



Razvoj elektrokemijske metode za ocjenu kvalitete vrućeg pocinčanja na konstrukcijskim elementima s navojima



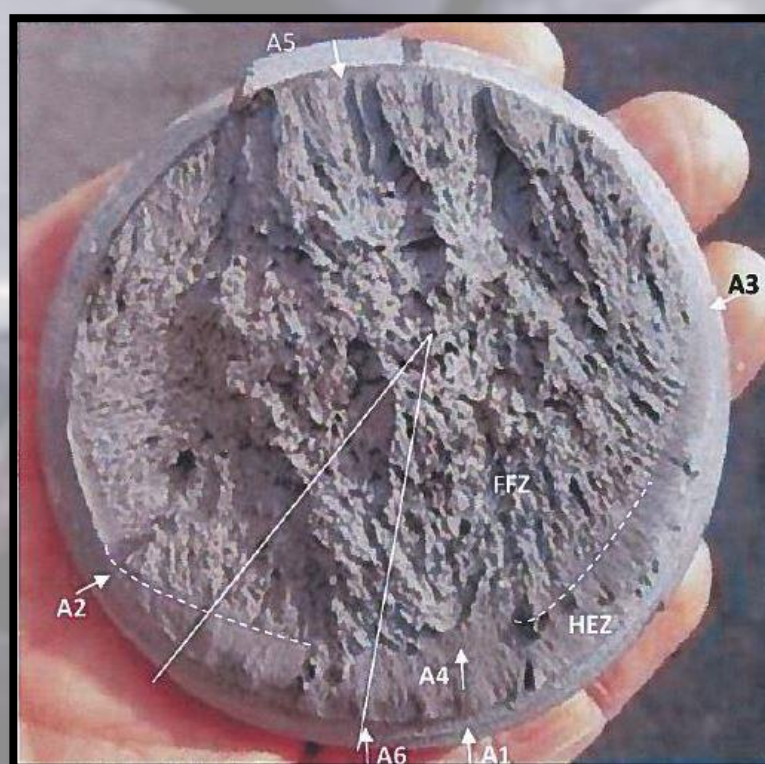
FKIT MCMXIX

Petra Švelić, Sanja Martinez

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19

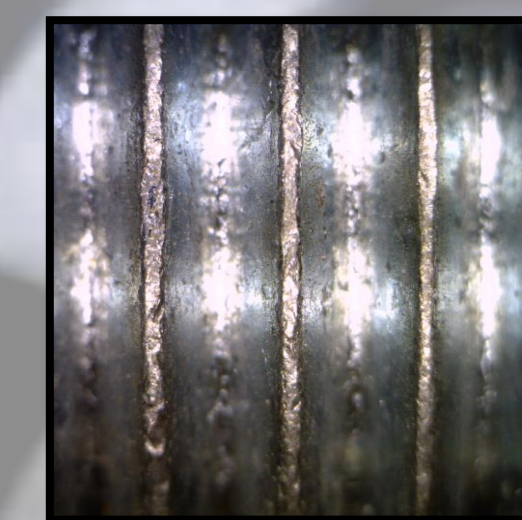
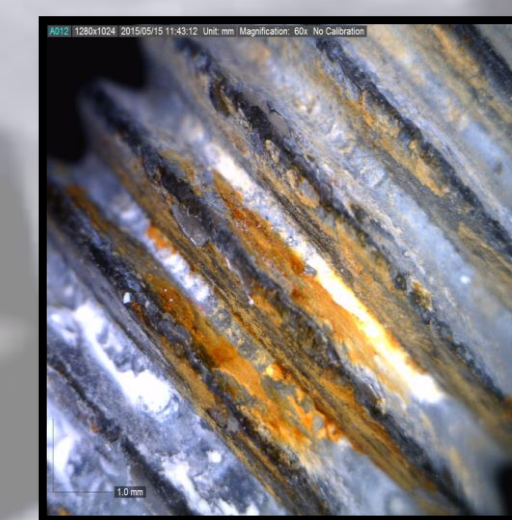
U ovom radu ispitivana je mogućnost primjene elektrokemijskih tehnika za ocjenu kvalitete vrućeg pocinčanja na elementima s navojima. Tijekom eksploatacije, najveća opasnost koja prijeti sigurnoj uporabi elemenata s navojima, je pojava korozije. Kako bi se dugoročno zaštitilo konstrukcijske elemente od korozije najčešće se koristi metoda vrućeg cinčanja uranjanjem u rastaljeni cink i naknadnim centrifugiranjem. Oštećenja elemenata s navojima i konačno njihova propast može dovesti do posljedica velikih razmjera na konstrukcijama. Primjer takvog događaja je pad istočnog dijela Oakland Bay mosta u San Franciscu i naknadni problemi sa vijcima prilikom obnove mosta. U svrhu razvoja elektrokemijske metode ocjene, vijci su podvrgnuti mikroskopskom pregledu, mjerenju debljine i hrapavosti prevlake, te elektrokemijskim mjerenjima potencijala površine, potencijala otvorenog kruga, polarizacijskog otpora i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Oakland Bay Bridge, San Francisco, California



