

## Korozijska odpornost CORTEN jekla

*Obravnavano je jeklo, ki je odporno na atmosfersko korozijo. Razlaga mehanizma tvorbe zaščitnih plasti je povzeta po tuji literaturi. Podani so rezultati 2-letne korozijske preizkušnje domačega jekla in preiskave rje ter mnenje o izgubi debeline v zvezi s sestavom jekla.*

### UVOD

V ZDA in tudi v Evropi<sup>1</sup> je pod imenom CORTEN znanih več vrst nizko legiranih jekel, ki se odlikujejo po zvečani odpornosti na atmosfersko korozijo in zvišanih trdnostnih lastnostih. V glavnem so znane 3 vrste tega jekla, ki so legirane bodisi s kromom, bakrom, nikljem in fosforjem ob nizkem procentu ogljika (vrsta A), bodisi z manganom, kromom, bakrom in vanadijem ob višjem procentu ogljika (vrsti B in C).

CORTEN A ali »vrsta s fosforjem« je zaradi estetskega videza površinske rje namenjena predvsem v arhitektonske namene, ima pa tudi najboljšo odpornost na atmosfersko korozijo. CORTEN B in C sta »vrsti z vanadijem«, ki imata višje trdnostne lastnosti kot vrsta A, slabšo korozijsko odpornost in manj prijeten izgled. Namenjeni sta za visoko obremenjene konstrukcije.

CORTEN jeklo se dobavlja kot toplo- ali hladno valjana pločevina in toplo valjani profili in palice.

Za arhitektonske namene se uporablja CORTEN A gol t. j. korozijsko nezaščiten, za nearhitektonske namene pa se uporabljajo vse 3 vrste (tudi A), bodisi gole, bodisi korozijsko zaščitene s premazi, pri čemer se vrste izbirajo glede na debelino in z njo povezani mehanskimi lastnostmi.

### CORTEN A

Nas zanima predvsem CORTEN A, ki se v Evropi imenuje tudi »jeklo odporno na atmosfersko korozijo« (Witterungsbeständiger Stahl), označka domačega proizvajalca pa je JEKOR.

Mejne vrednosti za kemijski sestav so<sup>1</sup>:

% C	% Si	% Mn	% P
do 0.12	0.25—0.75	0.20—0.50	0.07—0.15
% S	% Cr	% Cu	% Ni
do 0.035	0.30—1.25	0.25—0.55	do 0.65

Optimalni sestav po US priporočilu<sup>3</sup> je:

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Cu	% Ni
0.09	0.35	0.40	0.10	do 0.025	0.80	0.35	0.20

Mehanske lastnosti, ki veljajo do debeline 12.5 mm, do katere se to jeklo proizvaja, so:

meja plastičnosti: min 35 kp/mm<sup>2</sup>

trdnost: min 49 kp/mm<sup>2</sup>

raztezek: min 22 %.

Kot omenjeno, ima to jeklo najboljšo korozijsko odpornost v atmosferi; navajajo<sup>4</sup>, da je 5—8-krat večja kot pri navadnem mehkem jeklu. Jeklo v atmosferi najprej zarjavi, kot vsako drugo, s časom pa se rja, zaradi izločanja legurnih elementov v obliki težko topnih spojin, zgosti, votline in razpoke v njej se zapro in korozija preneha. Za nastanek dobre, zaščitne rjaste plasti je bistveno, da je površina jekla izpostavljena menjajočim se vplivom dežja in sonca. Na površinah, ki niso naravnost izpostavljene vremenskim vplivom, kot so npr. spodnje površine streh, ne nastane dobra zaščitna plast, zato je treba take površine zaščititi s premazi. Dočim je rja na površinah, ki so izpostavljene atmosferilijam, gosta, drobna in žilava, je na neizpostavljenih groba in luskasta. Dobra zaščitna rja ima obenem tudi lepo barvo ozir. estetski videz, zato se jeklo prvenstveno uporablja v arhitektonske namene. Barva površinske rje se s časom lepša; najprej je rjavo rdeča, po nekaj letih pa preide v rjavo vijoličaste odtenke. Da dosežemo čim boljše in po barvi čim enakomernjšo rjo, je treba površino jekla pred vgraditvijo očistiti (peskati ali lužiti). Če vgradimo jeklo z neočiščeno površino, bo ta nekaj let lisasta, kasneje pa se bo barva izenačila.

Navedbe o izgubi debeline jekla zaradi korozije se v literaturi nekoliko razlikujejo; za industrijsko okolje se navaja od 0.05—0.07 mm po 10 ali 15 letih izpostave, za podeželsko pa največ 0.05 mm. Za primer podajamo v sliki 1 diagram, ki kaže izgubo debeline s časom (2,5). Jeklo je vsebovalo 1 % Cr, 0.11 % P, 0.4 % Cu in 0.5 % Ni. Po navedbi, nastane večji del izgube debeline že do 2 let, nato korozija le še malo napreduje.

Uporaba CORTENA A za obmorsko okolje ni priporočljiva, prav tako ni primeren za dele v zemlji ali pod vodo.

### Mehanizem rjavenja

Mehanizem tvorbe rje na jeklu, ki je odporno na atmosfersko korozijo obravnava nemška<sup>6</sup> in japonska literatura<sup>6</sup>.

Iz nemškega članka povzemamo naslednje.

Običajno, nelegirano jeklo je termodinamično nestabilno in teži za tem, da bi prešlo v stabilnejše oblike železovih oksidov. Izguba debeline »K« sledi pri atmosferski koroziji, zaradi bolj ali manj zavrte difuzije, ki jo povzroča oksidna plast, časovnemu zakonu:

$$K = c \cdot t^n$$

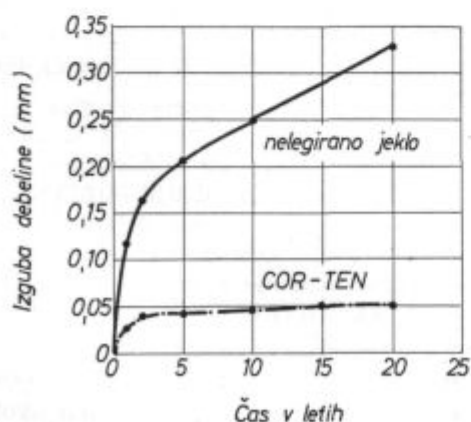
pri čemer sta »c« in »n« konstanti. Eksponent »n« je pri nelegiranih jeklih na splošno večji od 0.5. Tudi nizko legirana jekla ali jekla odporna na atmosfersko korozijo, slede istemu zakonu, le, da je eksponent »n« znatno manjši od 0.5, tako, da korozijska hitrost s časom občutno pada.

Dolgoletni poizkusi v raznih okoljih s takimi nizko legiranimi jekli, so pokazali, da nastane tekom približno 2 let na površini jekla zelo adhezivna rjasta plast, ki deluje kot zaščita kovinske podlage. Pri teh poizkusih je izguba debeline dosegla po 20 letih vpliva industrijske atmosfere približno 0.06 mm.

V industrijski atmosferi, ki vsebuje SO<sub>2</sub>, nastajajo v rji sulfati. Z mokrimi kemičnimi postopki so določali deleže lahko- in težko topnih sulfatov na jeklih različne sestave in ugotovili, da vsebuje rja na jeklu, ki je odporno na atmosfersko korozijo, posebno visok delež težko topnih sulfatov.

Za sledeče, podrobnejše raziskave mehanizma rjavenja so uporabili jeklo naslednje sestave:

% C	% Si	% Mn	% P
0.08	0.54	0.48	0.09
% S	% Cr	% Cu	% Ni
0.03	0.80	0.30	0.40



Slika 1  
Diagram izgube debeline jekla s časom

Pri opazovanju rje omenjajo rahlo in trdno rjo.

Najprej so na vzorcih, ki so bili od 9 mesecev do 6 let izpostavljeni industrijski atmosferi, določali vsebnost legurnih elementov v rahli in trdni rji, ki so ju ostrgali z jekla. Kemična analiza stopljene rje je pokazala, da je razmerje Cr, Cu in Ni napram železu v trdni rji, približno enako kot v jeklu, v rahli rji pa je predvsem vsebnost Cr znatno nižja. Tako je bila po 12 mesecih rjavenja vsebnost Cr v rahli rji 0.37 %, v trdni pa 0.82 % od količine železa (0.80 % Cr v jeklu). S časom izpostave pa se razlika v količini Cr med trdno in rahlo rjo manjša. Razen tega so v rji ugotovili še znatno zvišane vsebnosti Si, P, Ca in Mg, nad onimi, ki jih vsebuje jeklo in za katere menijo, da izvirajo iz prahu v zraku. Izredna koncentracija žvepla v rji, ki dosega 50-kratno vrednost količine v jeklu, pa je brez dvoma posledica sprejemanja SO<sub>2</sub> iz zraka.

