

Usporedba korozijske postojanosti Corten čelika u različitim medijima

Cesarec, Paula

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:235:399937>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-31**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Paula Cesarec

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

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

Student:

Paula Cesarec

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija Fakulteta strojarstva i brodogradnje, služeći se navedenom literaturom.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Veri Rede na mentorstvu, trudu, strpljenju, stručnoj pomoći i utrošenom vremenu. Također, želim zahvaliti asistenticama Dajani Mikić i Zrinki Švigelj na korisnim savjetima i pruženoj pomoći.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji, dečku, prijateljima i kolegama na bezuvjetnoj podršci, odricanjima i razumijevanju tijekom cjelokupnog studiranja.

Paula Cesarec



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:	602-04/21-6/1
Ur. broj:	15-1703-21

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **PAULA CESAREC**

Mat. br.: 0035208440

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Usporedba korozijske postojanosti Corten čelika u različitim medijima**

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

Opis zadatka:

Corten čelik se ne ubraja u korozijski postojane čelike, ali pripada skupini konstrukcijskih čelika čije je osnovno svojstvo povišena otpornost na kemijsko djelovanje atmosfere. Osim dobre korozijske postojanosti Corten čelici imaju visoke vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće, po čemu su i dobili svoj naziv. Povišena otpornost na atmosfersku koroziju ovih čelika temelji se na formiranju stabilnog oksidnog sloja na površini, koji nakon određenog vremena sprečava daljnju koroziju. Stabilnost i druga svojstva oksidnog sloja u velikoj mjeri ovise o sastavu atmosfere. Corten čelici se najviše primjenjuju u arhitekturi i građevinarstvu, za unutarnje i vanjsko uređenje. Zbog vrlo atraktivne boje i teksture često se koriste za izradu umjetničkih djela na otvorenom. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je usporediti svojstva oksidnog sloja i korozijsku postojanost Corten čelika u tri različita medija: destiliranoj vodi, kiseloj kiši i morskoj vodi. Uzorke izrezane iz lima Corten čelika potrebno je svakodnevno vlažiti navedenim medijima i ostaviti da se suše na zraku, kroz dulje vremensko razdoblje. Vizualno pratiti promjene na površini lima, a osim vizualne kontrole na uzorcima provesti i gravimetrijsku analizu te elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju. Dobivene rezultate analizirati i donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:
30. rujna 2021.

Rok predaje rada:
2. prosinca 2021.

Predviđeni datum obrane:
13. prosinca do 17. prosinca 2021.

Zadatak zadao: *Rede*
prof. dr. sc. Vera Rede

Predsjednica Povjerenstva:
Runje
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.....	2
2.1. Klasifikacija korozijskih procesa	3
2.2. Atmosferska korozija	4
2.3. Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju	5
3. CORTEN ČELICI	6
3.1. Podjela Corten čelika	6
3.1.1. Corten-A čelik.....	6
3.1.2. Corten-B čelik.....	7
3.2. Utjecaj korozije na Corten čelike.....	8
3.3. Utjecaj različitih medija na Corten čelik.....	11
3.3.1. Kisela kiša i Corten čelik	12
3.3.2. Morska voda i Corten čelik.....	12
3.4. Primjena Corten čelika.....	12
3.5. Čelik S355J0WP	19
4. NAČINI ISPITIVANJA KOROZIJE	20
4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	20
4.2. Promjena mase	23
4.3. Vizualni pregled.....	24
5. EKSPERIMENTALNI DIO	25
5.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja	25
5.2. Materijal uzoraka	25
5.3. Izrada uzoraka	26
5.3.1. Otopina kisele kiše	29
5.3.2. Otopina morske vode	30
5.4. Provođenje ispitivanja.....	30
5.4.1. Vizualna metoda	32
5.4.2. Mjerenje mase i debljine uzoraka	32
5.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	34
5.5. Rezultati ispitivanja.....	37
5.5.1. Rezultati mjerenja mase	37
5.5.2. Debljine uzoraka	38
5.5.3. Vizualna metoda	40

5.6. Analiza rezultata	43
5.6.1. Osvrt na rezultate gravimetrijske analize	43
5.6.2. Osvrt na promjenu debljine uzoraka	47
5.6.3. Osvrt na vizualnu analizu	48
5.6.4. Osvrt na rezultate elektrokemijske impedancijske spektroskopije	53
6. ZAKLJUČAK	56
LITERATURA	57

POPIS SLIKA

Slika 1.	Ovisnost atmosferske korozije o vremenu izloženosti kod različitih čelika [9].....	5
Slika 2.	Proizvod od Corten čelika bez oksidnog sloja [16].....	9
Slika 3.	Posuda za cvijeće od Corten čelika nakon duljeg izlaganja atmosferskim uvjetima [16]	10
Slika 4.	Pločica od Corten čelika tijekom 40 godina [17]	11
Slika 5.	Mediji prema pH ljestvici [19]	11
Slika 6.	Unutrašnjost tvrtke John Deere [23]	13
Slika 7.	Tvrtka John Deere [24].....	14
Slika 8.	Memorijalni toranj u Hokkaidu [17]	14
Slika 9.	Konstrukcija Angel of the North [15]	15
Slika 10.	Gradski arhiv u Essenu [23]	16
Slika 11.	Posljedice ljuštenja oksidnog sloja Corten čelika [26].....	17
Slika 12.	Most Arakawa u Tokiju (lijevo) [17] i kontejner (desno) [17]	17
Slika 13.	Skulpture <i>The Matter of Time</i> (lijevo) [30] i <i>The Broken Obelisk</i> (desno) [27] ...	18
Slika 14.	Instalacija <i>Marfa</i> , Texas [27]	18
Slika 15.	Ispitni uzorci Corten čelika prije ispitivanja	27
Slika 16.	Analitička vaga.....	28
Slika 17.	Ispitni mediji.....	28
Slika 18.	<i>Mettler Toledo EL20-Kit</i>	29
Slika 19.	Ispitni uzorci na metalnom stalku	31
Slika 20.	Optički mikroskop <i>Dino-Lite</i>	32
Slika 21.	Sušionik	33
Slika 22.	Digitalno pomično mjerilo	34
Slika 23.	Uzorci Corten čelika ispitani EIS metodom.....	35
Slika 24.	Prikaz elektroda i uzorka	36
Slika 25.	Površina Corten čelika prije provedenih ispitivanja (<i>Dino-Lite</i>)	40
Slika 26.	Površina uzoraka nakon 2 mjeseca ispitivanja	41
Slika 27.	Analizirana skupina nakon 2 mjeseca	42
Slika 28.	Analizirana skupina nakon 4 mjeseca	42
Slika 29.	Analizirana skupina nakon 6 mjeseci	43
Slika 30.	Promjene mase kod uzoraka tretiranih medijem morske vode.....	44
Slika 31.	Promjene mase kod uzoraka tretiranih destiliranom vodom	45
Slika 32.	Promjena mase kod uzoraka tretiranih kiselom kišom.....	46
Slika 33.	Promjena mase uzoraka tijekom ispitivanja u svim medijima	46
Slika 34.	Promjena debljine uzoraka tijekom vremena u svim medijima	48
Slika 35.	Površina uzorka tretiranog morskom vodom nakon 2 mjeseca.....	49
Slika 36.	Površina uzorka tretiranog morskom vodom nakon 4 mjeseca.....	49
Slika 37.	Površina uzorka tretiranog morskom vodom nakon 6 mjeseca.....	50
Slika 38.	Površina uzorka tretiranog destiliranom vodom nakon 2 mjeseca.....	50
Slika 39.	Površina uzorka tretiranog destiliranom vodom nakon 4 mjeseca.....	51
Slika 40.	Površina uzorka tretiranog destiliranom vodom nakon 6 mjeseca.....	51
Slika 41.	Površina uzorka tretiranog kiselom kišom nakon 2 mjeseca	52
Slika 42.	Površina uzorka tretiranog kiselom kišom nakon 4 mjeseca	52
Slika 43.	Površina uzorka tretiranog kiselom kišom nakon 6 mjeseca	52
Slika 44.	Nyquistov dijagram Corten čelika tretiranog morskom vodom.....	53

Slika 45.	Nyquistov dijagram Corten čelika tretiranog destiliranom vodom	54
Slika 46.	Nyquistov dijagram Corten čelika tretiranog kiselom kišom.....	54

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička svojstva Corten-A čelika [12].....	7
Tablica 2. Kemijski sastav Corten-A čelika [12].....	7
Tablica 3. Mehanička svojstva Corten-B čelika [12].....	8
Tablica 4. Kemijski sastav Corten-B čelika [12].....	8
Tablica 5. Kemijski sastav čelika S355J0WP prema normi EN 10025-5:2004 [28].....	19
Tablica 6. Mehanička svojstva čelika 355J0WP prema normi EN 10025-5:2004 [28].....	19
Tablica 7. Osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske jednadžbe [31].	22
Tablica 8. Kemijski sastav Corten čelika zajamčen od strane proizvođača.....	26
Tablica 9. Mehanička svojstva Corten čelika zajamčena od strane proizvođača.....	26
Tablica 10. Kemijski sastav morske vode napravljene u laboratoriju [33].....	30
Tablica 11. Mase uzoraka tretiranih morskom vodom.....	37
Tablica 12. Mase uzoraka tretiranih destiliranom vodom.....	38
Tablica 13. Mase uzoraka tretiranih kiselom kišom.....	38
Tablica 14. Srednje vrijednosti debljine uzoraka tretiranih morskom vodom.....	39
Tablica 15. Debljine uzoraka tretiranih destiliranom vodom.....	39
Tablica 16. Debljine uzoraka tretiranih kiselom kišom.....	39
Tablica 17. Promjena mase prije (Δm_1) i nakon (Δm_2) četkanja površine kod ispitivanja u morskoj vodi.....	44
Tablica 18. Promjena mase uzoraka tretiranih destiliranom vodom.....	45
Tablica 19. Promjena mase uzoraka tretiranih kiselom kišom.....	45
Tablica 20. Promjena debljine uzoraka tretiranih morskom vodom.....	47

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
b	mm	debljina
R_e	N/mm^2	granica tečenja
R_m	N/mm^2	vlačna čvrstoća
A	%	istezljivost
KV	J	udarni rad loma
R	Ω	električni otpor
U	V	električni napon
I	A	jakost struje
Z	Ω	impedancija
A	mV	amplituda
C	F	kapacitet
k_0	/	faktor ograničenosti
S	mm^2	ukupna površina
S'	mm^2	površina zahvaćena korozijom
E_{kor}	mV	korozijski potencijal
m	mV	masa
b_0	mm	početna debljina
Δm_1	g	prirast mase prije četkanja
Δm_2	g	gubitak mase nakon četkanja
Z_{real}	Ωcm^2	realna komponenta impedancije
Z_{imag}	Ωcm^2	imaginarna komponenta impedancije

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
WS	<i>Weathering steel</i> – čelik otporan na atmosfersku koroziju
Cor	<i>Corrosion resistance</i> – otpornost na koroziju
Ten	<i>Tensile Strength</i> – vlačna čvrstoća
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> – Američko društvo za ispitivanje i materijale
EN	<i>European Standard</i> – Europski standardi
DC	<i>Direct current technics</i> – tehnike istosmjernje struje

SAŽETAK

Cilj ovoga rada bio je istražiti kako destilirana voda, kisela kiša i morska voda utječu na korozijsku postojanost Corten čelika. U tu svrhu provedene su vizualna i gravimetrijska analiza te elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Zbog formiranja oksidnog sloja na površini, izmjeren je prirast mase i debljine kod svih uzoraka u razdoblju od 6 mjeseci. Kod uzoraka tretiranih destiliranom vodom izmjeren je najmanji prirast mase i debljine, a nešto veći prirast izmjeren je kod uzoraka koji su tretirani kiselom kišom. Najveći prirast mase i debljine izmjeren je kod uzorka tretiranog morskom vodom, ali oksidni sloj na ovom uzorku nije čvrsto prijanjao uz površinu. Najmanja oštećenja uslijed korozije uočena su na uzorcima tretiranim destiliranom vodom, a uzorci tretirani morskom vodom najjače su oštećeni korozijom. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom utvrđeno je kako razdoblje od 6 mjeseci nije dovoljno za potpuno formiranje stabilnog oksidnog sloja u destiliranoj vodi i kiseloj kiši. Morska voda pokazala se kao vrlo agresivan medij, oksidni slojevi odvojili su se od površine, a površina se nije pasivizirala nego je i dalje korodirala.

Ključne riječi: Corten čelik, korozijska postojanost, gravimetrijska analiza, elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

SUMMARY

The goal of this research was to find out how distilled water, acid rain and seawater affect the corrosion resistance of Corten steel. For research purposes, visual and gravimetric analyses were made alongside electrochemical impedance spectroscopy.

Because of the formation of an oxide layer on the surface, mass and width increasements were measured on all samples in a 6-month time span. On samples which were treated with distilled water, the mass and width increasements were the lowest, while a slight increasements were measured on samples which were treated with acid rain. The major mass and width increasements were measured on the sample which was treated with seawater, but the oxide layer on this sample was not firmly attached to the surface. The least amount of corrosive damage was reported on the samples which were treated with distilled water, yet the samples treated with seawater suffered the most corrosion-inflicted damage. Electrochemical impedance spectroscopy was used to determine how a 6-month time span was not enough for a complete formation of a stable oxide layer in distilled water and acid rain. Seawater turned out to be a very aggressive environment, oxide layers got separated from the surface, and the surface itself did not passivize, thus it continued to corrode.

Key words: Corten steel, corrosion resistance, gravimetric analysis, electrochemical impedance spectroscopy.

1. UVOD

Izbor materijala ključan je faktor u procesu planiranja, konstruiranja, evaluacije postupaka proizvodnje i montaže. Postupkom izbora materijala značajno se utječe na karakteristike i svojstva konstrukcije, određuje se raspon troškova izrade i održavanja te se utječe na održivost proizvoda. Za donošenje krucijalnih odluka o materijalu zaduženi su konstruktori, no neovisno o njihovom odabiru mogu se javiti problemi i za vrijeme uporabe proizvoda. Njihova zadaća nije nimalo jednostavna, jer pri izboru materijala moraju voditi računa o funkcionalnosti, normama, estetici, tehnološnosti, cijeni i mogućnosti recikliranja materijala [1]. Za proizvode izložene atmosferskim uvjetima, bitna je dobra korozijska otpornost jer je upravo korozija jedan od glavnih uzroka dotrajavanja materijala i konstrukcija u eksploataciji [2]. Korozijska i mehanička oštećenja konstrukcija često su popraćena indirektnim troškovima uzrokovanim onečišćenjem proizvoda i okoliša, pojavom zastoja u proizvodnji, gubitkom proizvoda (npr. curenje iz cijevi), smanjenim stupnjem iskoristivosti i dr. [3].

