

# Konstrukcijski čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju

---

Lesičar, Katarina

Master's thesis / Diplomski 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:235:064344>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-07**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Katarina Lesičar**

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentorica:

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

Studentica:

Katarina Lesičar

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se mentorici profesoricu dr. sc. Veri Rede na ukazanoj prilici i povjerenju te stručnoj pomoći, savjetima i vremenu. Također, jedno veliko hvala mojoj obitelji te svim bliskim prijateljima na strpljenju, podršci i razumijevanju tijekom svih godina studija.

Katarina Lesičar



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **KATARINA LESIČAR** Mat. br.: 0035205587

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Konstruktivski čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Weathering structural steels**

Opis zadatka:

Opća korozija je najčešći oblik korozije kod konstrukcijskih čelika, a nastupa jednolično po cijeloj površini dijela. Brzina i intenzitet opće korozije ovise o nizu čimbenika, neki od njih su povezani sa sastavom i strukturom samog čelika. Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju ciljano su razvijeni za konstrukcije izložene atmosferskim uvjetima, a koje ne trebaju dodatnu zaštitu od korozije.

U radu je potrebno:

- opisati mehanizam nastanka opće korozije čelika i čimbenike koji utječu na brzinu i intenzitet korozije
- navesti načine zaštite čelika od opće korozije
- dati pregled razvoja konstrukcijskih čelika poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju te opisati njihov sastav, strukturu i svojstva
- navesti i opisati metode za procjenu zaštitnih svojstava korozijskih slojeva.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
30. travnja 2020.

Rok predaje rada:  
2. srpnja 2020.

Predviđeni datum obrane:  
6. srpnja do 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Vera Rede

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA .....	VI
POPIS KRATICA .....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY .....	IX
1. UVOD.....	1
2. Korozija metala.....	3
2.1. Definicija korozije.....	4
2.2. Klasifikacija korozijskih procesa .....	7
2.3. Opća korozija čelika.....	11
2.4. Korozijsko ponašanje metala.....	14
2.5. Metode zaštite od korozije .....	16
2.5.1. Izbor korozijski postojanog materijala .....	16
2.5.2. Nanošenje zaštitnih prevlaka.....	16
2.5.2.1. Metalne prevlake .....	17
2.5.2.2. Anorganske metalne prevlake .....	17
2.5.2.3. Organske prevlake.....	17
2.5.3. Primjena konstrukcijsko – tehnoloških mjera .....	18
2.5.4. Smanjenje agresivnosti medija.....	18
2.5.5. Električne metode zaštite od korozije .....	18
2.5.5.1. Katodna zaštita .....	18
2.5.5.2. Anodna zaštita .....	19
2.6. Atmosferska korozija metala.....	20
3. Opći konstrukcijski čelici .....	25
3.1. Opći konstrukcijski čelici za nosive konstrukcije .....	26

---

3.2. Čelici za strojogradnju .....	27
4. Misterij željeznog stupa u Delhiju .....	28
5. Konstrukcijski čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju .....	33
5.1. Povijesni razvoj .....	33
5.2. Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju .....	35
5.3. Vrste čelika otpornog na atmosfersku koroziju .....	38
5.3.1. Cor-Ten A .....	38
5.3.2. Cor-Ten B .....	39
5.4. Patina .....	41
5.5. Primjena Cor-Ten čelika .....	44
6. Metode za procjenu zaštitnih svojstava korozijskih slojeva .....	48
6.1. Laboratorijske metode .....	49
6.1.1. Metoda procjene zaštitne sposobnosti .....	49
6.1.2. Potencijalna mjerenja .....	51
6.2. Terenske metode .....	53
6.2.1. Vizualna kontrola izgleda površine .....	53
6.2.2. Feroksilna proba .....	55
6.2.3. Mjerenje debljine čelika .....	55
6.2.4. Elektrokemijska mjerenja .....	55
7. Ispitivanje čelika otpornog na atmosfersku koroziju .....	57
8. ZAKLJUČAK .....	60
LITERATURA .....	61

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [4] .....	4
Slika 2.	Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [1] .....	8
Slika 3.	Shematski prikaz elektrokemijske korozije [1] .....	9
Slika 4.	Opća korozija čeličnog stupa: (a) ravnomjerna, (b) neravnomjerna; A-površina materijala prije korozije, B-površina materijala nakon korozije, M-materijal [1]	12
Slika 5.	Krajolik s industrijskom atmosferom [11] .....	21
Slika 6.	Utjecaj morske atmosfere na brod [12] .....	22
Slika 7.	Krajolik s ruralnom atmosferom [13] .....	23
Slika 8.	Željezni stup u Delhiju [17] .....	28
Slika 9.	Sanskrtski natpis na površini stupa [19] .....	29
Slika 10.	Neujednačena struktura zrna željeznog stupa [18] .....	31
Slika 11.	Vrh željeznog stupa [19] .....	32
Slika 12.	Grafički prikaz korozije u ovisnosti o vremenu za tri vrste čelika u industrijskom okruženju [2] .....	34
Slika 13.	Shematski prikaz strukture i sastava oksidnog sloja kod čelika otpornog na vremenske uvjete i kod običnog ugljičnog čelika [22] .....	35
Slika 14.	Tipična mikrostruktura čelika otpornog na vremenske uvjete [22] .....	37
Slika 15.	Naizmjenično vlaženje i sušenje površine čelika [28] .....	41
Slika 16.	Promjena boje patine kroz godine [28] .....	42
Slika 17.	Odnos brzine korozije i vrste čelika obzirom na atmosferu [28] .....	42
Slika 18.	Željeznički vagoni [29] .....	44
Slika 19.	<i>Millennium</i> most izrađen od Cor-Ten čelika, Engleska [31] .....	45
Slika 20.	Corten čelik kao obloga zgrade, Škotska [32] .....	45
Slika 21.	Angel of North, Antony Gormley [31] .....	46
Slika 22.	Promjena izgleda Cor-Ten čelika s vremenom [33] .....	47
Slika 23.	Chemin des Carrières, Rosheim, Francuska [34] .....	47
Slika 24.	Odnos između $\rho/\gamma$ sloja hrđe na površini čelika otpornog na vremenske uvjete i vremena izloženosti (a) i brzine korozije (b) [36] .....	49
Slika 25.	Ternarni dijagram sastava sloja patine i njegova funkcija [36] .....	51



---

Slika 26.	Odnos između električnog potencijala i tijeka vremena kod čelika koji tvori (A) i čelika koji ne tvori zaštitnu patinu (B) [36].....	52
Slika 27.	Odnos između vrijednosti potencijala i indeksa zaštitne sposobnosti [36] .....	53
Slika 28.	Izgled hrđe klasificiran u 5 razina [36].....	54
Slika 29.	Promjena brzine korozije ovisno o vremenu za svaku od 5 razina [36].....	54
Slika 30.	Kvantitativna klasifikacija stanja produkata korozije na čeliku otpornom na vremenske uvjete na temelju mjerenja otpornosti sloja hrđe i debljine hrđe [36].	56
Slika 31.	Stanica za ispitivanje atmosferske korozije smještena u Kanadi [37].....	57
Slika 32.	Usporedba nastanka korozije prilikom stvarne izloženosti čelika atmosferskim uvjetima (a) i laboratorijskim ispitivanjem (b) [36] .....	59

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Najčešći direktni i indirektni troškovi korozije [1] .....	3
Tablica 2. Unutrašnji i vanjski faktori korozije [6] .....	5
Tablica 3. Stupnjevi postojanosti na opću koroziju [7] .....	14
Tablica 4. Kategorije atmosferskih korozivnosti i primjeri tipičnih vanjskih okruženja [14] .....	24
Tablica 5. Kemijski sastav stupa u Delhiju dobiven ispitivanjem 1912. godine [18] .....	30
Tablica 6. Kemijski sastav stupa u Delhiju dobiven ispitivanjem 1945. godine [18] .....	30
Tablica 7. Mehanička svojstva Corten-A i Corten-B čelika [27] .....	38
Tablica 8. Kemijski sastav Corten-A čelika (ASTM A-242) [2] .....	39
Tablica 9. Kemijski sastav Corten-B čelika (ASTM A-588) [2] .....	40

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$A$	%	istezljivost
$C_e$		ugljični ekvivalent
$h$	mm	dubina prodiranja
$m_0$	g	masa uzorka prije izlaganja agresivnoj sredini
$m_1$	g	masa uzorka nakon izlaganja agresivnoj sredini
$\Delta m$	g	gubitak mase materijala
$R_e$	N/mm <sup>2</sup>	granica razvlačenja
$R_m$	N/mm <sup>2</sup>	vlačna čvrstoća
$S$	m <sup>2</sup>	početna geometrijska ploština materijala
$t$	d	vrijeme izlaganja agresivnoj sredini
$v_{kor}$	g/m <sup>2</sup> *d	prosječna brzina oštećivanja
$v_p$	mm/god	prosječna brzina prodiranja korozije
$\Delta V$	mm <sup>3</sup>	gubitak volumena materijala
$\rho$	g/dm <sup>3</sup>	gustoća materijala

**POPIS KRATICA**

<b>Kratika</b>	<b>Opis</b>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> – Američko društvo za ispitivanje i materijale
HPS	<i>High Performance Steel</i> – poboljšani čelik
HSLA	<i>High-Strength low-alloy steel</i> – sitnozrnati mikrolegirani čelik povišene čvrstoće
PAI	<i>Protective ability indices</i> – indeks zaštitne sposobnosti
US Steel	<i>United States Steel Corporation</i> – Američki proizvođač čelika
USA	<i>United States of America</i> – Sjedinjene Američke Države
WCO	<i>World Corrosion Organization</i> – Svjetska korozijska organizacija

## SAŽETAK

Korozija metala rezultat je kemijskih ili elektrokemijskih reakcija metala s drugim metalom ili okolišom, a rezultira razaranjem materijala uzrokujući goleme štete. Opća korozija najčešći je oblik korozije konstrukcijskih čelika te nastupa jednolično po cijeloj površini dijela. Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju ciljano su razvijeni za konstrukcije izložene atmosferskim uvjetima. Korozijski sloj koji se formira na površini čelika relativno je stabilan i štiti površinu od daljnjeg prodiranja korozije tako da dodatna zaštita od korozije nije potrebna.

U radu je opisan mehanizam nastanka opće korozije čelika, čimbenici koji utječu na brzinu i intenzitet korozije, a navedeni su i načini zaštite čelika od opće korozije. Dat je pregled razvoja konstrukcijskih čelika poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju te je opisan njihov sastav, struktura i svojstva. Opisan je nastanak sloja patine na površini ovih čelika. Također su navedene i opisane metode za procjenu zaštitnih svojstava korozijskih slojeva.

Ključne riječi: čelik poboljšane otpornosti na vremenske uvjete, korozija, Cor-Ten

## **SUMMARY**

Metal corrosion is the result of chemical or electrochemical reactions of metal with another metal or environment, and results in material destruction causing enormous damage. General corrosion is the most common form of structural steel corrosion and occurs uniformly on the entire exposed surface. Weathering steels are steel alloys developed to be used in structures exposed to environmental impact. The corrosion layer that forms on the steel surface is stable and protects the surface from further corrosion penetration so that additional corrosion protection is not required.

The paper describes the mechanism of general corrosion occurrence and the factors affecting the corrosion rate and intensity. It also addresses methods aimed at protecting steel from the general corrosion. Then an overview of the weathering steels development and a detailed description of their composition, structure and properties are presented. Another important issue considered here is the formation of a patina layer on the surface of these steels. Finally, methods for evaluation of the protective properties of corrosion layers are also discussed.

Key words: weathering steel, corrosion, Cor-Ten

## 1. UVOD

Korozija je prirodni fenomen najčešće definiran kao propadanje materijala, u prvom redu metala, uslijed reakcije s okolišem. Već više od 150 godina, ona je predmet znanstvenog promatranja i istraživanja. Poput poplava, potresa, požara i ostalih prirodnih nepogoda, korozija može uzrokovati velike i opasne te vrlo skupe štete. Svjetska korozijska organizacija (*engl. World Corrosion Organization - WCO*) procjenjuje da troškovi uzrokovani korozijom, koji obuhvaćaju metode zaštite, popravka i zamjene, iznose oko 2,2 milijardi američkih dolara odnosno, 3 % svjetskog BDP-a [1].

Neke vrste korozije puno su opasnije od drugih, izazivaju manje smetnje, poput ujednačene hrđe na površini materijala, a neke uzrokuju napuknuća i razaranja koja mogu dovesti do katastrofalnih posljedica. Korozija se široko može kategorizirati kao opća i lokalizirana korozija. Korozija na metalnim konstrukcijama uglavnom je nepoželjna te se koriste razni premazi i zaštitni slojevi kako bi se spriječila njena pojava.

Korozija se nikako ne može potpuno izbjeći i na nju se uvijek mora računati, ali poželjno je da promjene koje izaziva ostanu u granicama dopuštenog. Tako danas postoji i poseban čelik poznat pod komercijalnim imenom Cor-Ten kod koje je korozijski sloj na površini sastavni dio strukture.

Cor-Ten ili čelik otporan na vremenske uvjete poznat je i kao niskolegirani čelik visoke čvrstoće s udjelom ugljika manjim od 0,2 % te dodatkom bakra, kroma, nikla, fosfora, sumpora i mangana kao legiranih elemenata koji ukupno ne čine više od 3-5 % mase. Svoja karakteristična svojstva postiže pažljivom manipulacijom legiranih elemenata dodanih tijekom procesa proizvodnje. Pojačana otpornost na koroziju ove vrste čelika u odnosu na niskougljične i obične ugljične čelike, posljedica je stvaranja kompaktnog i dobro prijanjavajućeg sloja u manje agresivnim atmosferama, odnosno produkta korozije poznatog kao patina. Patina na Cor-Ten čeliku ne nudi samo povećanu otpornost na koroziju, nego je odgovorna i za njegov atraktivan izgled, a važna činjenica je da ima i sposobnost samoobnavljanja [2].

U najvećoj mjeri ova vrsta čelika primjenjuje se u građevinarstvu i arhitekturi, a sve češće se koriste i za izradu umjetničkih djela čija površina s vremenom poprima vrlo atraktivan izgled. Najčešća područja primjene čelika otpornih na vremenske uvjete uključuju građevine poput

mostova, cestovnih instalacija, električnih stupova, vodilica, ukrasnih skulptura, fasada i krovova. Uzimajući u obzir ukupne troškove konstrukcija i skulptura tijekom cijelog životnog vijeka, vidljive su značajne ekonomske koristi upotrebe ovih čelika, osobito radi manjih troškova zaštite površine.

U ovom radu prikazana je teorijska osnova mehanizma nastanka opće korozije čelika te čimbenici koji utječu na njezinu brzinu i intenzitete. Predočen je pregled razvoja konstrukcijskih čelika poboljšane otpornosti na vremenske uvjete. Opisani su njihov kemijski sastav, struktura i svojstva. Navedene su i opisane metode za procjenu svojstava korozijskih slojeva koji nastaju na površini, a na samome kraju navedeni su poznati primjeri primjene ove vrste čelika u svijetu.



## 2. Korozija metala

Svi konstrukcijski metali u određenim okolnostima podložni su koroziji. Korozija smanjuje masu i uporabnu vrijednost materijala. Skraćuje vijek trajanja opreme, poskupljuje održavanje, pogoršava kvalitetu proizvoda, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće.

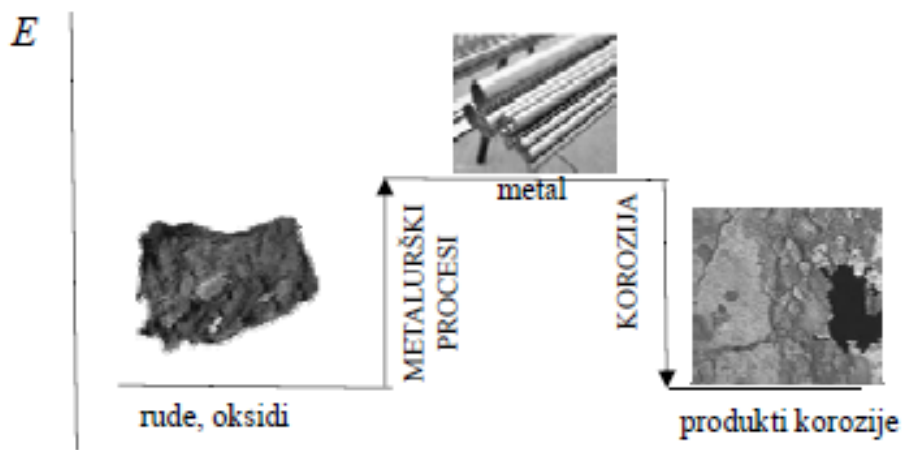
Korozija čelika predstavlja dramatičan i skup problem u svijetu. Iako je korozija čelika, bilo u atmosferi, zemlji, vodi ili drugim područjima izloženosti, prirodan fenomen, procjene pokazuju da bi se 25 - 30 % korozije moglo zaustaviti kada bi se koristile odgovarajuće metode zaštite. Javna infrastruktura jedan je od najvećih problema. Početna najjeftinija metoda izgradnje često znači veće buduće troškove. Međutim, troškovi korozije nisu samo financijski. Osim ogromnih izravnih odnosno direktnih troškova kao što su popravak i/ili zamjena korodiranih i/ili raspadajućih struktura javljaju se i neizravni odnosno indirektni troškovi koji predstavljaju nepopravljive štete poput potrošnje prirodnih resursa, potencijalne opasnosti za život te izgubljene prilike. Tablica 1 prikazuje najčešće direktne i indirektno troškove korozije. Propali cjevovod ili pad mosta mogu dovesti do golemih troškova poput kašnjenja u prometu ili čak gubitka posla. Neizravni troškovi mogu biti čak pet do deset puta veći od izravnih troškova [3].

