

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

Švelić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:220729>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Švelić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015. g.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Švelić

**RAZVOJ ELEKTROKEMIJSKE METODE ZA OCJENU KVALITETE VRUĆEG
POCINČANJA NA KONSTRUKCIJSKIM ELEMENTIMA S NAVOJIMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

Sanja Martinez, prof. dr. sc.

Mirela Leskovic, prof. dr. sc.

Helena Otmačić Ćurković, doc. dr. sc.

Zagreb, rujan 2015. g.

Posebno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na iznimnoj pristupačnosti, strpljenju, zalaganju i na savjetima u izradi ovog završnog rada.

SAŽETAK RADA

U ovom radu analizirane su površine vruće pocinčanih vijaka kako bi se ispitala mogućnost primjene elektrokemijskih tehnika za ocjenu kvalitete vrućeg pocinčanja na elementima s navojima. Analizirane su tri grupe vijaka: novi nekorišteni vijci, vijci skladišteni tijekom tri mjeseca na otvorenom i korišteni vijci koji su skinuti s konstrukcije godinu dana nakon montaže. Za usporedbu analizirani su i novi elektrolitički pocinčani vijci.

Uzorci su podvrgnuti mikroskopskim analizama, mjerenju debljine i hrapavosti prevlake, te elektrokemijskim mjerenjima potencijala površine, potencijala otvorenog kruga, polarizacijskog otpora i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Kombinacijom elektrokemijskih i neelektrokemijskih metoda pokazano je da izlaganje sve oštrijim uvjetima okoliša uzrokuje pad debljine sloja cinka na vijcima, pad potencijala površine vijaka, pad potencijala otvorenog kruga i pad hrapavosti. Polarizacijski otpor, kao i otpori dobiveni iz impedancijskih mjerenja ne pokazuju korelaciju s uvjetima izlaganja vijaka, ali pokazuju odnos između korozijske aktivnosti površine cinka i korozijskih procesa u porama zaštitnog sloja.

Ključne riječi: korozija, vruće cinčanje, konstrukcijski elementi s navojima

SUMMARY

In this paper the surface of hot dip galvanized bolts was analyzed to examine the possibility of application of electrochemical techniques for evaluating the quality of hot dip galvanizing on threaded elements. Three groups of bolts were analyzed: new unused bolts, bolts stored outdoor during three months and used bolts removed from construction one year after assembly. For comparison, new electrolytically galvanized bolts were also analyzed.

Samples were submitted to microscopic analysis, measurement of zinc layer thickness and roughness and electrochemical measurements in order to determine surface condition and provide information of corrosion resistance of zinc coating.

By combining electrochemical and other methods it was shown that exposure to increasingly severe environmental conditions causes a drop in: zinc layer thickness, surface potential, open circuit potential and surface roughness. Polarization resistance and the resistances obtained from impedance measurements are not in correlation with the conditions of exposure of screws, but show the relationship between the corrosion activity of zinc surface and corrosion processes in the pores of zinc coating.

Key words: corrosion, hot-dip galvanizing, threaded construction elements

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Cink	2
2.2. Prevlake cinka	2
2.3. Zaštita od korozije cinkovim prevlakama	2
2.4. Proces vrućeg cinčanja.....	3
2.5. Inspekcija pocinčanih elemenata	6
2.6. Utjecaj sastava čelične podloge na cinkovu prevlaku	7
2.7. Utjecaj brzine hlađenja na cinkovu prevlaku.....	9
2.8. Utjecaj stanja površine na cinkovu prevlaku	9
2.9. Struktura cinkove prevlake.....	10
2.10. Korozijsko ponašanje cinkove prevlake u različitim okolišima	11
2.11. Održavanje cinkove prevlake.....	13
2.12. Konstrukcijski elementi s navojima	14
2.13. Vruće cinčanje konstrukcijskih elemenata s navojima	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Uzorci.....	17
3.2. Mikroskopska analiza	18
3.3. Elektronska mikroskopija	18
3.4. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija.....	18
3.5. Debljina cinkove prevlake	19
3.6. Hrapavost.....	19
3.7. Mjerenja potencijala površine vijaka.....	19
3.8. Čelija i uređaj za elektrokemijska mjerenja	19
3.9. Mjerenja potencijala otvorenog kruga.....	20
3.10. Polarizacijski otpori	20
3.11. Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	21
4. REZULTATI	22
4.1. Mikroskopska analiza vijaka	22
4.2. Rezultati SEM analize površine	23
4.3. Rezultati energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije.....	25
4.4. Izračun ploštine vijaka izložene elektrolitu	26
4.5. Mjerenja debljine cinkove prevlake	28