S ciljem postizanja manje intenzivnog razaranja površine i promjena u mikrostrukturi potrebno je materijal zaštititi od korozije. Obično se nanose prevlake ili sloj boje na površinu, međutim to nije najbolje rješenje jer se čelik svakih nekoliko godina mora ponovo prevlačiti što stvara dodatne troškove. Istovremeno, boje i premazi nisu ekološki prihvatljivo rješenje. Jedan od načina zaštite je uporaba korozijski postojanih čelika s minimalno 12 % kroma. Dobar izbor je i primjena Corten čelika koji spada u niskolegirane čelike otporne na atmosfersku koroziju. Najveća prednost ovog čelika nad ostalima je ta što se na njegovoj površini formira nepropusni sloj oksida koji štiti čelik od daljnje korozije prema unutrašnjosti materijala. Glavna posebnost oksida je promjena boje tijekom vremena, što čini čelik estetski zanimljivim. Zbog prirodno stvorenog zaštitnog sloja oksida, kod Corten čelika nema potrebe za nanošenjem boja i premaza koji su štetni za okoliš. Zahvaljujući dobroj prionjivosti oksida na površinu, Corten čelici se ljuskaju puno manje od ostalih čelika. Iz tog razloga Corten se najčešće koristi u izgradnji konstrukcija, mostova, spomenika te različitih skulptura i umjetničkih djela [2,4].

2. KOROZIJA

Korozija je nepoželjno razaranje materijala uslijed kemijskih reakcija u doticaju s okolinom. Česta je pojava kod metala kada izložena površina dospije u dodir s tekućinom ili plinom. Brzina korozije veća je pri višim temperaturama, kontaktu s kiselinama ili reaktivnim spojevima. U uvjetima bez kisika ne dolazi do korozije. Legiranje čelika uglavnom se vrši zbog poboljšanja mehaničkih i kemijskih svojstava [5].

Na brzinu procesa korozije utječu sljedeće grupe faktora [1]:

- a) unutrašnji faktori:
 - mikrostruktura
 - sastav i ujednačenost sastava po presjeku čelika
 - raspodjela naprezanja
 - udio nemetalnih uključaka te čistoća čelika.

- b) vanjski faktori:
 - vrsta i kemijski sastav medija
 - okolišna temperatura
 - okolišni tlak
 - brzina strujanja okolnog medija
 - promjene u sastavu za vrijeme radnih uvjeta
 - mehanička naprezanja
 - djelovanje elektromagnetskog polja
 - izloženost zračenju
 - sadržaj agresivnih plinova i dr.

2.1. Klasifikacija korozivskih procesa

Korozivski procesi određuju se prema [6]:

- mehanizmu djelovanja
- mediju
- obliku korozivskog izgaranja

Korozija se s obzirom na mehanizam djelovanja dijeli na kemijsku i elektrokemijsku koroziju. Kemijska korozija nastaje kemijskom reakcijom metala s neelektrolitima, odnosno suhim plinovima [7]. Primjer kemijske korozije je visokotemperaturna oksidacija metala pri kojoj se postiže ravnoteža (1):



gdje je:

x – brojčana vrijednost

Me – kemijski simbol metala

y – brojčana vrijednost

O_2 – molekula kisika.

Do elektrokemijske korozije dolazi prilikom izlaganja materijala elektrolitima, kao što su voda, vlažno tlo, atmosfera, vodene otopine kiselina, lužina, soli, itd. [6]. Uz prisutnost elektrolita, atmosferska korozija na površini metala odvija se balansiranjem oksidacije i redukcije. Na anodi se odvija oksidacija metala, odnosno otapanje metala, dok se na katodi najčešće odvija redukcija kisika [8].

Oksidacija na anodi (2):



gdje je:

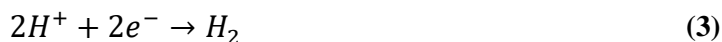
Me – kemijski simbol metala

Me^{2+} - metalni ion

e^- - broj elektrona.

Redukcija na katodi:

- bez kisika (3):



gdje je:

H^+ - vodikov ion

e^- - broj elektrona

H_2 – molekula vodika.

- s kisikom (4):



gdje je:

O_2 – molekula kisika

H_2O – molekula vode

e^- - broj elektrona

OH^- - hidroksidni ion.

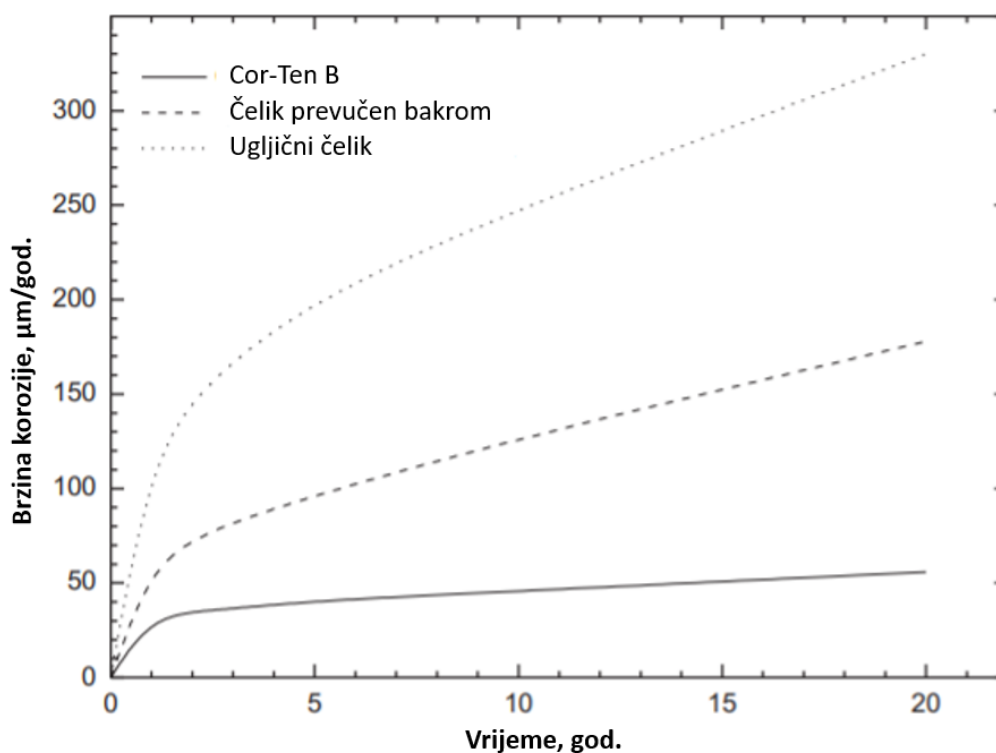
2.2. Atmosferska korozija

Atmosferska korozija vrsta je elektrokemijske korozije, a nastaje kao posljedica djelovanja vlage i kisika iz zraka. Bez prisutnosti jednog od ta dva faktora neće doći do atmosferske korozije. Kada je pri izlaganju metalne površine atmosferskim utjecajima postignuta kritična razina vlažnosti na površini nastaje tanki sloj elektrolita. Nastankom tankog sloja elektrolita na površini, atmosferska korozija i dalje napreduje zbog ravnoteže već spomenutih anodnih i katodnih reakcija [4].

2.3. Čelici poboljšane otpornosti na atmosfersku koroziju

Čelici otporni na raznovrsne vremenske uvjete (engl. *Weathering Steel* - WS) sadrže manje od 0,2 % ugljika (C) te 3 do 5 % bakra (Cu), kroma (Cr), nikla (Ni), fosfora (P), silicija (Si) i mangana (Mn). Za razliku od mekog čelika i običnog ugljičnog čelika, ovi čelici se ističu po svojoj povećanoj otpornosti na atmosfersku koroziju zahvaljujući stvorenom zaštitnom oksidnom sloju na površini čelika [9].

Na slici 1 prikazana je usporedba atmosferske korozije običnog ugljičnog čelika, čelika prevučenog bakrom te Cor-Ten B čelika izloženih industrijskoj atmosferi u razdoblju od nekoliko godina.



Slika 1. Ovisnost atmosferske korozije o vremenu izloženosti kod različitih čelika [9]

3. CORTEN ČELICI

Corten čelici spadaju u čelike otporne na atmosferske utjecaje, a sam naziv Cor-Ten uključuje dva vrlo bitna svojstva tih čelika. "Cor" označava otpornost na koroziju (engl. *Corrosion resistance*), dok "Ten" predstavlja njegova izvrsna mehanička svojstva, odnosno vlačnu čvrstoću (engl. *Tensile strength*) [9].

Corten čelici sadrže bakar (Cu), krom (Cr), fosfor (P), silicij (Si) i nikal (Ni). Udio ugljika (C) ne prelazi 0,2 % dok udio legiranih elemenata dosiže najviše 5%. Bakar, krom i nikal su najčešće korišteni legirni elementi radi povećanja otpornosti čelika na atmosfersku koroziju [5].

3.1. Podjela Corten čelika

Prema američkom standardu (engl. *American Society for Testing and Materials* - ASTM), Corten čelik podijeljen je na Corten-A i Corten-B čelik. Podjela je napravljena prema kemijskom sastavu i mehaničkim svojstvima. Corten-A čelik označava se prema američkom standardu oznakom A 242, a debljina poluproizvoda kreće se do 12,7 mm. Čelik Corten-B prema američkom standardu ima oznaku A 588. Debljina poluproizvoda ove skupine čelika veća je od 12,7 mm [10].

Najveća razlika između Corten-A i Corten-B čelika očituje se u udjelu fosfora u leguri. Od prve skupine izrađuju se proizvodi poput limova, zavojnica i obloga, dok se druga skupina koristi u proizvodnji ploča ili cijevi [11].

3.1.1. Corten-A čelik

Čelik A 242, poznatiji kao Corten-A čelik, niskolegirani je konstrukcijski čelik poboljšane atmosferske otpornosti na koroziju. Njegova vlačna čvrstoća kreće se u rasponu od 470 do 630 N/mm², minimalna vrijednost granice tečenja iznosi 355 N/mm², a njegova istezljivost je oko 20 %.

Mehanička svojstva Corten-A čelika debljine 6-12 mm na sobnoj temperaturi predočena su u tablici 1.

Tablica 1. Mehanička svojstva Corten-A čelika [12]

Debljina, mm	R_e , N/mm ²	R_m , N/mm ²	A, %
6-12	> 355	470-630	20

Kemijski sastav Corten-A čelika jamči dobru otpornost na atmosfersku koroziju, posebice za gradsku atmosferu. U kemijski sastav čelika dodani su bakar, krom, nikal te fosfor zbog kojih na površini čelika nastaje tanki sloj oksida koji sprječava daljnju koroziju u unutrašnjost čelika. Stvoreni oksid na površini omogućuje korištenje ovog čelika i bez nanošenja boje kao zaštite.

Zbog svojih povoljnih mehaničkih svojstava Corten-A čelik pogodan je za proizvodnju željezničkih vagona, dimnjaka, kotlova, vodovodnih cijevi, kontejnera te mnogih skulptura namijenjenih za izlaganje u vanjskom prostoru [10].

Kemijski sastav čelika oznake Corten-A prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav Corten-A čelika [12]

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

3.1.2. Corten-B čelik

Čelik A 588 vruće je valjani konstrukcijski čelik velike atmosferske korozijske postojanosti. Njegova vlačna čvrstoća iznosi 485 MPa, granica razvlačenja minimalno 345 MPa, dok je istezanje 21 %. Takvi čelici većinom se koriste za izgradnju mostova, željeznica, komunikacijskih tornjeva, u brodogradnji te autoindustriji [13].

Tablica 3 prikazuje odgovarajuća mehanička svojstva Corten-B čelika.

Tablica 3. Mehanička svojstva Corten-B čelika [12]

Debljina, mm	R_e , N/mm ²	R_m , N/mm ²	A, %
6-40	> 345	485	21

Kemijski elementi sadržani u leguri Corten-B čelika naznačeni su u tablici 4.

Tablica 4. Kemijski sastav Corten-B čelika [12]

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

Danas se češće primjenjuje čelik Corten-B zbog veće čvrstoće, veće debljine te niže cijene. Također, u odnosu na Corten-A čelik pogodniji su za izradu konstrukcija većeg opterećenja [13].

3.2. Utjecaj korozije na Corten čelike

Vrhunska svojstva otpornosti na koroziju temelje se na visokom udjelu bakra i nikla u leguri čelika, no također tome doprinose i legirni elementi, kao što su krom, mangan i fosfor. Najbitniji element u tom slučaju je bakar koji je zaslužan za stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini čelika te sprječavanje širenja korozije u unutrašnjost čelika. Corten čelici nisu u potpunosti korozijski postojani, ali zbog svojeg sastava i zaštitnog sloja oksida korodiraju sporije nego obični ugljični čelici. Međutim, dodani legirni elementi mogu loše utjecati na zavarljivost i na mehanička svojstva. Jedan od takvih elemenata je fosfor koji u prevelikom udjelu može imati loš utjecaj na mikrostrukturu i vlačnu čvrstoću čelika pa se iz tog razloga čeliku dodaje i neznatna količina bora ili ugljika kako bi se izbjegla korozija po granicama austenitnih zrna i postigla stabilizacija. Ovome treba posvetiti potrebnu pozornost jer su dobra

zavarljivost te mehanička svojstva glavni *aduti* svih konstrukcijskih čelika pa tako i Corten čelika. Iz tog razloga potrebno je ograničiti udio legirnih elemenata na odgovarajuće vrijednosti [14, 15].

Proizvodi od Corten čelika potrošačima se isporučuju u stanju bez zaštitnog sloja oksida. Primjer takvog proizvoda je posuda za cvijeće, a prikazana je na slici 2 [16].