Morfološka zgradba rja.

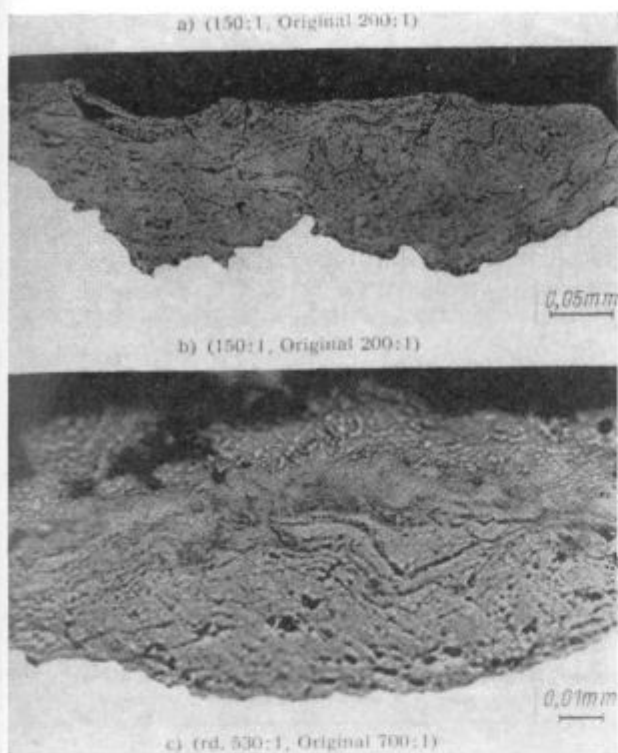
Preiskave z optično mikroskopijo na prečnih obruskih zarjavelega jekla so pokazale, da je rja po 6 mesecih rjavenja še homogena, po približno 1 letu pa se pojavijo v njej temnejše, plastovite faze, ki jih pri nelegiranih jeklih ni opaziti. Tvorba teh faz narašča do približno 2 let izpostave, zatem pa se faze več bistveno ne spreminjajo.

Ker strmina krivulje, ki kaže izgubo debeline jekla s časom, začne izrazito padati po približno 2 letih, sodijo, da je to povezano z nastankom plastovitih faz, v katerih se legurni elementi izločijo v obliki težko topnih spojin — kot bomo še videli — in naredo rjo gosto, zaščitno. Slika 2 kaže plastovite faze po 1 letu (slika b), in po 2 letih (slika c).

V prečnih metalografskih obruskih so merili globino korozijskih zajed, ki nastanejo tekom rjavenja. Rjavenje je elektrokemičen korozijski proces in zajed predstavljajo anode korozijskih mikro členov, na katerih se jeklo odtaplja. Maksimalna globina teh zajed je bila po 2 mesecih vpliva industrijske atmosfere približno 40 mikronov, po 6 letih pa 0.2 mm.

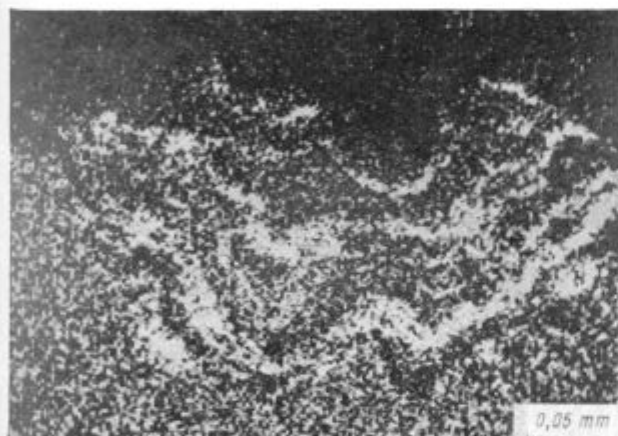
Rentgenografska preiskava rje z elektronskim mikroanalizatorjem je potrdila, da elementi Cr, Cu, Ni, P in S niso enakomerno porazdeljeni v rji, temveč so nakopičeni v plasteh in da se kopičenje konča po približno 2 letih. Sliki 3 in 4 kažeta te plasti ali plastovite faze za Cr po 7 mesecih pri 240× povečavi, ozir. po 6 letih pri 620× povečavi. Debelina plastovitih faz je 8–10 mikronov. Ker je kopičenje Cr v plasteh najbolj izrazito, naj bi prikazani rentgenski posnetki za Cr služili kot primer tudi za porazdelitev ostalih elementov. V mladi rji je izjema le žveplo, ki se nakopiči ločeno od ostalih elementov na meji jeklo/rja.

Črna analiza z mikrosondo v sliki 5 kaže količino istočasno nakopičenih elementov v prečnem metalografskem obrusku rje (preko debeline 0.08 mm), ki je bila stara 6 let. Istočasna kopičenja



Slika 2

Optična mikroposnetka rje v prečnih obruskih s temnimi, plastovitimi fazami, b) po 1 letu, c) po 2 letih izpostave



Slika 3

Rentgenski posnetek za Cr po 7 mesecih izpostave (240x)

Cr, Cu, Ni, S in P so značilna za temne, zaporne faze; Mn in Fe sta v nasprotju s temi elementi, enakomerno porazdeljena v rji.

Rentgenske strukturne preiskave v filmski tehniki so pokazale, da nastopa v sveži, hitro rastoči rji predvsem  $\gamma$  FeOOH (lepidokrokit), pri počasni kristalizaciji pa  $\alpha$  FeOOH (goetit). Po 1 letu se dodatno pojavi še magnetit, po 2 letih pa še hematit; v 6 let stari rji je narastla količina magnetita in hematita napram prvima vrstama. Strukturo plastovitih faz, obogatenih na legurnih elementih, pa ni bilo možno nedvoumno ugotoviti, verjetno zaradi amorfne strukture. Vendar pa je

difraktometrijska tehnika preiskave pokazala, da gre zelo verjetno, za bazične sulfate ali fosfate Cr, Cu in Ni.

Glede žvepla omenjajo še naslednje: pri očnem pregledu površine jekla v začetni fazi rjavenja v industrijskem okolju, so v dnu korozijskih zajed opazovali točkaste naslage belih soli. Mikrosonda in Debye-Scherrer posnetki so nedvomno pokazali, da so naslage železov sulfid ( $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Opazovanja tekom 6 let rjavenja so kvalitativno pokazala, da doseže kopičenje žvepla po 2 letih najvišjo vrednost, tekom nadaljnjih 2–3 let pa ta pade na povprečno vsebnost žvepla v rji.

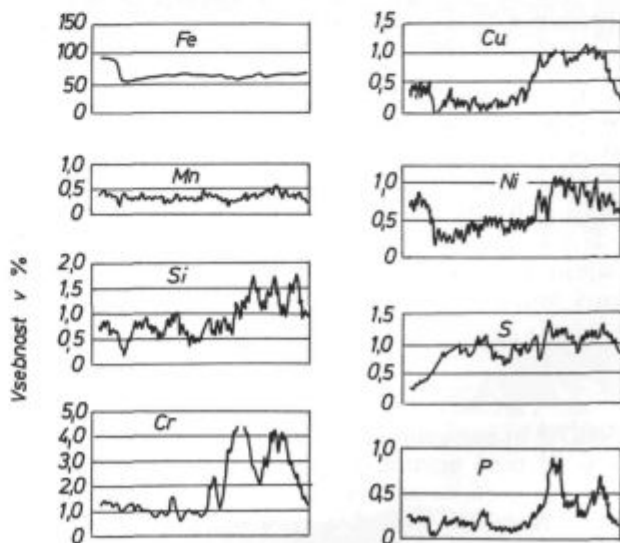
Preiskave rje z rasternim elektronskim mikroskopom.