**Tablica 1. Najčešći direktni i indirektni troškovi korozije [1]**

Direktni troškovi	Indirektni troškovi
zamjena korodirane opreme	zaustavljanje pogona
održavanje	gubitak proizvoda
provođenje zaštite	kontaminacija proizvoda
	onečišćenje okoliša
	smanjenje stupnja iskoristivosti

Što se više zna o koroziji i njenom ublažavanju, konstrukcije će biti sigurnije i dugotrajnije. Korozija, koja se jednostavno može definirati kao „hrđa“, predstavlja tendenciju da se metali vraćaju u svoje prirodno, niže energetske stanje rude. Metali se u prirodi nalaze u kemijskim spojevima (mineralima), a energija potrebna za njihovu ekstrakciju jednaka je količini energije koja se oslobađa kemijskim reakcijama korozije. Korozijski procesi nastoje vratiti metalne materijale u prvobitno, ravnotežno stanje s prirodom [1].

Slika 1 prikazuje energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala.



Slika 1. Energetske promjene pri dobivanju i koroziji metala [4]

Stupanj korozije u tipičnim atmosferskim uvjetima dobro je poznat, ali za inženjere je potrebno dobro razumijevanje lokaliziranih i mikro-okolišnih uvjeta za što veću trajnost konstrukcije.

## 2.1. Definicija korozije

Korozija (*lat. corrodere*, nagrizati) u tehničkom smislu predstavlja nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim ili elektrokemijskim djelovanjem okoline [5]. Zbog povećane uporabe metala u svim područjima tehnologije te uporabe metalnih konstrukcija sve tanjih dimenzija, uporabe rijetkih i skupih metala, pojačane korozivnosti okoline uslijed povećanog zagađenja vode, zraka i tla, u današnje vrijeme potrebno je posvetiti puno više pažnje koroziji nego ranije.

Da bi došlo do pojave oštećenja konstrukcijskog materijala u promatranom sustavu mora postojati određena kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila [6].

Čimbenici koji utječu na nastanak korozije mogu biti:

- kemijski čimbenici (vlaga, otopljeni plinovi [O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S,...], sadržaj soli, pH vrijednost, ravnoteža i topljivost karbonata...)
- fizikalni čimbenici (mehanička djelovanja, temperatura i tlak, svjetlost, brzina strujanja, zračni mjehurići...)
- biološki čimbenici (mikroorganizmi, gljivice, plijesni, alge, kukci...)
- električni čimbenici (galvanske struje...)
- kompleksni čimbenici uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i sl [6].

Intenzitet i brzina korozije ovise o faktorima određenim materijalom koji korodira (unutrašnji faktori oštećenja) i njegovom okolinom (vanjski faktori oštećenja materijala) [6].

U tablici 2 navedeni su neki značajniji unutrašnji i vanjski faktori koji utječu na koroziju. Kemijski sastav materijala, čistoća i udio uključaka, mikrostruktura i naprezanja primjeri su unutrašnjih faktora, dok vrsta i sastav medija, temperatura, tlak i brzina strujanja medija samo su neki od vanjskih faktora.

**Tablica 2. Unutrašnji i vanjski faktori korozije [6]**

Unutrašnji faktori	Vanjski faktori
kemijski sastav materijala	vrsta i sastav medija
ujednačenost sastava po presjeku	temperatura okolnog medija
čistoća i udio uključaka	tlak okolnog medija
mikrostruktura materijala	brzina strujanja medija
raspodjela naprezanja	mehanička i tribološka naprezanja
	promjena sastava u radnim uvjetima
....	....

Prilikom proučavanja korozivskih procesa i čimbenika koji utječu na njih važno je spomenuti i antikorozivnost tj. korozivsku postojanost materijala.

**Korozivska postojanost čelika** je svojstvo otpornosti materijala na djelovanje okolnog medija. Korozivski je postojan onaj materijal kod kojeg u vanjskim uvjetima dolazi do nižeg intenziteta razaranja na površini ili do manje neželjenih promjena mikrostrukture u odnosu na neki drugi materijal. Procjenu korozivske postojanosti moguće je izraziti preko gubitka mase i volumena, promjenom mehaničkih svojstava tijekom korozivskog djelovanja, opažanjem površinskih oštećenja ili strukturnih promjena [7].

Proces korodiranja čelika povezan je sa sposobnošću pasiviranja površine odnosno stvaranja tanke guste zaštitne prevlake. Na intenzitet pasivacije čelika najviše utječe maseni udio kroma i legiranih elemenata. Osim masenih udjela legiranih elementa i ugljika na stupanj pasivacije utječe vrsta medija i njegove karakteristike [7].

Da bi se čelik smatrao potpuno korozivski postojanim, istodobno moraju biti ispunjena dva uvjeta:

1. čelik mora sadržavati barem 12 % kroma u čvrstoj otopini
2. monofaznost mikrostrukture (potpuno feritna, austenitna ili martenzitna mikrostruktura) [7].

Drugi uvjet ne mora uvijek biti ispunjen. Danas postoje vrlo kvalitetni nehrđajući čelici s dvofaznom mikrostrukturom, ali je nužno da razlika potencijala među tim fazama bude što manja.

Korozivski postojani ili nehrđajući čelici svoja svojstva visoke otpornosti na opću koroziju duguju prisutnosti pasivnog oksidnog zaštitnog filma bogatog kromom. Taj sloj nastaje na površini posve spontano, prirodnim procesima oksidacije u okruženjima koja sadrže dovoljno kisika. Ipak, oni se ne mogu smatrati savršenima, zato što se pasivno stanje koje jamči korozivsku otpornost može pod određenim uvjetima razoriti, što će imati za posljedicu pojavu korozivskih procesa.

## 2.2. Klasifikacija korozijskih procesa

Prema mehanizmu procesa nastajanja razlikujemo:

- kemijsku koroziju
- elektrokemijsku koroziju [6].

Prema izgledu korozijskog oštećenja, odnosno geometrijskom obliku korozijskog razaranja razlikuju se:

- opća korozija
- lokalna korozija (pjegasta, rupičasta, podpovršinska, kontaktna korozija)
- selektivna korozija
- interkristalna korozija [6].

Prema korozivnoj sredini u kojoj nastaje, korozija može biti:

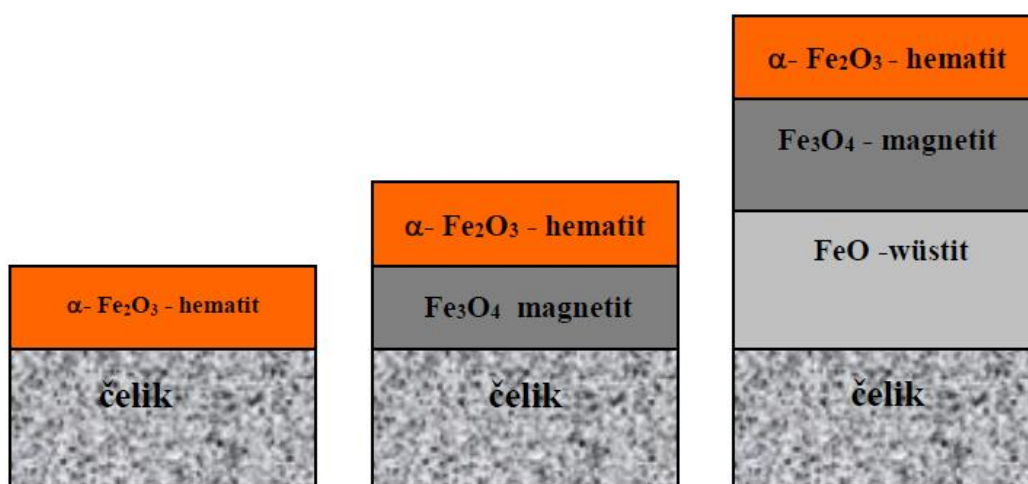
- atmosferska korozija
- korozija u tlu
- korozija zbog lutajućih struja
- korozija u suhim plinovima
- korozija u moru
- korozija u betonu
- korozija u ljudskom tijelu [4].

Osam osnovnih pojava oblika korozije jesu:

- opća korozija
- galvanska korozija
- korozija u procjepu
- rupičasta korozija
- interkristalna korozija
- selektivna korozija
- erozijska korozija
- napetosna korozija [6].

**Kemijska korozija** ili korozija u neelektrolitima zbiva se između barem jedne komponente metala i barem jedne komponente okoline. Javlja se u vrućim plinovima (npr. dimni plinovi) i tekućim neelektrolitima (npr. goriva, maziva) [5]. Prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda i pojavi opne na površini metala. Tijekom eksploatacije metali i legure reagiraju sa zrakom ili s drugim plinovima koji sadrže kisik pri visokim temperaturama prilikom čega dolazi do nastajanja termičkih oksida na njihovoj površini [1].

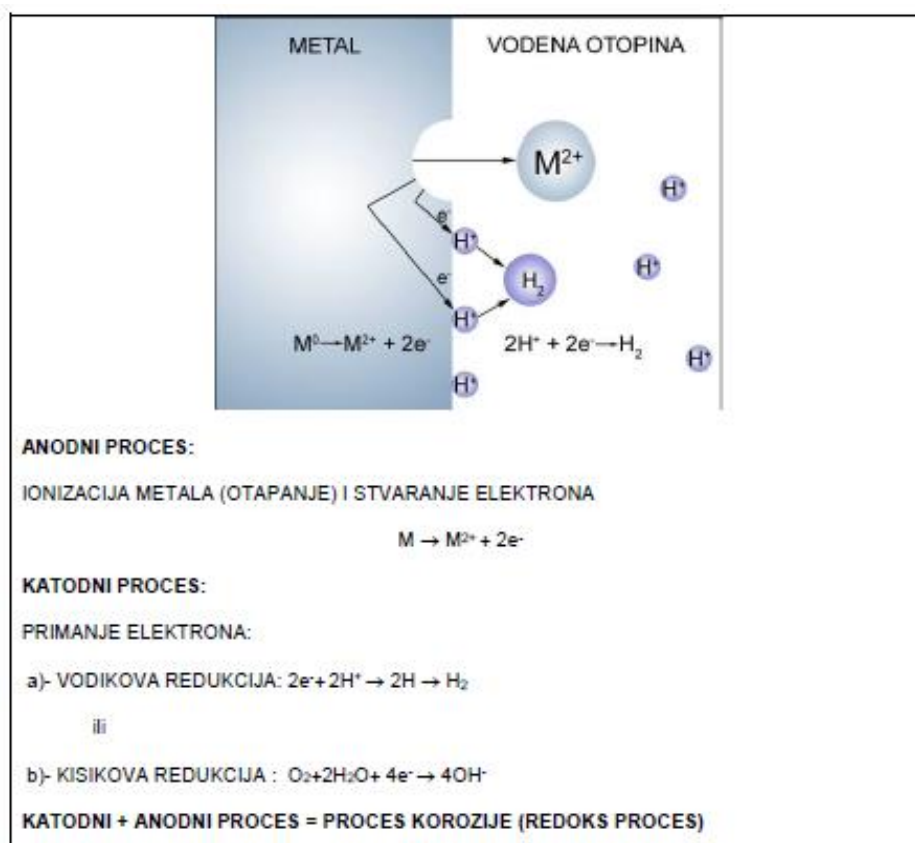
Slika 2 prikazuje oksidne slojeve nastale na površini čelika u vrućem zraku. Različite boje na površini odraz su različitih debljina i sastava oksidnog filma.



Slika 2. Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [1]

U praksi je češći slučaj **elektrokemijska** ili korozija u elektrolitima kada se atom metala gubitkom elektrona pretvara u slobodni ion. To je tzv. *redoks-proces* u kojem dolazi do oksidacije odnosno ionizacije metala [5]. Elektrokemijska korozija nastaje stvaranjem mikro-elemenata kada je jedan metal uronjen u elektrolit zbog lokalne razlike potencijala na površini istog metala ili stvaranjem galvanskog članka između dvaju metala i elektrolita. Mediji koji izazivaju elektrokemijsku koroziju su: morska atmosfera, kiseline, lužine i gradska atmosfera [6].

Na slici 3 shematski je prikaz proces elektrokemijske korozije.



**Slika 3. Shematski prikaz elektrokemijske korozije [1]**

Lokalna korozija zahvaća samo neke izložene dijelove površine metala. U kontaktnu koroziju ubrajamo galvansku koroziju te koroziju u procijepu.

**Galvanska korozija** poznata kao i bimetalna korozija javlja se prilikom električnog kontakta dvaju različitih metala u prisutnosti elektrolita uzrokujući stvaranje galvanskog članka, pri čemu će više korodirati onaj koji se ponaša kao anoda (metal nižeg električnog potencijala odnosno manje plemenitiji metal). Pravilnim omjerom katodnih i anodnih površina, izolacijom kontakata različitih materijala te izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša moguće je spriječiti ovaj tip korozije [6].

**Korozija u procijepu** javlja se kod istovrsnih metala u blizini pukotina, procijepa i ostalih zatvorenih prostora. Nastaje ako spoj dvaju dijela ima dovoljno veliku zračnost da u nju uđe elektrolit, a istovremenu premalu da dođe do obnavljanja dotoka elektrolita i kisika. Loša konstrukcijsko-tehnološka rješenja najčešće su uzrok nastanka ovog korozijskog oblika, a najpoznatiji primjer je nedovoljno pritegnuta matica na vijku [6].

**Rupičasta ili jamičasta korozija** (*engl. Pitting*) uzrokuje oštećenja u obliku šupljina koje se protežu od površine prema središtu konstrukcijskog dijela. Događa se pod određenim uvjetima koji uključuju nisku koncentraciju kisika ili visoku koncentraciju klorida koje ometaju sposobnost legura da reformiraju pasivan film. Najčešće se javlja kod nekih vrsta nehrđajućih čelika [1].

**Interkristalna korozija** predstavlja posebno opasan oblik korozije zbog toga što napreduje nevidljivo duž granica metalnog zrna uslijed čega dolazi do razaranja metalne veze u mikrostrukturi čelika dovodeći do iznenadnog smanjenja čvrstoće i žilavosti materijala. Po granicama kristalnih zrna izlučuju se nečistoće i različiti spojevi legiranih elemenata različitog potencijal u odnosu na okolna zrna. Ta mjesta predstavljaju anodu u zatvorenom strujnom krugu. Krajnja posljedica je lom ili čak raspad metala u prah [5].

**Selektivna korozija** legura dovodi do uništenja jedne faze višefazne legure (npr. grafitizacija sivog lijeva) ili uništenja jedne komponente dvofazne legure (npr. decinkacija mjedi) [5].

**Napetosna korozija** koju još možemo nazvati korozijsko raspucavanje uz naprezanje nastaje uslijed zajedničkog djelovanja korozivnog medija i mehaničkih (vlačnih) naprezanja. Kako bi nastala ova vrsta korozije mora biti prisutna odgovarajuća kombinacija materijala, naprezanja i korozijskog okoliša koji dovode do ubrzane korozije metala, raspucavanja i na samom kraju loma materijala. Lom se uvijek širi okomito na smjer naprezanja [4].

Korozijski procesi mogu se odvijati usporedno s tribološkim trošenjem materijala i u tom slučaju govorimo o tribokorozijskom opterećenju materijala. U pravilu se ta dva procesa međusobno potpomažu, a posljedice mogu biti katastrofalne.

**Erozijska korozija** nastaje kada je metal izložen mehaničkoj abraziji i istovremeno korozivnoj atmosferi [4]. Tekućine i plinovi koji struje velikim brzinama kroz cijev mogu biti kemijski agresivni i mogu dovesti do nastanka korozije. Na površini nastaju korozijski produkti koji bolje ili lošije prijanjaju uz površinu. Mehanički udarci uzrokuju eroziju, oštećuju ili troše zaštitni sloj na površini metala i agresivni mediji stalno dolaze u dodir s metalom što dovodi do kontinuiranog trošenja metala.



Mikrobiološki poticana korozija, korozija uzrokovana lutajućim strujama, kavitacijska i tarna (tribokorozija) korozija te korozija u betonu, samo su još neke od vrsta i oblika korozija koje je moguće susresti i koje se svakodnevno javljaju.

Svaka vrsta korozije pokreće se na drugačiji način, a metode sprječavanja i kontrole svake vrste mogu se značajno razlikovati.