Slika 2. Proizvod od Corten čelika bez oksidnog sloja [16]

Izlaganje čelika mokro-suhim uvjetima neophodno je za formiranje optimalnog nepropusnog sloja oksida na površini. Pritom je vrlo korisna kišnica koja dobro ispire čeličnu površinu, a nakon toga čelik se u uvjetima atmosfere počinje sušiti. Istovremeno, čelične konstrukcije ne smiju sadržavati pukotine u kojima može doći do nakupljanja vode, jer bi u tom slučaju brzina korozije porasla i ne bi došlo do formiranja zaštitnog sloja oksida. Uloga nepropusnog sloja oksida je sprječavanje prodora vlage i agresivnih iona u unutrašnjost čelika [15].

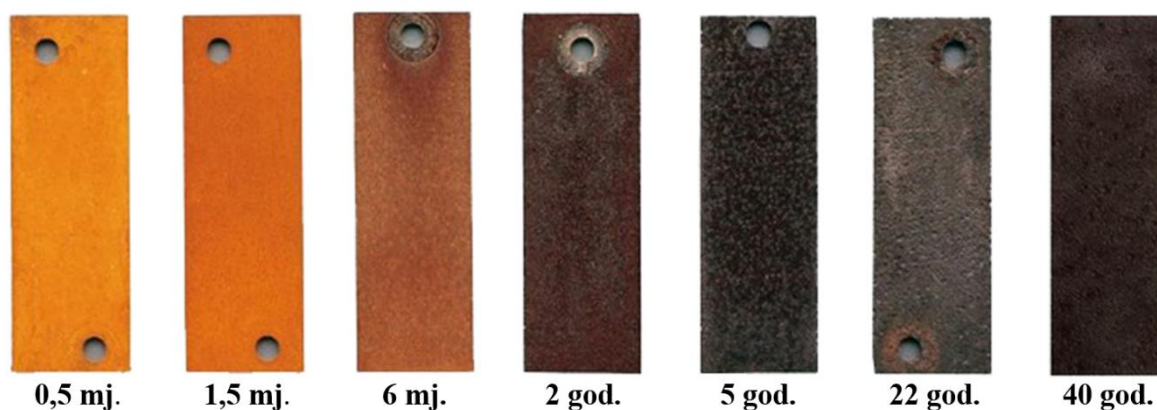
Corten čelik poprima smeđu boju uzrokovanu slojem oksida koji se stvorio na površini. Slika 3 prikazuje već spomenutu posudu za cvijeće nakon više od 6 mjeseci.



Slika 3. Posuda za cvijeće od Corten čelika nakon duljeg izlaganja atmosferskim uvjetima [16]

Tijekom dva tjedna izloženosti atmosferskim uvjetima, Corten čelik poprima žućkastu boju koja postepeno prijelazi u tamniju nijansu. Nakon 6 mjeseci izlaganja boja čelika je zagasito narančasta, a kroz dvije godine izlaganja atmosferi ona postaje smeđa. Prilikom dvije godine izlaganja okolišnim uvjetima došlo je do najviše promjena u boji, a ona se u daljem periodu sve manje mijenja te ide prema crnoj [17].

Na slici 4 prikazan je postupni prijelaz boje, iz žute prema crnoj, na pločici Corten čelika.

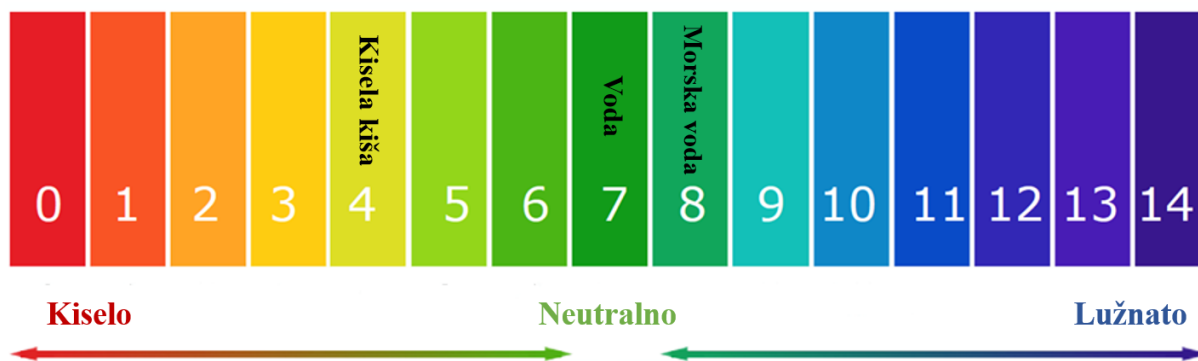


Slika 4. Pločica od Corten čelika tijekom 40 godina [17]

3.3. Utjecaj različitih medija na Corten čelik

Jakost različitih medija često se opisuje pH ljestvicom. PH ljestvica sadrži brojevne oznake od 0 do 14. Manji brojevi označavaju jake kiseline, a veći brojevi označavaju jake lužine. Prema pH ljestvici, kisela kiša označena je brojem 4 i spada u kiseline, voda je neutralna pod oznakom 7, a morska voda je slaba lužina oznake 8 [18].

Spomenuta pH-ljestvica prikazana je na slici 5.



Slika 5. Mediji prema pH ljestvici [19]

3.3.1. Kisela kiša i Corten čelik

Kod Corten čelika brzina korozije proporcionalna je difuziji koja se odvija preko zaštitnog oksidnog sloja. Prilikom izlaganja kiseloj kiši dolazi do ispiranja elemenata koji mogu povećati difuziju kroz oksidni sloj te se iz tog razloga brzina korozije prema unutrašnjosti čelika smanjuje. Utjecaj temperature na brzinu korozije također je usklađen s procesom difuzije [20].

3.3.2. Morska voda i Corten čelik

Niskolegirani čelici zbog dodatka legirnih elemenata poput bakra i kroma pokazuju dobru otpornost na atmosfersku koroziju i koroziju potaknutu morskom vodom. Velik broj znanstvenih radova tvrdi da se brzina korozije smanjuje zbog nastalog zaštitnog sloja oksida na površini, odnosno na brzinu korozije utječe difuzija otopljenog kisika na površini [21].

Pri kontinuiranom izlaganju Corten čelika morskoj vodi, na površini se nakuplja sol koja stvara neprijateljski oksidni sloj – akaganeit, koji nije pouzdan za zaštitu unutrašnjosti čelika. Iz tog razloga brzina korozije na Corten čeliku izloženom morskoj vodi može i dalje rasti što može biti razorno i štetno za čelik te znatno smanjiti njegov životni vijek [22].

3.4. Primjena Corten čelika

Corten čelik prvi je put postao dostupan na svjetskom tržištu davne 1933. godine s ciljem prestanka uporabe boje i drugih skupocjenih načina prevlačenja vagona radi održavanja. Izgled takvog čelika određuje količina hrđe, odnosno oksida nastala tijekom izlaganja atmosferskim uvjetima. Estetika Corten čelika posebno je privukla arhitekta te ih tog razloga Corten čelik krase razne građevine i spomenike [15].

Uporaba Corten čelika u području arhitekture započela je davnih 1960-ih godina. Američko-finski arhitekt Eero Saarinen bio je prvi u svom području koji je koristio Corten u eksterijeru. Saarinen je projektirao poznato sjedište tvrtke John Deere u Illinoisu čija je izgradnja započela 1964. godine, par godina nakon njegove smrti [23].

Unutrašnjost tvrtke predstavlja suprotnost između industrijskog stila i spokoja prirode, a prikazuje ju slika 6.



Slika 6. Unutrašnjost tvrtke John Deere [23]

Vanjski izgled tvrtke u skladu je s unutrašnjošću te je prezentiran na slici 7.



Slika 7. Tvrtnka John Deere [24]

1969. godine od Corten čelika sagrađen je Memorijalni toranj u Hokkaidu, a na slici 8 predočena je promjena u boji, od žute do crne, tijekom 40 godina od izgradnje [17].



Slika 8. Memorijalni toranj u Hokkaidu [17]

Na slici 9 prikazan je spomenik Angel of the North izrađen od Corten čelika, koji je s vremenom oksidirao i poprimio prekrasnu crvenkasto-smeđu boju.



Slika 9. Konstrukcija Angel of the North [15]

Fasade muzeja u Essenu i gradskog arhiva grada Essena, izgrađenih 2009. godine, u potpunosti su prekrivene Corten čelikom. Zgrada gradskog arhiva u kojoj se nalaze brojni povijesni dokumenti obložena je Corten čelikom, jer je autor htio povezati prolaznost vremena kroz povijest s promjenama u boji Corten čelika [23].

Spomenuta povijesna zgrada gradskog arhiva prikazana je na slici 10.



Slika 10. Gradski arhiv u Essenu [23]

Jedan od problema kod primjene Corten čelika je taj da zavarena mjesta ne postižu jednaku brzinu korozije kao i ostatak materijala te je iz tog razloga potrebno primijeniti posebnu tehniku u procesu zavarivanja ili koristiti dodatni materijal. Istovremeno, jedna od nepoželjnih pojava kod Corten čelika je vlaga. Stalnim izlaganjem vlažnom okruženju čeliku se povećava brzina korozije te on nikada ne dosiže stabilnu točku, odnosno neće postati otporan na koroziju. U tom slučaju čelik je potrebno sušiti. Također, brzina korozije takvog čelika raste pri izloženosti morskoj vodi i kloridima. Osim toga, često dolazi do trošenja zaštitnog oksidnog sloja ili hrđe na način da se zaštitni sloj počne ljuštiti i pritom dolazi do pojave mrlja na susjednim površinama [25].

Primjer ljuštenja zaštitnog oksidnog sloja čelika prikazan je na slici 11.



Slika 11. Posljedice ljuštenja oksidnog sloja Corten čelika [26]

Corten čelik koristi se i u slučaju kada je na njega nanesen sloj boje. Smatra se da je prednost bojanja u tome što iako dođe do korozije zbog rupica ili oštećenja obojenog sloja, korozija i dalje napreduje sporije u odnosu na neobojeni materijal. Zbog toga Corten se koristi za izradu mostova, spremnika, industrijskih strojeva, zgrada i još mnogo toga [17].

Neki od primjera Corten čelika s nanesenom bojom mogu se vidjeti na slici 12.



Slika 12. Most Arakawa u Tokiju (lijevo) [17] i kontejner (desno) [17]

Poput arhitekata i građevinara, Corten čelik podosta koriste i umjetnici za svoje skulpture. Od umjetnika se ističu Richard Serra, Donald Judd i Bennett Newmann, a njihove skulpture prikazane su na slikama 13 i 14 [27].



Slika 13. Skulpture *The Matter of Time* (lijevo) [30] i *The Broken Obelisk* (desno) [27]



Slika 14. Instalacija *Marfa*, Texas [27]

Prednosti Corten čelika u odnosu na neke druge konstrukcijske čelike su [11]:

1. Jedinstveni proizvodi prekrasnog estetskog izgleda.
2. Veća korozijska postojanost u odnosu na obične čelike.
3. Niski tržišni troškovi.
4. Minimalni troškovi održavanja i dugačak životni vijek proizvoda.
5. Ekološki materijal s mogućnošću recikliranja.

3.5. Čelik S355J0WP

Prema američkoj normi ASTM, Corten čelik označava se kao A588 te pripada skupini Corten-A čelika, dok se prema europskoj normi EN 10025-5:2004 označava kao S355J0WP. Corten čelik pripada skupini niskolegiranih konstrukcijskih čelika povišene otpornosti na atmosfersku koroziju [28].

Norma EN 10025-5:2004 definira kemijski sastav i mehanička svojstva ovog čelika, a prikazani su u tablicama 5 i 6.

Tablica 5. Kemijski sastav čelika S355J0WP prema normi EN 10025-5:2004 [28]

Element	C, max.	Mn, max.	P, max.	S, max.	Si	Cr	Cu	N, max.
Udio, %	0,12	1,0	0,06- 0,15	0,035	0,75	0,3- 1,25	0,25- 0,55	0,009

Tablica 6. Mehanička svojstva čelika 355J0WP prema normi EN 10025-5:2004 [28]

Debljina, b , mm	R_e , N/mm ²	R_m , N/mm ²	A , %	KV , J
≤ 3	min. 355	510-680	min. 16	27
$3 \leq b \leq 16$	min. 355	470-630	min. 22	27
$16 \leq b \leq 40$	min. 345	470-630	min. 22	27

4. NAČINI ISPITIVANJA KOROZIJE

Teorija pruža dobar uvid u ispitivanja korozije, no ona nije dovoljno pouzdana za izračun brzine i praćenje tijeka korozije te je iz tog razloga potrebno provesti i eksperimentalnu analizu. Ispitivanja je moguće provoditi na raznim mjestima, a ona su podijeljena na eksploatacijska, laboratorijska i terenska [29].

4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ili EIS, način je elektrokemijskog ispitivanja koje se temelji na odzivu elektrode. Odziv elektrode izazivaju izmjenični naponski ili strujni signali malih amplituda i različitih frekvencija. EIS je nerazorna metoda koja se koristi za karakterizaciju raznih elektrokemijskih sustava. Istovremeno se primjenjuje za ispitivanje korozije i pasivizacije neplemenitih metala i legura, ionske i elektronske vodljivosti metala i dr. Električna impedancija definira se kao veličina čija je uloga sprječavanje prolaska izmjenične struje kroz strujni krug. Sukladno tome nalikuje na električni otpor koji nastoji spriječiti prolazak istosmjerne struje kroz strujni krug. Za istosmjerni strujni krug implementira se Ohmov zakon koji definira odnose struje, otpora i napona [30].

Prolaskom struje kroz vodič dolazi do pada napona na otporniku, odnosno otpor je jednak omjeru pada napona i struje (5):

$$R = \frac{U}{I} \quad (5)$$

gdje je:

R	Ω	električni otpor
U	V	električni napon
I	A	jakost električne struje.

Pod pretpostavkom da se u strujni krug priključe kondenzatori ili zavojnice, tj. elementi reaktivnog otpora, Ohmov zakon potrebno je modificirati prelaskom u područje kružne frekvencije ($j\omega$), odnosno Laplaceove transformacije (6):

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (6)$$

gdje je [30]:

Z	Ω	električna impedancija
U	V	vektor napona
I	A	vektor električne struje u kompleksnoj ravnini.