4.6. Hrapavost vijaka	30
4.7. Mjerenja potencijala površine vijaka.....	31
4.8. Potencijali otvorenog kruga	33
4.9. Polarizacijski otpori	36
4.10. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	38
5. RASPRAVA.....	42
6. ZAKLJUČAK.....	45
7. POPIS SIMBOLA	46
8. LITERATURA	47
9. ŽIVOTOPIS.....	49

1. Uvod

Konstruktivski elementi s navojima čine integralni dio svake konstrukcije. Najčešće su to najosjetljivija područja na konstrukciji budući da povezuju različite konstrukcijske elemente i izloženi su velikim naprezanjima. Upravo radi toga potreban je izuzetan oprez pri njihovoj montaži kako bi naprezanja bila optimalna. Tijekom vremena najveća opasnost koja prijete sigurnoj izvedbi 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. Mnogi faktori utječu na brzinu korozije i sve ih je potrebno uzeti u obzir kako bi se poduzele zadovoljavajuće mjere i osigurala dobra izvedba konstrukcijskih elemenata u dugom vremenskom periodu.

Oštećenja elemenata s navojima i konačno njihova propast često dovodi do posljedica velikih razmjera na konstrukcijama. Primjer takvog događaja je pad istočnog dijela Oakland Bay mosta u San Franciscu¹. Do toga je došlo uslijed potresa Loma Prieta 17.10.1989. Urušilo se 15 m gornjeg dijela na donji dio mosta i pri čemu je jedna osoba smrtno stradala. Tijekom obnavljanja mosta došlo je do problema sa vijcima. Neki od vrlo velikih galvaniziranih vijaka izrađenih od čelika visoke čvrstoće su puknuli te se postavilo pitanje zašto je došlo do pucanja i zašto su neki od vijaka puknuli, dok drugi nisu. Dane su pretpostavke da su vijci bili prevelike čvrstoće i time skloni pojavi vodikove krhkosti, a isto tako i da naručitelji vijaka nisu posvetili dovoljno pažnje specifikacijama zatraženih elemenata. Ovaj primjer pokazuje da je poznavanje kvalitete cinkovog sloja, te elektrokemijskih karakteristika cinka i podloge u slučaju elemenata s navojima od izuzetne važnosti.

Kako bi se odredila otpornost konstrukcijskih elemenata naspram korozije razvijene su mnoge elektrokemijske metode. U ovom radu ispitvana je primjenjivost elektrokemijskih metoda za ocjenu kvalitete vruće pocinčanog sloja na elementima s navojima. Koristeći mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, polarizacijskog otpora i elektrokemijske impedancijske spektroskopije moguće je utvrditi da li je potencijal elemenata u području stvaranja korozijskih produkata i koliko je velik otpor elemenata naspram korozije.

2. Teorijski dio

2.1. Cink

Cink je element široko rasprostranjen u Zemljinoj kori te se u konstrukcijske svrhe počeo koristiti već 79. godine. Danas se proizvodi više od 13 milijuna tona cinka godišnje, 70 % se dobije iz miniranih ruda, a 30 % recikliranjem. Prednost cinka je recikliranje bez ikakvih promjena u kemijskim i fizičkim svojstvima².

Više od polovice godišnje dobivenog cinka koristi se u svrhu zaštite čelika od korozije. Cink korodira ako je izložen atmosferi, međutim zbog svoje sklonosti stvaranju zaštitnih korozijskih slojeva, brzina korozije je znatno manja u odnosu na brzinu korozije željeza. Korozijski produkti cinka, koji nastaju na površini pri izlaganju prevlake korozivnim uvjetima, nazivaju se patina.

2.2. Prevlake cinka

Postoji nekoliko vrsta prevlaka cinka koje se razlikuju po metodi nanošenja, jakosti veze sa metalom, korozijskoj otpornosti, debljini prevlake te njezinoj gustoći. Te karakteristike određuju primjenjivost prevlake u određenim uvjetima, ali i njezinu ekonomsku isplativost. Najčešće se za dobivanje prevlake koristi metoda vrućeg cinčanja. Uranjanjem u rastaljeni cink dobiva se prevlaka veće debljine i/ili gustoće od one dobivene drugim metodama².