Preiskave prečnih obruskov (preko fazne meje jeklo/rja) z rasternim elektronskim mikroskopom



Slika 4

Rentgenski posnetek za Cr po 6 letih izpostave (620x)



Slika 5

Crtna analiza količine elementov preko rjaste plasti, debeline 0,08 mm

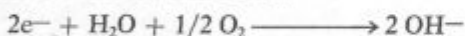


na vzorcih nelegiranega in nizko legiranega jekla, ki so bili 6 let izpostavljeni industrijski atmosferi, so pokazale, da je rjasta plast na jeklu, ki je odporna na atmosfersko korozijo, skoraj brez por in trdno povezana z jeklom. Na nelegiranem jeklu pa je povezava rje z jeklom rahla in so v rji vidne pore in razpoke. Na vodoravnih obruskih rje kažejo posnetki z rasterskim mikroskopom, da se v porah rje nelegiranega jekla vrše korozijski procesi in so korozijski produkti, ki naj bi bili s hidrolizo nastali železovi hidroksidi, na posnetkih dobro razpoznavni. Pri jeklih odpornih na atmosfersko korozijo pa takih korozijskih mest ni in je rja gosta in pasivna.

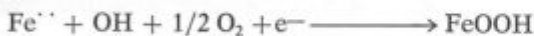
Tolmačenje rezultatov.

Atmosferska korozija jekla je elektrokemičen proces; na površini kovine delujejo v prisotnosti vlage in kisika številni galvanjski mikroelementi v statistični porazdelitvi. Nastajanje in obseg korozijskih reakcij bo zavisel od tega, kako pogosto in izdatno se izmenjujejo mokra in suha obdobja, kako visoka je povprečna letna temperatura in koliko je jeklo izpostavljeno vplivu sonca in dežja. Pri spodnji razlagi korozijskih reakcij je vzeta za osnovo galvanjski mikro člen različnega ozračenja po U. R. Evansu.

Na lokalnih anodah mikrogalvanskih korozijskih členov se jeklo topi v elektrolitu (vlaga) ob nastajanju železovih, kromovih in drugih ionov in ob sproščanju elektronov. Elektroni tečejo preko kovine h katodi, kjer jih sprejme zračni kisik ob tvorbi OH ionov:



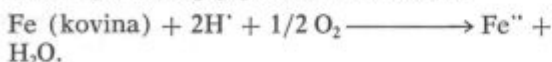
Železovi ioni se ob oksidaciji vežejo z OH ioni v rjo:



To je splošen potek rjavenja železa v okolju, ki je revno na SO<sub>2</sub>. Nastali železov hidrat je porozen, netesen, zato lahko korozija napreduje tudi pod njegovimi naslagami.

Če poteka korozija jekla v zraku, ki vsebuje SO<sub>2</sub>, je treba računati še z naslednjimi reakcijami, ki povečujejo korozijski obseg:

SO<sub>2</sub>, ki ga rja absorbira, reagira z OH ioni elektrolita ob tvorbi HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ki se s kisikom oksidira v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> t. j. daje SO<sub>4</sub> in H ione. Sulfatni ioni lahko dajejo z železovimi FeSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, preostali vodikovi ioni pa raztapljajo dodatno železo:

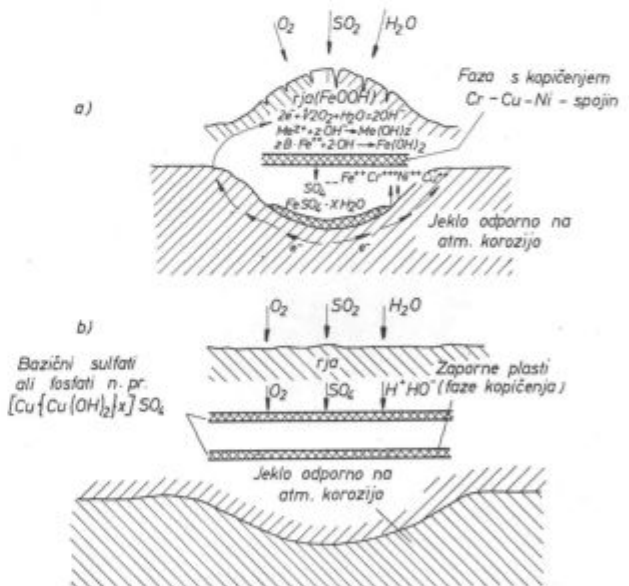


Ob vsakokratnem močenju hidrolizira FeSO<sub>4</sub> v FeOOH in ponovno nastanejo vodikovi (in sulfatni) ioni, ki tope novo železo. Korozija je torej katalitično pospešena zaradi učinka SO<sub>2</sub>. Kot smo omenili, je bila tvorba železovega sulfata pri koroziji jekla resnično dokazana. Ker je železa v jeklu mnogo več kot legurnih elementov, bo predvsem nastajal železov sulfat, vendar lahko predpostav-

ljamo, da v prisotnosti kromovih, bakrovih in drugih ionov, nastajajo tudi sulfati le-téh, ki potem s časom preidejo v težko topne kompleksne bazične sulfate. Če se sulfatni ioni vežejo na Cr in Cu kot težko topna spojina, se prepreči nastanek vodikovih ionov (ne nastopa hidroliza) in s tem omenjeno dodatno raztapljanje železa.

Poleg sulfatov naj bi v korozijskem procesu nastajali tudi fosfati, pri čemer se predpostavlja izmenjalne reakcije. Za primer je navedena reakcija Cu z FeSO<sub>4</sub> in OH ioni ob tvorbi bazičnega bakrovega sulfata Cu/Cu(OH)<sub>2</sub>/x SO<sub>4</sub> ozir. fosfata. Ker mora biti za potek takih izmenjalnih reakcij na razpolago določena, kritična koncentracija bakrovih ionov v elektrolitu, je razumljivo, da so izločanja teh elementov v rji ritmična. Časovni razmak med izločanja zavisi od vsebnosti jekla na legurnih elementih, sulfatne količine v rji ter še pogojev, kot so vlaga in temperatura.

Sama debelina rje ne vpliva na zmanjšanje korozijske hitrosti, pač pa je merodajna gostota zaporne plasti in z njo povezano učinkovito zapiranje votlin in razpok. To potrjuje ugotovitev, da nelegirano jeklo z enako debelino rjaste plasti, rjavi naprej z nezmanjšano hitrostjo. Poleg bazičnih sulfatov in fosfatov pa v starejši rji nastopajoča hematit in magnetit tudi doprinašata k zmanjševanju korozijske hitrosti, ker dodatno utrjujeta in zgoščata zaščitno plast.



Slika 6  
Shematski prikaz tvorbe zapornih plasti v rji, a) po 6 mesecih, b) po 2 letih

V sliki 6 je shematsko prikazana tvorba zaščitnih plasti po 6 mesecih (slika a) in po 2 letih (slika b). Po 6 mesecih faze z nakopičenimi legurnimi elementi še niso dovolj tesne, tako, da so SO<sub>4</sub> ioni prodirajo skozi in povzročajo tvorbo FeSO<sub>4</sub> na anodnih predelih površine. Po 2 letih pa sulfatni ioni zaradi zatesnitve zapornih plasti, ne

morejo več prodreti do kovinske površine, kar prepreči tvorbo železovega sulfata.

Zaključno naj bi iz te razlage sledilo, da vsebuje jeklo odporno na atmosfersko korozijo v svoji rji zaporne plasti, ki otežujejo dostop vlage in plinov h kovinski površini in vežejo sulfatne ione ob tvorbi težko topnih kompleksnih bazičnih sulfatov.

V japonskih raziskavah (6) je bilo uporabljeno jeklo z 0.4 % Cr, 0.4 % Cu, 0.07 % P in 0.2 % Ni. Podana je krivulja izgube teže v odvisnosti od časa korozijske izpostave v obmorski-industrijski atmosferi. Za 2 leti iznaša izguba debeline 0.063 mm, kar je skoraj polovico več od ameriške navedbe za isto dobo. Maksimalna globina zajed je bila po 2 letih blizu 0.2 mm. Iz krivulje, ki sega do 3 let, sledi, da je izguba debeline po 3 letih 0.07 mm.

Japonci opisujejo v gornjem članku predvsem preiskave o porazdelitvi legurnih elementov v korozijskih zajedah in na okolni površini. V zajedah so opazovali predvsem lokalno kopičenje Cr, Cu in P v rji in sicer v votlinah in razpokah, dočim ni bilo kopičenja Ni. Na površini okrog zajed in na zunanji površini rje nad zajedami pa ni bilo kopičenja legurnih elementov. S tem žele poudariti, da nastaja kopičenje legurnih elementov le v korozijskih zajedah.