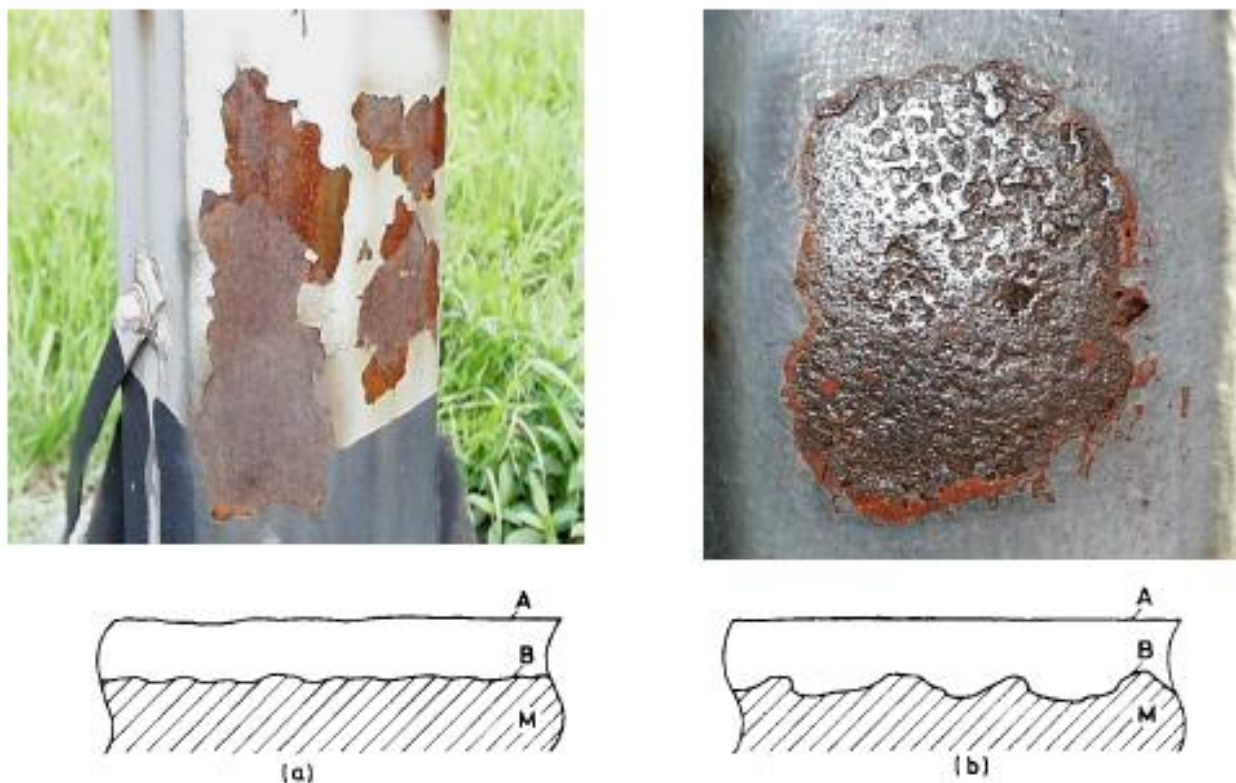
### **2.3. Opća korozija čelika**

Opća korozija čelika obuhvaća cjelokupnu izloženu površinu metala, a može biti ravnomjerna ili jednolika te neravnomjerna ili nejednolika. Na slici 4 prikazana su ova dva tipa opće korozije.

Kao posljedica njene pojave dolazi do smanjenja debljine metala tijekom određenog vremena. Ravnomjerna korozija nije svuda jednaka i ona uzrokuje ohrapavljenje glatke metalne površine. U praksi je najraširenija i najmanje opasna zato što se lako može pratiti njen proces i predvidjeti što će se i kada dogoditi. Postoje tipični vrhovi i dolovi na metalnoj površini kada opća korozija napada metal, ali korozija se smatra općom kada na metalu nema malih dubokih korodiranih područja. Neravnomjerna opća korozija je opasnija. Korozijski produkti koji nastaju su voluminozni [1].

Opća korozija poznata je pod nazivom „hrđanje“ [7].

Najčešće korištena metoda zaštite od opće korozije je primjena različitih prevlaka. Za praćenje i predviđanje ovog tipa korozijskih procesa postoje podatci o brzini korozije u različitim medijima, za različite konstrukcijske materijale. Čelik u atmosferi u kojoj mogu biti prisutne različite vodene otopine, kondenzirajući i suhi plinovi korodira tim jače što je viši maseni udio ugljika.



**Slika 4. Opća korozija čeličnog stupa: (a) ravnomjerna, (b) neravnomjerna; A-površina materijala prije korozije, B-površina materijala nakon korozije, M-materijal [1]**

Brzina i tijek korozije ovise o metalu koji korodira, agresivnoj okolini u kojoj se nalazi, korozijskim produktima, fizikalnim uvjetima uz koje se proces zbiva te brzini gibanja medija. Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja opće korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzorka prije izlaganja agresivnoj sredini i nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda). Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske površine izloženog materijala, prava je mjera za napredovanje korozije [1]. Treba napomenuti da pri koroziji ne dolazi uvijek do smanjenja mase. Ako se korozijski produkti čvrsto drže uz površinu metala može doći i do porasta mase.

Gubitak mase materijala računa se prema izrazu (1) [6]:

$$m_1 - m_0 = \Delta m \quad (\Delta m < 0, \Delta m > 0) \quad (1)$$

gdje je:

$m_0$  - masa uzorka prije izlaganja agresivnoj sredini, g

$m_1$  - masa uzorka nakon izlaganja agresivnoj sredini, g

$\Delta m$  - gubitak mase materijala, g

**Prosječna brzina oštećivanja** koja dovodi do gubitka ili prirasta mase računa se prema izrazu (2) [1]:

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S * t} \quad (2)$$

gdje je:

$\Delta m$  - gubitak mase materijala, g

$S$  - početna geometrijska ploština materijala, m<sup>2</sup>

$t$  - vrijeme izlaganja agresivnoj sredini, d

$v_{kor}$  - prosječna brzina oštećivanja, g/m<sup>2</sup>\*d

**Prosječna brzina prodiranja korozije** u materijal računa se prema izrazu (3) [1]:

$$v_p = \frac{h}{t} = \frac{\Delta V}{S * t} = \frac{\Delta m}{\rho * S * t} = \frac{v}{\rho} \quad (3)$$

gdje je:

$h$  - dubina prodiranja, mm

$\Delta m$  - gubitak mase materijala, g

$S$  - početna geometrijska ploština materijala, m<sup>2</sup>

$t$  - vrijeme izlaganja agresivnoj sredini, d

$v_p$  - prosječna brzina prodiranja korozije, mm/god

$\Delta V$  - gubitak volumena materijala, mm<sup>3</sup>

$\rho$  - gustoća materijala, g/dm<sup>3</sup>

U tablici 3 navedeni su stupnjevi postojanosti na opću koroziju koji su izvedeni iz rezultata laboratorijskih ispitivanja različitih čelika koji su imali najpovoljniju mikrostrukturu i stanje površine u kemijski čistim medijima. Ove ocjene postojanosti na opću koroziju samo su polazište za utvrđivanje korozijskog ponašanja čelika u realnim uvjetima. Prije konačnog izbora materijala provode se dodatna laboratorijska i/ili eksploatacijska ispitivanja u što realnijim uvjetima djelovanja agresivnog medija [7].

**Tablica 3. Stupnjevi postojanosti na opću koroziju [7]**

Stupanj	Opis postojanosti	Gubitak mase [g/m <sup>2</sup> h]	Smanjenje debljine lima [mm/god]
0	potpuna	< 0,1	< 0,11
1	praktički postojano	0,1...1,0	0,11...1,1
2	slabo postojano	1,0...10	1,1...11
3	nepostojano	> 10	> 11

## 2.4. Korozijsko ponašanje metala

Korozijsko ponašanje materijala jedan je od važnijih kriterija pri izboru materijala.

Materijali prema korozijskom ponašanju mogu biti:

- imuni (ako ne korodiraju zato što ne postoji afinitet za proces korozije)
- aktivni (ako korodiraju)
- pasivni (ako vrlo sporo korodiraju zbog snažnog kočenja procesa korozije) [1].

Ugljični čelici i lijevano željezo nisu otporni prema utjecaju atmosfere korozije jer se pretvaraju u hidrirani feri-hidroksid  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , koji se naziva „hrđa“. Proces hrđanja „poboljšavaju“ veće količine oborina, više temperature i relativna vlažnost zraka, agresivni plinovi i tvari te prašina. Ugljični čelik i lijevano željezo legiraju se bakrom, silicijem, niklom, kromom, molibdenom, manganom i drugim kemijskim elementima radi postizanja boljih i traženih svojstava [1].

Krom (Cr) je jaki karbidotvorac i tvori tvrde karbide koji povisuju otpornost na abrazijsko trošenje. Krom proširuje područje ferita zato što je alfa-geni element. Uz monofaznu mikrostrukturu i više od 12 % kroma u čvrstoj otopini čelika dobiva se potpuna korozivna postojanost koja se temelji na kromovom oksidu koji se formira na površini čelika. Taj sloj je deo svega nekoliko nanometara, čvrsto prijanja uz površinu i predstavlja mehaničku barijeru između čelika i kisika u atmosferi. Krom u čeliku djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti i toplinske rastezljivosti [7]. Kemijski je element koji se brzo pasivira, pa je iz tog razloga otporan u atmosferi i raznim plinovima pri visokim temperaturama (do oko 980 °C) [1].

Bakar (Cu) je kemijski element iznimno otporan na utjecaj atmosferske korozije zato što se na njegovoj površini stvara zaštitni film korozivnih produkata. Zbog dobrih antikorozivnih svojstava bakra vrlo rano se počelo eksperimentirati dodavanjem bakra u čelik radi poboljšanja korozivne postojanosti čelika.

Nikal (Ni) je gama-geni legirni element koji u čeliku ne tvori karbide nego se kao supstitucijski kristal mješanac otapa u željeznoj rešetki. Povećuje žilavost i pri niskim temperaturama te smanjuje toplinsku vodljivost i rastezljivost čelika. Najčešće se koristi kao legirni element kod čelika posebnih svojstava kao što su nehrđajući čelici, čelici za niske i povišene temperature [7].

Aluminij (Al) se najčešće koristi kao element za dezoksidaciju. Sužava austenitno područje i ne pridonosi poboljšanju mehaničkih svojstava čelika [7].

Silicij (Si) je dezoksidator pa se kao takav koristi pri proizvodnji čelika. Povećuje čvrstoću, otpornost na trošenje, granicu elastičnosti i dinamičku izdržljivost te se iz tog razloga koristi kod čelika za opruge [7].

Mangan (Mn) je prateći element koji djeluje dezoksidirajuće, a na sebe veže i sumpor. Povećuje granicu razvlačenja kod konstrukcijskih čelika za oko 100 N/mm<sup>2</sup> za svakih 1 % mangana te povoljno djeluje na žilavost i znatno poboljšava prokaljivost čelika. Mangan proširuje područje austenita zato što je gama-geni element [7].

Vanadij (V) je jaki karbidotvorac te iz tog razloga povećuje tvrdoću i otpornost na trošenje pri normalnim i povišenim temperaturama. Pri povišenim temperaturama usporava rast kristalnih zrna. Povećuje granicu razvlačenja pa je prisutan i kod čelika za opruge. Zbog svoje visoke cijene koristi se u kombinaciji s drugim elementima [7].

## 2.5. Metode zaštite od korozije

Postoje razni načini zaštite metalnih konstrukcija od napada korozije.

Metode zaštite od korozije uključuju [5]:

1. Izbor korozijski postojanog materijala
2. Nanošenje zaštitnih prevlaka
  - a. metalne prevlake
  - b. anorganske nemetalne prevlake
  - c. organske prevlake
3. Primjenu konstrukcijsko – tehnoloških mjera
4. Smanjenje agresivnosti medija
5. Primjenu električnih metoda zaštite od korozije
  - a. katodna zaštita
  - b. anodna zaštita.

### 2.5.1. Izbor korozijski postojanog materijala

Učinkovit izbor konstrukcijskog materijala nije moguć bez poznavanja njegova ponašanja u uvjetima korozije te je on ujedno prvi i najvažniji postupak zaštite metala od korozije. Ponašanje određenog materijala ovisi o unutrašnjim i vanjskim korozijskim čimbenicima. Iz tog razloga, svaki se materijal ponaša korozijski različito ovisno o mediju u kojem se nalazi te fizikalnim uvjetima koji se javljaju.

Primjenjivost konstrukcijskih materijala za određenu svrhu definirana je cijenom te mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima.

Prema nekim izvorima brzina korozije se definira kao prosječna dubina prodiranja korozije u materijal, a metal se smatra primjenjivim kada je brzina korozijskog prodiranja manja od 0,1 mm/god. Ova veličina mjerodavna je za ocjenu nekog konstrukcijskog materijala, ali samo ako korozija ravnomjerno napada čitavu površinu [5].

### 2.5.2. Nanošenje zaštitnih prevlaka

Korozija metala može se usporiti ili onemogućiti površinskom zaštitom nanošenjem različitih prevlaka koje služe kao barijera između metala i agresivnog medija. Zaštita metala prevlakama najrašireniji je postupak zaštite.

Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne se dijele na organske i anorganske [5].

Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o nekoliko faktora, a to su:

- vrsta prevlake
- debljina prevlake
- stupanj kompaktnosti
- čvrstoća prijanjanja [5].

#### **2.5.2.1. Metalne prevlake**

Metalne prevlake nanose se kada je uz antikorozivnu zaštitu važan i metalni karakter površine, poput tvrdoće, otpornost na trošenje, sjaj, električna vodljivost i dr.

Metalne se prevlake mogu nanositi uranjanjem osnovnog metala u talinu pokrovnog metala. Primjenom ovog postupka moraju biti ostvarena dva uvjeta: osnovni metal mora imati mnogo više talište od pokrovnog i oba metala se moraju moći legirati. Na površini metala nastaje legura na kojoj prilikom vađenja zaostaje sloj taline. On se hlađenjem skrućuje, a prevlaka se sastoji od površinskog sloja istovjetnog talini i međusloja legure. Među postupcima nanošenja metalnih prevlaka tehničko značenje još imaju metalizacija prskanjem, metode oblaganja, fizikalne i kemijske metalizacije iz parne faze te difuzijske metalizacije [5].

#### **2.5.2.2. Anorganske metalne prevlake**

Anorganske nemetalne prevlake nanose se mehanički i kemijski. Najvažniji postupak mehaničkog nanošenja je emajliranje. Pri kemijskom nanošenju osnovni metal sudjeluje u stvaranju prevlake što osigurava dobro prijanjanje [5].

#### **2.5.2.3. Organske prevlake**

Nanošenje organskih prevlaka obuhvaća gumiranje, bitumenizaciju, nanošenje poliplasta (polimernih masa), bojenje i lakiranje te nanošenje sredstava za konzerviranje. Organski premazi najzastupljeniji su način zaštite i nanose se na metalne površine u više slojeva koji čini sustav premaza. Premazi su praškasti ili tekući proizvodi koji sadrže pigmente, a nanoseni su u vrlo tankim slojevima na podlogu koji postepeno otvrdnjuju stvarajući prijanjajući film koji služi u zaštitne i/ili dekorativne svrhe. Svojim prisustvom između površine i okoline stvaraju zonu koja odvaja površinu od utjecaja okoline [5].

### **2.5.3. Primjena konstrukcijsko – tehnoloških mjera**

Oblik konstrukcije utječe na vrijeme trajanja izvedene zaštite od korozije. Konstrukcije trebaju biti što jednostavnije geometrije, bez uskih i dubokih udubljenja te oštih uglova. U svrhu smanjenja opasnosti od korozije, potrebno je:

- što jednostavnije oblikovati konstrukciju radi lakšeg čišćenja i kvalitetne zaštite prevlakama
- provoditi plansko i preventivno održavanje
- racionalno kombinirati konstrukcijske materijale i zaštitne metode
- onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina
- pri proračunu uzeti u obzir predvidivo smanjenje dimenzija zbog korozije i dr [5].

Kako se danas konstrukcijski dijelovi spajaju najčešće zavarivanjem, potrebno je voditi računa da prilikom zavarivanja ne dođe do nastanka pukotina u kojima bi se mogla nakupljati vlaga što znači da zavareni spojevi moraju biti što kvalitetnije izvedeni. Potrebno je izbjegavati i spajanje metala različitih stupnjeva „plemenitosti“.

### **2.5.4. Smanjenje agresivnosti medija**

Agresivni utjecaj na metale može se smanjiti uklanjanjem agresivnih komponenti iz medija, dodavanjem antikorozivnih komponenti (inhibitora) i potpunom zamjenom medija. Moguća je promjena koncentracije, tlaka, temperature ili brzine gibanja te smanjenje ili izbjegavanje naprezanja [5].

### **2.5.5. Električne metode zaštite od korozije**

#### **2.5.5.1. Katodna zaštita**

Katodna zaštita je elektrokemijska metoda zaštite metala od korozije koja se temelji na polarizaciji metalne konstrukcije (privođenjem elektrona) na potencijal kod kojeg proces otapanja metala prestaje. Najčešća je metoda zaštite uronjenih i ukopanih konstrukcija. Najbolji rezultat daje u kombinaciji s premazima gdje zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske činitelje oštećivanja smanjenjem pokretne sile korozijskih procesa.



Razlikujemo dva osnovna tipa katodne zaštite:

- katodnu zaštitu narinutom strujom
- katodnu zaštitu žrtvovanim anodama (neplemenitijim metalom) [8].

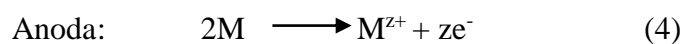
#### **2.5.5.2. Anodna zaštita**

Anodna zaštita realizira se spajanjem metalnih konstrukcija pozitivnim polom izvora istosmjerne struje ili metalom čiji je elektrokemijski potencijal pozitivniji od potencijala koji se zaštićuje. Metalna konstrukcija ponaša se kao anoda. Anoda se u početku otapa, a kasnije dolazi do njene pasivizacije. Najčešće se primjenjuje za zaštitu čeličnih konstrukcija u jakoj oksidacijskoj sredini (npr.  $H_2SO_4$ ) [5].

## 2.6. Atmosferska korozija metala

Atmosferska korozija definira se kao degradacija i uništenje metalnih materijala, njihove strukture i svojstava zbog interakcije s atmosferom pri karakterističnoj temperaturi zraka, vlažnosti, kemijskom sastavu zraka te klimatskim uvjetima. Atmosferska korozija nastaje spontano, ali moguće ju je usporiti, donekle spriječiti i kontrolirati, ali nikada ne zaustaviti. Razlog tome je što se uobičajeni odnosno korišteni materijali u zemlji ne nalaze u čistom stanju, osim nekih plemenitih materijala. Brzina i stupanj razgradnje varira za svaki materijal i na njih utječu čimbenici okoliša u kojem se nalaze. Temperatura, vlažnost, plinovi, sunčevo zračenje, oborine samo su neki od čimbenika koji utječu na koroziju. Ova vrsta korozije najrašireniji je oblik korozije [9].