Analizirani su uzorci svrstani u 4 grupe:

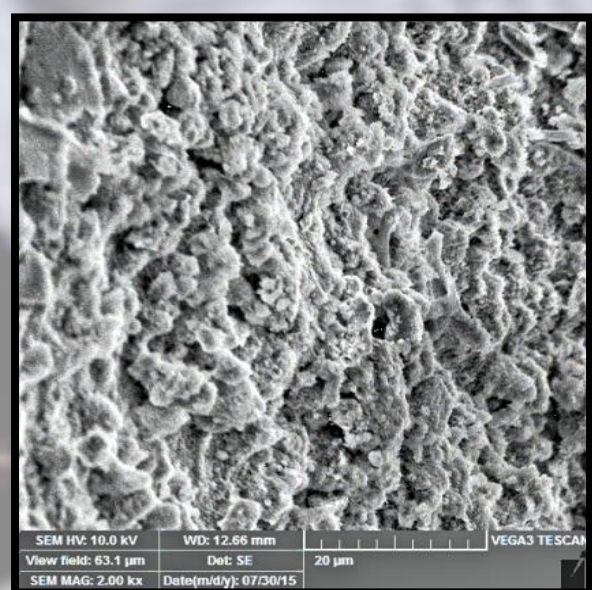
1. novi nekorišteni vruće pocinčani vijci; 2. vruće pocinčani vijci skladišteni tijekom 3 mjeseca na otvorenom; 3. vruće pocinčani vijci korišteni tijekom 1 godine i 4. elektrolitički pocinčani novi vijci.