Učinak prevlake varira zavisno od korozivnosti okoline u kojoj se nalazi. Galvanizirani čelik zadovoljava u atmosferskim uvjetima, u unutarnjim prostorima, kao prevlaka u spremnicima za različite kemikalije, u slatkoj i morskoj vodi, zemlji, betonu, u kontaktu sa drugim metalima, tretiranim drvom i pri ekstremnim temperaturama³.

Odluka o zaštiti prevlakom cinka ovisi o makroklimi, lokalnim varijacijama vremena (mikroklima), vremenu do prvog obnavljanja, potrebi za pomoćnim sredstvima, naknadnom zaštitom i bojanjem te pristupačnosti i cijeni⁴.

2.3. Zaštita od korozije cinkovim prevlakama

Razlog rasprostranjene upotrebe prevlaka cinka je trostruka funkcionalnost cinka kod zaštite od korozije³.

Barijerno djelovanje je vjerojatno najstariji oblik zaštite od korozije. Cilj takve zaštite je kvalitetno izolirati metal od okoliša. Kao barijera, cink u potpunosti prekriva površinu čelika i priječi njegovu interakciju sa korozivnim okolišem. Dva bitna svojstva barijerne zaštite su adhezija na metal i otpor abraziji.

Cinkova se površina s vremenom u korozivnom okolišu pretvara u korozijske produkte, takozvanu patinu. Prvi nastali produkti su cinkov oksid i cinkov hidroksid. Kasnije ti produkti reagiraju sa ugljičnim dioksidom iz okoline te nastaje cinkov karbonat. Cinkov karbonat je pasivan, stabilan film koji nije topljiv u vodi pa ga oborine ne ispiru sa površine. On sporo korodira te štiti sloj prevlake koji se nalazi ispod. Dugotrajna zaštita od korozije ovisi o formaciji patine.

Ukoliko dođe do oštećenja prevlake, cink će se ponašati kao žrtvovana anoda pa će na taj način opet pružiti odgovarajuću zaštitu čeliku. Tzv. galvansko djelovanje cinka se temelji na tome da cink postaje oštećeno mjesto na prevlaci na kojem oksidacija cinka postaje preferirana reakcija u odnosu na reakciju oksidacije željeza.

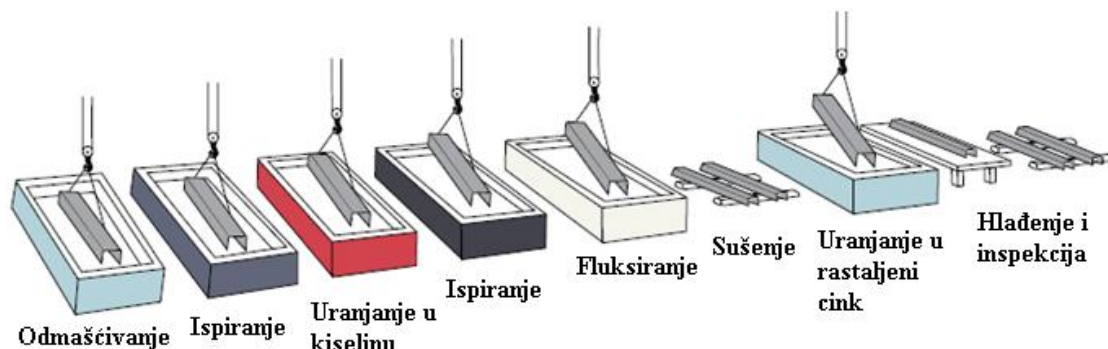
2.4. Proces vrućeg cinčanja

Vruće cinčanje ima mnoge prednosti kao metoda zaštite od korozije. Ovim postupkom nastaje prevlaka koji ima dug i predvidljiv rok trajanja, cijene su odgovarajuće, najekonomičnija je vrsta zaštite čelika na duge periode i održivo je rješenje⁵. Vruće cinčanje se može primijeniti na različitim materijalima i to od malih dijelova poput vijaka do jako velikih konstrukcijskih objekata².