U odnosu na DC tehnike (engl. DC - *direct current technics* – tehnike istosmjerne struje), EIS ima tri prednosti [31]:

- Mala amplituda: Kod EIS tehnika koriste se pobudne amplitude intenziteta od 5 mV do 10 mV. S obzirom na tako male amplitude, pobudni val minimalno ometa ispitivani elektrokemijski sustav te umanjuje pogreške nastale postupkom mjerenja.
- Način proučavanja mehanizma: Premda EIS eksperimenti prikupljaju podatke o kapacitetu elektrode i kinetici prijenosa naboja, tim tehnikama moguće je pribaviti dragocjene informacije o mehanizmu.
- Preciznost mjerenja: Budući da EIS metoda isključuje linearnu promjenu potencijala, kod nje postoji mogućnost izvođenja ispitivanja u slabo vodljivim otopinama, za razliku od DC tehnika kod kojih dolazi do pojave pogrešaka tijekom kontrole potencijala.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija bazira se na mjerenju odziva sustava koji se javlja kao odgovor na pobudu. Prilikom mjerenja koristi se sinusni pobudni signal, amplitude 5 mV do 10 mV, a proučava se odzivni sinusni signal.

Za postizanje adekvatnih rezultata potrebno je osigurati sljedeće uvjete [30]:

- Linearost – Nužna je linearna veza između pobude i odziva.
- Stabilnost – Uklanjanjem pobude sustav se mora vratiti u početno stanje.
- Kauzalnost – Sustav ne smije formirati odgovor prije implementacije pobudnog signala.

Dobiveni rezultati mjerenja impedancijske spektroskopije prikazuju se najčešće u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, a takvi prikazi poznati su kao impedancijski spektri. Postoje dva načina grafičkog prikaza impedancijskih spektara, a to su Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz [30]. Nyquistov prikaz jasno prikazuje otpor, krivulja je najčešće u obliku polukruga, a njen oblik ne ovisi o vrijednosti otpora i može se ekstrapolirati po x osi. Uporabom takvog prikaza lako se uspoređuju rezultati odvojenih ispitivanja, stavljajući ih u odnos ekstrapolacijom točaka. Za razliku od Nyquistovog prikaza, Bodeov daje jasnije podatke od frekvenciji i prikazuje u kakvom je odnosu frekvencija s impedancijom. Bodeov prikaz je u prednosti u slučaju velike raspršenosti izlaznih podataka zbog poteškoća kod prikaza Nyquistovog polukruga. Istovremeno, Bodeov prikaz daje jasniju sliku o ponašanju elektrokemijskih sustava ovisnih o frekvenciji nego Nyquistov prikaz. Jednostavni elementi impedancijskog kruga su otpornik, kondenzator i zavojnica, a njihove impedancijske jednadžbe prikazane su u tablici 7 [31].

Tablica 7. Osnovni elementi ekvivalentnog kruga i njihove impedancijske jednadžbe [31]

Element kruga	Impedancijska jednadžba
	$Z = R + 0j$
	$Z = 0 - j/\omega C$
	$Z = 0 + j\omega L$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Imaginarna komponenta kod otpornika (R) ne postoji, pritom je fazni pomak nula stupnjeva te je struja u fazi s potencijalom. Također, struja i impedancija ne ovise o frekvenciji. Za razliku od otpornika, kod kondenzatora (C) ne postoji realna komponenta, imaginarna komponenta

funkcija je kapaciteta i frekvencije, a struja prethodi potencijalu. Treći element kruga je zavojnica koja se ponaša slično kao kondenzator, a razlikuju se po tome što struja zaostaje za potencijalom. Postoji i složena mreža, gdje su R i C u paralelnom spoju. U tom slučaju impedancijska jednadžba je dosta složenija te se dobiva zbrojem inverznih jednadžbi impedancija otpornika i kondenzatora [31].

4.2. Promjena mase

Najzastupljenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije upravo je metoda promjene mase. Prije i poslije svakog izlaganja agresivnom mediju provode se mjerenja mase koja se potom bilježe i analiziraju [29].

Metodom promjene mase moguće je dobiti optimalne rezultate u slučaju pojave opće korozije i lokalne korozije, dok se ista metoda ne preporučuje za ispitivanja prilikom pojave selektivne korozije, interkristalne korozije i napetosne korozije. Kod vrsta korozije prikladnih za ovu metodu potrebno je definirati faktor ograničenosti (7):

$$k_0 = \frac{S}{S'} \quad (7)$$

gdje je:

k_0	/	faktor ograničenosti
S	mm^2	ukupna geometrijska površina korištenog materijala
S'	mm^2	korozijom zahvaćena površina.

Uzorke izložene agresivnom mediju potrebno je dobro očistiti prije provođenja mjerenja, u protivnom bi moglo doći do pogreške te rezultati neće biti pouzdani. Uzorci se čiste na način da se s njihove površine uklanjaju nastali korozijski produkti, a to je moguće mehaničkom, kemijskom ili elektrolitičkom metodom [29].

4.3. Vizualni pregled

Jedan od načina ispitivanja korozije, također je i vizualni pregled. Njime je moguće uočiti promjene na površini materijala, prije i nakon izlaganja odabranom mediju. Vizualni pregled subjektivna je metoda kojom je moguće procijeniti koliki udio površine je zahvatila korozija, ako je uopće došlo do korozije. Istovremeno, vizualni pregled daje uvid u kompaktnost nastalog oksidnog sloja i izložene površine, boju oksida, oblik nastalih oksida, itd. Da bi vizualni pregled bio što bolji potrebno je osigurati dobro osvjetljenje nad promatranim uzorcima. Detaljniji pregled korodirane površine najbolje je analizirati elektronskim ili optičkim mikroskopom [29, 32].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja

Osnovni cilj rada bio je ispitati korozijsku otpornost Corten čelika u tri različita medija:

- destiliranoj vodi
- kiseloj kiši
- morskoj vodi.

Karakterizacija korozijske otpornosti Corten čelika u spomenutim medijima provedena je sljedećim postupcima:

- vizualnom kontrolom
- gravimetrijskom analizom (promjena mase)
- elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

5.2. Materijal uzoraka

Navedena ispitivanja provedena su na uzorcima izrežanima iz čeličnog lima Corten čelika debljine 2 mm. Corten čelik označen je standardnom oznakom S355J0WP+AR, a dobiven je postupkom vrućeg valjanja te je u tom stanju isporučen iz čeličane. Spomenuti čelik pripada grupi niskolegiranih konstrukcijskih čelika povišene otpornosti na atmosfersku koroziju. Iako je kemijski sastav Corten čelika pri isporuci jasno određen, ovaj čelik označava se prema namjeni.

Oznaka čelika na kojem su provedena ispitivanja je: **S355J0WP+AR**

- S – konstrukcijski čelik ili čelik za strojogradnju
- 355 – zajamčena min. granica razvlačenja za područje najmanjih debljina (R_e), u N/mm^2
- J0 – zajamčeni udarni rad loma od 27 J pri 0 °C
- W – otporan na atmosferske utjecaje
- P – za žmurje

- AR – valjano stanje (bez posebnih uvjeta valjanja i/ili toplinske obrade).

Proizvođač navedenog čelika jamči kemijski sastav naveden u tablici 8 te mehanička svojstva prikazana u tablici 9.

Svojstva navedena u tablici 9 vrijede pri temperaturi od 20 °C.

Tablica 8. Kemijski sastav Corten čelika zajamčen od strane proizvođača

Element	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	N	Fe
Udio, %	≤ 0,12	≤ 1,0	0,06- 0,15	≤ 0,035	≤ 0,75	≤ 0,65	0,3- 1,25	0,25- 0,55	≤ 0,009	ostatak

Tablica 9. Mehanička svojstva Corten čelika zajamčena od strane proizvođača

KV, J pri 0 °C	R_e , N/mm ²	R_m , N/mm ²	A, %
27	> 355	470 - 630	> 20

5.3. Izrada uzoraka

Izrada uzoraka potrebnih za ovaj rad provedena je u Laboratoriju za alatne strojeve u Zavodu za tehnologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Iz čeličnog lima debljine 2 mm izrezani su uzorci dimenzija 50×50 mm². Izbušene rupice u jednom kutu uzorka označavaju vrstu medija i vrijeme izlaganja.

Izrezani uzorci prikazani su na slici 15.

Uzorci s rupicama najmanjeg promjera izlagani su morskoj vodi (prvi stupac na slici 16). Uzorci s rupicama srednje veličine promjera izlagani su djelovanju destilirane vode (stupac 2), a uzorci s najvećim rupicama izlagani su kiseloj kiši (stupac 3). Uzorci s jednom rupicom analizirani su nakon 6 mjeseci izlaganja u pripadajućem mediju, uzorci s dvije rupice nakon 4 mjeseca, a uzorci s tri rupice nakon 2 mjeseca.



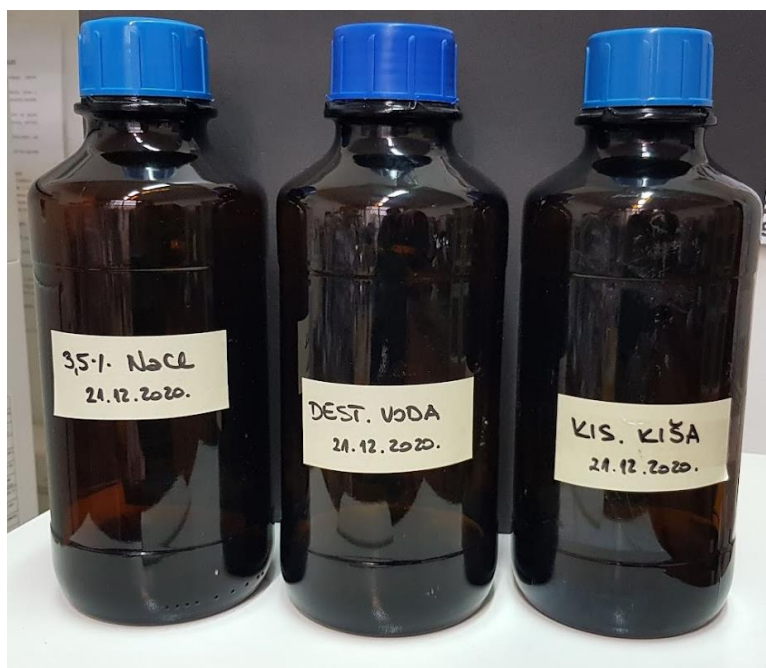
Slika 15. Ispitni uzorci Corten čelika prije ispitivanja

Prije provođenja ispitivanja uzorcima je izmjerena masa u Laboratoriju za analizu metala na analitičkoj vagi *OHAUS ANALYTICAL Plus*, prikazanoj na slici 16.



Slika 16. Analitička vaga

Ispitivanja su provedena uporabom sljedećih medija: destilirana voda, kisela kiša i morska voda. Otopine navedenih medija prikazane su na slici 17.



Slika 17. Ispitni mediji

5.3.1. Otopina kisele kiše

Kombinacijom 0,2 g/L natrijevog sulfata (Na_2SO_4) i 0,2 g/L natrijevog nitrata (NaNO_3) dobivena je vodena otopina kisele kiše. Tijekom sljedeća 3 dana, otopina je stajala u otvorenoj posudi na magnetskoj miješalici *Intelli-Stirrer MSH-300i* u Laboratoriju za inženjersku keramiku, kako bi upila ugljikov dioksid (CO_2) iz atmosfere. Prema pH-ljestvici, dobivena otopina pokazuje pH-vrijednost 6 i spada u slabe kiseline te imitira običnu kišu. Nakon toga otopina je zakiseljena malom količinom sumporne/sulfatne kiseline (H_2SO_4) te je postignuta pH-vrijednost od 4,81, što predstavlja karakterističnu vrijednost za kiselu kišu. Za određivanje pH-vrijednosti korišten je uređaj *Mettler Toledo EL20-Kit* prikazan na slici 18.



Slika 18. *Mettler Toledo EL20-Kit*

5.3.2. Otopina morske vode

Kemikalije potrebne za pripremu otopine morske vode i njihove koncentracije prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Kemijski sastav morske vode napravljene u laboratoriju [33]

Naziv spoja	Kemijski spoj soli	Koncentracija, g/L
Kalcijev klorid	CaCl_2	1
Kalijev klorid	KCl	0,65
Magnezijev klorid	$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	9,7
Natrijev hidrogenkarbonat	NaHCO_3	0,2
Natrijev klorid	NaCl	22
Natrijev sulfat	Na_2SO_4	3,7
Vodikov borat	H_3BO_3	0,023

Uporabom spomenutih kemikalija u naznačenim koncentracijama, dobivena je 1 L morske vode. Mjerenje dodanih soli u otopinu provedeno je na vagi *Tehtnica ET-1111* u Laboratoriju za inženjersku keramiku, s točnošću na dvije decimale. S obzirom na mali udio vodikovog borata mjerenje te soli provedeno je na vagi *OHAUS ANALYTICAL Plus* u Laboratoriju za analizu metala, s točnošću na pet decimala. Dobivenoj otopini izmjerena je pH-vrijednost, a ona iznosi 8,27 i može se okarakterizirati kao slaba lužina.

5.4. Provođenje ispitivanja

Ispitivanja su provedena na 9 uzoraka dobivena iz istog lima Corten čelika. Uzorci su obješeni na trakice flaksa i postavljeni na metalni stalak. Ispitivanje je trajalo 6 mjeseci, a odvijalo se u atmosferskim uvjetima, u natkrivenom prostoru. Uzorci su svakodnevno sprejani pripadajućim medijima za vrijeme spomenutog perioda. Tri uzorka tretirana su otopinom

morske vode, tri uzorka tretirana su destiliranom vodom, a preostala tri otopinom kisele kiše. Analiza uzoraka provedena je nakon 2, 4 i 6 mjeseci tretiranja.

Na slici 19 prikazani su ispitni uzorci obješeni na stalak te korišteni mediji.

