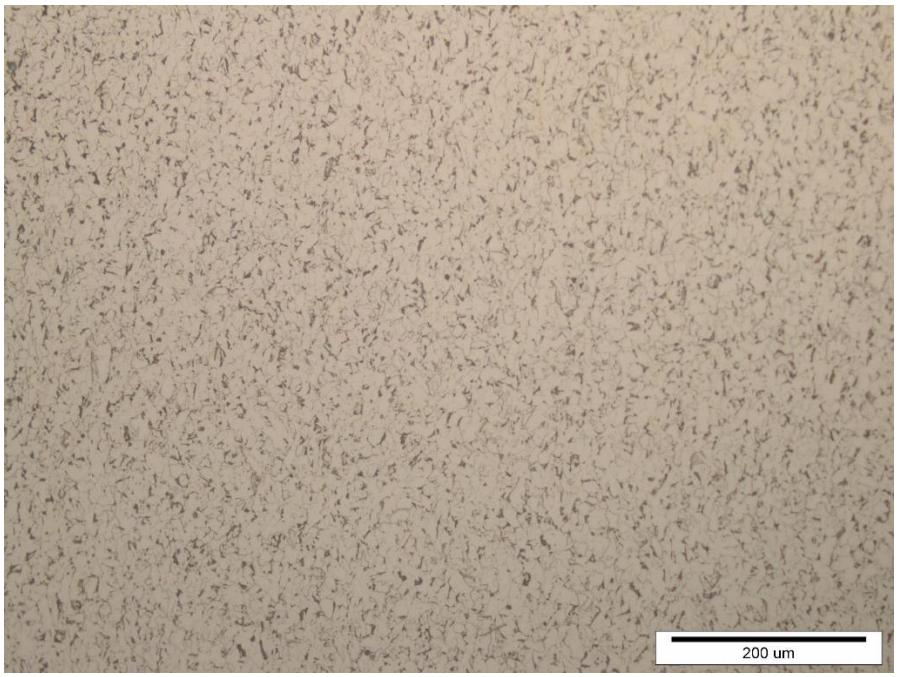
Na **Slikama od 28 do 31** prikazana je mikrostruktura osnovnog materijala paralelno i okomito na smjer valjanja (okomita na površinu), snimljena pri različitim povećanjima. Mikrostruktura se uglavnom sastoji od ferita (svijetla faza) što je i očekivano s obzirom na vrlo mali sadržaj ugljika. Uz ferit, prisutan je i vrlo mali udio perlita (tamna faza). Mikrostruktura je izrazito sitnozrnata, blago usmjerena.



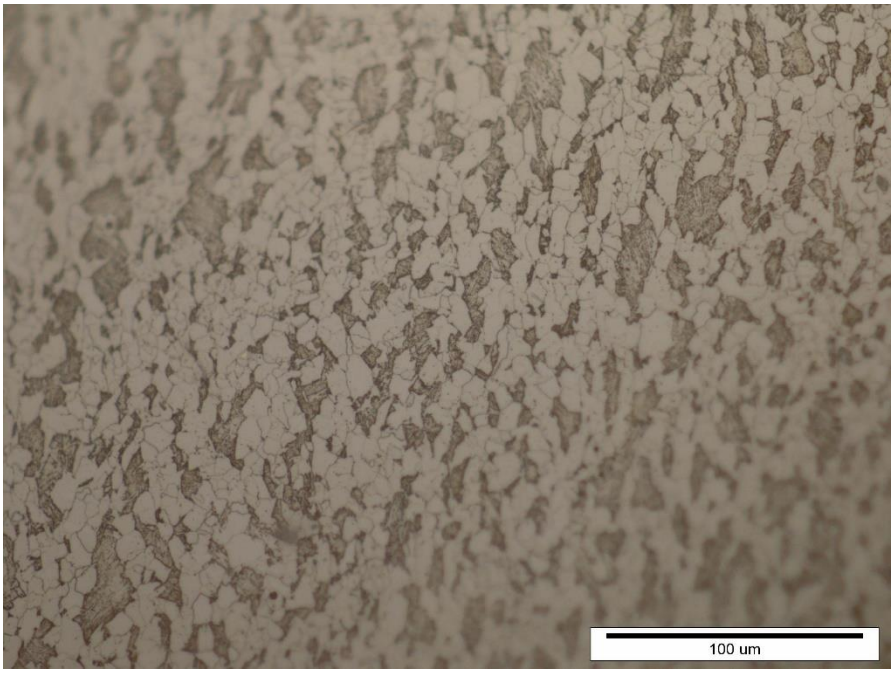
Slika 27. Mikrostruktura osnovnog materijala u poliranom stanju