Atmosferska korozija je elektrokemijski proces za čije odvijanje je potrebna prisutnost elektrolita. Kada je metalna površina izložena atmosferskim uvjetima na njenoj površini nastaje tanki film „nevidljivih“ elektrolita ako je postignut kritični nivo vlažnosti. Kritični nivo vlažnosti za željezo iznosi 60 % u nezagađenoj atmosferi. U prisutnosti tankog filma elektrolita atmosferska korozija se odvija u ravnoteži anodnih i katodnih reakcija. Anodna reakcija je reakcija oksidacije i ima za posljedicu otapanje metala dok se na katodi odvija redukcija kisika. Na brzinu anodnog otapanja metala utječe stvaranje korozijskog produkta te njihova topljivost u površinskom elektrolitu i stvaranje pasivnog filma [9]. Jednadžbe 4 i 5 prikazuju odvijanje katodnih i anodnih reakcija u približno neutralnoj otopini elektrolita [4].



Parametri koji utječu na brzinu atmosferske korozije:

- sastav metala i legura
- temperatura
- sastav elektrolita
- postojanost pasivnog filma (debljina, kvaliteta)
- svojstva korozijskih produkata [4].

Atmosferska korozija ima različiti intenzitet ovisno o okruženju u kojem se odvija, a ono može biti:

- industrijska atmosfera
- morska atmosfera
- ruralna atmosfera
- urbana atmosfera [10].

Industrijsku atmosferu definiramo kao područje u kojem se nalaze snažna industrijska proizvodna postrojenja. Poznati primjeri su postrojenja za proizvodnju kemijskih i petrokemijskih proizvoda i opreme, industrija za prijenos i distribuciju električne energije i dr. Ova atmosfera može sadržavati određene koncentracije sumporova dioksida, klorida, fosfata, nitrata ili drugih specifičnih industrijskih emisija. U kombinaciji s oborinama i rosom utječu na intenzivni nastanak korozije [10].

Slika 5 prikazuje okoliš industrijske atmosfere.



**Slika 5.           Krajoblik s industrijskom atmosferom [11]**

Morska atmosfera predstavlja vrlo agresivnu korozivnu sredinu. Ona je puna sitnih čestica morske soli nošene vjetrom te odloženih na površinama u okolišu. Intenzitet korozivskih procesa ovisan je o više faktora, a neki od njih su: vlažnost, sastav zraka, temperatura, sunčeva svjetlost, vjetar i vrijeme.

Udaljavanjem od mora i oceana, količina soli se smanjuje i intenzitet korozije opada [10]. Morska voda jedan je od najagresivnijih medija u prirodi. To je slana otopina natrijevog i magnezijevog klorida u vodi.

Slika 6 prikazuje utjecaj morske atmosfere na brod.



**Slika 6. Utjecaj morske atmosfere na brod [12]**

Osim zagađenih urbanih atmosfera na metalne materijale utječe i manje štetna ruralna atmosfera. Ruralna (seoska) atmosfera obično je ona koja ne sadrži kemijska onečišćenja, ali sadrži različite organske i anorganske čestice te je najmanje korozivna. U ovoj atmosferi najveći utjecaj na nastanak korozije imaju vlaga, kisik i ugljični dioksid [10].

Slikom 7 prikazan je krajolik s ruralnom atmosferom.



**Slika 7. Krajoblik s ruralnom atmosferom [13]**

U savršeno suhoj atmosferi, korozija na metalnim konstrukcijama napreduje izuzetno niskom brzinom pa se tako praktički može zanemariti. Međutim, na vlažnim površinama korozija može biti prilično jaka iz razloga što na atmosfersku koroziju utječe mnogo pojedinačnih procesa koji se odvijaju kad god se na metalnoj površini formira sloj elektrolita. Iz tog razloga, da bi stopa korozije zaista bila značajna, atmosfera mora biti zagađena. Kloridi iz morskog aerosola i sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ) nastao uglavnom izgaranjem fosilnih goriva, najčešći su agresivni agensi u atmosferi [14].

Brzina korozije metalne površine izložene zemlji obično je veća nego kod površine izložene nebu. Također, površina izložena sjeveru ima veću stopu korozije nego površina izložena jugu [9].

Tablica 4 prikazuje kategorije atmosferske korozije odnosno kategorije korozivnosti i primjere tipičnih vanjskih okruženja. Kategorija korozivnosti C1 predstavlja jako malu korozivnost dok je kategorija C5-M je područje jako visoke korozivnosti odnosno područje visoke koncentracije soli tj. područje morske atmosfere. U područje male korozivnosti ubrajamo sela, dok gradska i industrijska okruženja spadaju u srednju i visoku kategoriju korozivnosti.

**Tablica 4. Kategorije atmosferskih korozivnosti i primjeri tipičnih vanjskih okruženja [14]**

Kategorija korozivnosti	Vanjsko okruženje
C1: jako mala	
C2: mala	okruženje s niskom razinom zagađenja, najčešće sela
C3: srednja	gradska i industrijska okruženja sa srednjim zagađenjem SO <sub>2</sub> , obalna područja s malim salinitetom
C4: visoka	industrijska područja i obalna područja sa srednjim salinitetom
C5-I: jako visoka, industrijska	industrijska područja s visokom količinom vlage i agresivnom atmosferom
C5-M: jako visoka, more	obalna i morska područja s visokim salinitetom

### 3. Opći konstrukcijski čelici

Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika ( $\leq 2\%$  C), uz prisutne pratioce (Si, Mn) i nečistoće (P, S i ostali) i uz eventualni dodatak jednog ili više legirnih elemenata. Čelik se legira određenom količinom nekog legirnog elementa da bi se postiglo određeno svojstvo ili kombinacija svojstava. Čelici se nakon lijevanja taljevine podešenog sastava u kalupe (kokile) oblikuju postupcima deformiranja (valjanjem, kovanjem i sl.) u željeni oblik poluproizvoda (limovi, trake, šipke, cijevi i sl.) [7].

**Konstrukcijski čelici** primjenjuju se za tipične konstrukcijske dijelove strojeva i uređaja koji obavljaju neku funkciju (prenose gibanja, transportiraju tekućine ili plinove, spajaju elemente konstrukcija i sl.), a osovine, vratila, zupčanici, vijci, ventili i kućišta samo su neki od njih. Zbog velikog broja zahtjeva koji se postavljaju na njih, konstrukcijski čelici moraju ispunjavati sljedeća svojstva:

- a) mehanička svojstva (visoka granica razvlačenja, visoka granica puzanja i čvrstoća pri povišenim temperaturama, dovoljna žilavost i čvrstoća pri normalnim, sniženim i niskim temperaturama te dovoljna dinamička izdržljivost)
- b) otpornost na trošenje (što manji gubitak mase)
- c) otpornost na koroziju (korozijska postojanost u atmosferi ili u agresivnim tekućinama, otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama uz prisutnost različitih plinova)
- d) tehnološka svojstva (zavarljivost, rezljivost, hladna oblikovljivost) [7].

**Opći konstrukcijski čelici** samo su jedna od podskupina konstrukcijskih čelika koji mogu biti ugljični (nelegirani) s masenim udjelom ugljika manjim od 0,6 % i legirani, koji sadrže legirne elemente poput silicija (Si), mangana (Mn), kroma (Cr), nikla (Ni) i volframa (W) u vrlo malim količinama. Najzastupljeniji su u proizvodnji i izradi nosivih zavarenih konstrukcija velikih masa, kao što su mostovi, brodske konstrukcije, oprema u industriji nafte i plina, dijelovi vozila te nosači. Razlikujemo dvije vrste općih konstrukcijskih čelika, a to su: opći konstrukcijski čelici za nosive konstrukcije i čelici za strojogradnju [7].



### 3.1. Opći konstrukcijski čelici za nosive konstrukcije

Čelici ove skupine poznati su po tome što se od njih u primjeni traži dovoljna nosivost i sigurnost, a to je moguće ostvariti dovoljno visokom granicom razvlačenja ( $R_e$ ), vlačnom čvrstoćom ( $R_m$ ), tlačnom, savojnom i smičnom čvrstoćom. Opći konstrukcijski čelici za nosive konstrukcije su nelegirani čelici s feritno-perlitnom mikrostrukturom. Kemijski sastav nije im propisan, a maseni udio ugljika ne prelazi vrijednost višu od 0,25 % ugljika. Zbog nezajamčenog kemijskog sastava nisu predviđeni za toplinsku obradu. Mehanička svojstva su zajamčena, a vrijednosti se kreću za cijelu skupinu čelika kreću se u rasponima:

$$R_e = 190 \dots 370 \text{ N/mm}^2$$

$$R_m = 330 \dots 700 \text{ N/mm}^2$$

$$A_5 = 10 \dots 28 \%$$

Vrijednosti granice razvlačenja ( $R_e$ ) ovise o dimenzijama, a više su što je viši sadržaj ugljika. Viša čvrstoća postiže se dodatkom mangana (Mn) i silicija (Si). Što je viši omjer Mn/C, to je veća žilavost i to posebno pri nižim temperaturama. Temperature primjene kreću se u rasponu od -40 do +50 °C.

Važno je naglasiti sposobnost hladnog oblikovanja ove skupine čelika, odnosno prikladnost za savijanje, duboko vučenje, kovanje i slično. Hladno oblikovanje je postupak plastične obrade metala, a svojstva koja se postižu su povećana tvrdoća i čvrstoća materijala.

Ono po čemu su ovi čelici osobiti je izvrsna zavarljivost, a preduvjet dobre zavarljivosti je što manja vrijednost ugljičnog ekvivalenta,  $C_e$ . Zavarljivost će biti bolja što je manji postotak ugljika i što je manji stupanj legiranosti, zato što legiranost povisuje prokaljivost, tj. opasnost od spontanog zakaljivanja. Jednadžba (6) prikazuje jednu od najčešće korištenih formula za izračun ugljičnog ekvivalenta. Prihvatljiva vrijednost ugljičnog ekvivalenta iznosi:  $C_e < 0,4$ . Čelici s većim ugljičnim ekvivalentom zahtijevaju predgrijavanje [7].



$$C_e = \%C + \frac{\%Mn}{4} + \frac{\%Cr + \%Mn + \%V}{5} + \frac{\%Ni + \%Cu}{10} \quad (6)$$

Prema važećoj hrvatskoj normi osnovna oznaka općih konstrukcijskih čelika počinje slovom „S“. Iza slova S slijedi broj koji govori kolika je minimalna granica razvlačenja za područje najmanjih debljina. Nakon osnovne oznake slijedi dodatna oznaka iz koje je vidljivo kolika se žilavost jamči i na kojoj temperaturi.

### 3.2. Čelici za strojogradnju

Čelici za strojogradnju primjenjuju se za izradu strojnih dijelova koji se gibaju u odnosu na druge dijelove (npr. osovine u kliznim ležajima, vretena) ili prenose sile i momente (npr. vijci, poluge, zatici i sl.). Zbog većeg sadržaja ugljika u odnosu na opće konstrukcijske čelike za nosive konstrukcije ovi čelici su slabije zavarljivi. Posjeduju višu vrijednost vlačne čvrstoće (500...700 N/mm<sup>2</sup>) i granice razvlačenja, višu tvrdoću te otpornost na trošenje, ali imaju nižu vrijednost istežljivosti (10...20 %). Ova podskupina čelika nema propisan kemijski sastav te iz tog razloga nije namijenjena kaljenju. U uvjetima dugotrajnog promjenjivog opterećenja ovi čelici trebaju biti otporni na umor i imati dobru dinamičku izdržljivost. Oznaka ove vrste čelika počinje slovom „E“. Iza simbola slijedi troznamenasti broj koji govori kolika je minimalna granica razvlačenja za područje najmanjih debljina [7].

#### 4. Misterij željeznog stupa u Delhiju

Željezni stup u Delhiju (*engl. Iron pillar of Delhi*) svakodnevno privlači pažnju mnogih arheologa, metalurga i kemijskih inženjera diljem svijeta zbog svojeg odupiranja utjecaju korozije već 1600 godina. Ovaj stup svjedoči o visoko razvijenim vještinama drevnih indijskih kovača željeza [16].

Slika 8 prikazuje fotografiju željeznog stupa u Delhiju.



**Slika 8. Željezni stup u Delhiju [17]**

Danas se stup nalazi u sklopu minareta zvanog Qutab Minar. Prema sanskrtskom natpisu na njegovoj površini koji prikazuje slika 9, stup je simbol pobjede nad narodima srednje Azije i podignut je u čast Chandragupta II. Vrh mu je bio obilježen amblemom mitske ptice Garuda. Pretpostavlja se da je u početku bio postavljen na nekom drugom mjestu, a na trenutnoj poziciji nalazi od 12. stoljeća [18].



**Slika 9. Sanskrtski natpis na površini stupa [19]**

Željezni stup visok je više od 7 metara i sužava se prema vrhu te teži više od 6 tona. Stup je proizveden starim postupkom kovačkog zavarivanja, zavarivanjem velikog broja komada kovanog željeza (98 %). Kovačko zavarivanje je najstarija vrsta zavarivanja metala. Krajevi dvaju dijelova koje želimo zavariti odnosno spojiti zagriju se u kovačkoj vatri do bijelog usijanja. Čekićanjem spoja istiskuju se s dodirne površine rastaljeni oksidi ili troska i dolazi do kontakta čistih metalnih površina pri čemu se javlja djelovanje međuatomskih sila dvaju dijelova i nastaje zavareni spoj.

Raznim ispitivanjima utvrđeno je da stup, osim velikog sadržaja željeza, sadrži i male količine fosfora, sumpora, silicija i ugljika. Reakcijama između fosfora, željeza, vode i kisika stvara se antikorozivna zaštita na njegovoj površini [16].

Postoji nekoliko teorija koje objašnjavaju njegove izvanredne otpornosti na koroziju. Dva važna faktora koja utječu na to su okoliš u kojem se stup nalazi te materijal od kojega je izrađen. Zagovornici teorije utjecaja okoliša navode da blaga klima karakteristična za područje Delhija doprinosi njegovoj izvrsnoj korozivnoj otpornosti zbog toga što relativna vlaga ne prelazi 70 % u većem dijelu godine. Mnoga istraživanja potvrđuju da atmosferska hrđa željeza nije značajna za razinu vlage ispod 70 %.

S druge strane kao osnovni razlog njegove otpornosti na koroziju navodi se sastav samog materijala: visoki udio željeza te prisutnost sumpora, mangana i fosfora u neznatnim količinama [16].

Do danas je provedeno niz analiza kemijskog sastava željeznog stupa u Delhiju i vidljive su značajne varijacije u dobivenim rezultatima za pojedine kemijske elemente. Uočena je velika razlika u masenom udjelu ugljika. Tablica 5 sadrži vrijednosti dobivene ispitivanjem 1912. godine gdje je sastav željeza određen stvarnom kemijskom analizom, a nije dobiven razlikom odnosno oduzimanjem ostalih elemenata od 100 %. Tablica 6 pokazuje masene udjele elemenata u stupu dobivene ispitivanjem koje je provedeno 1945. godine.

**Tablica 5. Kemijski sastav stupa u Delhiju dobiven ispitivanjem 1912. godine [18]**

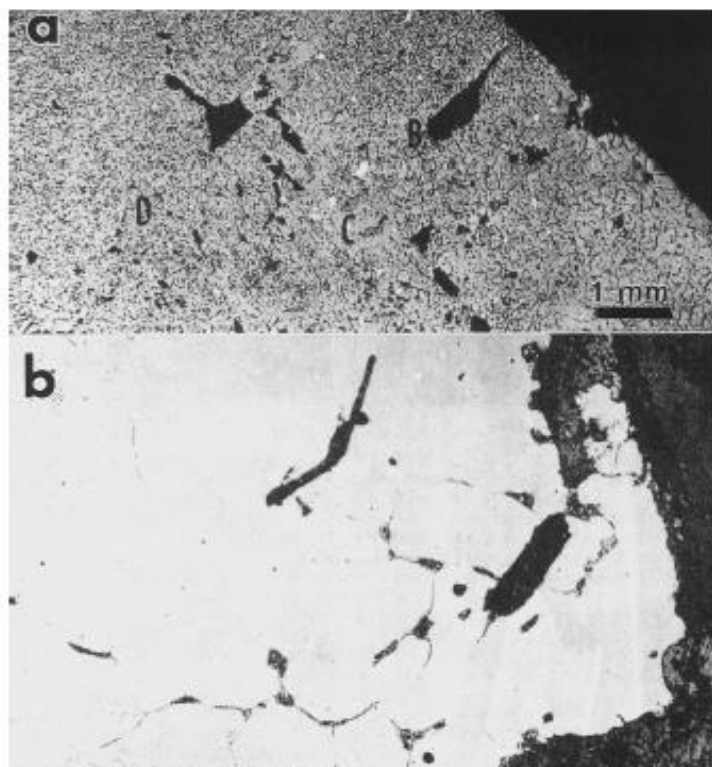
Element	C	Si	Mn	P	S	Fe
	0,08	0,046	0	0,114	0,006	99,72

**Tablica 6. Kemijski sastav stupa u Delhiju dobiven ispitivanjem 1945. godine [18]**

Element	C	Si	Mn	P	S	Fe
	0,90	0,048	0	0,174	0,007	99,67

Metalografskim ispitivanjima utvrđena je neujednačena struktura željeznog stupa koja ima utjecaj na njegovo korozijsko ponašanje. Uz površinu se nalaze srednje krupna zrna ferita, a perlita u tom području ima vrlo malo. Udaljenošću od površine smanjuje se udio ferita i raste udio perlita. Razlike u mikrostrukturi su posljedica razlika u sastavu osobito u masenom udjelu ugljika. Uz površinu ugljika ima manje nego područjima udaljenima od površine [18].