Kot spojine zapornih plasti smatrajo hidrokside Cr in Cu in fosfate, ne da bi to kakorkoli dokazovali. Ker je topnostni produkt hidroksidov Cr in Cu ter fosfatov Cr in Fe le tisočinka onega za železov hidroksid, smatrajo, da se te spojine učinkovito izločajo v napakah rje in jih zatesne.

Iz literarnih podatkov sledi, da glede vrste spojin, ki nastajajo z legurnimi elementi v zapornih plasteh, mnenja niso enotna, pač pa se strinjajo glede učinka plasti. Verjetno tudi razlaga mehanizma nastanka plasti, ki jo podaja nemška literatura, še ni dokončna.

#### Preizkušnja domačega jekla

Domače jeklo, oznake JEKOR, proizvod Železarne Jesenice, s katerim smo vršili korozijske preizkuse, je bila pločevina, debeline 2 mm. Dobavljeni vzorci so bili bodisi peskani, bodisi luženi.

Kemični sestav jekla:

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Cu	% Ni	% Al
0.10	0.43	0.54	0.075	0.005	0.48	0.35	0.52	0.069

Sestav jekla je v mejah, ki smo jih navedli za CORTEN A; % P in Cr sta na spodnji meji.

Mehanske lastnosti pločevine ustrezajo zahtevam za CORTEN A.

Korozijsko preizkušnjo smo vršili na ploščicah 10 × 10 cm s kratkodobnimi informativnimi preizkusi v korozijskih komorah in z dolgodobno zunanjo izpostavo v Ljubljani in Bohinju.

Poizkusi v slani komori so trajali 2 meseca. Korozijske zajed, ki smo jih opazovali v prečnih metalografskih obruskih, so hitro nastale in napredovale in so segale po 1 mesecu do največ 0.15 mm globoko, po 2 mesecih pa do 0.30 mm. Naj pri tem omenimo, da so imeli peskani vzorci že v dobavnem stanju povprečno 0.05 mm globoke zajed, luženi pa 0.02—0.03 mm globoke. Poizkusi v slani komori potrjujejo mnenje, da uporaba jekla v obmorski atmosferi ni priporočljiva.

Poizkusi v SO<sub>2</sub>-komori, kjer je bil medij vlažen zrak z dodatkom 1 % SO<sub>2</sub>, so trajali 1 mesec. Globina korozijskih zajed je bila le 0.05 mm, kar bi kazalo, da je korozijski vpliv SO<sub>2</sub> znatno manjši kot je vpliv kloridov.

Poizkusi v naravnem okolju.

Za oceno jekla so pomembnejši »prirodni« poizkusi. Kot omenjeno, smo večje število peskanih ozir. luženih vzorcev izpostavili v ljubljanski atmosferi, ki jo smatramo že kot industrijsko, in v bohinjski atmosferi, ki je podeželska. V polletnih časovnih razmakih smo ugotavljali obseg in globino korozije na prečnih metalografskih obruskih, ki smo jih izdelali od vsaj po 3 vzorcev za vsako okolje. Zadnja opazovanja so bila po 2 letih izpostave in se poizkusi še nadaljujejo.



Slika 7

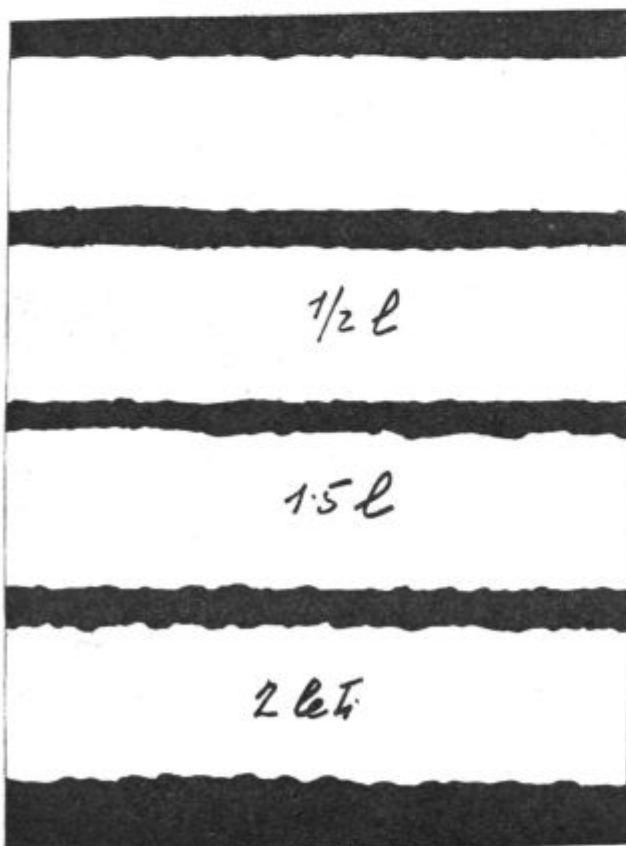
Korozijske zajed v prečnih metalografskih obruskih pločevine, nom. debeline 2 mm, iz ljubljanske izpostave

Atmosferska korozija jekla, kot smo spoznali že iz literaturnih podatkov, se vedno pojavlja v obliki številnih lokalnih zajed, dočim je površina med njimi še nenačeta, tako, da v preseku še najdemo mesta s prvotno debelino vzorca.

Primere razjedenosti površine (korozijske zajede) in napredovanje zajed s časom kažejo posnetki prečnih obruskov v sliki 7, ki velja za ljubljansko in v sliki 8, ki velja za bohinjsko atmosfero. Kot prvi je vsakokrat podan primerjalni obrusek dobavnega, peskanega stanja, zatem pa posnetki vzorcev, ki so bili pol, eno, eno in pol in 2 leti izpostavljeni vplivu ljubljanskega okolja (na dvorišču Zavoda). Za bohinjsko atmosfero nismo ocenjevali vzorcev po 1 letu, zato obrusek za to dobo ni vključen. Iz posnetkov je razvidno kako korozija s časom napreduje. Napredovanje je močnejše v ljubljanski atmosferi kot v bohinjski, kar je posebno dobro vidno iz posnetkov po 2 letni izpostavi.

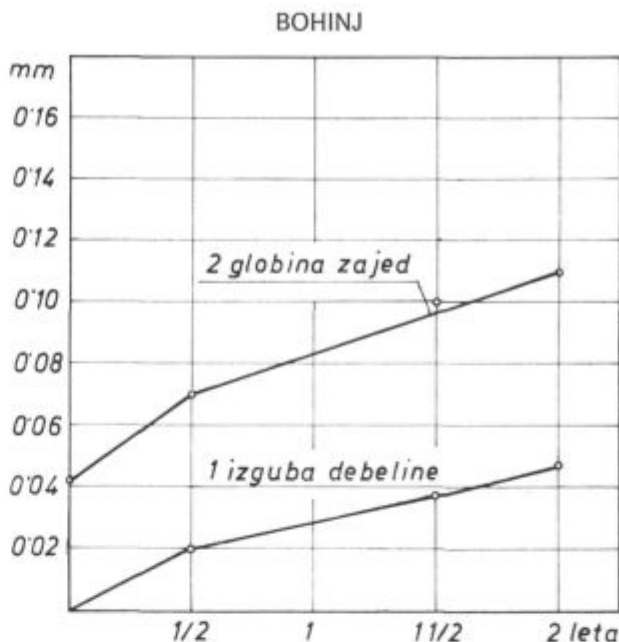
V obruskih ozir. na njihovih posnetkih smo na različne načine ugotavljali izgubo debeline jekla in merili največjo globino korozijskih zajed. Ti podatki so podani v slikah 9 in 10.

Za bohinjsko atmosfero iznaša izguba debeline po 2 letih povprečno 0.047 mm, za ljubljansko pa 0.09 mm. Za bohinjsko izpostavo je značilno, da izguba debeline in maks. globina zajed s časom



Slika 8

Korozijske zajedne v prečnih metalografskih obruskih ploščevine, nom. debeline 2 mm, iz bohinjske izpostave



Slika 9

Napredovanje globine korozijskih zajed in izgube debeline s časom v bohinjskem okolju



Slika 10

Napredovanje globine korozijskih zajed in izgube debeline s časom v ljubljanskem okolju

očitno padata, dočim je za ljubljansko izpostavo opazen le rahel padec izgube debeline s časom, izrazitejši pa za globino zajed. To dejstvo si razlagamo tako, da se globina zajed v ljubljanski atmosferi sicer zmanjšuje, da pa so zajedne napredovale v širino, kar je jasno vidno iz zadnjega posnetka v sliki 7.