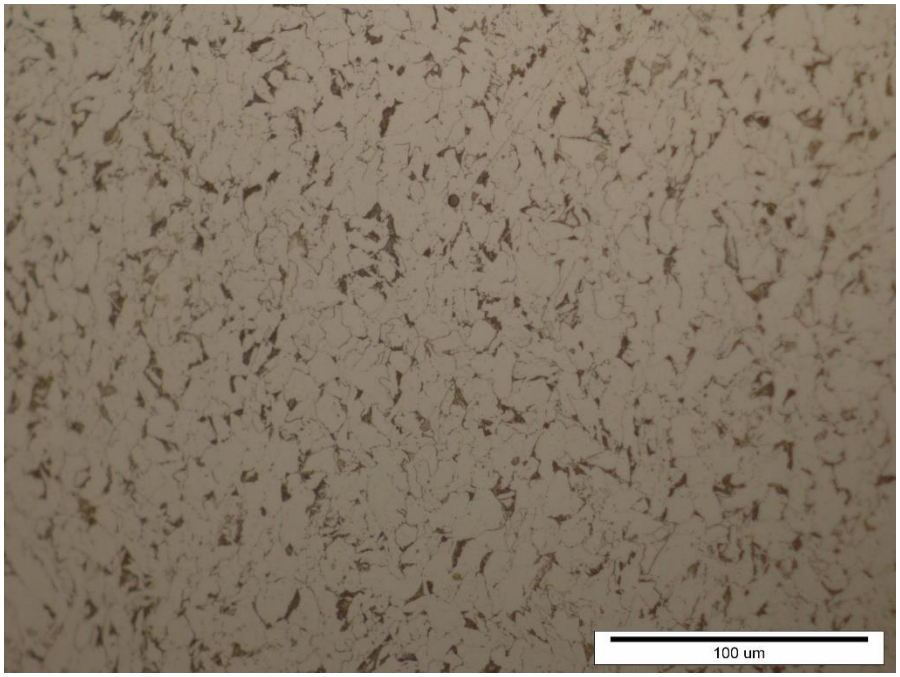
Slika 28. Mikrostruktura osnovnog materijala u smjeru valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 200×



Slika 29. Mikrostruktura osnovnog materijala okomito na smjer valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 200×



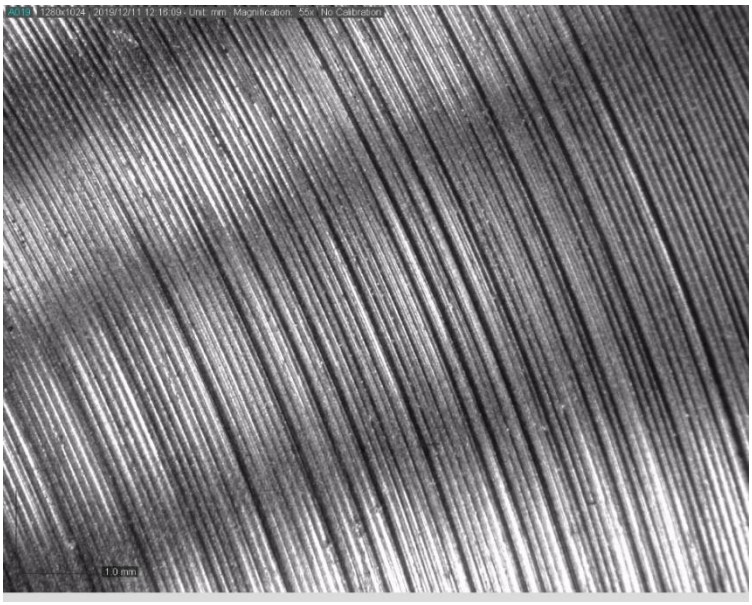
Slika 30. Mikrostruktura osnovnog materijala u smjeru valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 500×



Slika 31. Mikrostruktura osnovnog materijala okomito na smjer valjanja nakon nagrizanja snimljena pri povećanju od 500×

3.5.2. Vizualna analiza

Vizualnom analizom utvrđena je razlika u intenzitetu korozije za uzorke u različitim medijima. Površina uzorka prije ispitivanja prikazana je na **Slici 32**.