Ograničenje ove metode je veličina predmeta koji se nastoji zaštititi, ali moguće je uroniti jednu stranu objekta pa zatim drugu što značajno povećava maksimalnu veličinu predmeta koji se može pocinčati.

Proces vrućeg cinčanja sastoji se od tri osnovna koraka: pripreme površine, cinčanja i inspekcije. Nakon završetka postupka cinčanja prevlaka se kontrolira kako bi se utvrdilo da li zadovoljava propisane norme (ASTM, ISO ili CSA)³.

Postupak vrućeg cinčanja sastoji se od nekoliko koraka prikazanih na slici 2.1.



Slika 2.1. Postupak vrućeg cinčanja².

Priprema površine je najbitniji korak u nanošenju svakog premaza ili prevlake. Neispravna ili neodgovarajuća priprema površine je najčešći uzrok nekvalitetnog premaza ili prevlake i njihovog kratkog roka trajanja. Nekvalitetna priprema površine vidljiva je odmah pri izvlačenju čelika iz taljevine cinka, budući da će nečiste površine čelika ostati neobložene. Priprema površine za vruće cinčanje provodi se u tri koraka: odmaščivanje, obrada kiselinom i fluksiranje³.

Odmaščivanje se provodi u vrućoj lužnatoj otopini, u kiselini ili kadi za biološko čišćenje. Uklanjanju se organske nečistoće poput zemlje, boje, masnoća i ulja.

Drugi korak pripreme površine se provodi pomoću razrijeđene otopine vruće sulfatne kiseline ili klorovodične kiseline pri nižim temperaturama. Pri tome se uklanja hrđa sa površine čelika. Ovaj korak se može provesti i abrazivnim čišćenjem.

Završni korak pripreme površine je fluksiranje koje služi u dvije svrhe, uklanja sve preostale okside sa površine i stvara zaštitni sloj koji sprječava nastajanje novih oksida na površini prije cinčanja. Fluksiranje može biti suho ili mokro³. U suhom procesu, čelik ili željezo se uranja ili prefluksira u vodenoj otopini cinkovog aminoklorida. Materijal se zatim suši prije uranjanja u rastaljeni cink. U mokrom procesu sloj tekućeg cinkovog aminoklorida pluta na površini taljevine cinka. Na taj način se željezo ili čelik fluksiraju na putu do taljevine cinka. Fluksiranje je najčešće provodi uranjanjem u otopinu za fluksiranje koja sadrži 30 % amonijevog klorida na temperaturi oko 65-80 °C⁵. Postupak fluksiranja prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Postupak fluksiranja⁵.

Prilikom vrućeg cinčanja čisti materijal se uranja u rastaljeni cink. Taljevina mora sadržavati minimalno 98 % čistog cinka i manje od 2 % aditiva, najčešće aluminija, nikla i bizmuta. Temperatura taljevine mora biti oko $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ³. Povećanjem temperature taljevine cinka mijenja se morfologija prevlake i pojavljuju se pukotine u strukturi prevlake čime se onemogućuje nastanak kompaktne prevlake. Korozijska otpornost prevlake pada porastom temperature taljevine⁶.

Kada završi proces uranjanja, predmet se polako povlači iz kade (slika 2.3), a višak cinka sa predmeta uklanja se sušenjem, vibriranjem i/ili centrifugiranjem³. Reakcija se nastavlja i nakon povlačenja predmeta iz kade i odvija se sve dok je predmet na temperaturi bliskoj onoj u kadi. Predmeti se hlade uranjanjem u pasivacijsku otopinu ili vodu ili sušenjem na zraku. Vruće cinčanje je moguće obavljati u bilo kojim vremenskim uvjetima što garantira isporuku na vrijeme i brzo obavljanje posla.