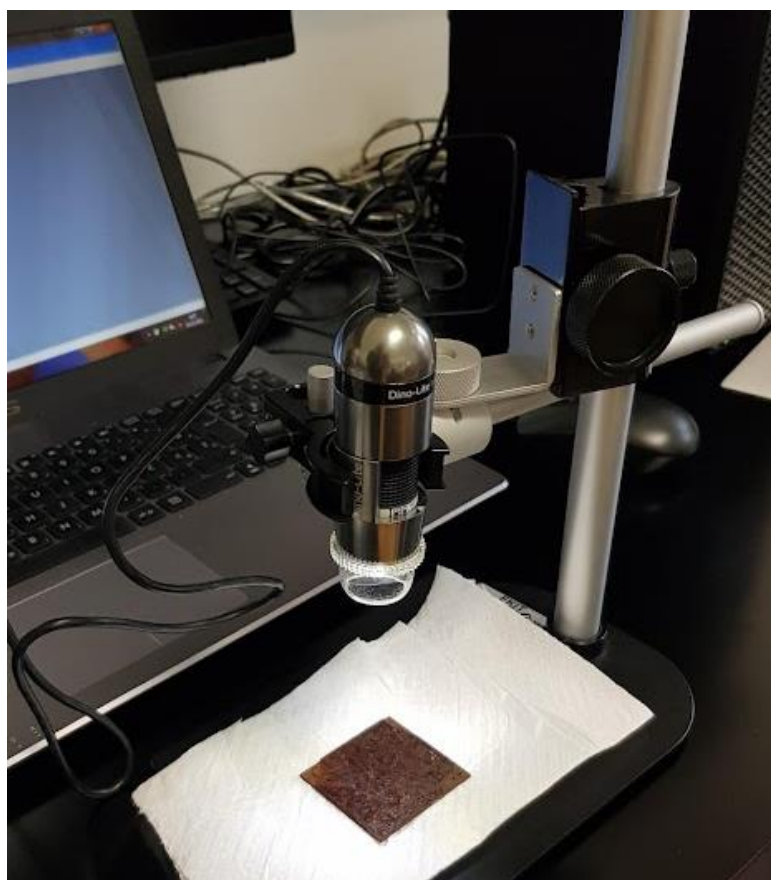


Slika 19. Ispitni uzorci na metalnom stalaku

5.4.1. Vizualna metoda

Radi utvrđivanja intenziteta korozije, površina uzoraka pomno je pregledana i fotografirana prije i poslije izlaganja medijima. Fotografiranje površine provedeno je na optičkom mikroskopu *Dino-Lite* na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Na slici 20 prikazan je navedeni optički mikroskop *Dino-Lite* s uzorkom na radnom stolu.



Slika 20. Optički mikroskop *Dino-Lite*

5.4.2. Mjerenje mase i debljine uzoraka

Masa uzoraka mjerena je u razmacima od dva mjeseca na uzorcima koji su tretirani morskom vodom, destiliranom vodom i kiselom kišom. Nakon šest mjeseci ispitivanja, uzorci tretirani morskom vodom dobro su očišćeni te su pomoću spužvice uklonjeni zaštitni slojevi oksida s

površine. Izmjerena je masa prije i nakon čišćenja uzoraka kako bi se utvrdilo koliko su slojevi oksida bili stabilni te kolika je promjena mase. Radi lakšeg skidanja oksida, uzorci su bili namočeni u destiliranu vodu koja je najmanje agresivan medij. Nakon čišćenja uzorci su stavljeni u sušionik na temperaturu od 100 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon sušenja izmjerena je masa uzoraka tretiranih morskom vodom u Laboratoriju za analizu metala na analitičkoj vagi *OHAUS ANALYTICAL Plus* i zaokružena je na dvije decimale.

Sušionik je prikazan na slici 21.



Slika 21. Sušionik

Osim mase, uzorcima je svaka dva mjeseca izmjerena i debljina. Debljina uzoraka tretiranih morskom vodom također je mjerena prije i poslije čišćenja uzoraka. Mjerenje debljine provedeno je primjenom digitalnog pomičnog mjerila mjernog područja (0 - 150) mm/ 0,01 mm. Digitalno pomično mjerilo prikazano je na slici 22.



Slika 22. Digitalno pomično mjerilo

5.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

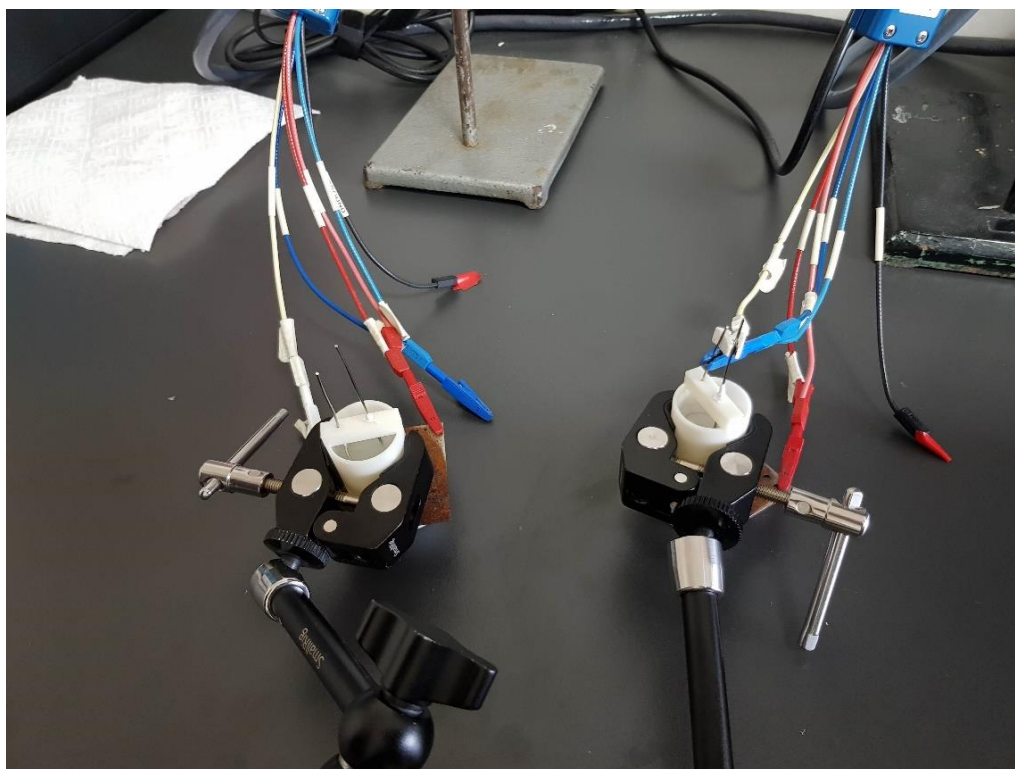
Za provođenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) pripremljeni su elektrolit i agar, radi boljeg prijanjanja elektrode na ispitne uzorke.

Postupak pripreme agara:

U umjetnoj kiseloj kiši napravljena je otopina 3 %-tnog agara, mikrobiološke hranjive podloge. Kisela kiša sadrži 0,2 g/L natrijev nitrat (NaNO_3), 0,2 g/L natrijev hidrogenkarbonat (NaHCO_3) i 0,2 g/L natrijev sulfat (Na_2SO_4), a njezin pH iznosi 8. Potom slijedi zakiseljavanje otopine pomoću dušične kiseline (HNO_3), na pH-vrijednost 6,5. Zatim se agar postavlja u ćelije u kojima se ohladi i stvrdne.

Postupak elektrokemijske impedancijske spektroskopije proveden je u elektrokemijskoj ćeliji u kojoj se nalaze tri elektrode. Elektrode su podijeljene na radnu, referentnu i pomoćnu. U ovom ispitivanju radnu elektrodu predstavlja ispitni uzorak napravljen od Corten čelika, a referentna i pomoćna elektroda napravljene su od nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10. Prilikom provođenja ispitivanja elektrode međusobno ne smiju biti u kontaktu.

Ispitivanje uzoraka elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazano je na slici 23. Crvenom elektrodom spojeni su ispitni uzorci Corten čelika.

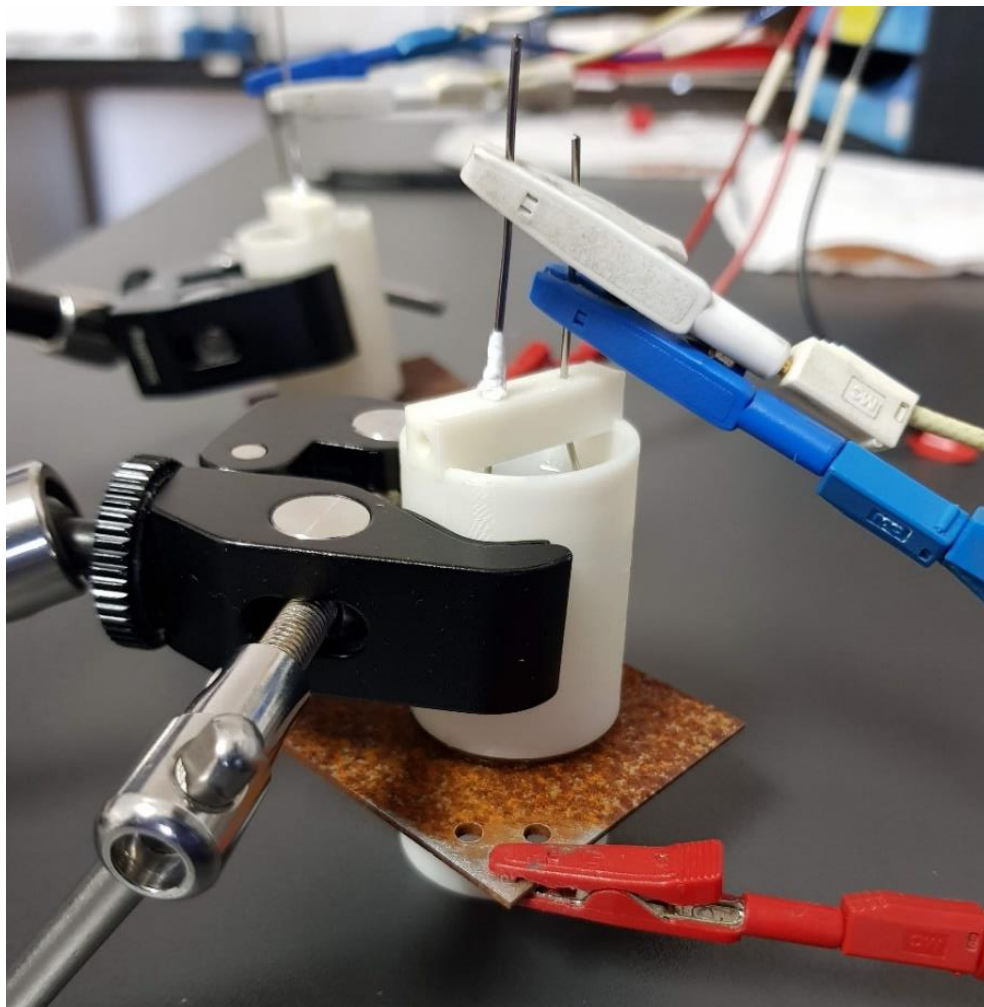


Slika 23. Uzorci Corten čelika ispitani EIS metodom

Na slici 24 vidi se detaljnije položaj uzorka pri ispitivanju. Crvena elektroda je radna elektroda, a plava i bijela su referentna i pomoćna elektroda.

Elektrode su priključene na uređaj koji se naziva potenciostat, a njegova uloga je kontroliranje električnog napona. Ispitivanja su provedena na potenciostatu *BioLogic SP-300* na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Prilikom ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom korišteni su sljedeći parametri: korozijski potencijal (E_{kor}), frekvencija u rasponu od 100 kHz do 10 mHz i amplituda pobude ± 10 mV.



Slika 24. Prikaz elektroda i uzorka

5.5. Rezultati ispitivanja

5.5.1. Rezultati mjerenja mase

U tablicama 11, 12 i 13 prikazani su rezultati mjerenja mase uzoraka u tri korištena medija, prije početka ispitivanja te nakon izlaganja u trajanju od 2, 4 i 6 mjeseci.

Kod uzoraka koji su tretirani morskom vodom, oksidni slojevi su vrlo loše prijanjali uz površinu. Zato su nakon vaganja očetkani te im je ponovno izmjerena masa.

Tablica 11. Mase uzoraka tretiranih morskom vodom

Uzorak	Masa uzoraka, g				
	Početna	Nakon 2 mjeseca	Nakon 4 mjeseca	Nakon 6 mjeseci	Nakon četkanja površine
1	29,32	30,25	31,12	32,15	27,52
2	29,91	30,83	31,78	/	28,50
3	29,50	30,42	/	/	28,51

Tablica 12. Mase uzoraka tretiranih destiliranom vodom

Uzorak	Masa uzoraka, g			
	Početna	Nakon 2 mjeseca	Nakon 4 mjeseca	Nakon 6 mjeseci
1	29,42	29,45	29,47	29,48
2	29,88	29,91	29,93	/
3	29,70	29,74	/	/

Tablica 13. Mase uzoraka tretiranih kiselim kišom

Uzorak	Masa uzoraka, g			
	Početna	Nakon 2 mjeseca	Nakon 4 mjeseca	Nakon 6 mjeseci
1	30,27	30,37	30,43	30,45
2	29,58	29,67	29,72	/
3	29,04	29,12	/	/

5.5.2. Debljine uzoraka

U tablicama 14, 15 i 16 prikazane su početne b_0 i izmjerene b vrijednosti debljina uzoraka nakon određenog vremena izlaganja, za sve korištene medije.

Na svakom uzorku napravljena su po tri mjerenja, a u tablicama su prikazane srednje vrijednosti.

Tablica 14. Srednje vrijednosti debljine uzoraka tretiranih morskom vodom

Vrijeme	Debljina uzoraka, mm	
	b_0	b
2 mjeseca	1,55	1,97
4 mjeseca	1,55	2,24
6 mjeseci	1,55	2,99

Tablica 15. Debljine uzoraka tretiranih destiliranom vodom

Vrijeme	Debljina uzoraka, mm	
	b_0	b
2 mjeseca	1,55	1,57
4 mjeseca	1,55	1,63
6 mjeseci	1,55	1,85

Tablica 16. Debljine uzoraka tretiranih kiselom kišom

Vrijeme	Debljina uzoraka, mm	
	b_0	b
2 mjeseca	1,55	1,59
4 mjeseca	1,55	1,64
6 mjeseci	1,55	1,94

5.5.3. Vizualna metoda

Vizualnom metodom uočena je razlika u intenzitetu korozije kod svih uzoraka tretiranih različitim medijima.

Na slici 25 prikazana je netretirana površina uzorka Corten čelika, uvećana 50 puta.



Slika 25. Površina Corten čelika prije provedenih ispitivanja (*Dino-Lite*)

Nakon dva mjeseca izlaganja medijima uzorci su poprimili smeđu boju, odnosno na površini se pojavio nepropusni sloj oksida.