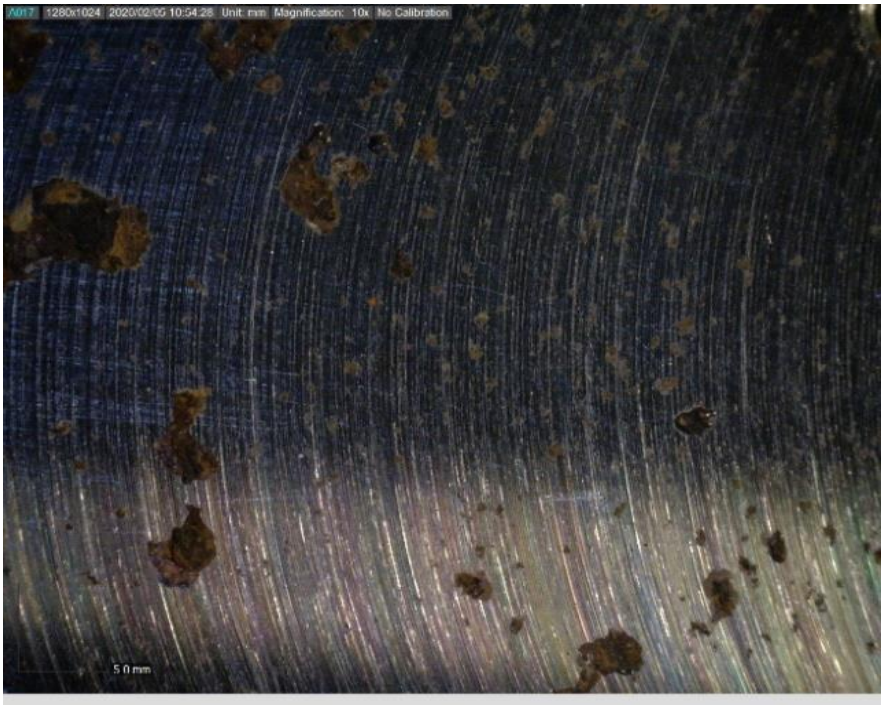


Slika 32. Površina prije ispitivanja (Dino-Lite)

Površina uzoraka koja je bila izložena djelovanju destilirane vode (**Slika 33 i 34**) najmanje je korodirala u odnosu na površine uzoraka izloženih ostalim medijima.