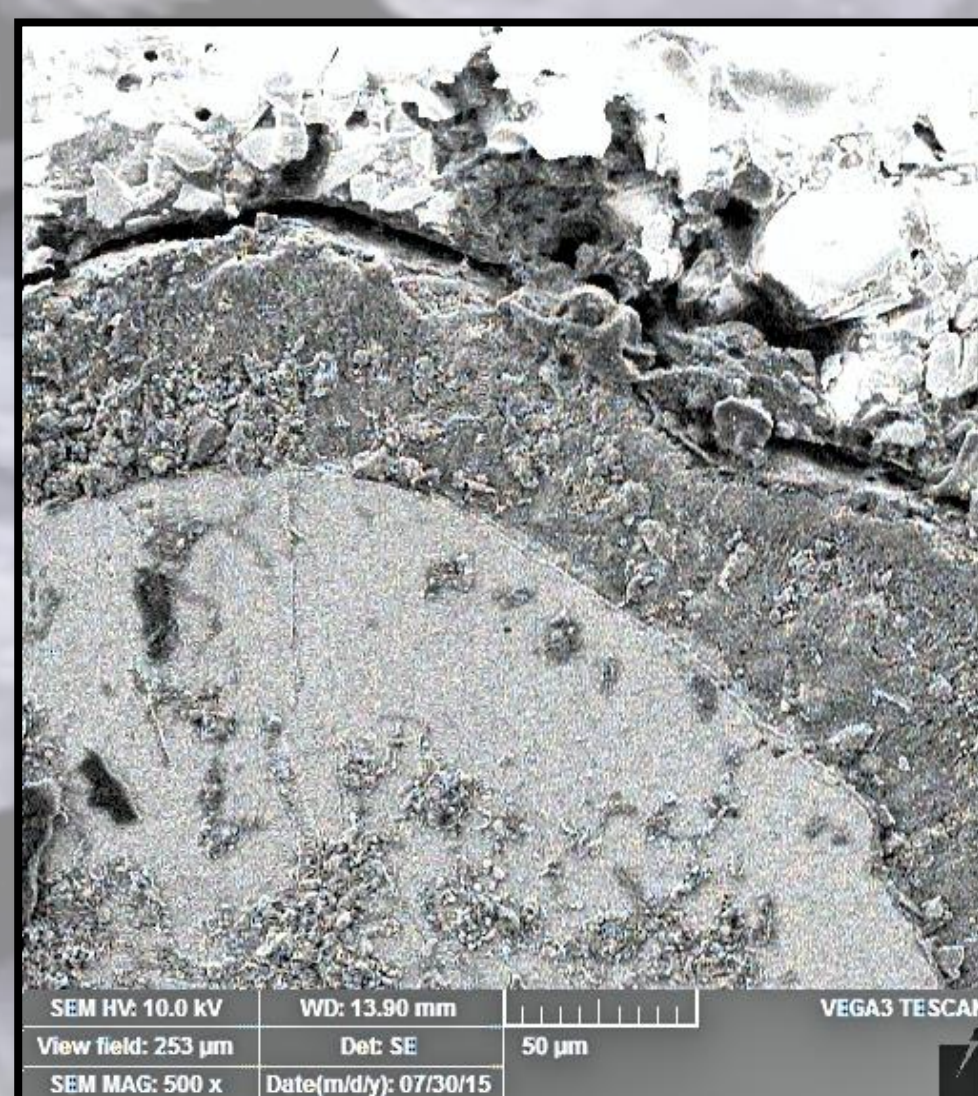
Korišteni i elektrolitički pocinčani vijak pod mikroskopskim povećanjem 60×

Vizualnim pregledom uzoraka vijaka utvrđena je varijacija u nijansi mat sive boje, količini bijele hrđe, korozijskih produkata i korozijskih oštećenja. Elektrolitički pocinčani vijci imaju sjajnu metalnu površinu, za razliku od vruće pocinčanih koji su mat sive boje.