Na slici 26 vide se svi ispitni uzorci nakon 2 mjeseca izlaganja medijima te promjene u boji njihovih površina.



Slika 26. Površina uzoraka nakon 2 mjeseca ispitivanja

Nakon dva mjeseca ispitivanja za vizualnu analizu uzeta je skupina s tri rupice različitih promjera, a površina uzoraka vidi se na slici 27. Lijevi uzorak na ovoj i na svim sljedećim slikama tretiran je morskom vodom, srednji uzorak destiliranom vodom, a desni uzorak kiselom kišom.

Navedena skupina potom je izostavljena iz daljnjeg izlaganja medijima te je nastavljeno ispitivanje na preostalim 6 ispitnim uzorcima.



Slika 27. Analizirana skupina nakon 2 mjeseca

Prolaskom narednih 2 mjeseca, odnosno nakon 4 mjeseca od početka ispitivanja, odabrana je skupina s 2 rupice za vizualnu analizu.

Odabrana skupina s dvije rupice može se vidjeti na slici 28.



Slika 28. Analizirana skupina nakon 4 mjeseca

Po završetku analize ispitni uzorci s dvije rupice izostavljeni su iz daljnjih testiranja te je ispitivanje nastavljeno na ispitnoj skupini uzoraka s jednom rupicom.

Preostala skupina s jednom rupicom analizirana je nakon 6 mjeseci od početka provedbe ispitivanja, a prikazana je na slici 29. Također je na toj slici prikazan odvojeni oksidni sloj na uzorku tretiranom morskom vodom (lijevi uzorak).



Slika 29. Analizirana skupina nakon 6 mjeseci

5.6. Analiza rezultata

5.6.1. Osvrt na rezultate gravimetrijske analize

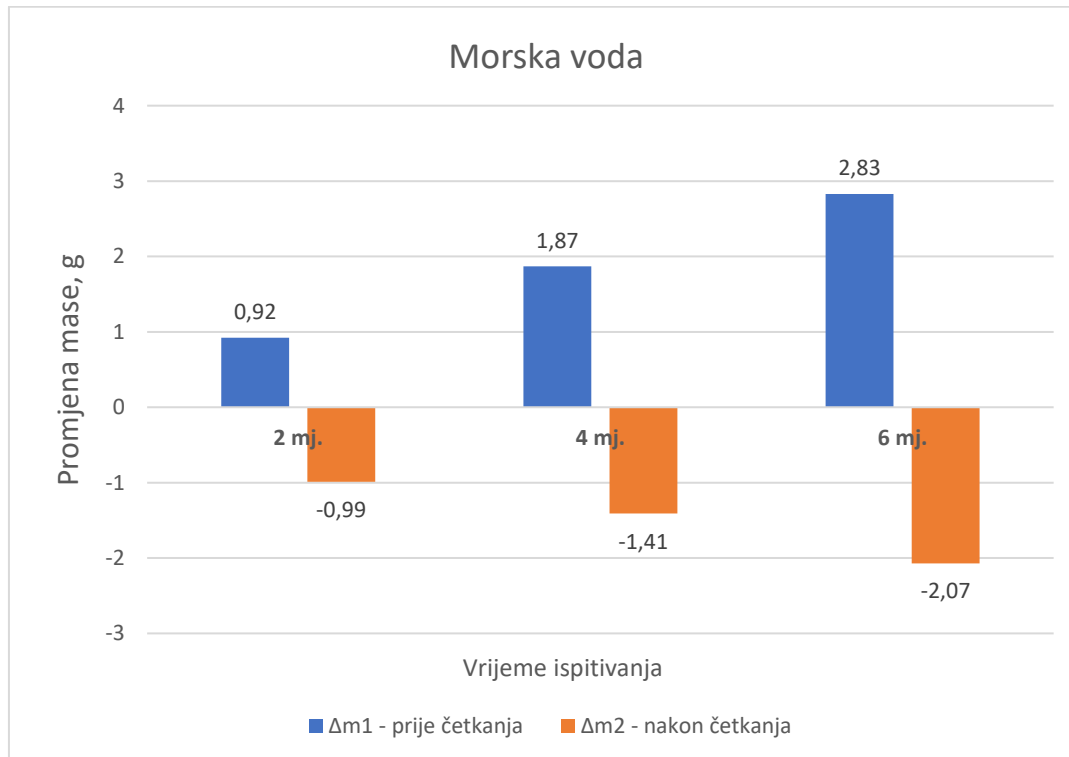
U sljedeće tri tablice prikazana je promjena mase nakon 2, 4 i 6 mjeseci u tri korištena medija. Uzorci su vagani prije početka ispitivanja i nakon tretiranja i na temelju toga izračunat je prirast mase, Δm_1 . Kod većine uzoraka oksidni slojevi su čvrsto prianjali uz površinu, a kod uzoraka koji su tretirani morskom vodom oksidi su se ljuštili s površine. Zbog toga su ovi uzorci očetkani nakon čega im je ponovno izmjerena masa i izračunat gubitak mase, Δm_2 . U tablicama 17, 18 i 19 prikazane su promjene mase za sve medije i sve uzorke.

Najmanji prirast mase izmjeren je kod uzoraka koji su tretirani destiliranom vodom, nešto veći kod uzoraka koji su tretirani kiselom kišom, a najveći kod uzoraka tretiranih morskom vodom.

Na slikama 30, 31 i 32 prikazane su navedene promjene mase za sve uzorke, u tri korištena medija.

Tablica 17. Promjena mase prije (Δm_1) i nakon (Δm_2) četkanja površine kod ispitivanja u morskoj vodi

Vrijeme	Morska voda	
	Δm_1 , g	Δm_2 , g
2 mjeseca	0,92	-0,99
4 mjeseca	1,87	-1,41
6 mjeseci	2,83	-2,07



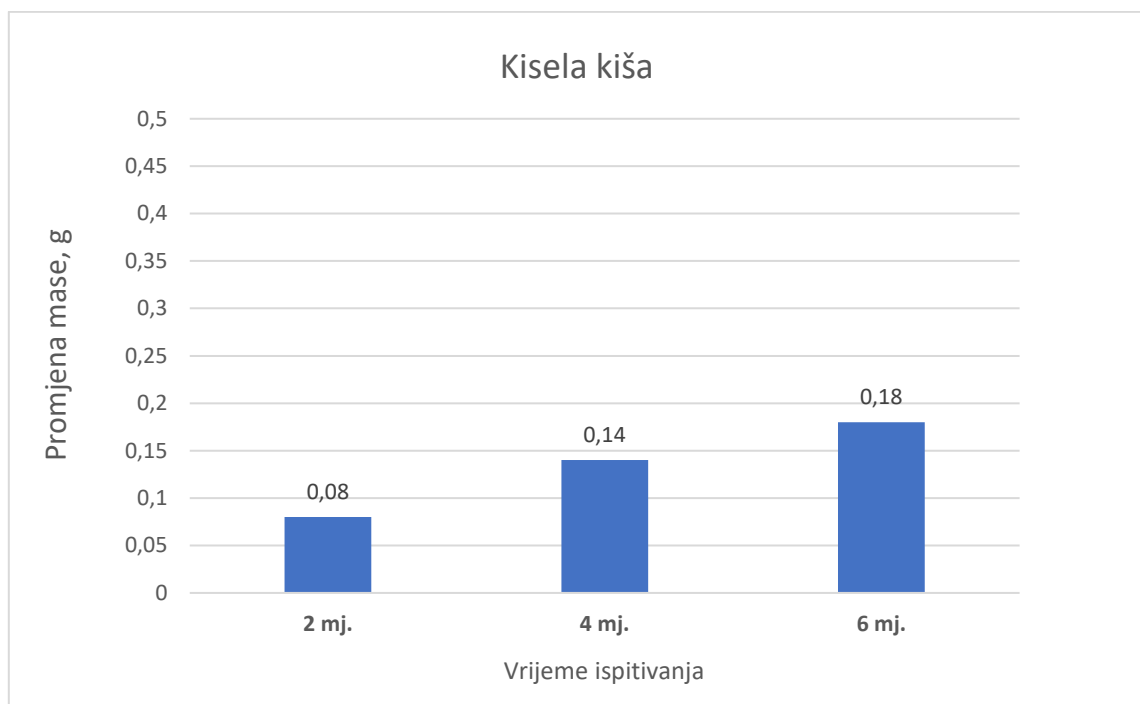
Slika 30. Promjene mase kod uzoraka tretiranih medijem morske vode

Tablica 18. Promjena mase uzoraka tretiranih destiliranom vodom

Vrijeme	Promjena mase, g
2 mjeseca	0,04
4 mjeseca	0,05
6 mjeseci	0,06

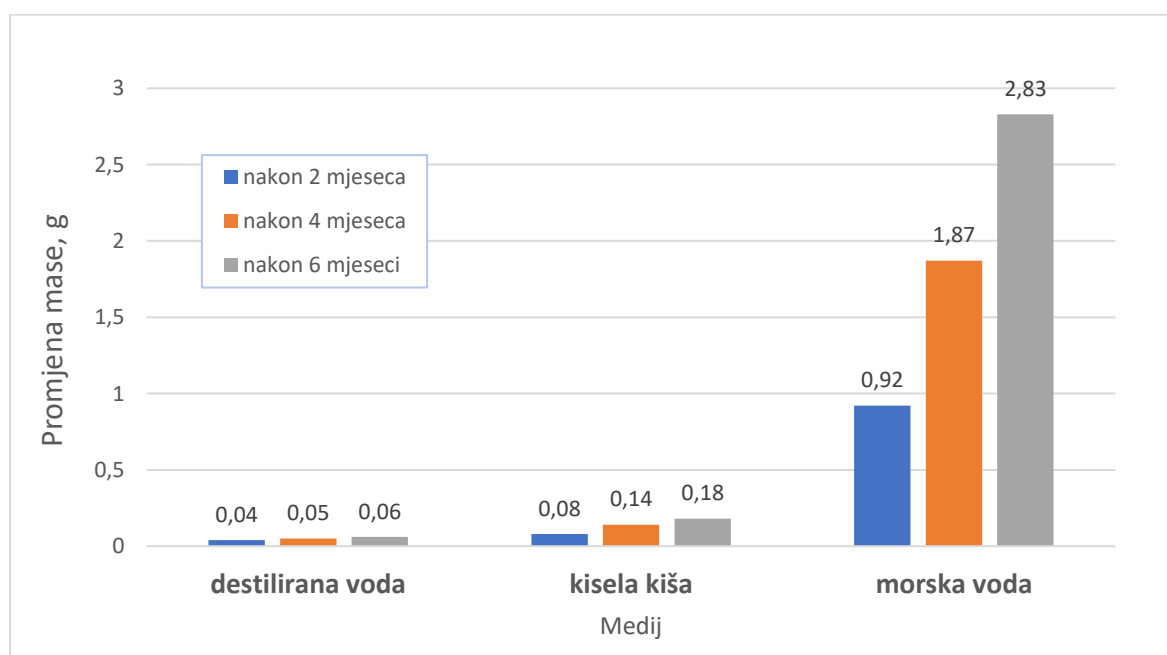
**Slika 31. Promjene mase kod uzoraka tretiranih destiliranom vodom****Tablica 19. Promjena mase uzoraka tretiranih kiselom kišom**

Vrijeme	Promjena mase, g
2 mjeseca	0,08
4 mjeseca	0,14
6 mjeseci	0,18



Slika 32. Promjena mase kod uzoraka tretiranih kiselom kišom

Na slici 33 prikazana je promjena mase nakon 2, 4 i 6 mjeseci za sve medije. Prirast mase uzoraka tretiranih destiliranom vodom tijekom 6 mjeseci je vrlo mali, malo veći prirast je izmjeren kod kisele kiše, a najveći kod morske vode.



Slika 33. Promjena mase uzoraka tijekom ispitivanja u svim medijima

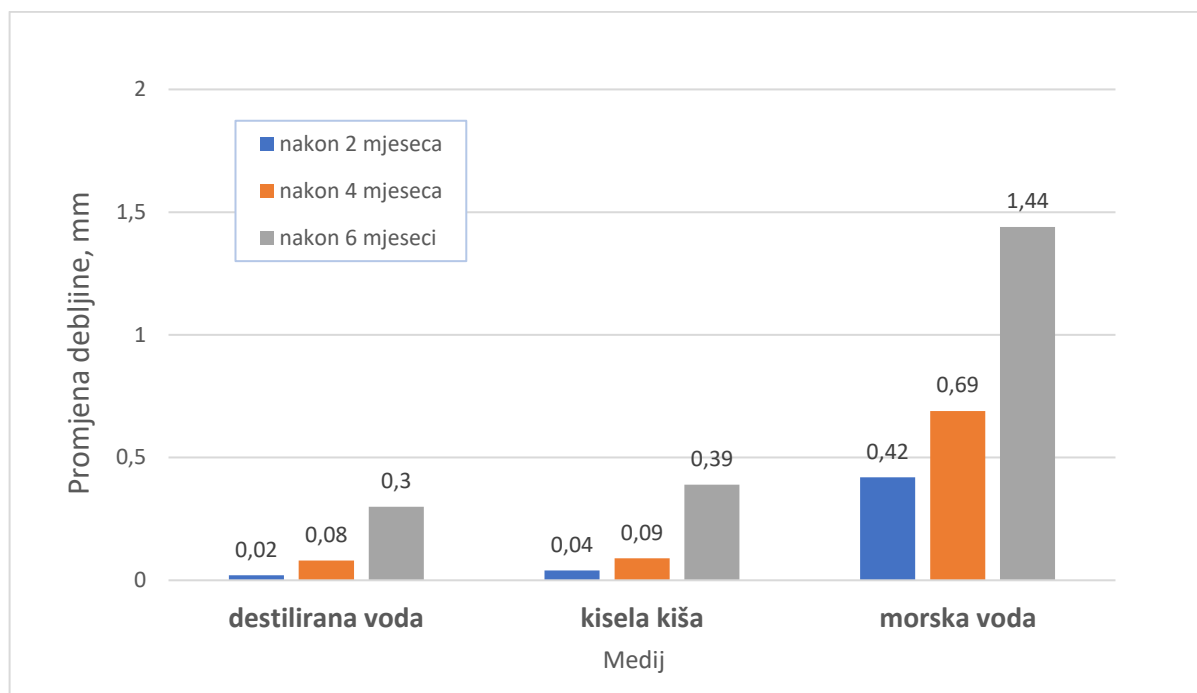
5.6.2. Osvrt na promjenu debljine uzoraka

Kod svih uzoraka izmjeren je prirast debljine tijekom ispitivanja. Kod uzoraka izloženih djelovanju morske vode zabilježen je najveći prirast debljine jer se na njima stvorio najdeblji sloj oksida na površini. Ovi oksidi nisu dobro prianjali uz površinu uzoraka i lako su se odvajali od nje. Nešto manji prirast debljine izmjeren je kod uzoraka koji su tretirani kiselim kišom, a najmanji prirast debljine izmjeren je kod uzoraka izloženih djelovanju destilirane vode.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 20 i na slici 34.