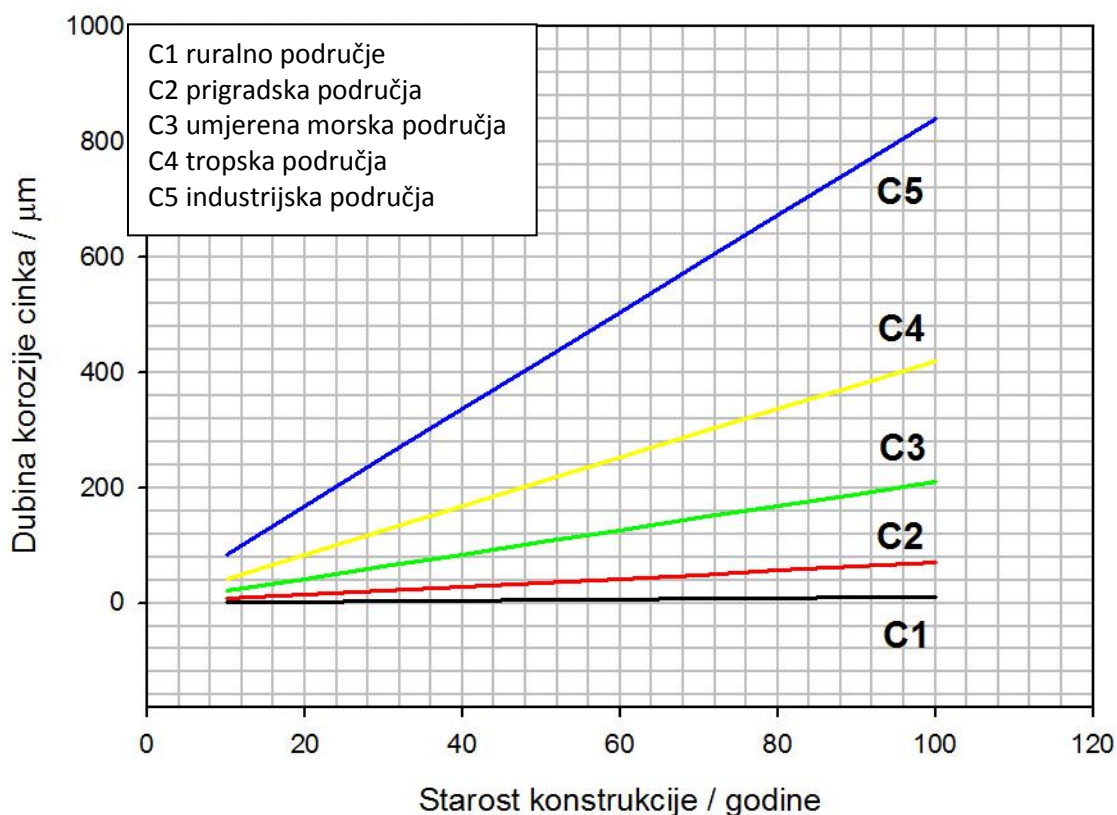
Slika 2.3. Povlačenje predmeta iz kade sa rastaljenim cinkom³.

Nakon procesa cinčanja predmeti se ne bi trebali stavljati zajedno niti mokri niti suhi. Sitni predmeti koji se nalaze na hrpi trebaju se centrifugirati odmah nakon vađenja iz rastaljenog cinka kako bi se uklonio višak cinka⁷.

2.5. Inspekcija pocinčanih elemenata

Vruće pocinčani predmeti zahtjevaju inspekciju kako bi se osiguralo da su u skladu sa propisanim specifikacijama. Provedba inspekcije zahtjeva razumijevanje zahtjeva specifikacije i usklađenost tehnika mjerenja kako bi se napravila precizna procjena⁸. Inspekcija pocinčanog čelika provodi se jednostavno i brzo. Dva svojstva koja se pri tome najviše analiziraju su izgled i debljina prevlake³.

Ključna značajka pocinčanih predmeta je trajnost zaštite od korozije. Debljina cinkove prevlake je zato izrazito bitan zahtjev u specifikaciji i ukazuje na učinkovitost zaštite⁸. Slika 2.4. prikazuje linearan odnos između brzine korozije i starosti prevlake.



Slika 2.4. Brzina korozije cinka u ovisnosti o korozivnosti okoline.

Ostale bitne značajke koje se analiziraju su adhezivnost, izgled i jednolikost⁸. Adhezija između cinka i metala se općenito ne treba ispitivati budući da je dobro vezanje karakteristično za proces vrućeg cinčanja. Općenito, deblje prevlake zahtijevaju opreznije rukovanje¹¹.

U specifikacijama je također propisana količina cinka koja se mora nanijeti na čelik tijekom procesa vrućeg cinčanja. Količina cinka se može definirati preko debljine ili težine po jediničnoj površini. Debljina prevlake mora biti u skladu sa normom ISO 1461¹¹.