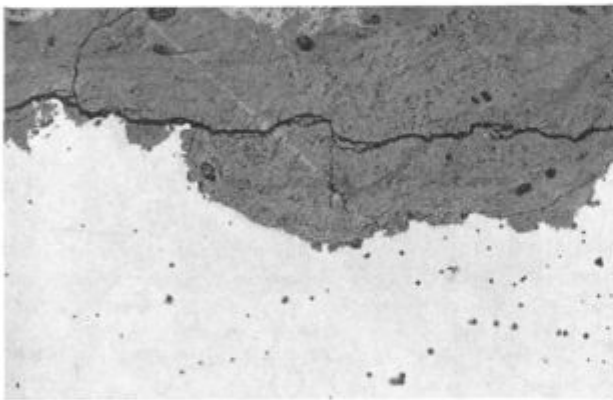
Največja globina korozijskih zajed po 2 letih izpostave doseže v bohinjskih vzorcih 0.11 mm, v ljubljanskih pa 0.16 mm, kar ne presega tujih navedb.

Izguba debeline jekla, posebno v ljubljanskih vzorcih je večja, kot jo navaja literatura, zato smo kontrolirali rezultate za 2 leti še z določitvijo izgube teže po odstranitvi korozijskih produktov. Iz izgube teže preračunane izgube debeline so bile za bohinjško okolje 0.05 mm, za ljubljansko pa 0.095 mm, kar potrjuje rezultate, ki smo jih dobili iz obruskov.

Po podatkih literature naj bi bila izguba debeline po 2 letih v industrijski atmosferi približno polovica naše t. j. 0.04—0.06 mm. Večje izgube ne bi bile odločilne za uporabnost jekla v arhitektonske namene, pač pa je bistvena zahteva, da se korozija s časom ustavi. Dočim je ustavljanje korozije za bohinjške vzorce že očitno, pa bodo za ljubljanske vzorce dale odločilen odgovor bodoče meritve po 3 ali več letih.

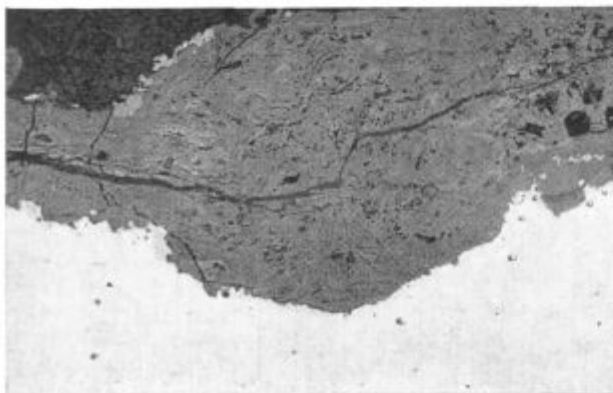
Zaradi prevelikih izgub debeline, smo izvedli še preiskave na kopičenje legurnih elementov v rji in na pojav plastovitih faz z optično mikroskopijo in z elektronskim mikroanalizatorjem. (Preiskave je izvršil Metalurški inštitut v Ljubljani pod vodstvom Dr. ing. Kosca, ki se mu na tem mestu najlepše zahvaljujem.)

Optični mikro posnetki rje v prečnih obruskih vzorcev iz dveletne ljubljanske izpostave so pri-



Slika 11

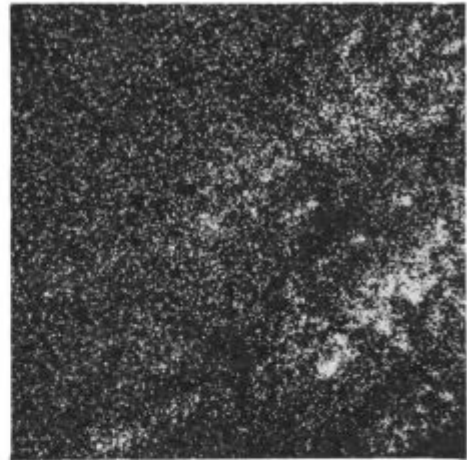
Optični mikroskoposnetek rje v prečnem obrusku s temnejšimi, vijugastimi fazami (200x) iz 2 letne ljubljanske izpostave



Slika 12

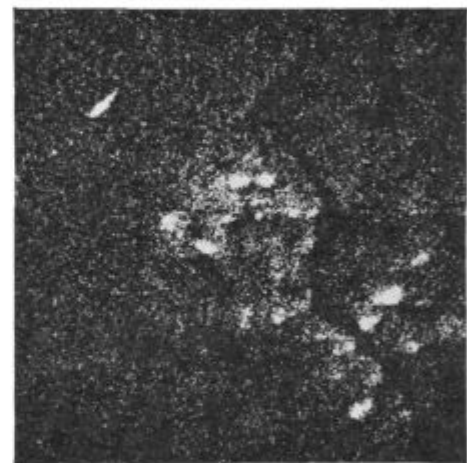
Kot sl. 11 — drugo mesto

kazani v slikah 11 in 12 pri 200x povečavi. V rjastih naslagah korozijskih zajed so vidne temnejše vijugaste faze, ki jih po razlagi v literaturi, smatramo za izločene spojine legurnih elementov.



Slika 13

Rentgenski posnetek za Cr po 1.5 letni izpostavi v Bohinju (420x)



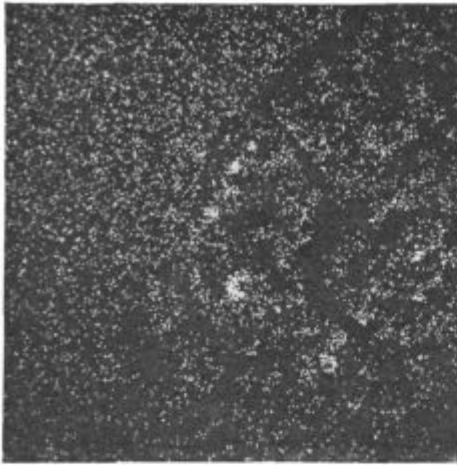
Slika 14

Rentgenski posnetek za S po 1.5 letni izpostavi v Bohinju (420x)

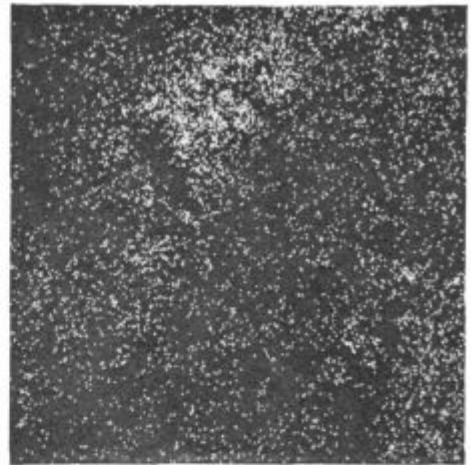
Lokalno kopičenje legurnih elementov je bilo s pomočjo mikroanalizatorja preiskano tako na bohinjških kot ljubljanskih vzorcih. Primere kopičenja v bohinjških vzorcih po 1.5 letni izpostavi kaže slika 13 za Cr, slika 14 za S in slika 15 za P pri 420x povečavi, dočim je v sliki 16 podan posnetek E-sestave pri isti povečavi, ki kaže plast rje v kateri so bila kopičenja posneta. Glede na vse elemente velja, da so izrazita kopičenja za Cr, S in Si, dočim so manj izrazita za P in Cu.

Za ljubljanske vzorce po 2 letni izpostavi so primeri kopičenja podani v slikah 17 za Cr, 18 za Cu, 19 za Si, v sliki 20 pa je zopet podan posnetek E-sestave s položajem rjaste plasti. Kopičenja Cr, Cu in S so jasno vidna predvsem za zgornje plasti rje, kopičenja P in Si pa so porazdeljena po vsej rji.