Slika 10 prikazuje neujednačenu strukturu željeznog stupa u Delhiju. Velike crne mrlje predstavljaju nakupine šljake.



**Slika 10. Neujednačena struktura zrna željeznog stupa [18]**

Kako je utvrdio veći broj provedenih ispitivanja, razlike u kemijskom sastavu imaju za posljedicu nejednoliku strukturu.

Također, zbog svoje mase, stup jako dugo zadržava toplinu te iz tog razloga na njegovoj površini ne nastaje rosa koja bi mogla utjecati na nastanak hrđe.

Najniži dio stupa, koji je ukopan u zemlju i nalazi se u vlažnom okruženju jedini je prikriven slojem hrđe i na njemu se mogu uočiti jamice izazvane korozijom.

Nevjerojatna otpornost na nastanak hrđe znanstvenicima i danas nije u potpunosti jasna te kako je bilo moguće postići taj efekt tako davno. Legende o njegovim čarobnim i ljekovitim svojstvima koja spašavaju i liječe ljude od niza bolesti samo dodaju na njegovoj slavi i značenju [18].

Stoga je moguće reći da je otpornost na koroziju Delhijskog željeznog stupa posljedica kako klimatskih uvjeta tako i sastava materijala te postupka kovanja. Ali još dugi niz godina ova znamenitost će otvarati mnoga pitanja.

Slikom 11 prikazan je vrh željeznog stupa koji i dalje odolijeva utjecaju korozije.



**Slika 11.      Vrh željeznog stupa [19]**

## 5. Konstrukcijski čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju

### 5.1. Povijesni razvoj

Razvoj čelika otpornih na vremenske uvjete započeo je početkom 20. stoljeća razvojem čelika koji sadrže bakar, poznatih pod nazivom bakreni čelici (*engl. copper steel*). Godine 1910. uočeno je da čelični limovi koji sadrže 0,07 % bakra (proizvedeni od *United States Steel Corporation* - US Steel ) izloženi djelovanju triju različitih atmosfera (ruralna, industrijska i morska) pokazuju 1,5 do 2 % veću otpornost na koroziju od običnih ugljičnih čelika bez bakra. Stoga je 1911. godine US Steel počeo proizvoditi čelične limove s određenim sadržajem bakra. Nakon što je postalo poznato da je poboljšanje postignuto dodavanjem bakra iznad 0,25 %, daljnja su istraživanja dovela do razvoja čelika otpornih na vremenske uvjete, a time i do razvoja visoko čvrstih mikrolegiranih čelika (*engl. High-strength low-alloy steel* - HSLA).

Prvi komercijalni čelik otporan na vremenske uvjete lansiran je 1933. godine pod trgovačkim nazivom Cor-Ten Steel (rani Cor-Ten ili Cor-Ten B). Ime odražava dva bitna svojstva koja ga razlikuje od ostalih čelika, puno bolja korozijska postojanost (Cor) od ugljičnih čelika i puno bolja vlačna čvrstoća (Ten). Prvobitna primjena je bila za potrebe transporta u željezničkom prijevozu. Kontrolirana korozija bila je dobrodošao nusprodukt čelika s povišenom čvrstoćom koji može izdržati bešćutnost rudnika ugljena i američkih ranžirnih kolodvora.

Rana verzija Cor-Ten čelika temelji se na Fe-Cu-Cr-P sustavu kojemu je kasnije dodan nikal radi poboljšanja korozije u morskom okruženju. US Steel predstavio je dvije verzije Cor-Ten čelika, Cor-Ten A i Cor-Ten B. Glavna razlika bila je u količini fosfora koja je prisutna u sastavu. Cor-Ten A čelik sadrži veći udio fosfora, od 0,07 do 0,15 %, dok Cor-Ten B ima puno niži udio fosfora.

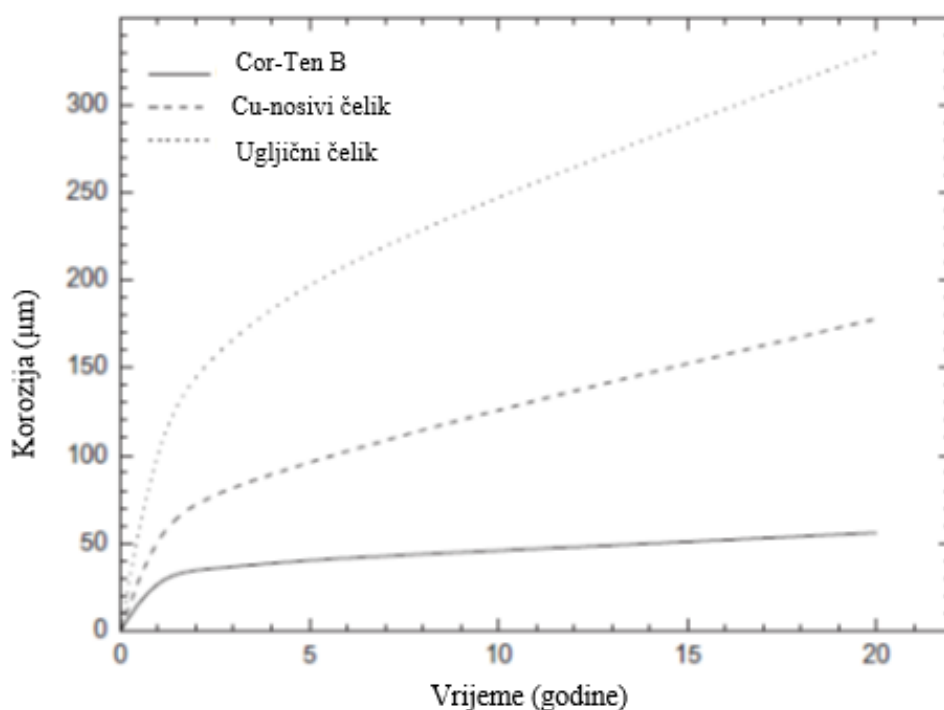
1941. godine standardiziran je prvi čelik otporan na vremenske uvjete prema ASTM-u. Radilo se o čeliku s oznakom A-242, čeliku koji je usporediv s Cor-Ten A, a glavna mu je karakteristika visoka otpornost na atmosfersku koroziju koja je otprilike četiri puta veća nego kod ugljičnih čelika. Uzrok tome su prisutnosti bakra, visokog sadržaja fosfora i nikla u sastavu ovih čelika. Navedeni čelik se danas manje koristi zbog činjenice da fosfor može tvoriti željezni fosfid ( $\text{FeP}_3$ ) tijekom postupka zavarivanja te tako smanjuje zavarljivost i uzrokuje krhkost zavarenog spoja.



Godine 1968. u USD-u razvijene su dvije nove verzije čelika A-242. Prva verzija imala je visok sadržaj fosfora ( $< 0,15\%$  P), a druga nešto niži ( $< 0,04\%$  P). Druga verzija, ona s nižim sadržajem fosfora na kraju je prema ASTM-u predstavljena kao A-588 koji je moguće usporediti s Cor-Ten B čelikom. Ovaj čelik posjeduje manju otpornost na atmosfersku koroziju zbog nižeg sadržaja fosfora, ali istovremeno iz tog razloga ima bolju zavarljivost.

Završno, 1992. godine počeo je razvoj novog poboljšanog čelika otpornog na vremenske uvjete za izgradnju mostova (*engl. High Performance Steel - HPS*) [2].

Slika 12 prikazuje kako se mijenja debljina korozijskog sloja ovisno o vremenu za čelik otporan na atmosferske uvjete (Cor-Ten B), obični ugljični čelik i bakreni čelik u području industrijske atmosfere. Iz grafa je vidljivo da na površini Cor-Ten B čelika za dugo vrijeme izlaganja industrijskoj atmosferi imamo najmanji utjecaj i značenje korozije, dok kod ugljičnog čelika za dugo vrijeme izloženosti imamo najveći i najznačajniji utjecaj korozije. Korozija se razvija u jako kratkom vremenu. Na početku, korozija se brzo razvija i debljina korozivnog sloja naglo raste. Kasnije se brzina smanjuje, a prirast debljine je konstantan.



**Slika 12.** Grafički prikaz korozije u ovisnosti o vremenu za tri vrste čelika u industrijskom okruženju [2]



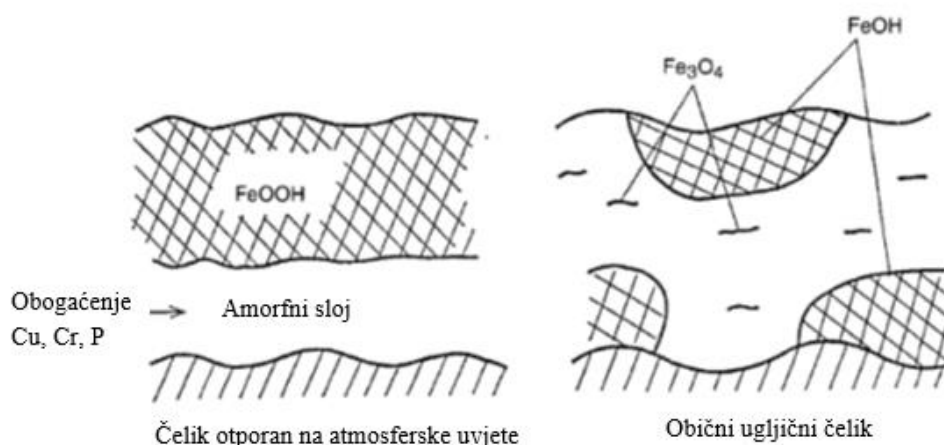
U Europi se čelik otporan na atmosferske uvjete počeo koristiti krajem 1960-ih u Češkoj, a primjena mu se ubrzo proširila na izgradnju mostova i obloga kuća. U Češkoj je ovaj čelik poznat pod nazivom „*Atmofix*“ [20].

## 5.2. Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju

Čelici poboljšane otpornosti na vremenske uvjete (*engl. Weathering Steel*) odnosno čelici otporni na atmosfersku koroziju, dio su obitelji konstrukcijskih niskougljičnih čelika, legiranih manjom količinom pomno odabranih legiranih elemenata. Legirni elementi daju čeliku bolju čvrstoću i bolju otpornost na koroziju u odnosu na ostale vrste čelika.

Ovi čelici obično sadrže manje od 0,3 % ugljika što im omogućuje da ostanu duktilni i žilavi. Tri ključna legirna elementa kod ove vrste čelika su nikal, bakar i krom. Posebnom raspodjelom i koncentracijom legirajućih elemenata u sastavu postiže se učinak zaštitnog sloja na površini [21]. Povećana i poboljšana otpornost na vremenske uvjete temelji se na oksidnom sloju, poznatom kao sloj patine. Ovaj sloj nastaje na površini čelika, a sličan je hrđi koja se javlja na običnom ugljičnom čeliku.

Na slici 13 shematski je prikazana struktura i sastava oksidnog sloja na površini čelika kod čelika otpornog na vremenske uvjete i kod običnog čelika.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  predstavlja magnetit,  $\text{FeOH}$  je željezni hidroksid dok je  $\text{FeOOH}$  željezov (III) oksid hidroksid poznat kao hrđa.



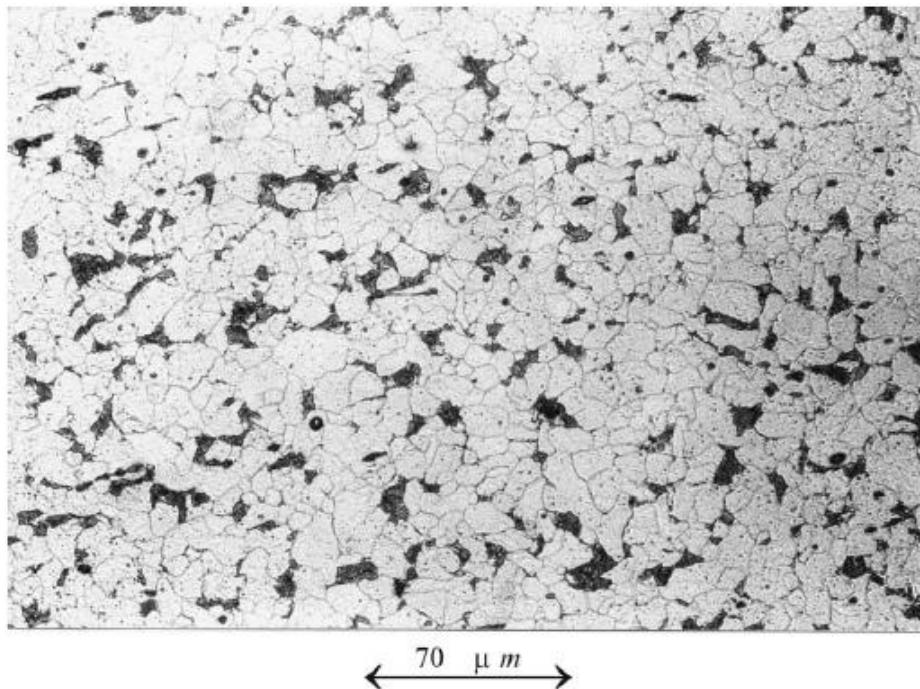
**Slika 13. Shematski prikaz strukture i sastava oksidnog sloja kod čelika otpornog na vremenske uvjete i kod običnog ugljičnog čelika [22]**

Čelik otporan na vremenske utjecaje nije poput ostalih nehrđajućih čelika koji odolijevaju stvaranju hrđe. Ovaj čelik će zahrđati, ali hrđa će biti samo na vanjskoj površini i korozija neće prodirati dublje u čelik kada se jednom formira vanjski sloj patine. Površinski slojevi hrđe, odnosno prirodno razvijene patine relativno dobro prijanjaju uz površinu, kompaktne su i djeluju kao barijere koje zapravo štite čelik od daljnje korozije [21]. Ona se kontinuirano regenerira pod utjecajem vremenskih prilika. Drugim riječima, čelik dopušta hrđanje kako bi stvorio „zaštitni“ premaz. Kod običnog ugljičnog čelika, sloj hrđe koji se formirao na površini je porozan, trusi se s površine, nije kompaktan i korozija će sve dublje prodirati u površinu materijala.

Kod čelika otpornih na vremenske uvjete zaštitni sloj hrđe eliminira potrebu za zaštitom površine čelika koji je konstantno izložen utjecaju zraka. Upotreba nezaštićenog čelika kod čeličnih konstrukcija uvelike smanjuje troškove površinske obrade.

Čelik poboljšane otpornosti na vremenske uvjete poznat je pod trgovačkim nazivom Cor-Ten. Naziv Cor-Ten odražava dva svojstva koja ga razlikuju od ostalih čelika, a to su visoka otpornost na koroziju (*engl. Corrosion resistance*) te visoka vlačna čvrstoća (*engl. Tensile strength*). Cor-Ten čelike možemo podijeliti u dvije skupine, a to su Cor-Ten A i Cor-Ten B. Procjenjuje se da Cor-Ten, u usporedbi s klasičnim ugljičnim čelikom, ima približno 30% bolja mehanička svojstva i 4 do 8 puta bolju otpornost na atmosfersku koroziju [23].

Slika 14 prikazuju tipičnu mikrostrukturu čelika otpornog na vremenske uvjete koja se sastoji od ferita i perlita. Kako je sadržaj ugljika vrlo nizak, maseni udio ferita je puno veći od udjela perlita.



**Slika 14.** Tipična mikrostruktura čelika otpornog na vremenske uvjete [22]

Prednosti čelika postojanih na vremenske uvjete:

- antikorozivnost (zaštitni sloj patine)
- brza izgradnja
- primjena pri relativno visokim temperaturama
- atraktivan izgled (mijenja se i poboljšava s godinama)
- ekološki prihvatljivi (mogu se 100% reciklirati)
- niska razina i troškovi održavanja te obrade (periodičan pregled i čišćenje)
- ekonomičnost i dugotrajnost [24].

Ovi čelici imaju i neke nedostatke, a neki od osnovnih jesu:

- sami po sebi nisu otporni na hrđanje u medijima agresivnijim od atmosfere
- zahtijevaju posebne tehnike zavarivanja
- potencijalno obojenje susjednih materijala
- potrebno je predvidjeti odvodnju s površina zbog opasnosti od obojenja ispiranjem korodiranog sloja s površine [25].

### 5.3. Vrste čelika otpornog na atmosfersku koroziju

Cor-Ten čelik svoja svojstva postiže pažljivim dodatkom legirnih elemenata smjesi tijekom proizvodnog procesa. Ovisno o kemijskom sastavu i mehaničkim svojstvima Cor-Ten čelik dostupan je kao Cor-Ten A i Cor-Ten B.

Prema ASTM-u standardna oznaka za Cor-Ten A je A-242 (debljine do 12,7 mm), a za Cor-Ten B je A-588 (preko 12,7 mm debljina) [23]. Obje vrste čelika izrazito su slične, ali značajna razlika je vidljiva u količini legiranog elementa fosfora. Cor-Ten A sadrži veću količinu fosfora kao dodatna otpornost na koroziju.