Tablica 20. Promjena debljine uzoraka tretiranih morskom vodom

Vrijeme	Promjena debljine, mm		
	destilirana voda	kisela kiša	morska voda
2 mjeseca	0,02	0,04	0,42
4 mjeseca	0,08	0,09	0,69
6 mjeseci	0,3	0,39	1,44

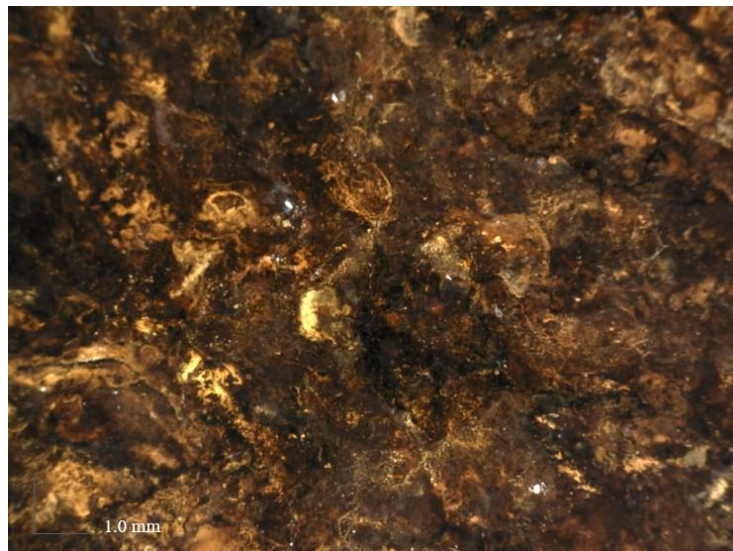


Slika 34. Promjena debljine uzoraka tijekom vremena u svim medijima

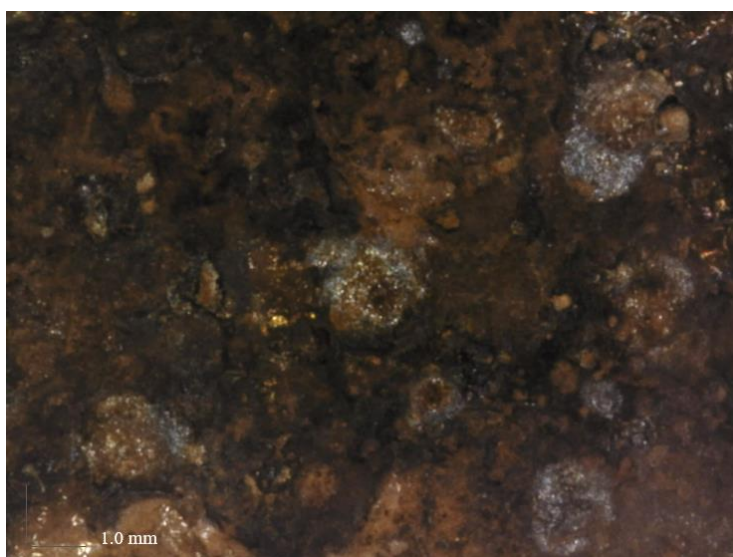
5.6.3. Osvrt na vizualnu analizu

Na površini uzoraka tretiranih morskom vodom došlo je do promijene boje iz narančaste u tamniju smeđu u periodu od 6 mjeseci ispitivanja, a ta je skupina uzoraka intenzivnije korodirala u odnosu na ostale ispitne skupine.

Fotografije površine uzoraka izloženih utjecaju morske vode prikazane su na slikama 35 do 37.



Slika 35. Površina uzorka tretiranog morskom vodom nakon 2 mjeseca



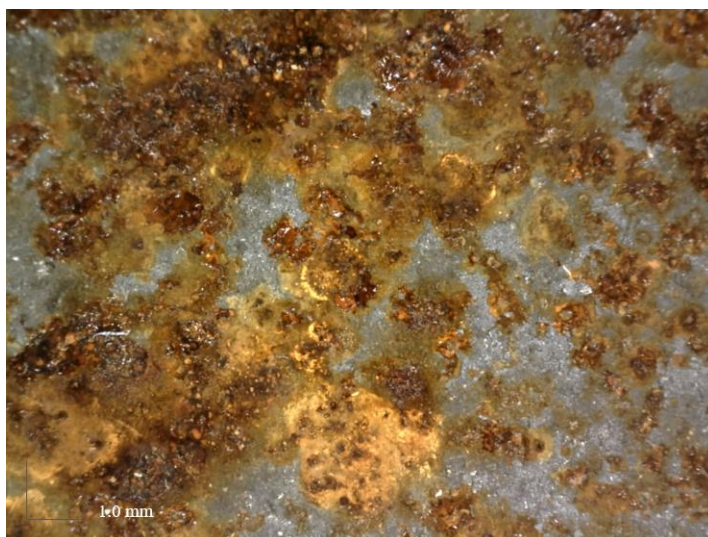
Slika 36. Površina uzorka tretiranog morskom vodom nakon 4 mjeseca



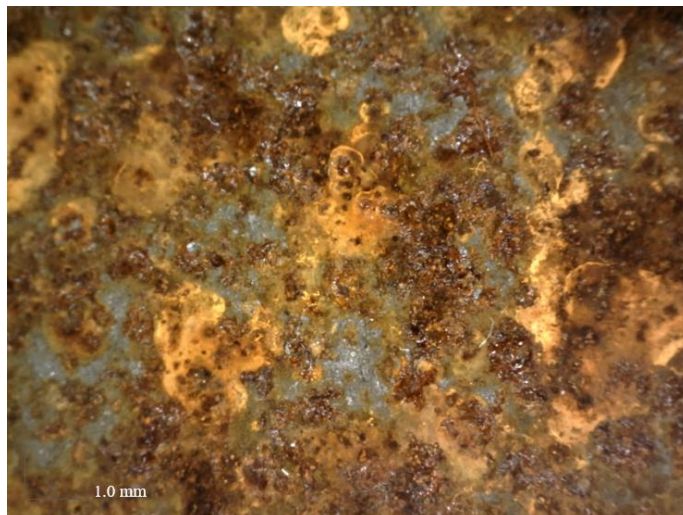
Slika 37. Površina uzorka tretiranog morskom vodom nakon 6 mjeseca

Najmanji intenzitet korozije zamijećen je kod uzoraka izloženih destiliranoj vodi. Nakon dva mjeseca izlaganja uzorka destiliranoj vodi, na površini je došlo do pojave oksida žućkaste boje koja se u nastavku ispitivanja mijenjala prema smeđoj. Također nakon 2 mjeseca oksidima je bio zahvaćen samo dio površine, a s mjesecima je udio oksida postajao sve veći.

Slike 38 do 40 prikazuju promjenu u boji površine na uzorcima tretiranim destiliranom vodom u ispitnom periodu od 6 mjeseci.



Slika 38. Površina uzorka tretiranog destiliranom vodom nakon 2 mjeseca



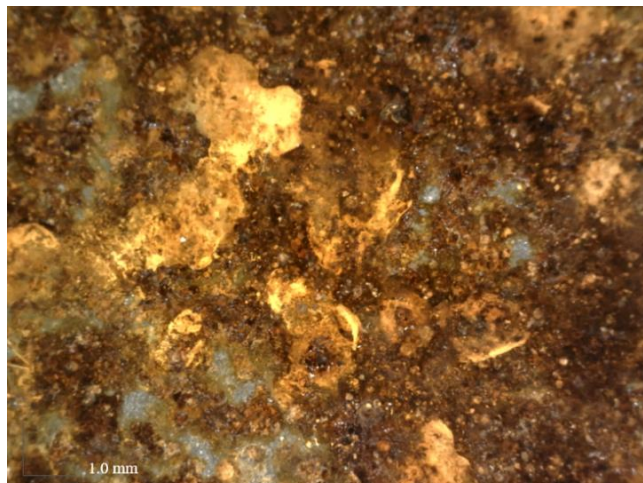
Slika 39. Površina uzorka tretiranog destiliranom vodom nakon 4 mjeseca



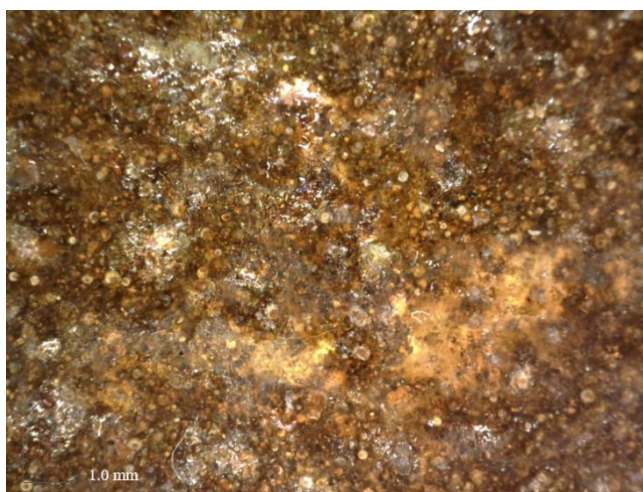
Slika 40. Površina uzorka tretiranog destiliranom vodom nakon 6 mjeseca

Uzorci tretirani kiselom kišom pokazali su veću sklonost koroziji od uzoraka tretiranih destiliranom vodom, ali manju sklonost koroziji od uzoraka tretiranih morskom vodom. Na površini uzoraka vidljive su promijene u boji, od narančaste do smeđe.

Promjene u boji na površini uzoraka izloženih djelovanju kisele kiše prikazane su na slikama 41 do 43.



Slika 41. Površina uzorka tretiranog kiselom kišom nakon 2 mjeseca



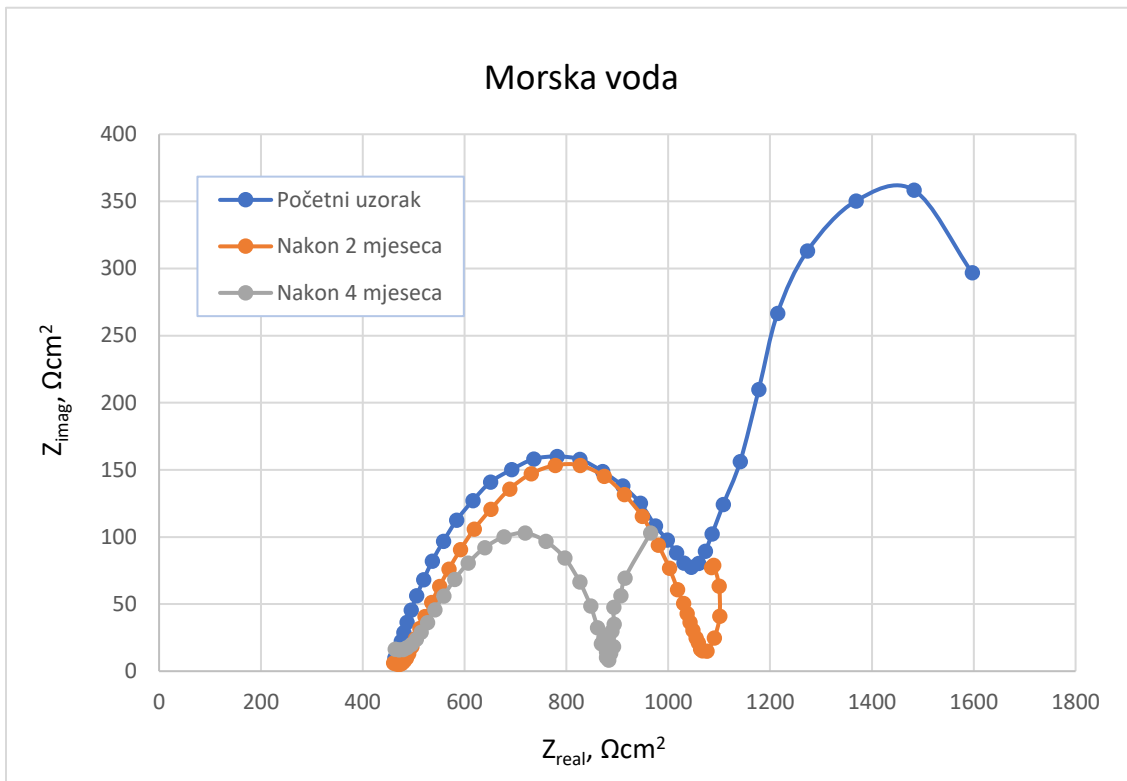
Slika 42. Površina uzorka tretiranog kiselom kišom nakon 4 mjeseca