Slika 33. Uzorci nakon ispitivanja u destiliranoj vodi

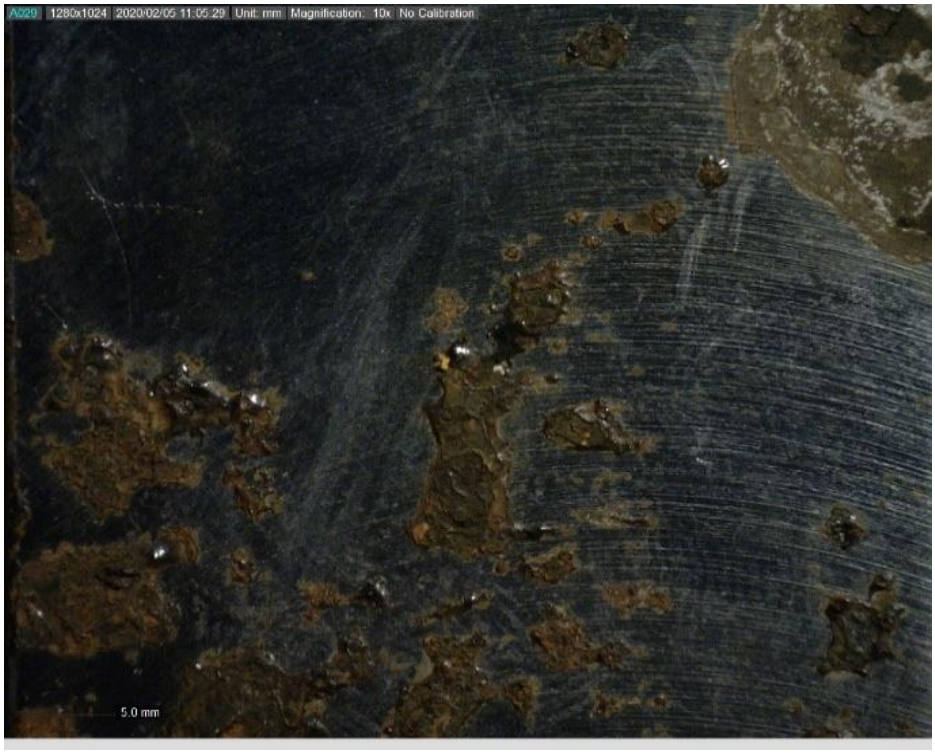


Slika 34. Površina uzorka nakon ispitivanja u destiliranoj vodi

Površina uzoraka koja je bila izložena djelovanju kisele kiše (**Slika 35 i 36**) značajnije je korodirala u odnosu na površinu uzorka izloženu djelovanju destilirane vode.



Slika 35. Uzorci nakon ispitivanja u kiseloj kiši



Slika 36. Površina uzorka nakon ispitivanja u kiseloj kiši

Površina uzoraka koja je bila izložena djelovanju morske vode (**Slika 37 i 38**) najviše je korodirala u odnosu na uzorke izložene djelovanju destilirane vode i kisele kiše.

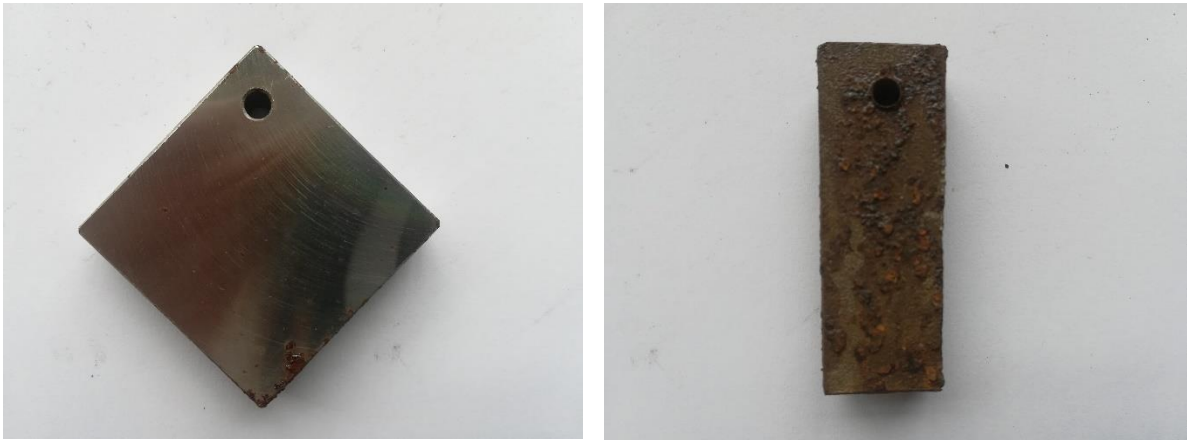


Slika 37. Uzorci nakon ispitivanja u morskoj vodi



Slika 38. Površina uzorka nakon ispitivanja u morskoj vodi

Površina uzorka izložena djelovanju morske atmosfere bez uranjanja (**Slika 39 (lijevo) i 40**) neznatno je korodirala dok je površina nepoglodanog uzorka ispitanog u morskoj vodi intenzivno korodirala (**Slika 39 (desno) i 41**).



Slika 39. Uzorak ispitan u morskoj atmosferi bez uranjanja (lijevo), nepoglodan uzorak ispitan u morskoj vodi (desno)



Slika 40. Površina uzorka ispitana u morskoj atmosferi bez uranjanja



Slika 41. Površina nepoglodanog uzorka ispitivanog u morskoj vodi

Vizualnim pregledom utvrđena je velika razlika u izgledu oksidiranih površina uzoraka (**Slika 42**). Površina uzoraka koja je bila izložena djelovanju destilirane vode najmanje je korodirala, dok je utjecaj korozije bio najizraženiji kod uzoraka koji su bili izloženi djelovanju morske vode. Na svim uzorcima uočena je nejednolika korozija te nastajanje čvrstih produkata u obliku ljuskica.