Mehanička svojstva Cor-Ten čelika za ploče u vruće valjanom stanju isporuke određena su prema normi EN 10025-5. U slučaju hladno valjanog Cor-Ten A čelika, minimalna granica razvlačenja iznosi 310 MPa, a minimalna vlačna čvrstoća je 445 MPa. Kod hladno valjanih ploča Cor-Ten A i B čelika, debljine do 3 mm, minimalna granica razvlačenja iznosi 275 MPa, minimalna vrijednost vlačne čvrstoće 410 MPa, a minimalna vrijednost istezanja iznosi 25 % [25]. Tablica 7 prikazuje mehanička svojstva za Cor-Ten A i Cor-Ten B čelik.

**Tablica 7. Mehanička svojstva Corten-A i Corten-B čelika [27]**

Vrsta čelika	Vlačna čvrstoća, $R_e$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Granica razvlačenja, $R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Istezanje, A [%]
Corten A	345	485	20
Corten B	345	485	19

Zavarivanje konstrukcijskih čelika otpornih na vremenske uvjete slično je kao kod konvencionalnih konstrukcijskih čelika, ali čelici otporni na vremenske uvjete zbog legirnih dodataka imaju veće vrijednosti ugljičnog ekvivalenta.

#### 5.3.1. Cor-Ten A

Cor-Ten A je hladno valjani čelik otporan na vremenske uvjete koji štiti sam sebe. Obično se proizvodi u obliku limova i ploča, a primjenjuje se za obloge i kod izrade cjevovoda. Ovaj čelik nije preporučljivo koristiti za konstrukcije koje se nalaze pod velikim opterećenjem. Također se koristi pri izradi kontejnera, željezničkih vagona te umjetničkih djela.

Tablica 8 prikazuje raspon kemijskog sastava Cor-Ten A čelika. Iako ovaj čelik pripada skupini čelika kojima se ne jamči kemijski sastav, proizvođači ipak daju okvirni sastav za ugljik i najutjecajnije legirne elemente. Cor-Ten A sadrži veću količinu fosfora zbog čega ima veću otpornost na koroziju u odnosu na Cor-Ten B. Minimalna granica razvlačenja ( $R_e$ ) iznosi  $345 \text{ N/mm}^2$  dok se vlačna čvrstoća ( $R_m$ ) kreće u rasponu od 470 do  $630 \text{ N/mm}^2$ . Istezljivost je  $A = 20 \%$  [27].

**Tablica 8. Kemijski sastav Corten-A čelika (ASTM A-242) [2]**

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
min. [%]	-	0,25	-	0,07	-	0,5	0,25	0,5
max. [%]	0,15	0,75	1,00	0,15	0,05	0,8	0,4	0,65

Oznaka za ovaj čelik prema važećoj Hrvatskoj normi jest:

### **S355J0WP**

gdje je:

S – simbol za opći konstrukcijski čelik

355 – vrijednost minimalne granice razvlačenja za područje najmanjih debljina,  $\text{N/mm}^2$

J0 – vrijednost udarnog rada loma od 27J za temperaturu ispitivanja od  $0 \text{ }^\circ\text{C}$

W – dodatna oznaka kojom se označavaju čelici otporni na atmosferilije

P - dodatna oznaka za čelike koji se koriste za žmurje.

### **5.3.2. Cor-Ten B**

Cor-Ten B spada u razred konstrukcijskih čelika koji se isporučuju u obliku vruće valjanih proizvoda koji imaju poboljšanu otpornost na atmosfersku koroziju. Može se nabaviti u obliku ploča, cijevi ili nekog profila.

Mehanička svojstva ove vrste čelika mogu varirati s obzirom na njegovu debljinu. Ovisno o debljini ovaj čelik ima granicu razvlačenja između  $345$  i  $355 \text{ N/mm}^2$ , vlačnu čvrstoću između  $470$  i  $630 \text{ N/mm}^2$  i istežljivost između  $19$  i  $20 \%$  [27].

Kemijski sastav Cor-Ten B čelika prikazan je tablicom 9. Zbog niskog sadržaja fosfora ovaj čelik pogodan je za različite vrste zavora. Koristi se za oblaganje zgrada, izradu mostova, umjetničke skulpture i drugo.

**Tablica 9. Kemijski sastav Corten-B čelika (ASTM A-588) [2]**

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	V
min. [%]	-	0,3	0,8	-	-	0,4	0,25	0,02	0,02
max. [%]	0,19	0,65	1,25	0,04	0,05	0,65	0,4	0,4	0,1

Prema Hrvatskoj normi ovaj čelik ima oznaku:

### **S355J2W**

gdje je:

S – simbol za opći konstrukcijski čelik

355 – vrijednost minimalne granice razvlačenja za područje najmanjih debljina, N/mm<sup>2</sup>

J2 – vrijednost udarnog rada loma od 27J za temperaturu ispitivanja od -20 °C

W – dodatna oznaka kojom se označavaju čelici otporni na atmosferilije.

## 5.4. Patina

Kao što je već spomenuto, poboljšana otpornost na koroziju kod čelika otpornih na atmosferske uvjete temelji se na postojanju gustog i dobro prijanjajućeg sloja patine tj. sloja hrđe kao produkta korozije. Da bi se razvila patina s optimalnim zaštitnim svojstvima, okolišni uvjeti moraju djelovati na odgovarajući način na metalnoj površini [21]. Prisutnost vlage i zraka uzrokuje hrđanje čelika, a brzina korozije ovisi o količini i prisustvu kisika i vlage te atmosferskom onečišćenju na površini metala. Proces nastanka patine započinje na jednaki način kao i kod običnog čelika kada je on izložen cikličkim kruženjem vlažnog i suhog vremena. Slika 15 prikazuje vlaženu i sušenu površinu čelika.



**Slika 15.** Naizmjenično vlaženje i sušenje površine čelika [28]

Kako vrijeme prolazi, sloj hrđe transformira se u sloj koji zapravo štiti površinu čelika od daljnje korozije. Napredovanjem procesa, sloj patine stvara prepreku ulasku vlage, kisika i onečišćenja te smanjuje daljnji gubitak materijala. Isprva je patina crvenkasto-smeđe boje, a s vremenom poprima tamniju nijansu, skoro pa smeđu boju [28]. Sloj patine ne utječe negativno na mehanička svojstva čelika.

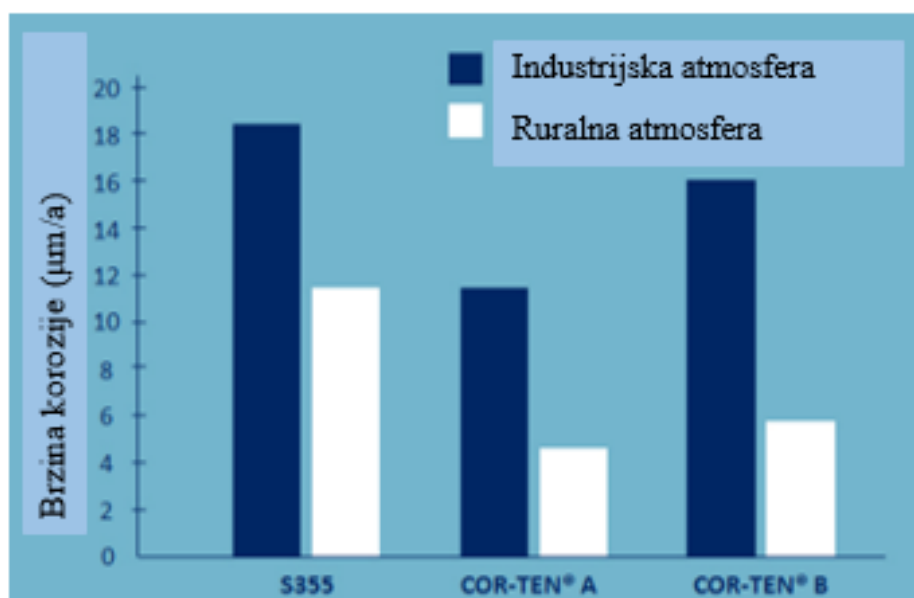
Postepeni razvoj zaštitnog sloja na površini čelika traje nekoliko godina prije nego postigne stabilno stanje. Kod normalnih vremenskih okolnosti, sloj patine će nastati za otprilike 18 do 36 mjeseci ako se pritom površina naizmjenično suši i vlaži. Brzina promjene i konačna boja čelika ovisi o atmosferskim uvjetima mjesta i razini zagađenja.

Slika 16 prikazuje promjenu boje patine tijekom vremenskog perioda od sedam godina.



Slika 16. Promjena boje patine kroz godine [28]

U grafu na slici 17 prikazana je razlika u brzini korozije za tri različite vrste čelika ovisno o atmosferi u kojoj se nalaze. Jasno se vidi da formiranje patine ovisi o atmosferskim uvjetima. U ruralnim područjima Cor-Ten A i Cor-Ten B imaju puno manju brzinu korozije od običnog općeg konstrukcijskog čelikom, S355. U industrijskoj atmosferi brzina korozije veća je kod svih testiranih čelika. Onečišćenje atmosfere osobito jako utječe na brzinu korozije kod Cor-Ten B čelika, a najbolju otpornost na koroziju pokazuje Cor-Ten A čelik zahvaljujući svom sastavu koji sadrži fosfor.



Slika 17. Odnos brzine korozije i vrste čelika obzirom na atmosferu [28]



U industrijskim okruženjima patina se brže formira i tamnije je boje nego u ruralnim područjima. U morskom okruženju kloridi ometaju stvaranje zaštitnog sloja patine tako da neće doći do njenog stvaranja i brzina korozije će biti velika, osobito u blizini obale. Također, to se odnosi na zaštićene površine od kišnice na kojima stopa korozije može biti vrlo visoka zbog nakupljanja klorida koji se ne ispiru.

Ako su uvjeti stalno vlažni ili stalno suhi, jednolična patina neće se formirati. U unutarljivoj izloženosti nisu primijećene sustavne razlike između brzine korozije čelika otpornih na utjecaj atmosfere i običnih ugljičnih čelika. Primijećena je niska stopa korozije u svim slučajevima zbog slabe korozivnosti okoliša, a ne zbog sastava čelika. Iz tog razloga, ova vrsta čelika se ne primjenjuje u zatvorenim prostorima [28].

Formirani zaštitni sloj patine eliminira potrebu za dodatnim prevlačenjem i zaštitom čelika.

## 5.5. Primjena Cor-Ten čelika

Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju koriste se u vanjskim prostorima i okruženjima u kojima bi uobičajeni čelik bio sklon hrđanju s negativnim posljedicama. Kombinacija visoke čvrstoće, lijepog izgleda, niskih troškova i fleksibilnosti čine ovaj čelik idealnim izborom za projekte svih oblika i veličina.

Kao što je ranije već spomenuto, razvijen je tridesetih godina 20. stoljeća, prvenstveno u eksploatacijske svrhe u željezničkom sektoru prilikom izrade željezničkih vagona za prijevoz ugljena kako bi se produljio vijek trajanja i smanjila potreba za održavanjem [29].

Slika 18 prikazuje željezničke vagonne izradene od čelika otpornog na vremenske uvjete.



Slika 18. Željeznički vagoni [29]

Koriste se kod izrade raznih konstrukcija, a najznačajnija primjena je kod izrade mostova zbog smanjene potrebe za bojenjem i lakiranjem.

Slikom 19 prikazan je jedan takav most u Engleskoj. Cor-Ten čelik klasičan je primjer materijala za primjenu u građevinarstvu i umjetnosti. Primjena u graditeljstvu započela je 1960-ih i neće proći dugo vremensko razdoblje kada će njegova upotreba u arhitekturi biti sve vidljivija [29].

Slika 20 prikazuje Cor-Ten čelik kao dio obloge zgrade u Škotskoj. Razni spremnici, krovni pokrivači, obloge fasada, uređenje eksterijera i interijera, raznoliki znakovi i natpisi samo su neki od primjera gdje je moguće uočiti ovaj čelik.



Slika 19. *Millennium* most izrađen od Cor-Ten čelika, Engleska [31]



Slika 20. Corten čelik kao obloga zgrade, Škotska [32]

Ovi čelici su vrlo popularni za izradu skulptura na otvorenom gdje se koriste zbog svog rustikalnog antičkog izgleda odnosno svoje prirodno smeđe boje koja omogućuje prirodno stapanje s okolišem u kojem se nalazi. Način na koji se koristi uvjetovan je načinom proizvodnje odnosno oblikom u kojem se primjenjuje, a to mogu biti šipke, ploče ili neki drugi presjeci. Jedna od poznatih skulptura je ona Antonya Gormleya, „Angel of North“ u Engleskoj prikazana slikom 21.

Njegov neprestano mijenjajući izgled čini ga jedinstvenim izborom za arhitekta, dizajnere i umjetnike koji traže materijal koji se ističe.



**Slika 21. Angel of North, Antony Gormley [31]**

Prilikom izrade velika pažnja se posvećuje zavarivanju i brušenju te drugim vrstama spajanja i kontaktu s drugim materijalima. Mat površina i brončani izgled koji se s vremenom mijenja, stvara vremenski i klimatski uvjetovane vizualne efekte. Ovaj postupak oksidacije osigurava da je svaki projekt sam po sebi jedinstven.



Slika 22 prikazuje kako se skulptura izrađena od Cor-Ten čelika mijenja tijekom vremena.



**Slika 22. Promjena izgleda Cor-Ten čelika s vremenom [33]**

Slikom 23 prikazana je šetnica u prirodnom okruženju u Francuskoj gdje do izražaja dolazi ljepota i kontrast patine Cor-Ten čelika u zelenom okruženju koji će trajati desetljećima, zahtijevat će minimalno održavanje i ostavit će trajan dojam na sve koji ga vide.



**Slika 23. Chemin des Carrières, Rosheim ,Francuska [34]**

## 6. Metode za procjenu zaštitnih svojstava korozijskih slojeva

Sloj patine i njezin sastav variraju s obzirom na uvjete izlaganja čelika što izravno utječe na debljinu, boju te kompatibilnost s površinom metala. Patina sadrži kristalne ili amorfne spojeve [35].

Cor-Ten čelik nije korozijski postojan, već pri izloženosti atmosferskim uvjetima kao produkt korozije stvara površinski oksidni sloj koji štiti osnovni materijal od daljnjeg prodiranja korozije. Površinski oksidni sloj sastoji se od nekoliko različitih kemijskih spojeva koji osiguravaju njegova dobra antikorozivna svojstva.

U površinskom oksidnom sloju jesu:

- getit (*engl. Goethite*)  $\alpha$ -FeOOH - najstabilnija faza, sprječava prodiranje glavnih uzročnika korozije kao što su voda i kisik
- akagenit (*engl. Akaganeite*)  $\beta$ -FeOOH - nastaje prilikom izloženosti kloridima
- lepidokrokite (*engl. Lepidokrokite*)  $\gamma$ -FeOOH - nestabilna faza produkta korozije
- magnetit (*engl. Magnetite*)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - nastaje u područjima dugotrajnog zadržavanja vlage
- maghemit (*engl. Maghemite*)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - nastaje u okruženjima koja sadrže kisik [35].

Metode koje se koriste za procjenu zaštitne sposobnosti slojeva hrđe mogu se podijeliti na laboratorijske i terenske metode. Svrha i razlog primjene ovih metoda odnosno ispitivanja mogu biti raznoliki - utvrđivanje korozijskog ponašanja određenog konstrukcijskog materijala, tj. područje njegove upotrebljivosti, kontrola kvalitete, određivanje agresivnosti medija, dijagnostika oštećenja, istraživanje mehanizma korozije i zaštite samo su neki od razloga.

U laboratorijske metode ubrajamo:

- indeks zaštitne sposobnosti (*engl. Protective ability indices*)
- mjerenje električnog potencijala (*engl. Potential measurements*) [36].

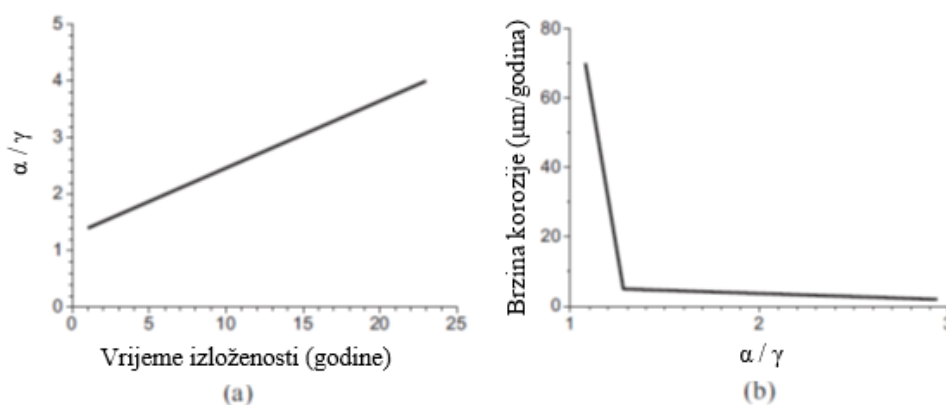
U metode korištene na terenu spadaju:

- vizualno promatranje izgleda hrđe
- feroksilna proba (*engl. Ferroxyll test*)
- mjerenje debljine čelika
- elektrokemijska mjerenja izmjenične impedancije i harmonične struje [36].