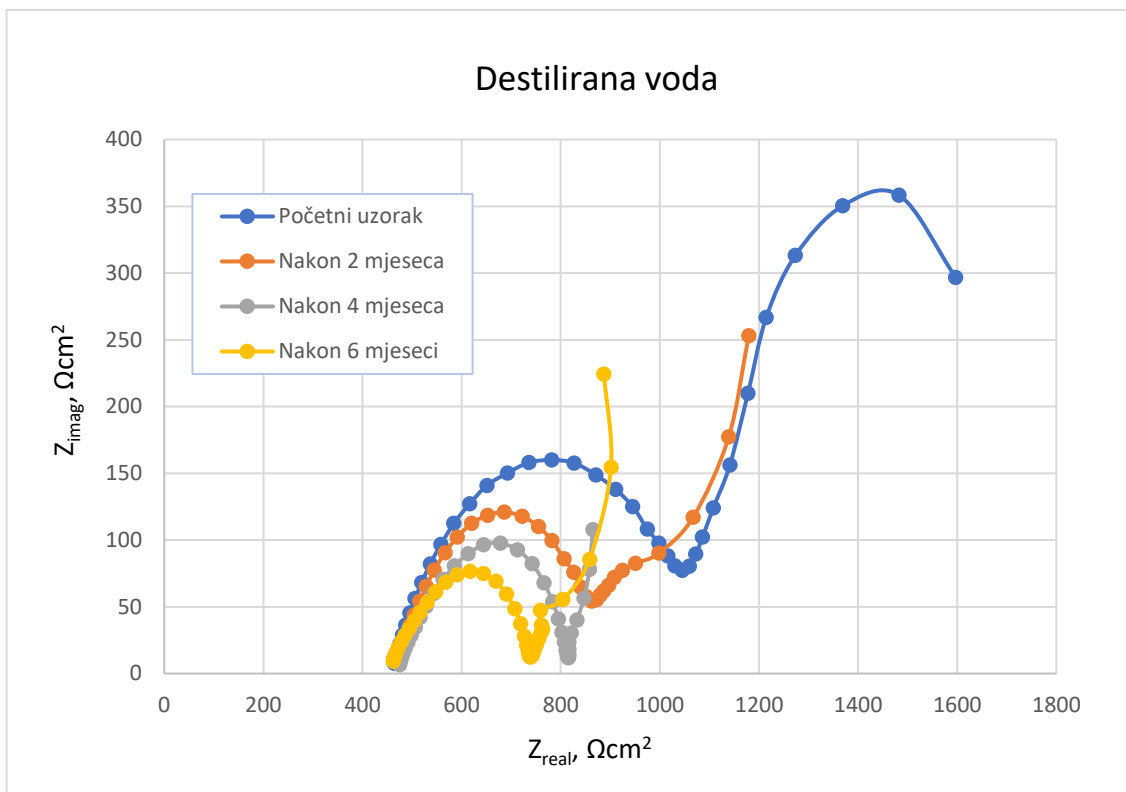
Slika 43. Površina uzorka tretiranog kiselom kišom nakon 6 mjeseca

5.6.4. Osvrt na rezultate elektrokemijske impedancijske spektroskopije

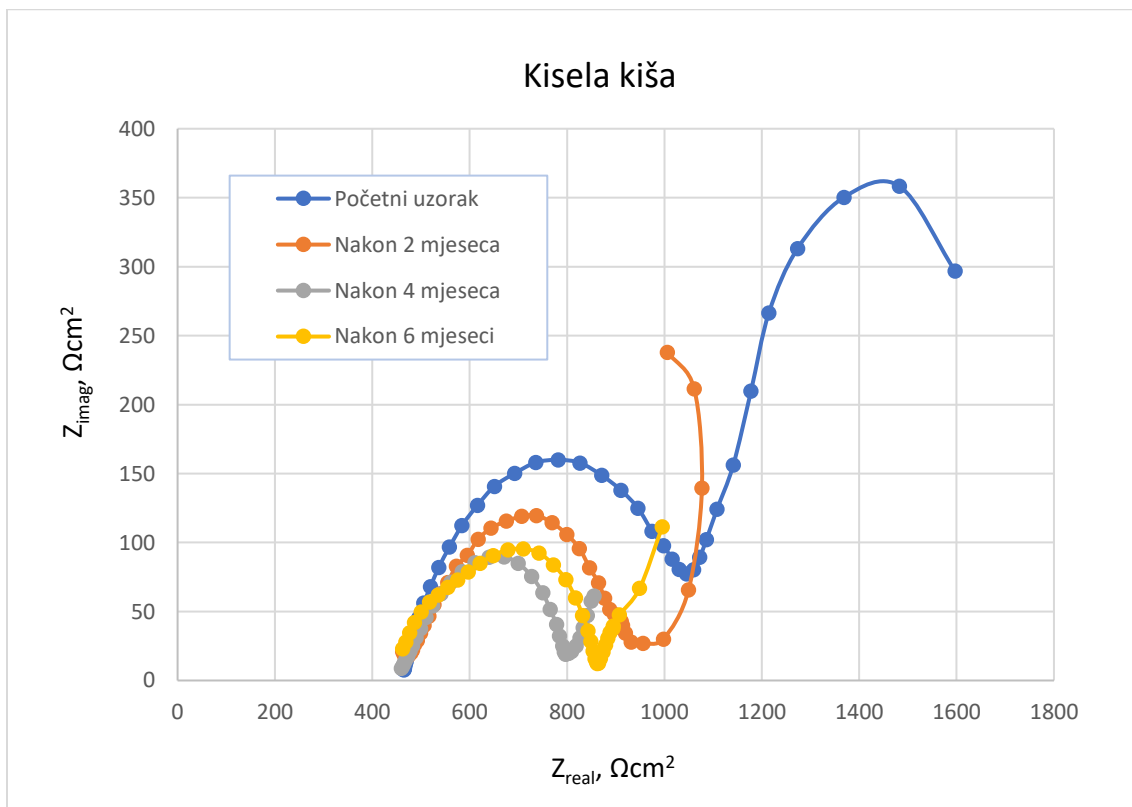
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su pomoću Nyquist-ovih dijagrama na slikama 44 do 46.



Slika 44. Nyquistov dijagram Corten čelika tretiranog morskom vodom



Slika 45. Nyquistov dijagram Corten čelika tretiranog destiliranom vodom



Slika 46. Nyquistov dijagram Corten čelika tretiranog kiselom kišom

Uspoređujući vrijednosti od početka ispitivanja i nakon dva, četiri i šest mjeseci ispitivanja uočeno je smanjenje otpora uzoraka odnosno impedancije u dobivenim Nyquist-ovim dijagramima. Čisti Corten čelik bez oksidnog sloja na površini, ima veći električni otpor nego uzorci čija je površina pokrivena slojem oksida koji su nastali izlaganjem površine djelovanju medija. Formiranjem oksidnog sloja smanjuje se električni otpor, a površina Corten čelika ostaje i dalje reaktivna, jer oksidi na površini nisu još postigli dovoljnu stabilnost. Takav primjer prikazuje Nyquist-ov dijagram za Corten čelik izložen utjecaju destilirane vode. Budući da je za Corten čelik očekivan porast otpora može se reći da uzorci tretirani destiliranom vodom nisu postigli dovoljno stabilne okside te je moguće kako će do porasta doći u nekom duljem vremenskom periodu. Za uzorke tretirane kiselom kišom također je uočen pad otpora nakon 2 i 4 mjeseca, no nakon 6 mjeseci otpor je počeo rasti, što znači da je došlo do promjene trenda i do početka stabilizacije sloja oksida. Analiza uzoraka tretiranih morskom vodom također je pokazala pad otpora nakon 2 i 4 mjeseca korištenja, a nakon 6 mjeseci dobiven je jako velik otpor koji nije relevantan za ovo mjerenje jer se sloj oksida u potpunosti odvojio od površine Corten čelika. Iz teorijskih izvora poznato je da je morska voda dosta agresivan medij stoga su ovakvi rezultati bili očekivani.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih vizualnom i gravimetrijskom analizom te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije uzoraka Corten čelika, koji su u razdoblju od 6 mjeseci tretirani destiliranom vodom, kiselom kišom i morskom vodom, može se zaključiti sljedeće:

- Gravimetrijskom analizom ustanovljen je prirast mase na svim uzorcima. Kod uzoraka tretiranih destiliranom vodom izmjeren je neznatan prirast mase u odnosu na početno stanje, kod uzoraka tretiranih kiselom kišom prirast je bio malo veći, a najizraženiji prirast pokazali su uzorci tretirani morskom vodom.
- Kod uzoraka koji su tretirani morskom vodom oksidni sloj nije dobro prijanjao uz površinu uzoraka. Nakon što je mehanički odvojen, na tim uzorcima izmjeren je značajan gubitak mase.
- Kod svih uzoraka izmjeren je prirast debljine tijekom izlaganja medijima. Prirast debljine bio je najmanji kod uzoraka koji su tretirani destiliranom vodom, nešto veći kod uzoraka tretiranih kiselom kišom, a najveći kod uzoraka koji su tretirani morskom vodom.
- Vizualna analiza pokazala je bitne razlike u intenzitetu korozije uzoraka koji su bili tretirani destiliranom vodom, kiselom kišom i morskom vodom. Najmanja oštećenja uslijed korozije vide se na uzorcima tretiranim destiliranom vodom, a uzorci tretirani morskom vodom najjače su oštećeni korozijom.
- Kod uzoraka koji su izloženi destiliranoj vodi, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom utvrđeno je kako razdoblje od 6 mjeseci nije dovoljno da se formira stabilan oksidni sloj na površini i njihova reaktivnost površine i dalje raste. Kod uzoraka koji su tretirani kiselom kišom nakon 6 mjeseci reaktivnost se malo smanjila, što znači da se oksidni sloj počeo stabilizirati. Morska voda pokazala se kao preagresivan medij, oksidni slojevi nisu prijanjali uz površinu čelika nego su se odvojili od površine, a površina se nije pasivizirala nego je i dalje korodirala.

LITERATURA

- [1] Filetin T., Kovačićek F., Indof J. Svojstva i primjena materijala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2002.
- [2] Filetin T. Izbor materijala pri razvoju proizvoda. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu; 2000.
- [3] Alar V. Kemijska postojanost metala. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2015.
- [4] Bašić B. Analiza mikrostrukture zavarenog spoja Corten čelika [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu; 2017.
- [5] Bupesh Raja VK, Palanikumar K, Rohith Renish R, Ganesh Babu AN, Varma J, Gopal P. Corrosion resistance of corten steel - A review. Mater Today Proc. 2020;46:3572–7. doi:10.1016/j.matpr.2021.01.334
- [6] Andrić I. Korozija i zaštita od korozije poljoprivredne tehnike [diplomski rad]. Osijek: Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera; 2017.
- [7] Novosel D. Korozijska zaštita ugljičnog čelika fosfonskim kiselinama [završni rad]. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu; 2015.
- [8] Syed S. Atmospheric corrosion of materials. Emirates J Eng Res. 2006;11(1):1–24.
- [9] Morcillo M, Chico B, Díaz I, Cano H, de la Fuente D. Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review. Corros Sci. 2013;77:6–24. doi:10.1016/j.corsci.2013.08.021
- [10] ASTM CortenA steel plate/sheet for steel resistant to atmospheric corrosion: <http://www.corten-a-b.com/products-con/Corten-A-steel-plate.html>, [pristup stranici 01.10.2021.]
- [11] Vairamani V, Mohan N, Venkatesh, Karthikeyan SK, Sakthivel M. Optimization and microstructure analysis of Corten steel joint in mag welding by post heat treatment. Mater Today Proc 2020. doi:10.1016/j.matpr.2019.06.737
- [12] ASTM CortenB steel plate/sheet for steel resistant to atmospheric corrosion steels: <http://cortensteeltube.com/corten-steel-astm-a242-type-1-plate-sheet/>, [pristup stranici 01.10.2021.]
- [13] Deepak JR, Bupesh Raja VK, Jeswin Arputhabalan J, Yupendra Kumar GR, Thomas SK. Experimental investigation of corten A588 filler rod for welding weathering steel. 2019;16:1233–8. doi:10.1016/j.matpr.2019.05.219

- [14] Ijiri M, Yoshimura T. Improvement of corrosion resistance of low-alloy steels by resurfacing using multifunction cavitation in water. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2018;307(1). doi:10.1088/1757-899X/307/1/012040
- [15] AZO Materials, Weathering Steel: A Guide to Corten and the A/B Equivalents: Origins & Standards, 2016. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12974>, [pristup stranici 03.10.2021.]
- [16] CORTEN steel planter box: <https://edgeright.com/products/cor-ten-planter-box>, [pristup stranici 03.10.2021]
- [17] Weathering steel COR_TEN - Nippon steel: <https://www.nipponsteel.com/en/product/plate/list/04.html>, [pristup stranici 15.10.2021.]
- [18] How Does Acid Rain Affect Buildings And Statues: <https://sciencing.com/acid-rain-affect-buildings-statues-22062.html>, [pristup stranici 20.10.2021.]
- [19] pH scale - Science Learning Hub: <https://www.sciencelearn.org.nz/images/4557-ph-scale>, [pristup stranici 20.10.2021]
- [20] Dean S., Lee T. Degradation of Metals in the Atmosphere. ASTM International; 1987.
- [21] Shibata T, Okamoto G, Murao A, Tsuchida T. Film Formation on Mild Steel and Low Alloy Steels in Aerated Sea Water. Iron Steel Inst Japan-Trans. 1969;9(3):239–44. doi:10.2355/isijinternational1966.9.239
- [22] Corten steel limitations: <https://distressedmetals.com/corten/limitations/>, [pristup stranici 25.10.2021.]
- [23] Targowski W, Kulowski A. Influence of the widespread use of corten plate on the acoustics of the european solidarity centre building in Gdańsk. Buildings. 2021;11(3). doi:10.3390/buildings11030133
- [24] Why Corten Steel Is An Environmental Nightmare: <https://greenfuture.io/sustainable-living/corten-steel/>, [pristup stranici 25.10.2021.]
- [25] Weathering steel - Use and Preparation When Left Uncoated and When Coated: <https://kta.com/kta-university/weathering-steel-coated-uncoated/>, [pristup stranici 02.11.2021.]
- [26] How To Prevent Rust Run-Off : <https://www.centralsteelservice.com/how-to-prevent-rust-run-off/>, [pristup stranici 02.11.2021.]

- [27] Track Design - Three Corten Artists You Need To Know: <https://www.trackdesign.net/en/Storie/3-corten-artists-you-need-to-know--b32.html>, [pristup stranici 05.11.2021.]
- [28] EN 10025-5:2004 S355J0WP steel description: <http://www.corten-a-b.com/products-con/S355J0WP-steel-plate.html>, [pristup stranici 05.11.2021.]
- [29] Esih I., Dugi Z. Tehnologija zaštite od korozije. Zagreb: Školska knjiga; 1990.
- [30] Matošević A. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija [završni rad]. Osijek: Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera - odjel za kemiju; 2015.
- [31] Mikec I. Inhibirajuća sredstva za povremenu zaštitu od korozije [diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu; 2017.
- [32] Štefan D. Pregled metoda ispitivanja materijala [završni rad]. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu - strojarski odjel; 2019.
- [33] Tosin M, Weber M, Siotto M, Lott C, Innocenti FD. Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions. *Front Microbiol.* 2012;3:1–9. doi:10.3389/fmicb.2012.00225