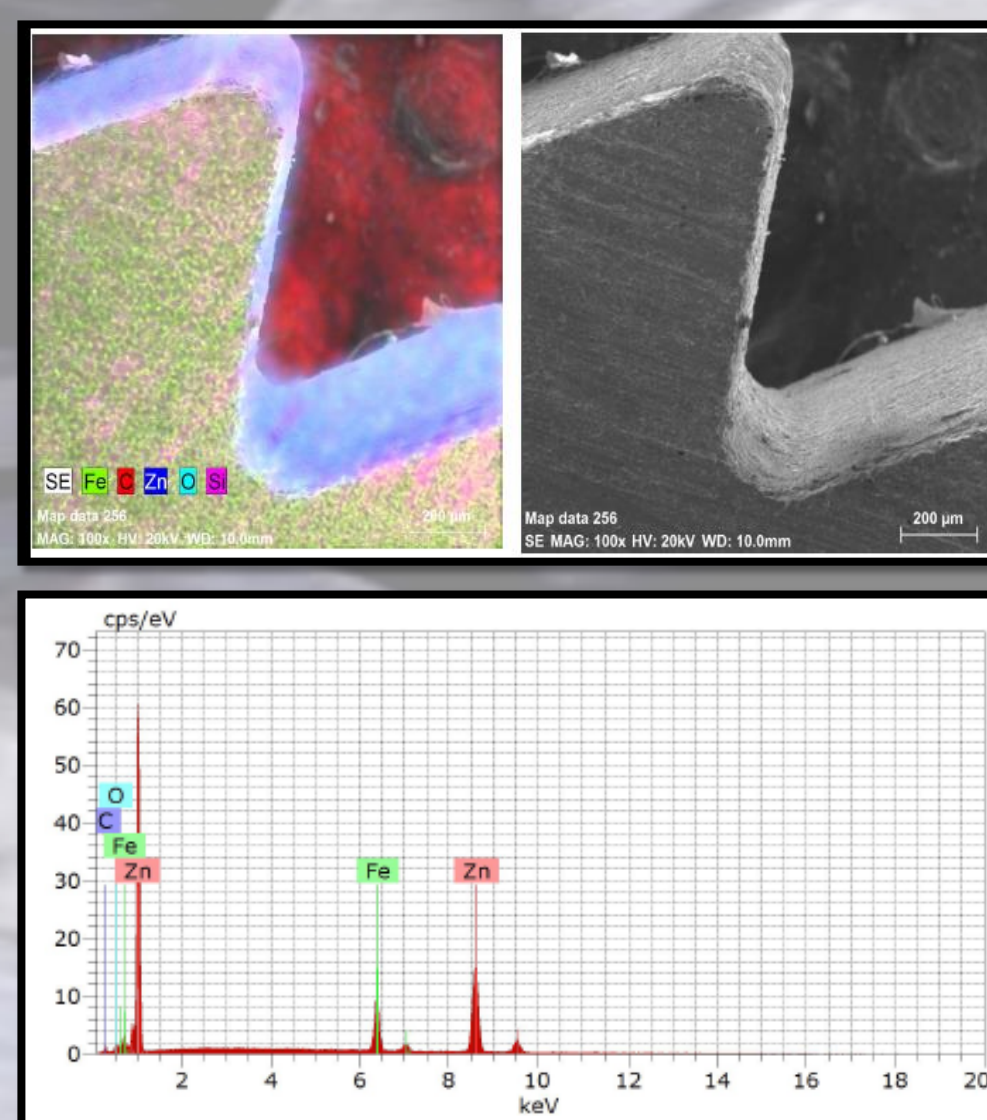
SEM slika navoja vijka pri povećanju od 2000×



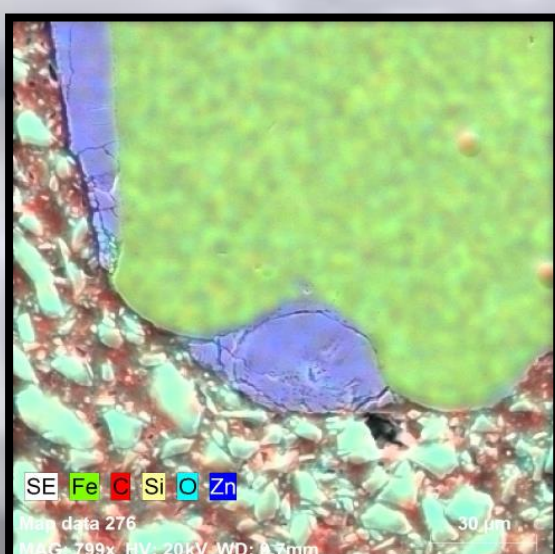
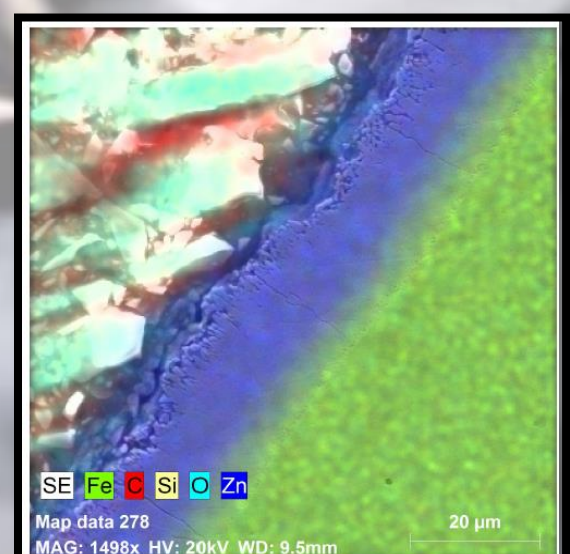
SEM slika presjeka navoja