Slika 42. 1-Početni uzorak, 2-Uzorak ispitan u destiliranoj vodi, 3-Uzorak ispitan u kiseloj kiši, 4-Uzorak ispitan u morskoj vodi

3.5.3. Gravimetrijska analiza

Nakon ispitivanja izmjerena je ponovno masa uzoraka kako bismo odredili je li došlo do promjene mase uzoraka uzrokovane korozijom. Prije mjerenja mase, četkom je uklonjen gornji (slabo prionjivi sloj) kako bi dobili točnu vrijednost mase uzoraka. Na uzorcima koji su bili izloženi djelovanju destilirane vode masa prije i nakon ispitivanja je nepromijenjena (**Tablica 9)**. Kod uzoraka koji su bili izloženi djelovanju kisele kiše došlo je do neznatnog smanjenja mase nakon korozijskog djelovanja na uzorku 2, dok je na uzorcima 1 i 3 masa ostala nepromijenjena (**Tablica 10**). Najznačajnija promjena mase je kod uzoraka koji su bili izloženi djelovanju morske vode (**Tablica 11**).

Tablica 9. Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja u destiliranoj vodi

	m_0 [g]	m_1 [g]
Uzorak 1	141,9	141,9
Uzorak 2	141,8	141,8
Uzorak 3	141,9	141,9

Tablica 10. Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja u kiseloj kiši

	m_0 [g]	m_1 [g]
Uzorak 1	141,9	141,9
Uzorak 2	141,9	141,8
Uzorak 3	147,7	147,7

Tablica 11. Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja u morskoj vodi

	m_0 [g]	m_1 [g]
Uzorak 1	141,9	141,6
Uzorak 2	141,9	141,0
Uzorak 3	141,8	141,6

U **Tablici 12** prikazani su gubitci mase nepoglodanog uzorka u morskoj vodi i neuranjanog uzorka u morskoj atmosferi.

Tablica 12. Mase prije (m_0) i poslije (m_1) ispitivanja nepoglodanog uzorka u morskoj vodi i uzorka ispitanog u morskoj atmosferi (bez uranjanja)

	m_0 [g]	m_1 [g]
Nepoglodani uzorak	81,2	81,1
Uzorak u morskoj atmosferi	141,9	141,9

Brzina korozije izračunata je pomoću jednadžbe:

$$v = \frac{\triangle m}{S \triangle t} \text{ [kg m}^{-2} \text{ d}^{-1}\text{]} \quad (4)$$

gdje je: $\triangle m$ - razlika u masi prije i nakon pokusa, S - površina uzorka, $\triangle t$ – vrijeme trajanja pokusa.

Brzina korozije kod uzoraka s morskom vodom je:

v_1=3,02x10^{-6} kg m^{-2} d^{-1}

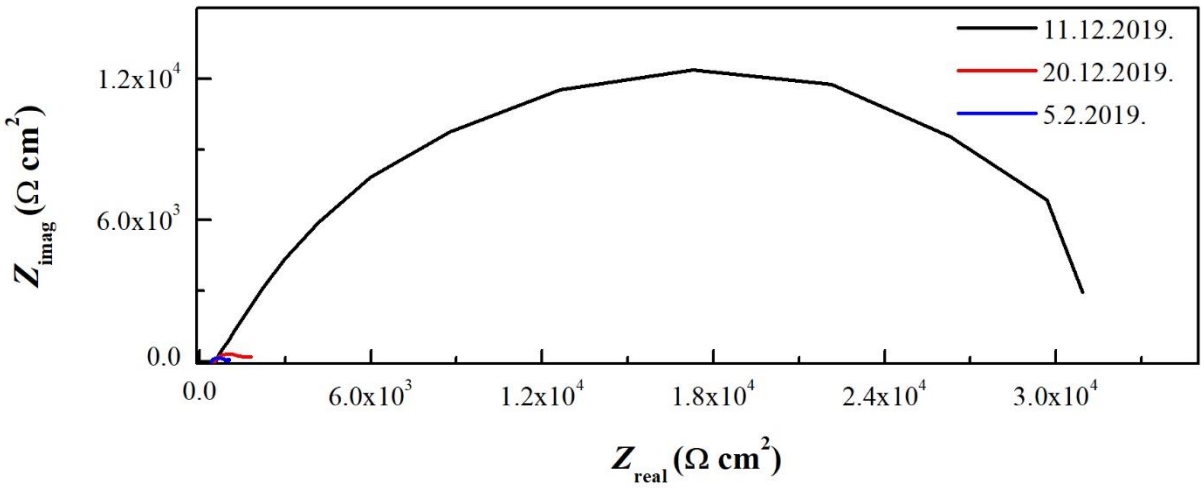
v_2=9,07x10^{-6} kg m^{-2} d^{-1}

v_3=2,02x10^{-6} kg m^{-2} d^{-1}

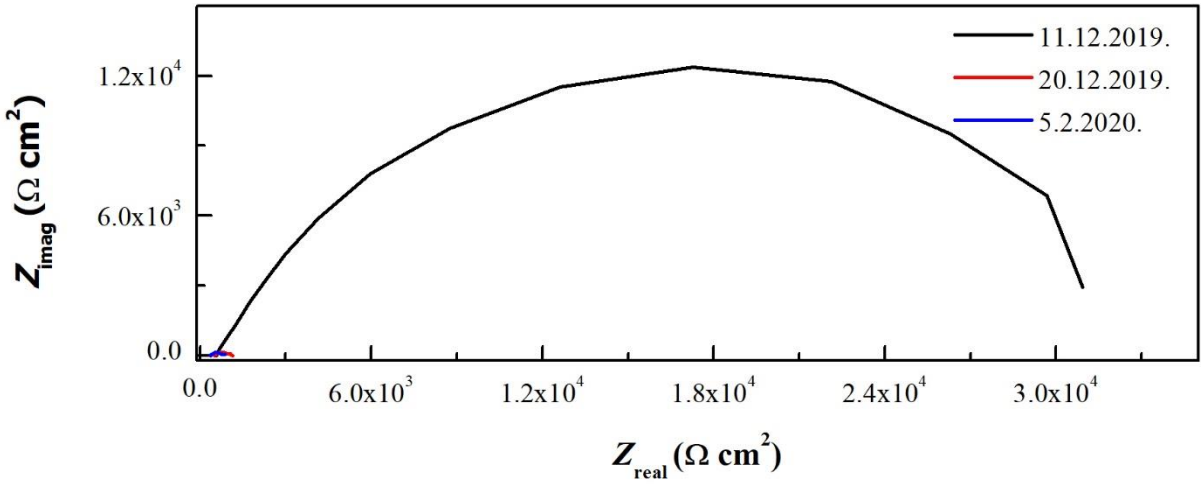
Zbog nejednolike korozije i beznačajnog gubitka mase nije moguće mjeriti brzinu korozije na uzorcima u destiliranoj vodi i kiseloj kiši, dok je brzina korozije na uzorcima izloženim djelovanju morske vode mala.