## 6.1. Laboratorijske metode

### 6.1.1. Metoda procjene zaštitne sposobnosti

PAI (*engl. Protective ability indices*) ili indeks zaštitne sposobnosti služi za ocjenu funkcionalnosti patine odnosno za procjenu zaštitnih svojstava korozijskog sloja čelika otpornog na vremenske uvjete. Površinski oksidni sloj sastoji se od nekoliko različitih kemijskih spojeva koji osiguravaju njegova dobra antikorozivna svojstva. Najznačajniji utjecaj predstavlja maseni omjer getita i lepidokrokita ( $\rho/\gamma$ ) [36]. Slika 24 a prikazuje graf gdje je vidljiv odnos između masenog omjera  $\rho/\gamma$  prisutnog u hrđi čelika otpornog na vremenske uvjete kao funkcija vremena izloženosti. Omjer  $\rho/\gamma$  raste proporcionalno s vremenom, odnosno što je čelik duže izložen utjecaju atmosfere, maseni omjer prisutnih spojeva će također rasti kao rezultat fazne transformacije. Slika 23 b prikazuje graf ovisnosti brzine korozije i omjera  $\rho/\gamma$ . Možemo zaključiti da brzina korozije opada s porastom masenog omjera  $\rho/\gamma$  te da je odnos između  $\rho/\gamma > 2$  nužan uvjet za stvaranje završnog zaštitnog sloja hrđe.



**Slika 24.** Odnos između  $\rho/\gamma$  sloja hrđe na površini čelika otpornog na vremenske uvjete i vremena izloženosti (a) i brzine korozije (b) [36]

Naknadno je uočeno da omjer  $\rho/\gamma$  ne pokazuje istu tendenciju porasta tijekom vremena u morskoj atmosferi gdje sloj hrđe dodatno sadrži veće količine akagenita i spinela (magnetit i/ili maghemit). Uveden je novi izraz,  $\rho/\gamma^*$ . Izraz je usko povezan s brzinom korozije u morskoj atmosferi kada je brzina taloženja klorida veća od  $20 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2/\text{danu}$  [36]. Stoga, kako bi se procijenila zaštitna sposobnost sloja hrđe u svim vrstama atmosfere, predloženo je korištenje dvaju omjera prikazanih jednadžbama [35].

$$\text{PAI}_\alpha = \frac{\rho}{\gamma^*} = \frac{\rho}{\beta + \gamma + s} \quad (7)$$

gdje je:

$\gamma^*$  masena koncentracija  $\rho$ - FeOOH,  $\beta$ - FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

$\text{PAI}_\alpha > 1$  nije uočena brzina korozije veća od  $10 \text{ }\mu\text{m/god}$ , stvara se zaštitni sloj hrđe.

$\text{PAI}_\alpha < 1$  potrebno je odrediti vrijednost indeksa  $\text{PAI}_\beta$ .

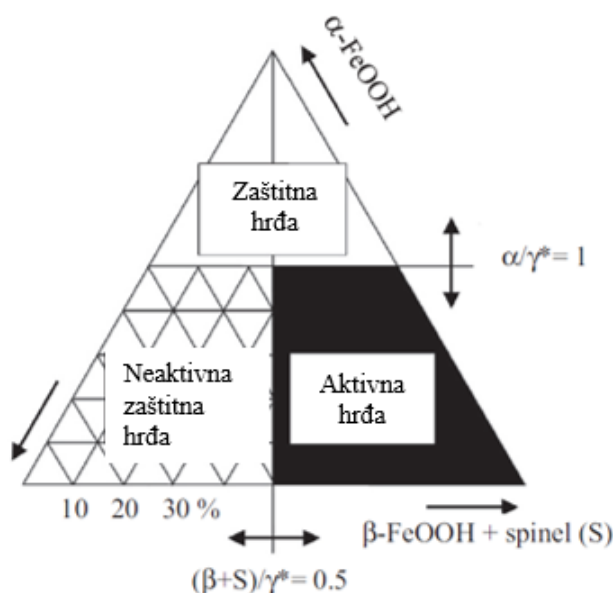
$$\text{PAI}_\beta = \frac{(\beta + s)}{\gamma^*} \quad (8)$$

$\text{PAI}_\beta > 0,5$  stvara se aktivni sloj hrđe bez zaštitnih svojstava.

$\text{PAI}_\beta < 0,5$  stvara se neaktivni, zaštitni sloj hrđe.

Slika 25 prikazuje ternarni dijagram sastava sloja hrđe ovisno o dobivenim vrijednostima indeksa PAI i sukladno tome, njihovim zaštitnim svojstvima.



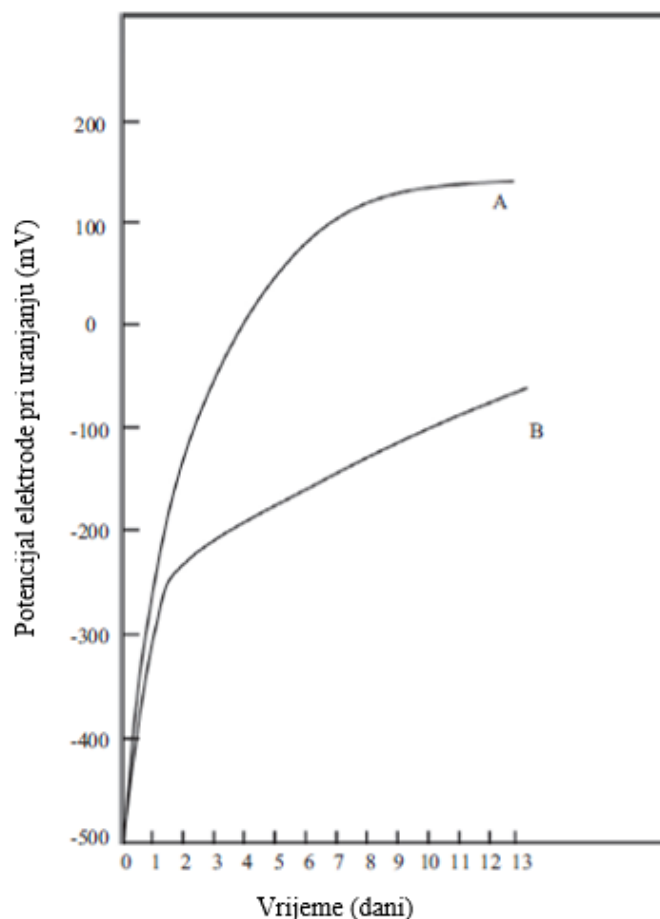


Slika 25. Ternarni dijagram sastava sloja patine i njegova funkcija [36]

### 6.1.2. Mjerenje električnog potencijala

Cebelcor elektrokemijska metoda cikličkog uranjanja/izranjanja koju je 1966. godine razvio Pourbaix temelji se na jednostavnom principu. Pasivan (neaktivan) čelik pokazuje visok potencijal elektrode u gaziranoj vodi, dok čelik koji korodira pokazuje nizak potencijal elektrode. Kako vrijeme prolazi i postupno se stvara zaštitna patina na površini čelika, potencijal elektrode se postupno povećava ili smanjuje na više vrijednosti ovisno o konačnoj kvaliteti sloja hrđe [36].

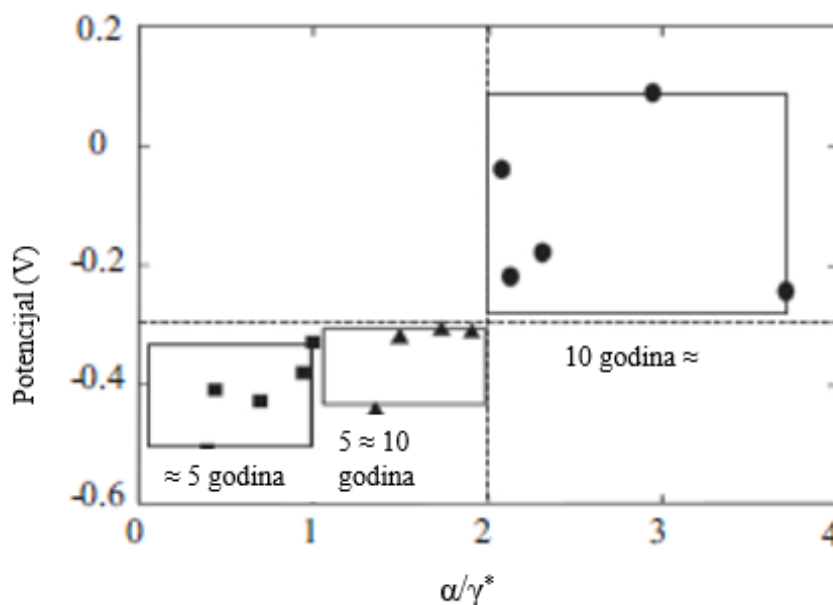
Slika 26 prikazuje odnos između električnog potencijala elektrode postignutog uranjanjem i vremena kod čelika koji tvori sloj zaštitne patine (A) i čelika koji ne tvori zaštitnu patinu (B). Čelik koji stvara zaštitnu patinu za isto vrijeme imat će veći potencijal elektrode odnosno postat će plemenitiji te tako i otporniji na atmosfersku koroziju.



**Slika 26. Odnos između električnog potencijala i tijeka vremena kod čelika koji tvori (A) i čelika koji ne tvori zaštitnu patinu (B) [36]**

Cebelcor metoda općenito omogućuje usporedbu ponašanja čelika u ruralnim i industrijskim atmosferama u roku od tri tjedna ili za devet tjedana u slučaju morske atmosfere. S obzirom na dosada razmatrane i poznate zaključke, moguće je promatrati vrijednosti potencijala za koje se smatra da otkrivaju određene karakteristike patine. Potencijal je također povezan s omjerom  $\alpha/\gamma^*$  u sastavu hrđe. Kako raste količina getita u hrđi, potencijal postaje plemenitiji ovisno o hrđi sastava sloja. Za vrijednost  $\alpha/\gamma^* = 2$  sloj patine postaje zaštitni, a potencijal iznosi  $-0,30$  V [36].

Slika 27 prikazuje odnos potencijala i indeksa zaštitne sposobnosti ( $\alpha/\gamma^*$ ). Prema tome, potencijal i omjer  $\alpha/\gamma^*$  mogu se koristiti pri procjeni zaštitne sposobnosti formiranih slojeva hrđe na čeliku otpornom na atmosferske uvjete.



Slika 27. Odnos između vrijednosti potencijala i indeksa zaštitne sposobnosti [36]

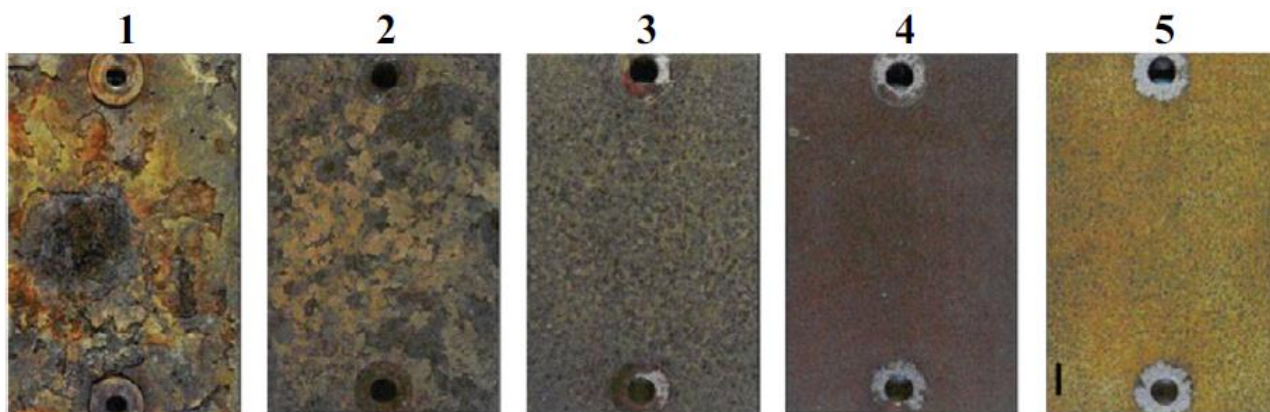
## 6.2. Terenske metode

### 6.2.1. Vizualna kontrola izgleda površine

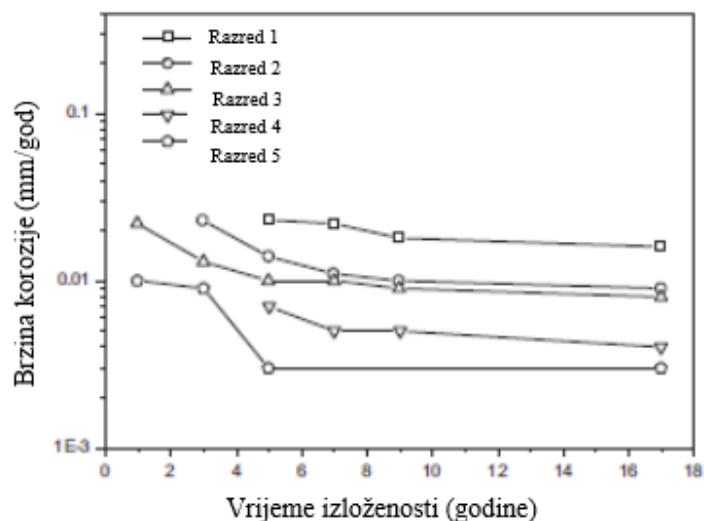
Boja i veličina čestica hrđe mogu dati određene informacije o brzini korozije čelika. Prema izgledu razvoj hrđe klasificiran je u pet kategorija.

Na slici 28 prikazan je izgled korodirane površine za svaku od 5 razina. Ovaj način klasifikacije hrđe na površini čelika otpornog na vremenske uvjete razvijen je u Japanu i primjenjuje se samo na slojevima hrđe starijim od devet godina, a nije primjenjiv na mlađim slojevima. Kod prve razine debljina sloja hrđe veća je od 800  $\mu\text{m}$  i na površini je vidljiva velika „izraslina“ i ljuskavi sloj. Sljedeća razina ima debljinu hrđe veću od 400  $\mu\text{m}$ . Nakupine hrđe iznose oko 5-25 mm i vide se kao blage ljuskave „izrasline“. U trećoj razini nakupine hrđe su veličine 1-5 mm i nisu jednolike po površini. Debljina sloja hrđe je manja od 400  $\mu\text{m}$ . Razina četiri ima debljinu sloja hrđe manju od 400  $\mu\text{m}$ . Hrđa je jednolika po površini i dobro prijanja na nju te je tamnosmeđe boje. Zadnja, peta razina ima svijetlosmeđi izgled hrđe te potpuno jednolik izgled po cijeloj površini. Debljina hrđe je manja od 200  $\mu\text{m}$ . Zaključno može se reći da hrđa s vremenom poprima jednoličan izgled i svjetliju boju površine te joj se debljina smanjuje, a samim time smanjuje se i brzina korozije [36].

Slika 29 grafički je prikaz promjene brzine korozije ovisno o vremenu izloženosti (u godinama) za svaku od 5 razina. Na početku je brzina korozije najveća, a s produljenjem vremena izloženosti metala atmosferskim uvjetima i razvojem zaštitnog sloja patine na površini dolazi do smanjenja brzine korozije. Nakon određenog vremena brzina korozije se smanjuje i postaje konstantna za svaku razinu.



Slika 28. Izgled hrđe klasificiran u 5 razina [36]



Slika 29. Promjena brzine korozije ovisno o vremenu za svaku od 5 razina [36]

### 6.2.2. Feroksilna proba

Feroksilna proba otkriva anodno otapanje  $\text{Fe}^{2+}$  iona s lokalnog aktivnog mjesta. Čelična površina se natopi otopinom od 10 g kalijeva ferocijanida i 60 g natrijeva klorida u jednoj litri vode te se svi nestabilni produkti korozije uklanjaju s površine. Pojava plavih mrlja tzv. Berlinsko modriilo na filter papiru ukazuje na to da se stabilan i zaštitni film još nije u potpunosti formirao na površini. Iako je ovaj test lako izvediv, on može dati neistinite podatke ako otopina nije dobro pripremljena i ne može u potpunosti probiti gusti i heterogeni sloj hrđe [36].

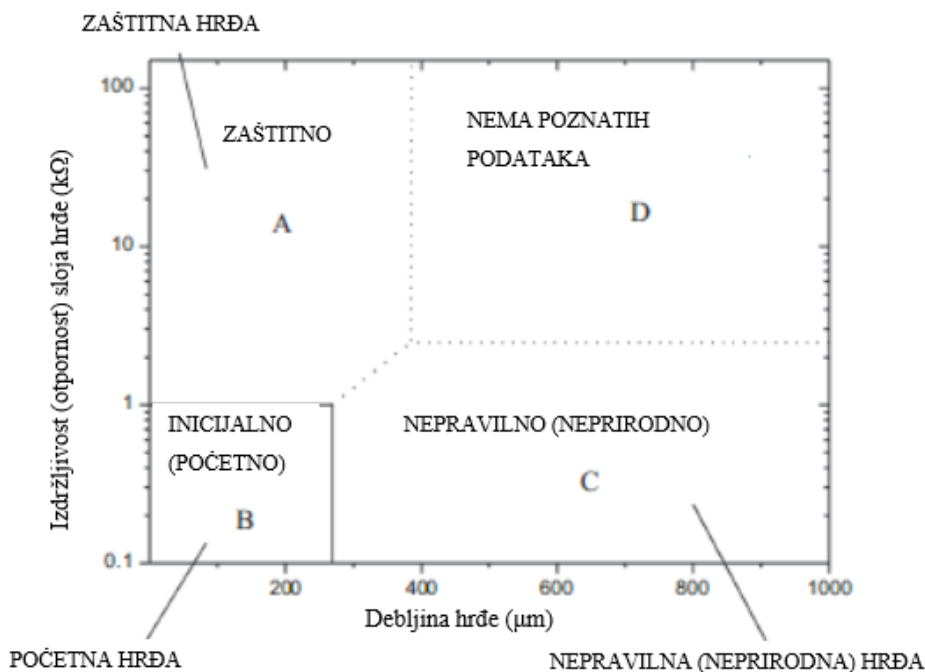
### 6.2.3. Mjerenje debljine čelika

Neophodno je precizno mjerenje debljine čeličnih ploča koje su sastavni dio konstrukcija zbog nesigurnosti i procjene gubitaka uzrokovanih korozijom. Ultrazvučno mjerenje debljine jedna je od najčešćih metoda za procjenu zaostale debljine korodiranih ploča. Pouzdanost ovog postupka ovisi o točnosti opreme za ultrazvučno ispitivanje i pravilnosti čelične površine koja ima tendenciju biti nešto hrapavija zbog korozijskih procesa. U slučaju kada je sloj patine prisutan na površini gdje se provodi mjerenje, izmjerena debljina će biti nešto veća od stvarne odnosno početne debljine čelika [36].