EDS mapa navoja vijka



EDS mapa neoštećene i oštećene prevlake cinka

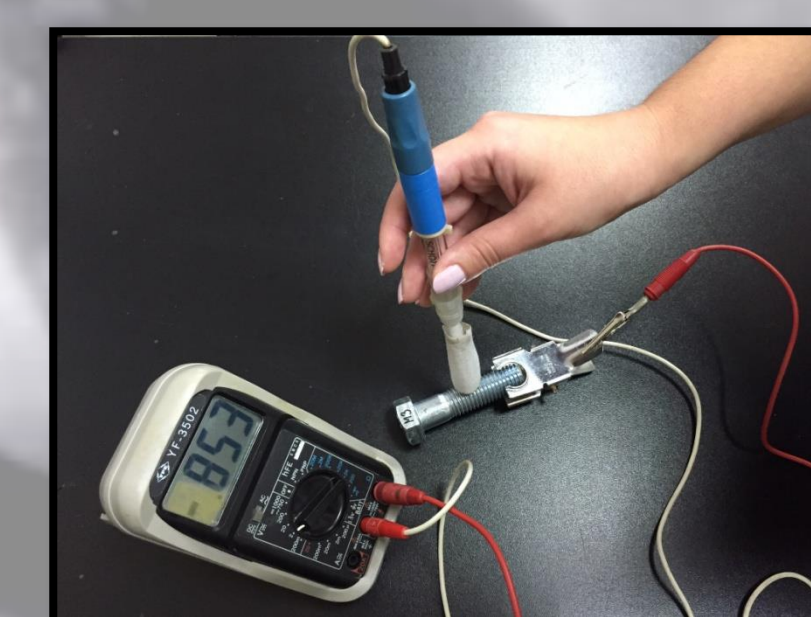


Analizom presjeka vijaka pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju od 2000× uočena je izrazito porozna mikrostruktura pokrivnog sloja i korištenih i nekorištenih vijaka. Primjetne su varijacije kvalitete prevlake na vrhovima navoja vijaka. EDS analizom jasno je vidljivo oštećenje prevlake. U slučaju oštećene prevlake uočljiv je mjestimični nedostatak cinka i izloženost čelika.