Kako bi se izmjerila debljina cinkove prevlake koriste se dvije metode, nedestruktivna (magnetska) i destruktivna (optička mikroskopija).

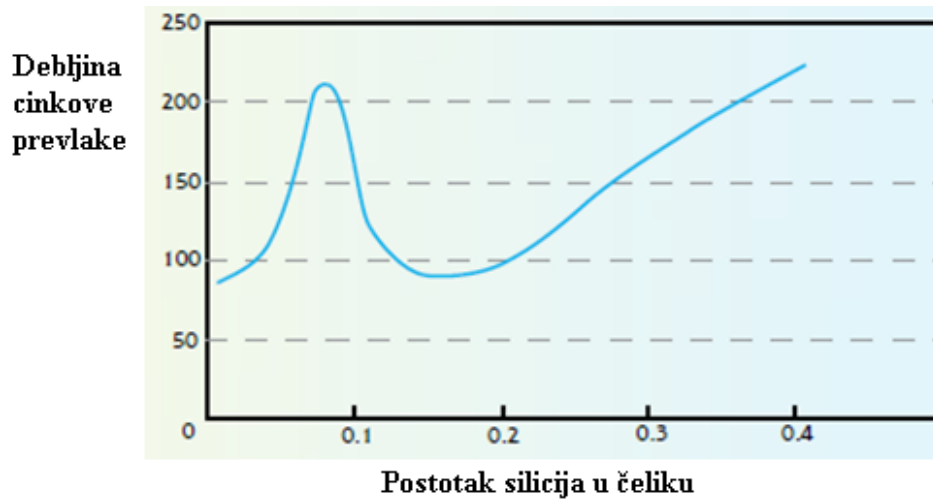
Težina cinka po jediničnoj površini određuje se također pomoću dvije različite metode. Prva metoda mjeri težinu čeličnog predmeta prije i nakon cinčanja. Druga metoda je destruktivna, ona mjeri težinu odmah nakon što je svježe pocinčan predmet ohlađen i opet kada se cinkova prevlaka ukloni sa površine čelika.

Nekoliko faktora može utjecati na izgled prevlaka nastalih vrućim cinčanjem. Neke od tih utjecaja je moguće kontrolirati, dok druge nije. Inspekcija izgleda i jednolikosti obavlja se vizualnim pregledom i ocjenjuje s obzirom na specifikacije. Vizualna inspekcija se obavlja pregledom stanja površine cijelog predmeta, s naglaskom na kontaktna mjesta.

Izgled pocinčanih predmeta može varirati. Tipičan izgled cinkove prevlake je sjajan, svjetlucav, mat sive boje ili njihova kombinacija. Nakon dužeg izlaganja okolišu svi pocinčani predmeti zadobiju mat sivu boju.

2.6. Utjecaj sastava čelične podloge na cinkovu prevlaku

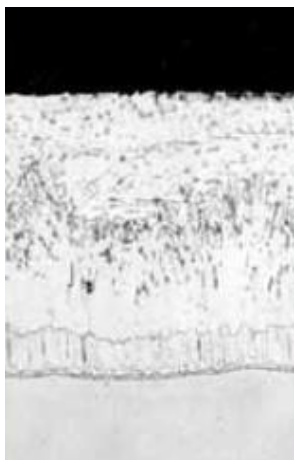
Najčešći razlog zbog kojeg pocinčani predmeti nemaju jednak izgled je kemijski sastav čelika⁸. Elementi koji najviše utječu na pocinčanje su silicij i fosfor. Oba elementa su katalizatori za rast prevlake te produžuju reakciju između željeza i cinka. Silicij se dodaje tijekom proizvodnje čelika, a preporučuje se da čelik sadrži manje od 0,04 % silicija ili između 0,15 % i 0,25 % što se objašnjava tzv. Sandelinovom krivuljom (slika 2.5). Debljina prevlake raste sa povećanjem sadržaja silicija te prevlaka poprima mat sivu boju, budući da prilikom brzog intermetalnog rasta legura Zn-Fe ne nastaje površinski sloj čistog cinka.



Slika 2.5. Ovisnost debljine vrućeg pocinčanja o sadržaju silicija (Sandelin krivulja)⁸.