### 6.2.4. Elektrokemijska mjerenja

Razvijen je prijenosni uređaj za ispitivanje prisutnosti zaštitnih slojeva korozije na čeliku otpornom na atmosferske uvjete koristeći mjerenje elektrokemijske izmjenične impedancije i harmonične struje. Mjerenjem karakteristika izmjenične impedancije i harmonijske struje otkrivena je osjetna razlika između slojeva produkata korozije formiranih na različitim čelicima na frekvenciji od 100 mHz do 1 kHz. Rezultati dobiveni ovom metodom zajedno s drugim poznatim podacima, omogućuju istraživačima da prikažu vezu između debljine sloja hrđe i korozijske otpornosti za veliki broj ispitanih čelika otpornih na atmosferske uvjete [36]. Slika 30 prikazuje kvantitativnu klasifikaciju stanja produkata korozije na čeliku otpornom na vremenske uvjete na temelju mjerenja otpornosti sloja i debljine hrđe. U zoni A dolazi do razvoja ravnomjernog zaštitnog sloja protiv korozije koji omogućuje povećanje otpornosti

sloja hrđe bez ikakvog povećanja njegove debljine. Zaštitni sloj hrđe ima debljinu oko 40 do 380  $\mu\text{m}$ . To je primjer idealne patine za čelike poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju. Suprotno tome, u zoni C, povećanje debljine sloja hrđe ne odražava se na porast otpornosti sloja zato što dolazi do stvaranja vrlo guste nepravilne hrđe. Ovaj sloj hrđe nema zaštitnu ulogu i njegova debljina je veća od 270  $\mu\text{m}$ . Početni sloj hrđe ima debljinu manju od 270  $\mu\text{m}$ , a razlog tome je početna faza sastava ili dugotrajna izloženost blagom korozivnom okolišu.



**Slika 30. Kvantitativna klasifikacija stanja produkata korozije na čeliku otpornom na vremenske uvjete na temelju mjerenja otpornosti sloja hrđe i debljine hrđe [36]**

## 7. Ispitivanje čelika otpornog na atmosfersku koroziju

Napredak u razvoju čelika otpornog na atmosferske uvjete postignut je provođenjem opsežnog broja testova na velikom broju čelika na otvorenom u raznim tipovima atmosfera. Nažalost, ovakav pristup je skup i zahtjeva puno vremena za postizanje značajnih rezultata [36]. Varijacije u klimi i čistoća zraka mogu dati različite rezultate za slična ili ista područja ispitivanja.

U stanicama za ispitivanje atmosferske korozije, uzorci određene veličine učvršćeni su za nosače pomoću plastike ili porculana. Nosači su postavljeni pod određenim kutom od 45° od horizontale u Europi ili 30° od horizontale u USA [36].

Slika 31 prikazuje stanicu za ispitivanje atmosferske korozije smještene u Kanadi.



**Slika 31. Stanica za ispitivanje atmosferske korozije smještena u Kanadi [37]**

Nakon određenog vremena izloženosti atmosferi, uzorci se skidaju s nosača i šalju u laboratorij na gravimetrijska ispitivanja kako bi se utvrdili gubitci uzrokovani korozijom. Podatci o gubitku mase služe za procjenu strukturne cjelovitosti materijala nakon određenog vremena uporabe.

Vrlo rano se utvrdilo da su vlažno/suhi ciklusi bitna komponenta bilo kojeg laboratorijskog ispitivanja čiji je cilj procjena ponašanja čelika otpornog na atmosferske uvjete. Tijekom godina, izvršena su brojna ubrzana laboratorijska ispitivanja razvijena za ovu vrstu čelika iako ona nisu uvijek odgovarala rezultatima ispitivanja na terenu. Rezultate testova nije uvijek moguće lako interpretirati i potrebna oprema za ispitivanje nije uvijek komercijalno dostupna. Veliki napori uloženi su u pronalaženje načina za dobivanje točnih informacija vezanih uz atmosfersku koroziju bez ograničenja gravimetrijskih ispitivanja, posebno zbog dugog vremenskog perioda izloženosti. U tom pogledu elektrokemijska ispitivanja dat će obećavajuće rezultate.

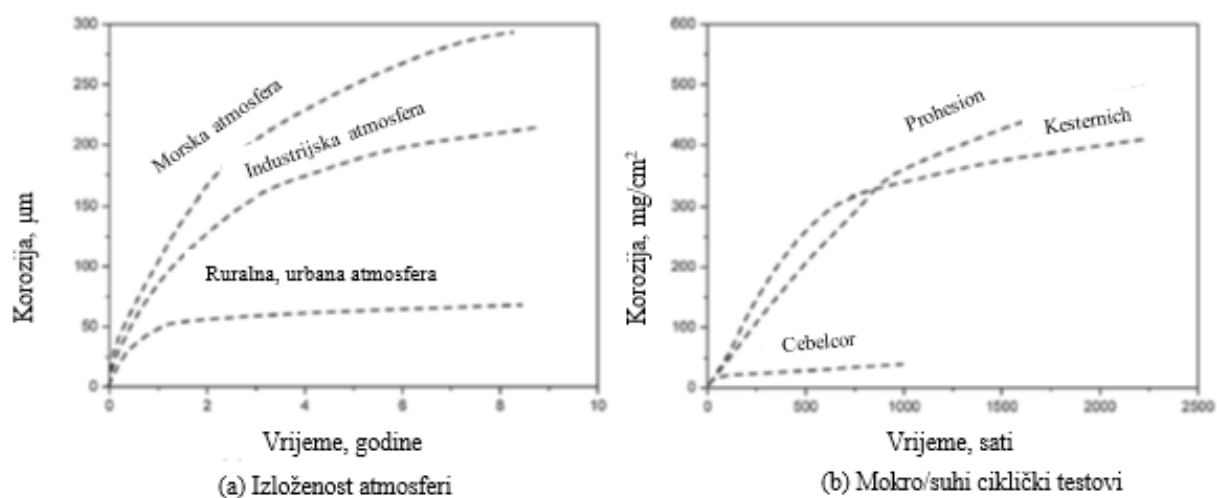
Belgijski centar za ispitivanje korozije (*engl. Belgian Centre for Corrosion Study - CEBELCOR*) je 1966. godine razvio elektrokemijsku metodu poznatu kao Cebelcor test koji se sastoji od ponavljajućih ciklusa uranjanja u fiziološku otopinu i sušenja u laboratorijskim atmosferskim uvjetima nakon prethodno utvrđenih ciklusa uranjanja od 12 minuta i sušenja od 42 minute. Ovim testom možemo utvrditi da pasivan čelik pokazuje visok potencijal elektrode u gaziranoj vodi, dok aktivan čelik ima nizak potencijal elektrode. Cebelcor test korišten je za simulaciju različitih vrsta atmosfere jednostavnom izmjenom fiziološke otopine koja se koristi. Destilirana voda se kao simulacija kišnice u ruralnom okruženju, natrijev hidrogen sulfid ( $\text{NaHSO}_3$ ) za simulaciju gradske i industrijske atmosfere te natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) za simulaciju morske atmosfere [36].

Iz pročitanih znanstvenih radova može se zaključiti:

- a) ciklički mokro/suhi testovi mogu smanjiti vrijeme u laboratoriju potrebno za procjenu zaštitne sposobnosti sloja hrđe formirane na površini čelika
- b) ruralno-urbana atmosfera s niskim sadržajem onečišćenja ( $\text{SO}_2$ ) može se simulirati Cebelcor testom
- c) industrijsku atmosferu s visokim sadržajem nečistoća ( $\text{SO}_2$ ) moguće je simulirati Kesternich testom
- d) morsku atmosferu moguće je simulirati cikličkim Prohesion testom [36].



Slika 32 prikazuje usporedbu ispitivanja provedenih na terenu (a) i cikličkih laboratorijskih mokro/suhih testova za svaki tip atmosfere.



**Slika 32. Usporedba nastanka korozije prilikom stvarne izloženosti čelika atmosferskim uvjetima (a) i laboratorijskim ispitivanjem (b) [36]**

## 8. ZAKLJUČAK

Na temelju proučene i navedene literature moguće je donijeti sljedeće zaključke o konstrukcijskim čelicima poboljšanje otpornosti na atmosfersku koroziju:

- a) Korozija je nepoželjno razaranje materijala koje dovodi do velikih izravnih i neizravnih gubitaka.
- b) Brzina korozije ovisi o svojstvima metala, svojstvima korozivnog okoliša i svojstvima korozijskih produkata.
- c) Koroziju možemo podijeliti prema mehanizmu nastajanja, izgledu korozijskog oštećenja te korozivnoj sredini.
- d) Opća korozija čelika obuhvaća cjelokupnu površinu metala, ali nije toliko opasna i moguće je pratiti njen razvoj.
- e) Atmosferska korozija nastaje spontano pri interakciji s atmosferom pri karakterističnoj temperaturi zraka, vlažnosti, kemijskom sastavu zraka i klimatskim uvjetima.
- f) Koroziju je moguće spriječiti na nekoliko načina: korištenjem zaštitnih prevlaka, racionalnim izborom konstrukcijskog materijala, konstrukcijsko-tehnološkim mjerama, smanjenjem agresivnog medija ili električnim metodama zaštite.
- g) Konstrukcijski čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju su niskouglični čelici niskolegirani bakrom, niklom i kromom kao glavnim legirnim elementima te fosforom, sumporom, bakrom, niklom i manganom u još manjoj količini.
- h) Korozijski sloj koji se formira na površini s vremenom postaje zaštitna barijera i sprječava dalje prodiranje korozije te ga možemo nazvati patinom.
- i) Tekstura patine mijenja se s vremenom, a nakupine hrđe povećavaju se s agresivnošću atmosfere. Patine glatke teksture razvijaju se u manje agresivnim atmosferama (ruralna i urbana), dok više agresivne atmosfere (industrijska, morska) uzrokuju grube teksture.
- j) Ovisno o atmosferi u kojoj se čelik nalazi razvijaju se različite kemijski spojevi u sloju patine, kao što su getit, lepidokrokit, akagenit (morska atmosfera), spinel, magnetit i drugi.
- k) Brzina korozije povećava se s povećanjem agresivnosti atmosfere. Najniže stope korozije bit će u ruralnoj te gradskoj atmosferi, dok će najviše stope korozije biti u morskoj i industrijskoj atmosferi.

- l) Na koroziju ovih čelika do određene mjere utječe i geometrija izloženosti (kut ekspozicije, orijentacija).
- m) Puno značajniji utjecaj na formiranje patine ima prisutnost atmosferskih zagađivača, u gradskim i industrijskim atmosferama (npr. SO<sub>2</sub>) te u morskim atmosferama (Cl<sup>-</sup>).
- n) Za stvaranje kvalitetnih slojeva zaštitne hrđe nužno je potrebna izmjena mokro/suhih perioda. Konstantno izlaganje vlažnom okolišu ne dopušta stvaranje zaštitnih slojeva isto kao i primjena u zatvorenom prostoru gdje ovi čelici ne pokazuju različito ponašanje od ugljičnih čelika i u tim slučajevima njihova upotreba nije opravdana.
- o) Zaštitni sloj patine eliminira potrebu za dodatnim prevlačenjem i zaštitom.
- p) Značajna područja primjene su u građevinarstvu, arhitekturu, za vanjske konstrukcije, za željezničke vagone pa sve do područja umjetnosti gdje se koristi kod izrade skulptura.
- q) Postoje različite laboratorijske i terenske metode ispitivanja za procjenu zaštite sposobnosti sloja patine.
- r) Ispitivanje čelika otpornog na atmosfersku koroziju moguće je provesti pomoću različitih testova koji simuliraju različite zaštitne atmosfere.

## LITERATURA

- [1] Alar V., Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [2] Morcillo M., Chico B., Diaz I., Cano H., de la Fuente D., *Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review*, Corrosion Science, 2013.
- [3] <https://galvanizeit.org/corrosion/effects-of-corrosion>, 23. travnja 2020.
- [4] Otmačić Ćurković H., Korozija i okoliš, Autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [5] Alar V., Juraga I., Šimunović V., Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite, Autorizirana predavanja, Katedra za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [6] Alar V., Kemijska i elektrokemijska korozija, Autorizirana predavanja, Zavod za zavarene konstrukcije, Katedra za zaštitu materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [7] Filetin T., Kovačiček F., Indof J., Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [8] Katodna i anodna zaštita, Autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje. Zagreb, 2017.
- [9] Veleva, L.; Kane, R. Atmospheric corrosion. In Corrosion, Fundamentals, Testing and Applications, ASM Handbook Series, 1st ed.; Cramer, S.D., Covino, B.S., Jr., Eds.; American Society for Testing Materials International: Columbus, OH, USA, 2003; Volume 13A, 196–209
- [10] <https://slideplayer.com/slide/14457507/>, 26. travnja 2020.
- [11] [https://hr.izzi.digital/DOS/844/21033.html?fbclid=IwAR0WM2AICE6X20wixuvgEEvY44tN\\_Dx-lk-LwKPCTbf1kJugBJ9hRaOKn18](https://hr.izzi.digital/DOS/844/21033.html?fbclid=IwAR0WM2AICE6X20wixuvgEEvY44tN_Dx-lk-LwKPCTbf1kJugBJ9hRaOKn18), 15. svibnja 2020.
- [12] <https://www.thenavalarch.com/ship-corrosion-cathodic-protection-sacrificial-anodes/>, 15. svibnja 2020.
- [13] <https://clustermapping.us/resource/unlocking-rural-competitiveness-role-regional-clusters?fbclid=IwAR2OU0DVdM-zEHCnvpH9H6LNm1wglcr3fEU5hHuLolIovZVDqshtkIiRTac>, 2. lipnja 2020.

- [14] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5553418/>, 28. travnja 2020.
- [15] DIN EN ISO 12944-2:1998
- [16] Wranglen G., The „rustless“ iron pillar at Delhi, Corrosion Science, 1970., Vol. 10, 761-770
- [17] <https://www.ancient.eu/image/11429/mehrauli-iron-pillar/>, 24. travnja 2020.
- [18] Balasubramaniam R., On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar, Corrosion Science 42, 2000., 2103-2129
- [19] [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\\_pillar\\_of\\_Delhi](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron_pillar_of_Delhi), 24. travnja 2020.
- [20] Urban V., Krivy V., Kubzova M., Development of Corrosion Processes on Weathering Railway Bridge, Procedia Engineering 190, 2017., 275-282
- [21] <https://www.metalsupermarkets.com/what-is-weathering-steel/>, 29. travnja 2020.
- [22] Deflorian F., Rossi S., Premature corrosion failure of structural highway components made from weathering steel, Engineering Failure Analysis 9 (2002), 541-551
- [23] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12974>, 19. svibnja 2020.
- [24] <https://www.centralsteelservice.com/about-weathering-steel/>, 30. travnja 2020.
- [25] [https://en.wikipedia.org/wiki/Weathering\\_steel](https://en.wikipedia.org/wiki/Weathering_steel), 20. travnja 2020.
- [26] Vairamani V., Mohan N., Venkatesh, Karthikeyan S.K., Sakthivel, Optimization and microstructure analysis of Corten steel joint in mag welding by post heat treatment, Materials Today: Proceedings, 2019.
- [27] <https://ajmarshall.com/corten-weathering-steel/>, 10. svibnja 2020.
- [28] <https://www.ssab.com/products/brands/ssab-weathering-steel>, 20. svibnja 2020.
- [29] <http://allsteelsculpture.com/history-of-corten-sculptures>, 15. travnja 2020.
- [30] <https://www.ssab.com/products/brands/ssab-weathering-steel//ssab-weathering-and-corten-steels-for-heavy-transport#download-center-result-wrapper>, 20. svibnja 2020.
- [31] [https://www.steelconstruction.info/Weathering\\_steel](https://www.steelconstruction.info/Weathering_steel), 18. svibnja 2020.
- [32] <https://www.dezeen.com/2020/05/08/moxon-architects-perforated-corten-steel-extension-fraserburgh-scotland/>, 21. svibnja 2020.
- [33] [https://www.afsculpture.uk/portfolio\\_page/corten-metal-sculptures/](https://www.afsculpture.uk/portfolio_page/corten-metal-sculptures/), 29. svibnja 2020.
- [34] <https://www.dezeen.com/2019/12/18/reiulf-ramstad-arkitekter-chemin-des-carrieres-corten-steel/>, 16. svibnja 2020.

- [35] Kubzova M., Krivy V., Kreislova K., Influence of chloride deposition on corrosion products, *Procedia Engineering* 192, 2017., 504-509
- [36] Morcillo M., Diaz I., Cano H., Chico B., de la Fuente D., Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part II: Testing, inspection, maintenance, *Construction and Building Materials*, 2019., 750-765
- [37] <https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Atmospheric/Corrosion-tests.htm>, 2. lipnja 2020.