Mjerenje hrapavosti
prevlake cinka

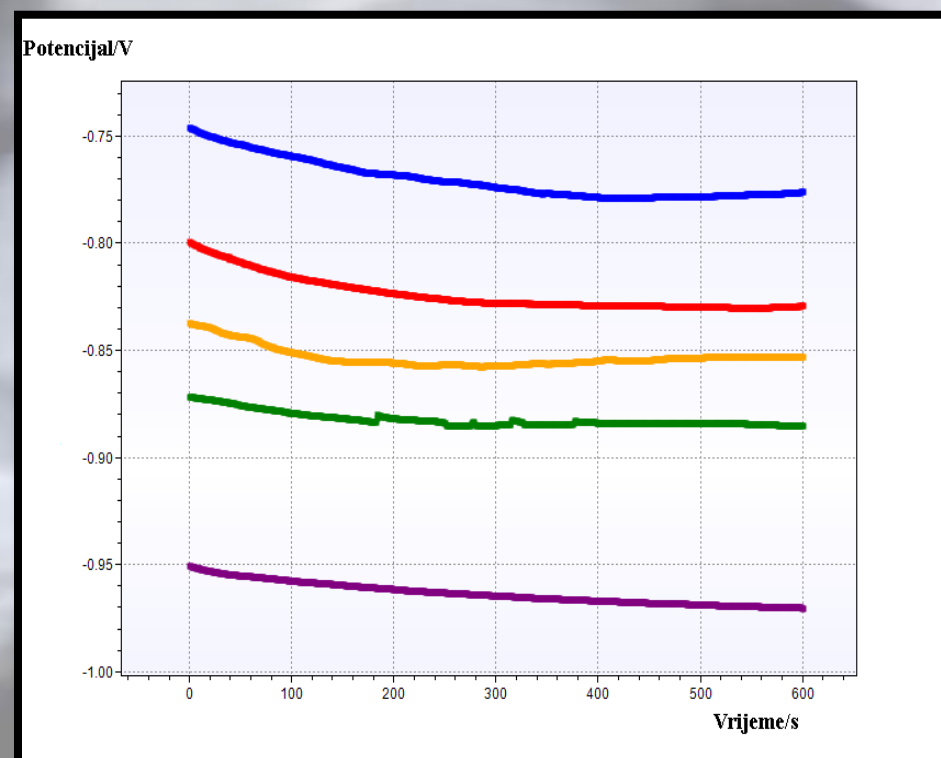


Mjerenje potencijala
površine vijaka

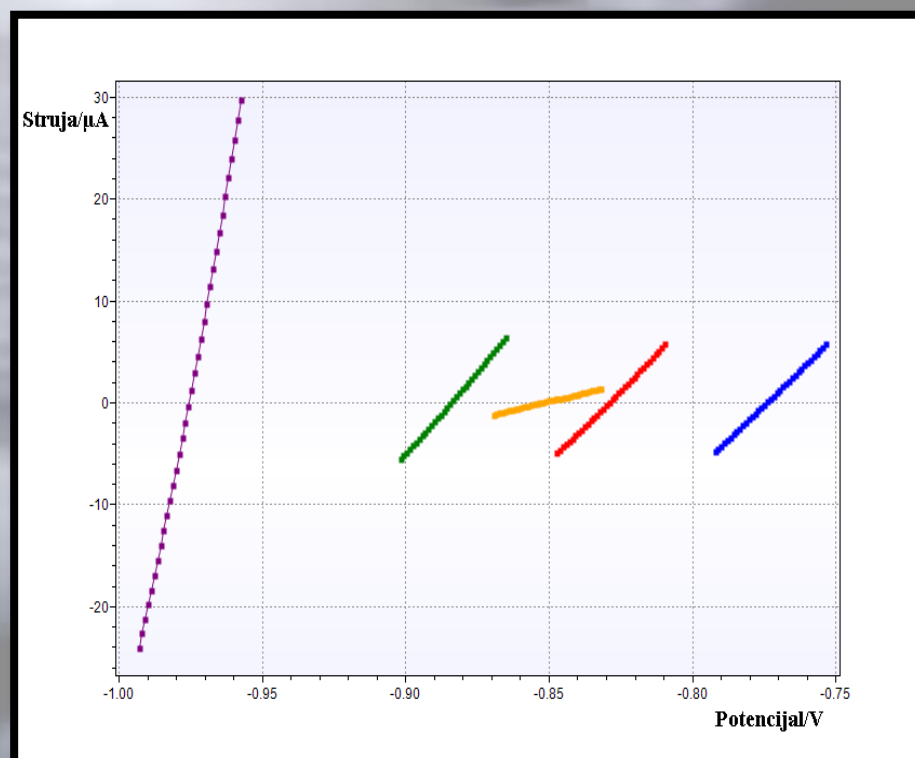


Povećana hrapavost prevlake može prouzročiti višestruko povećanje brzine korozije. Srednje vrijednosti hrapavosti površine vijaka su najveće kod nekorištenih ($101,4 \pm 28,5 \mu\text{m}$), srednja kod skladištenih vijaka ($96,3 \pm 40,9 \mu\text{m}$) a najmanje kod korištenih vijaka ($70,2 \pm 33,5 \mu\text{m}$). Najveću debljinu sloja imaju nekorišteni vijci ($91,5 \pm 19,3 \mu\text{m}$), dok