3.5.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopska analiza

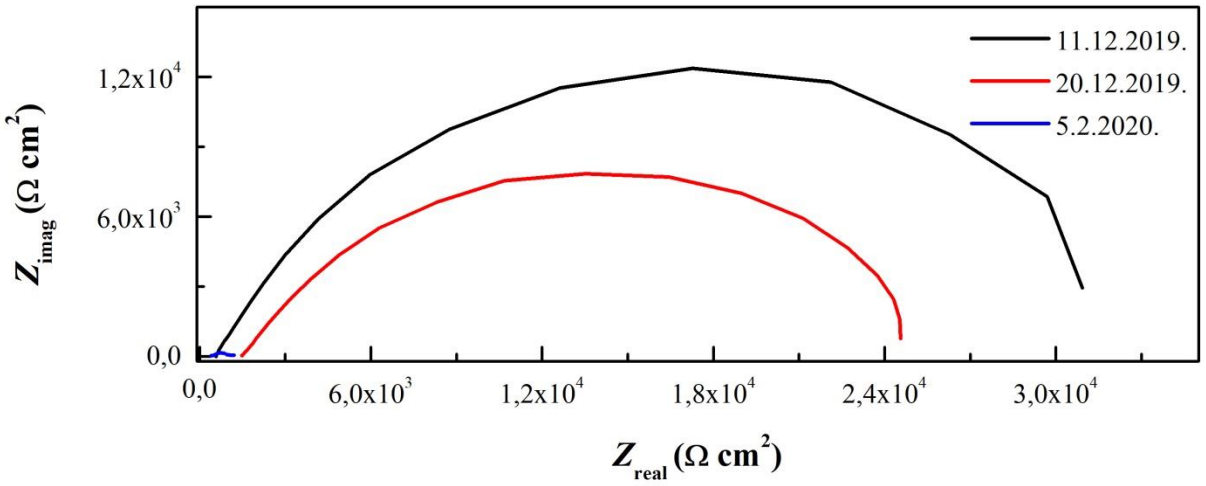
Rezultati ispitivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su u Nyquist-ovom dijagramu (**Slike 43, 44 i 45**).



Slika 43. Nyquist Dijagram Corten čelika ispitan u destiliranoj vodi



Slika 44. Nyquist Dijagram Corten čelika ispitan u kiseloj kiši



Slika 45. Nyquist dijagram Corten čelika ispitan u morskoj vodi

Prema podacima dobivenim u Nyquist-ovim dijagramima uspoređujući vrijednosti otpora početnog uzorka (11.12.2019.), vrijednosti otpora uzoraka tijekom ispitivanja (20.12.2019.) i vrijednosti otpora uzoraka nakon ispitivanja (5.2.2020.) vidljivo je da dolazi do smanjenja otpora, odnosno impedancije. Iz toga proizlazi da je ispitivana površina Corten čelika postala reaktivnija, što je u suprotnosti sa očekivanim rezultatom za ovaj materijal. Također, površina nije ravnomjerno korodirala te su na njoj nastali nestabilni spojevi. Prema literaturnim podacima očekivani otpor Corten čelika trebao bi rasti, što se u ovom slučaju nije dogodilo, a površina Corten čelika bi s vremenom trebala postajati otpornija na korozijske procese zbog čega se ovaj materijal i primjenjuje. Za njega je karakteristično da on praktički sam sebe pasivira stvaranjem oksidnog sloja na svojoj površini te iz tog razloga nije potrebna dodatna zaštita njegove površine.

Iz Nyquist-ovog dijagrama Corten čelika u morskoj vodi (**Slika 45**) vidljivo je da vrijednosti impedancije tijekom (20.12.2019.) ne pokazuju znatno smanjenje u odnosu na vrijednosti impedancije početnog uzorka (11.12.2019.), što znači da nije došlo do značajnog smanjenja otpora zbog mogućih stvaranja stabilnijih spojeva na površini uzorka.

Razlog smanjenju otpora može biti prekratko vrijeme trajanja ispitivanja, s obzirom da je za Corten čelik značajno vrijeme trajanja korozijskih procesa oko dvije godine, kao i nedovoljno vrijeme sušenja uzoraka te prevelik period izloženosti pojedinim medijima što bi za posljedicu možda imalo bolju stabilizaciju površine.

4. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Mikrostruktura Corten čelika je sitnozrnata i blago usmjerena, sastavljena od ferita i perlita (u manjoj mjeri).
- Vizualnom analizom utvrđena je velika razlika u intenzitetu korozije između uzoraka koji su bili izloženi destiliranoj vodi, kiseloj kiši i morskoj vodi. Najagresivnija korozija dogodila se kod uzorka izloženog morskoj vodi, dok je najmanje korodirao uzorak koji je bio u destiliranoj vodi.
- Gravimetrijskom analizom ustanovljeno je da nije došlo do promjene mase uzoraka u destiliranoj vodi i kiseloj kiši, dok je kod uzoraka u morskoj vodi došlo do vrlo malog gubitka mase.
- Impedancija je pokazala da je ispitivana površina Corten čelika postala reaktivnija, što je u suprotnosti sa očekivanim rezultatom za ovaj materijal te da nije došlo do ravnomjerne korozije što je vidljivo i vizualnom analizom.