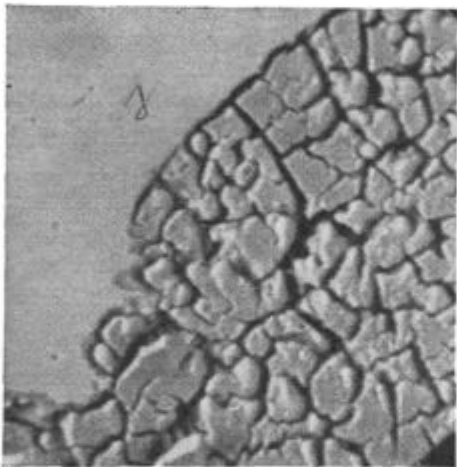




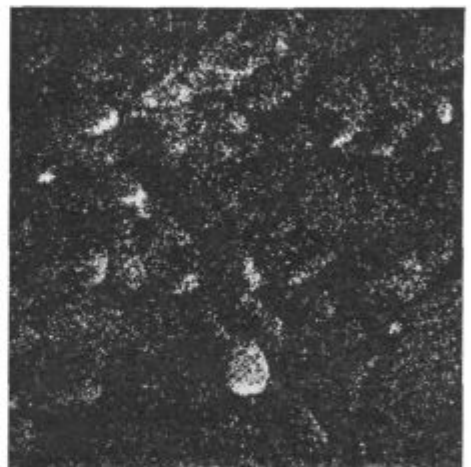
Slika 15  
Rentgenski posnetek za P po 1.5 letni izpostavi v Bohinju  
(420 ×)



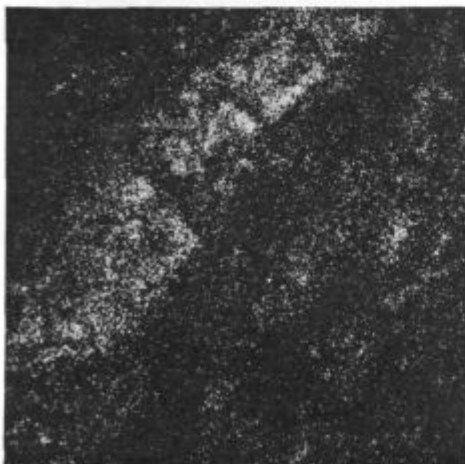
Slika 18  
Rentgenski posnetek za Cu po 2 letni izpostavi v Ljubljani  
(420 ×)



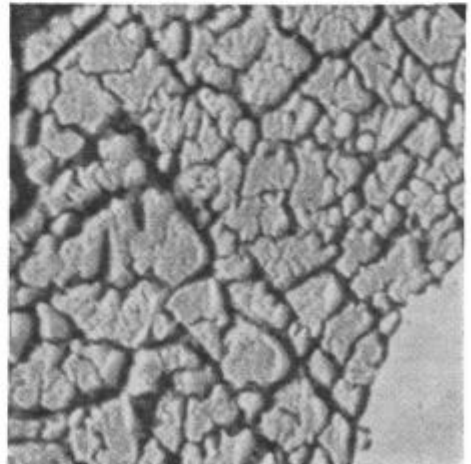
Slika 16  
Posnetek E-sestave (420 ×), ki kaže plast rje, iz katere so  
rentgenski posnetki slik 13—15



Slika 19  
Rentgenski posnetek za Si po 2 letni izpostavi v Ljubljani  
(420 ×)

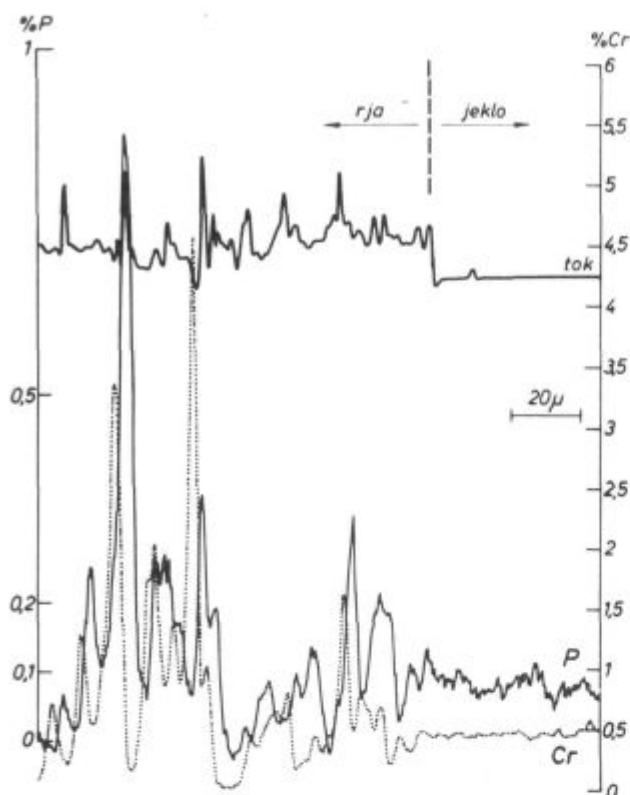


Slika 17  
Rentgenski posnetek za Cr po 2 letni izpostavi v Ljubljani  
(420 ×)



Slika 20  
Posnetek E-sestave (420 ×), ki kaže plast rje, iz katere so  
rentgenski posnetki slik 17—19





Slika 21

Crtna analiza količine Cr in P preko rjaste plasti, debeline 0.11 mm v bohinjškem vzorcu iz 1.5 letne izpostave

V primerjavi s posnetkom za Cr iz nemške literature (slika 3), plastovitost v naših posnetkih ni tako izrazita, vendar je treba upoštevati, da so naše povečave  $2\times$  večje.

V krivuljah slik 21—24 je podana količina nakopičenih elementov preko debeline rje za 1 vzorec iz bohinske in 1 vzorec iz ljubljanske atmosfere. Posneti presek rje je debel ca 0.10 mm. Za bohinsko atmosfero sta bila preiskana 2 vzorca in so največja kopičenja iznašala za Cr 4.5—5 %, za P 0.3—0.8 %, za Cu 1.3—1.8 %, za Si 1.2—1.7 %, za S 0.18—0.22 % in za Ni 0—1.3 %.

V ljubljanskem vzorcu so maks. vrednosti za Cr, P, Cu in S podobne in sicer 4.6 %, 0.7 %, 1.1 % in 0.17 %, za Si pa 0.8 % in za Ni 0, vsaj v tem vzorcu.

V primerjavi s podatki iz literature (slika 5) je velika le razlika v žveplu, ki ga je v naših vzorcih znatno manj. Zanimivo je, da v ljubljanskih vzorcih ni več žvepla kot v bohinskih.

Iz teh preiskav sledi, da v domačem jeklu nedvomno potekajo procesi ritmičnega izločanja legurnih elementov, ki vodijo do tvorbe zapornih plasti in da so te tudi že nastale, vendar sodimo predvsem za ljubljanske vzorce, da plasti še niso dovolj razsežne in tesne. Verjetno je to posledica nizke vsebnosti jekla na kromu, fosforju in še dejstva, da vremenski pogoji na začetku izpostave niso bili najugodnejši, ker smo pričeli s poizkusi koncem maja, ko deževje ni več tako pogosto. Sodimo, da bo proces tvorbe plasti potekal naprej

in da bodo plasti še postale zaporne, vendar po daljšem času in ob večji izgubi debeline, kot je podana z diagramom v sl. 1. Logično bi bilo, da poteka tvorba zapornih faz vse dotlej, dokler poteka korozija in z njo raztapljanje železa in legurnih elementov.

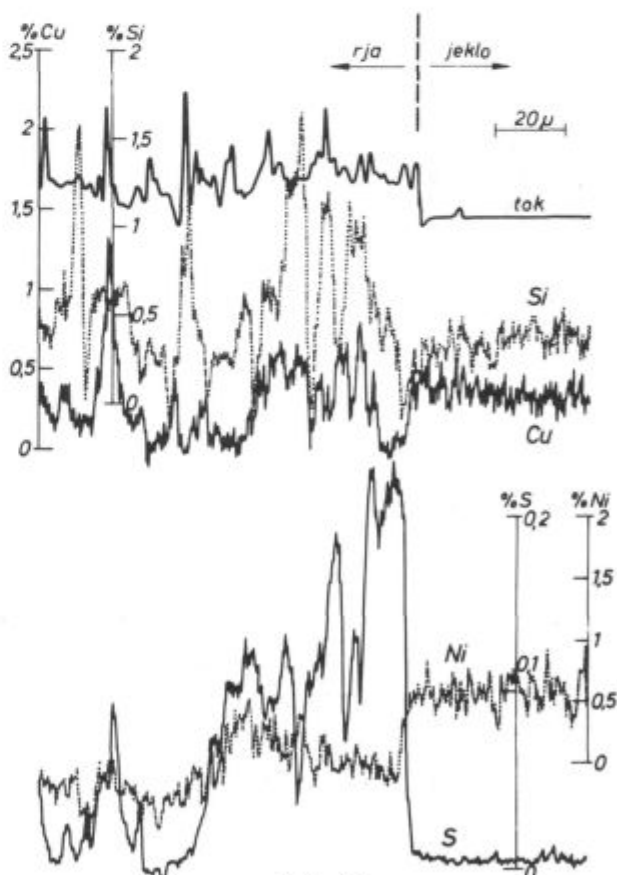
Omenimo še, da so naši vzorci obojestransko izpostavljeni vremenskim vplivom in izguba debeline sestoji iz korozijskih izgub obeh površin. Predpostavljamo, da velja to tudi za nižje izgube, ki so navedene v literaturi, čeprav avtorji tega izrecno ne povedo. Če bi bila ena stran vzorcev zaščitena s premazom (kot se priporoča za notranje površine v praksi), bi bila izguba debeline polovična.