skladišteni i korišteni imaju za desetak μm tanji sloj. Elektrolitički pocinčani vijci imaju znatno manje debljine prevlake od vruće pocinčanih vijaka. Općenito, deblja prevlaka pruža dugotrajniju zaštitu od korozije. Kod korištenih vijaka zabilježeni su najniži potencijali ($-992,0 \pm 27,8 \text{ mV}$), nešto više imaju skladišteni vijci ($-937,3 \pm 42,1 \text{ mV}$), a nekorišteni vijci imaju najviše potencijale ($-864,4 \pm 77,0 \text{ mV}$).

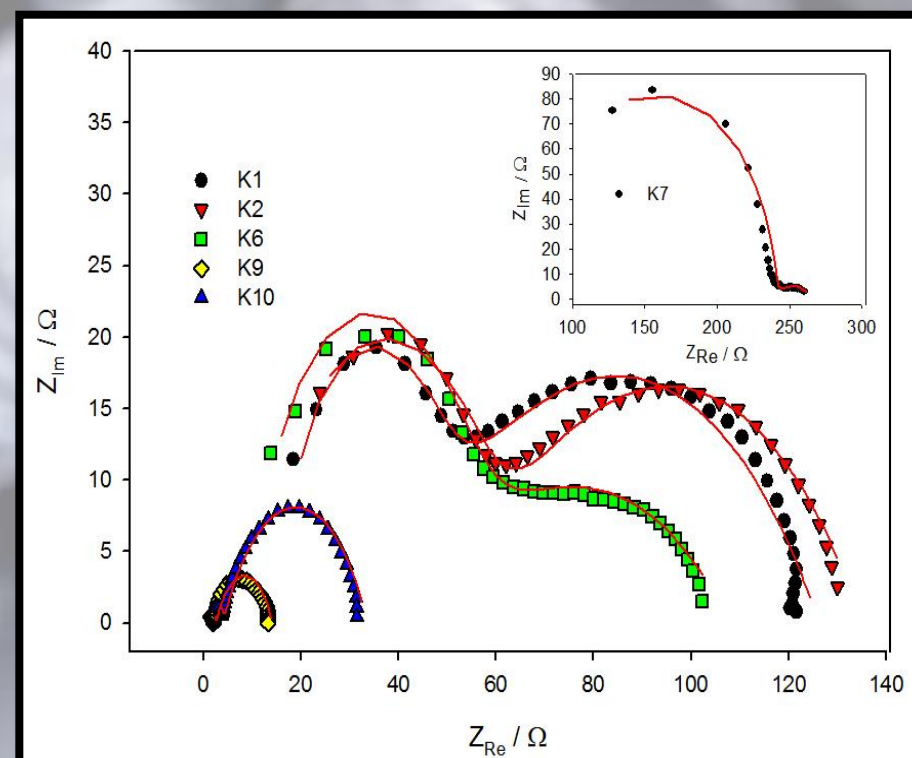
Vremenska ovisnost potencijala
otvorenog kruga korištenih vijaka