5. LITERATURA

[1] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2002.

[2] Filetin T., Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, 2000.

[3] Filetin Tomislav ; Pintarić Antun Recikličnost kao kriterij pri izboru materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1994. http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/recikl_94.pdf

[4] Vesna Alar prezentacije Kemijska postojanost materijala dio metali i legure Zagreb, 2017/2018.

[5] https://www.kingspan.com/roe/el-gr/products/architectural-facade-systems/materials-and-colour/weathered-steel-corten (preuzeto 11.2.2020.)

[6] Bojan Bašić, Diplomski rad, Analiza mikrostrukture zavarenog spoja Corten čelika, Zagreb, 2017. http://repozitorij.fsb.hr/8111/1/Ba%C5%A1i%C4%87_2017_Diplomski.pdf

[7] https://bib.irb.hr/datoteka/843434.KEMIJSKA_POSTOJANOST.pdf (preuzeto 20.12.2019.)

[8] Ijiri, M., Yoshimura, T., (2018). Improvement of corrosion resistance of low-alloy steels by resurfacing using multifunction cavitation in water. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **307**: 012040.

[9] https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Atmospheric/Corrosion-resistance.htm (preuzeto 22.12.2019.)

[10] https://kta.com/kta-university/weathering-steel-coated-uncoated/ (preuzeto 24.12.2019.)

[11] http://www.goodweld.com.tw/upload/product/th-18.pdf (preuzeto 22.12.2019.)

[12] https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12974 (preuzeto 28.12.2019.)

[13] https://www.weltevree.eu/us/maintenance/corten-steel (preuzeto 29.12.2019.)

[14] https://www.metalco.it/materials/corten-steel/?lang=en (preuzeto 23.12.2019.)

[15] https://www.corten.com/frequently-asked-questions.html (preuzeto 29.12.2019.)

[16] https://www.homedit.com/gorgeous-corten-facades/ 7.2.2020.

[17] https://www.alinco.be/en/materials/steel/corten-steel/ (preuzeto 31.12.2019.)

[18] http://www.corten-a-b.com/products-con/Corten-A-steel-plate.html (preuzeto 9.2.2020.)

[19] http://www.corten-a-b.com/products-con/Corten-B-steel-plate.html (preuzeto 9.2.2020.)

[20] https://www.architectmagazine.com/aia-architect/aiadesign/deere-company-administrative-center-exemplifies-a-quiet-revolution_o 7.2.2020.

[21] https://www.bizjournals.com/pittsburgh/news/2019/02/25/u-s-steel-tower-gets-environmental-leadership.html 7.2.2020.

[22] https://urbantoronto.ca/forum/threads/toronto-tysse-downsview-park-station-m-s-ttc-aecom.26510/page-10 7.2.2020.

[23] https://accufab.ca/oem-aftermarket-production-parts-fabrication/cor-ten-fabrication/ (preuzeto 7.2.2020.)

[24] https://www.pinterest.com/pin/80783387042918498/ (preuzeto 7.2.2020.)

[25] https://www.centralsteelservice.com/products/high-strength-weathering-steel/cor-ten-steel/ 10.12.2019.

[26] https://containerhouse.en.made-in-china.com/product/LBYEspixIurg/China-Metal-Container-Marine-Container-Corten-Steel-Container-Sea-Container-for-Sale.html (preuzeto 7.2.2020.)

[27] https://www.ussteel.com/products-solutions/products/cor-ten-azp (preuzeto 26.12.2019.)

[28] Esih, I., Dugi, Z.:Tehnologija zaštite od korozije Školska knjiga, Zagreb, 1990.

[29] Ana Matošević, Završni rad, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Osijek, 2015.

[30] Dino Bubaš, Završni rad, Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza in situ elektrokemijskim mjerenjima, Zagreb, 2015.

[31] Zana Hajdari, doktorski rad, Primjena samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina u zaštiti metala od korozije, Zagreb, 2015.

[32] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-experimental-setup-for-electrochemical-impedance-spectroscopy_fig2_283007458 (preuzeto 7.2.2020.)

[33] Tosin M., Weber M., Siotto M., Lott C., Degli Innocenti F., (2012). Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions. Frontiers in microbiology **3**:225.