#### Dodatna preiskava

Na neki stavbi je bilo za fasadne elemente uporabljeno italijansko jeklo odporno na atmosfersko korozijo.

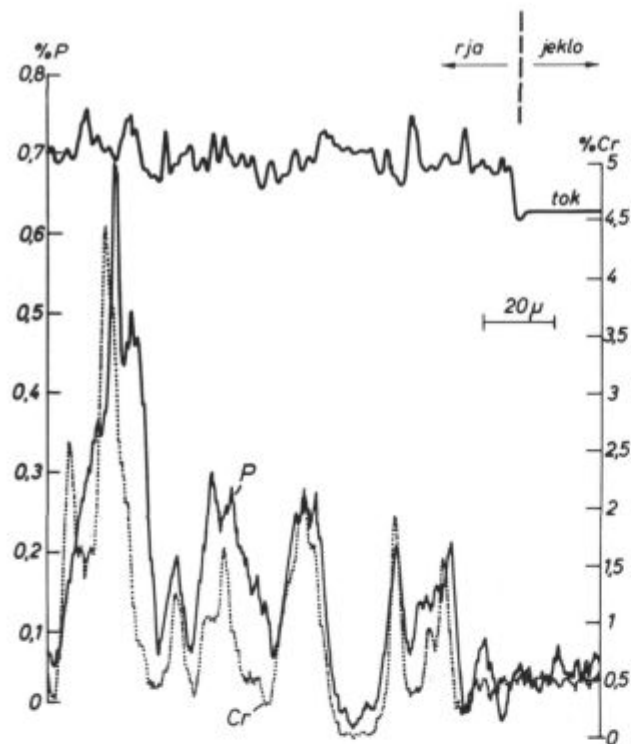
Sestav jekla:

% C	% Si	% Mn	% P
0.09	0.47	0.57	0.15
% S	% Cr	% Cu	% Ni
0.014	0.64	0.35	0.30

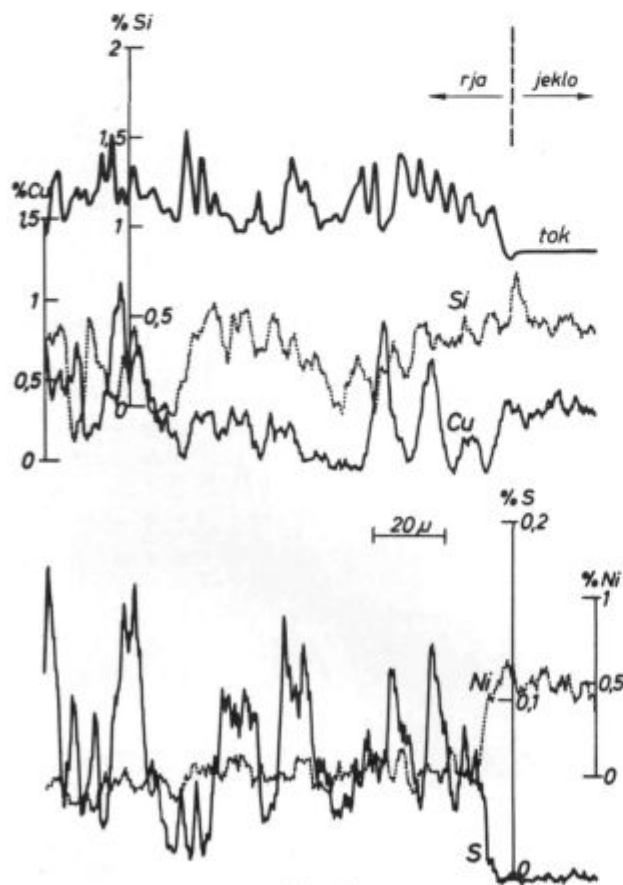


Slika 22

Crtna analiza količine Cu, Si, S in Ni preko rjaste plasti, debeline 0.11 mm v bohinjškem vzorcu iz 1.5 letne izpostave



Slika 23  
Crtna analiza količine Cr in P preko rjaste plasti, debeline 0.13 mm v ljubljanskem vzorcu iz 2 letne izpostave



Slika 24  
Crtna analiza količine Cu, Si, S in P preko rjaste plasti, debeline 0.13 mm v ljubljanskem vzorcu iz 2 letne izpostave

Vsebnost kroma je tudi v tem jeklu nižja od spre-  
daj navedene optimalne, vendar nekaj višja kot  
v domačem jeklu, vsebnost fosforja pa je na zgor-  
nji meji.

Fasadne plošče, debeline 2 mm, so bile monti-  
rane in izpostavljene zunanji, mestni atmosferi  
pred približno 1 letom. Notranja stran plošč ni  
zaščitena z nekim premazom; plošče so na nosilno  
konstrukcijo pritrjene tako, da lahko ob njihovi  
notranji strani kroži zrak.

Odrezali smo vzorce za obruske (v oktobru  
1972) iz 3 plošč in sicer z južne in severne strani  
in s pročelja.

Korozijske zajede v prečnih metalografskih  
obruskih so prikazane v sl. 25; zgornji posnetek  
je primerjalni in kaže dobavno stanje. Največje  
globine korozijskih zajed so:

	na zunanji strani	na notranji strani:
pročelje	0.11 mm	0.07 mm
južna stran	0.12 mm	0.08 mm
severna stran	0.13 mm	0.09 mm
povprečno	0.12 mm	0.08 mm

Največja globina zajed na domačih vzorcih iz  
ljubljske atmosfere je bila po 1 letu 0.13 mm.

Izmerjena izguba debeline na gornjih vzorcih  
je bila največja za severno stran in znaša 0.078 mm,  
povprečje za vse 3 vzorce pa je 0.064 mm, kar je  
več kot smo dobili po 1 letu v ljubljanski atmo-  
sferi.

Ker imajo Italijani že dolgoletne izkušnje pri  
uporabi CORTEN jekla, lahko nedvomno pričaku-  
jemo, da se bo korozija jekla ustavila, vendar tudi  
ob večji izgubi debeline, kot jo navaja diagram  
sl. 1. Ker je izguba debeline, ki je nastala po 1 letu,  
večja kot je bila pri domačem jeklu, se je morala  
odtopiti večja količina legurnih elementov (poleg  
železa), kar bi lahko dalo več zaščitnih faz in hi-  
trejšo ustavitev korozije, o čemer se bomo pre-  
pričali z bodočimi meritvami.

Sestav italijanskega jekla in široke analize  
meje iz literature<sup>1</sup> vodijo k zaključku, da se COR-  
TEN A izdeluje tudi z nižjim procentom kroma  
kot je optimalni, enoletni rezultati izgube debe-  
line italijanskega jekla pa potrjujejo mnenje, da  
se pri tem dopušča večja izguba debeline. Pri jeklu  
ki se uporablja v arhitektonske namene, to ne bi  
bilo pomembno, pri uporabi jekla za nosilne kon-  
strukcije pa lahko postane vredno upoštevanja.  
Pri dinamično obremenjenih konstrukcijah bi  
bilo treba preiskati še vpliv korozijskih zajed na  
utrujenostno odpornost.

### ZAKLJUČKI

— Dvoletna korozijska izpostava domačega je-  
kla, odpornega na atmosfersko korozijo, v pode-  
želskem in mestnem (industrijskem) okolju in iz-

vedene preiskave kažejo, da so izgube debeline jekla vsled korozije na splošno večje, kot jih navaja citirana literatura, predvsem za industrijsko okolje. To velja tudi za enoletno izpostavo italijanskega jekla.