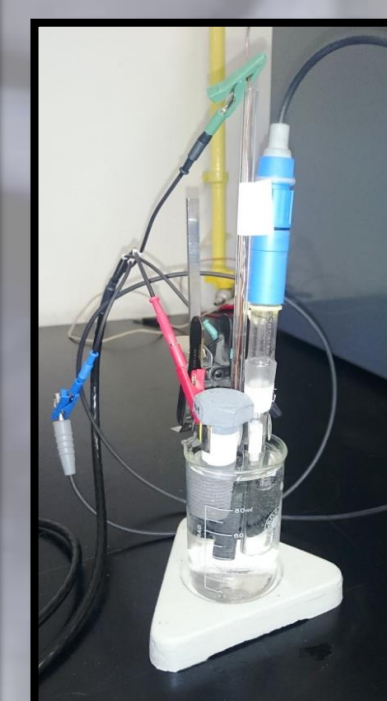
Pravci linearne polarizacije
korištenih vijaka



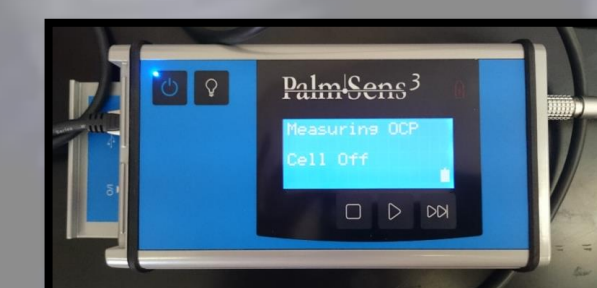
Nyquistov prikaz EIS spektara
korištenih vijaka



Aparatura za provođenje
elektrokemijskih ispitivanja



Elektrokemijska ćelija



Potenciostat PalmSens³

Srednji potencijali otvorenog strujnog kruga vruće pocinčanih vijaka rastu od korištenih ($-729,3 \pm 72,7 \text{ mV}$), preko skladištenih ($-743,8 \pm 71,8 \text{ mV}$) prema nekorištenim vijcima ($-835,5 \pm 45,8 \text{ mV}$). Dobiveni polarizacijski otpori ne pokazuju značajnu korelaciju s vrstom vijaka. Što je polarizacijski otpor veći, materijal je otporniji na koroziju. Za neke uzorke vijaka Nyquistov prikaz EIS spektra pokazuje dvije polukružne krivulje. Prvi luk na visokoj frekvenciji pripisuje se prijenosu naboja, dok se drugi na nižoj frekvenciji pripisuje pojavi difuzije povezanoj najviše sa činjenicom da kompaktni korozijski produkti blokiraju mikro defekte vanjskog hrapavog sloja i usporavaju prijenos reaktanata i produkata korozijske reakcije. Nestanak drugog luka na spektru ukazuje na potpunu blokadu pora vanjskog hrapavog sloja akumulacijom korozijskih produkata. Općenito, što je veći promjer polukruga impedancijskog spektra, brzina korozije je manja. Kao i u slučaju otpora dobivenih iz polarizacijskih mjerenja, otpori dobiveni impedancijskim mjerenjem ne pokazuju korelaciju s vrstom vijaka.

Kombinacijom elektrokemijskih i neelektrokemijskih metoda pokazano je da izlaganje sve oštrijim uvjetima okoliša uzrokuje:

- pad debljine sloja cinka na vijcima
- pad hrapavosti
- pad potencijala površine vijaka
- pad potencijala otvorenog kruga

Polarizacijski otpor, kao i otpori dobiveni iz impedancijskih mjerenja pokazuju odnos između korozijske aktivnosti površine i procesa prijenos tvari u porama zaštitnog sloja. Kao najrelevantniji elektrokemijski parametar za procjenu kvalitete cinkove prevlake pokazao se potencijal površine u kombinaciji s mjerenjima hrapavosti i debljine sloja.