— Ustavljanje korozije s časom, ki je bistveno za uporabno vrednost jekla, je po dveletni izpostavi v podeželski atmosferi že očitno, dočim je v industrijski še neizrazito, verjetno opočasnjeno. Glede na dejstvo, da je kopičenje legurnih elementov v rji, ki vodi do tvorbe zapornih plasti, očitno, sodimo, da se bo korozija tudi v industrijskem okolju ustavila, vendar po daljšem času in ob večji izgubi debeline. Vzrok za počasnejši nastanek učinkovitih zapornih plasti bi lahko bila nizka vsebnost kroma in morda tudi fosforja v domačem jeklu in vremenski pogoji na začetku izpostave.

— Sestav tujega jekla in njegova enoletna izguba debeline, potrjujeta mnenje, da je hitrost nastanka učinkovitih zapornih plasti v rji in z njo povezana izguba debeline, odvisne od sestave in vremenskih pogojev.

#### Literatura

1. ITALSIDER, s. p. a. Genova: prospekt »Che cos'è il CORTEN«
2. Der Bauingenieur 43 (1968), zvezek 2, s. 65
3. Annales de l'ITBP, dec. 1969, Nr. 264, s. 1891
4. SIDEREXPORT: prospekt »L'acier CORTEN pour emplois architectoniques«
5. Archiv f. d. Eisenhtw., zvezek 4, april 1969, s. 341: G. Becher, D. Dhingra »Mechanismus d. Rostbildung auf witterungsbeständigem Stahl«
6. Transactions ISIJ, Vol. 11, 1971, s. 391: F. Moroishi, J. Satake, N. Fujino »Structure of rust layer formed on atmospheric corrosion resistant steel«

#### ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Artikel werden wetterfeste Corten Stähle, welche für die architektonische Zwecke, wie Fassadenverkleiderungen, angewendet werden, behandelt. Im einzelnen ist der Mechanismus der Rostschuttbildung erläutert, welches der Grund der Korrosionsbeständigkeit des Stahles in der Atmosphäre anzusehen ist.

Die Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeit eines einheimischen Stahles mit der Zusammensetzung 0.10 % C, 0.48 % Cr, 0.075 % P, 0.35 % Cu und 0.52 % Ni bei zweijähriger Auslegung in der Stadt (Industrie) und Landatmosphäre sind angegeben. Die Proben der Abmessung  $100 \times 100 \times 2$  mm sind beiderseits der Atmosphäre ausgesetzt. Die Korrosionstiefe an metallographischen Querproben gemessen betrug nach zwei Jahren 0.11 mm für Land und 0.16 mm für die Industrieumgebung. Der Dickenverlust war bei einer gleichlangen Aussetzung in der Landatmosphäre im Durchschnitt um 0.05 mm und in der Industrieatmosphäre um 0.09 mm grösser, wie das für ausländische Hersteller in der Literatur angegeben wird.

Aus der Dickenverlustkurve ist eindeutig zu entnehmen, dass der Dickenverlust in der Landatmosphäre mit der Zeit immer kleiner wird, wobei die Dickenverlustvermin-

derung in der Industrieatmosphäre noch nicht ausgeprägt ist. Die Untersuchungen an Lichtmikroskop und mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse haben ergeben, dass im Rost eine rhythmische Anhäufung der zulegierten Elemente verläuft, welche zu der Bildung der Schutzschichten führt. Die Wirkung dieser Schutzschichten ist in der Industrieatmosphäre noch nicht ausreichend, was — wie man es vermutet — eine Folge zu niedrigen Chrom und Phosphor Gehaltes im Stahl und der ungünstigen Anfangswetterbedingungen ist. Der Autor ist der Meinung, dass die Schichten dicht und absperrhaft werden, jedoch bei einem grösseren Dickenverlust und nach einer längeren Zeit, was die künftigen Messungen zeigen sollen. Die Untersuchungen an einem ausländischen Blech mit 0.09 % C, 0.64 % Cr, 0.15 % P, 0.35 % Cu und 0.30 % Ni, welches für die Fassadenverkleidung eines Hauses angewendet wurde, zeigen nach einem einjährigen Einfluss der Industrieatmosphäre auch einen grösseren Dickenverlust (0.064 mm), wie es für die 1 % Cr Corten Stähle als optimales Endverlust angewendet wird. Diese Feststellung bestätigt auch die Meinung, dass die Geschwindigkeit der wirksamen Absperrschichten und damit verbundener Dickenverlust von der Stahlzusammensetzung abhängig ist.

## SUMMARY

The paper presents the corrosion resistant Corten steel used in architecture. Mechanism of formation of protective layers in the rust which is the base of corrosion resistance of steel in atmosphere is detailedly described. Results of two-year corrosion tests in rural and industrial atmosphere with the home made steel with composition 0.10 % C, 0.48 % Cr, 0.075 % P, 0.35 % Cu, and 0.52 % Ni are given. Test samples were plates  $100 \times 100 \times 2$  mm, which were exposed to the influence of atmosphere from both sides. Depth of corrosion measured in transverse metallographic specimens was 0.11 mm for rural and 0.16 mm for industrial surroundings in two years. The thickness loss for the same period was greater than given by foreign references i.e. 0.05 mm for rural and 0.09 mm for industrial atmosphere. Thickness loss curve for rural atmosphere shows evidential decrease in thickness loss rate while this is not so clear for industrial

atmosphere. Investigations by optical microscopy and electron microanalyzer showed rhythmic accumulation of alloying elements in the rust which forms protective layers but these layers are not enough effective for industrial atmosphere probably due to low content of chromium and phosphorus in steel and due to unfavourable initial weather conditions. Author thinks that the layers will become self-sealing after longer time and greater thickness loss which further measurements may confirm.

Investigation of foreign sheet with analysis 0.09 % C, 0.64 % Cr, 0.15 % P, 0.35 % Cu, and 0.30 % Ni used for facade plates on a building showed also higher thickness loss (0.064 mm) after one-year influence of industrial atmosphere than the given final optimal value for steel with 1 % Cr. This finding can confirm the opinion that formation rate of self-sealing layers and with it connected thickness loss depend on steel composition.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена Corten-сталь употребляемая в архитектуре и её стойкость в атмосфере. Подробно объяснен механизм зарождения предохранительных слоев в ржавчине, которая представляет существенный медий коррозионной стойкости этой стали в атмосфере. Предложены результаты двухлетнего наблюдения коррозионной стойкости домашней стали с содержанием 0.10 % C, 0.075 % P, 0.48 % Cr, 0.35 % Cu и 0.52 % Ni в сельской и городской (индустриальной) среде. Образцы для опыта представляли пластины  $100 \times 100 \times 2$  мм, подвергнуты с обеих сторон воздействию атмосферы. Глубина коррозионных разбеданий после двух лет на сантиметрах в сельской окрестности была 0.11 мм а в промышленной среде 0.16 мм. Потеря толщины в этом же промежутке времени была в сельской среде 0.05 мм, в промышленной 0.09 мм, т.е. больше чем это известно из чужих информации (0.05 мм). Кривая потери толщины в сельской среде в течении времени очевидно понижается, в промышленной же среде остается недостаточно выразительной.

Исследования при помощи оптической микроскопии и электронного микроанализатора указали, что в ржавчине происходит

ритмическое накопление легированных элементов. Объясняют, что именно это есть причина образования предохранительного слоя, но этот слой в промышленной среде недостаточно действующий. Причина этого, возможно, низкое содержание Cr и P в стали, а также неблагоприятные метеорологические условия. Автор мнения, что образование предохранительного слоя стабилизируется после определенного продолжительного времени в ущерб толщине; это покажут предвиденные будущия исследования.

Исследование иностранной жести с содержанием 0.09 % C, 0.64 % Cr, 0.15 % P, 0.35 % Cu и 0.30 % Ni, которая употреблена для покрытия лицевой стороны одного здания показали, что влияние индустриальной среды в течении одного года показали потерю толщины в высоте 0.064 мм. Эта величина выше конечной, оптимальной потере указанной для сталь с содержанием 1 % Cr. На основании этого можно заключить, что образование стабильных предохранительных слоев стойких воздействию коррозии, а в связи с этим потери толщины жести, зависит от состава стали.