Čelici koji ne zadovoljavaju zahtjev koji se odnosi na sadržaj silicija, smatraju se reaktivnim čelicima i očekuje se da će imati deblju prevlaku od uobičajenog (slika 2.6).

a)



b)



Slika 2.6. Razlika u mikrostrukтури između a) prevlake na čeliku sa preporučenim sadržajem Si i b) prevlake na čeliku sa povećanim sadržajem Si⁸.

Čelici koji sadrže više od 0,04 % fosfora imati će mat sivu i hrapavu površinu pocinčanja. Reaktivnost čelika također mogu povećati ugljik i magnezij. Dodatak malih količina Al, Pb, Ge, V, Ti, Ni, Bi, Cu, Cd, Sn inhibira reakciju cinka i čelika⁹.

2.7. Utjecaj brzine hlađenja na cinkovu prevlaku

Sredina pocinčanog predmeta se sporije hladi pa ostaje na temperaturi cinčanja duže vrijeme što uzrokuje matiranu sivu boju površine, dok se rubovi predmeta brže hlade i poprimaju sjajan izgled (slika 2.7.)⁸.



Slika 2.7. Razlika u izgledu prevlake nastala uslijed razlike u brzini hlađenja⁸.

2.8. Utjecaj stanja površine na cinkovu prevlaku

Pocinčane prevlake mogu imati raznolike defekte (slika 2.8) koji mogu, a i ne trebaju utjecati na zaštitu prevlake od korozije⁸. Primjer defekata su gole točke, tragovi lanaca i žica te začepljene rupe ili navoji. Gole točke (a) su površine čelika koje su ostale nepocinčane. Do tog defekta dolazi ukoliko nije provedena kvalitetna priprema površine. Tragovi lanaca i žica (b) nastaju uslijed transportiranja pocinčanog čelika. Začepljene rupe (c) ili navoji (d) nastaju ukoliko se rastaljeni cink ne osuši adekvatno.

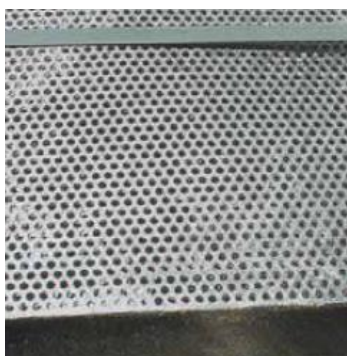
a)



b)



c)



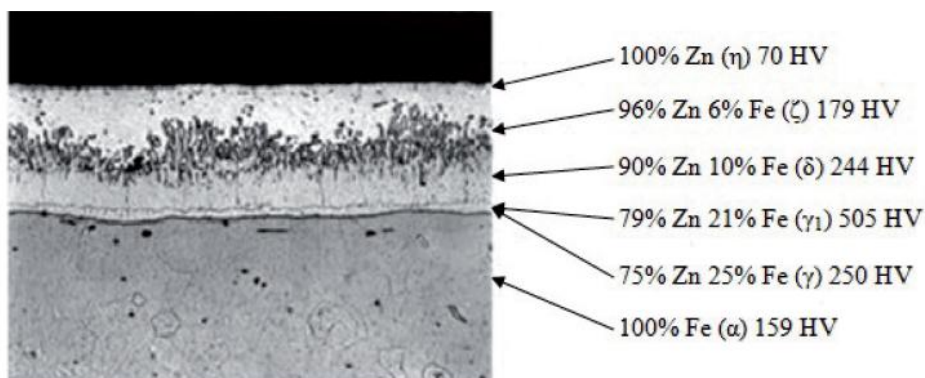
d)



Slika 2.8. Defekti na pocinčanim površinama⁸.

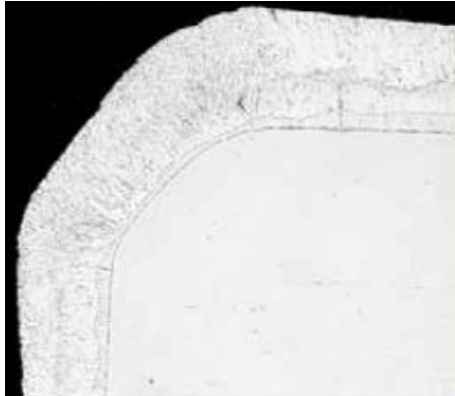
2.9. Struktura cinkove prevlake

Prevlaka dobivena vrućim cinčanjem sastoji se od niza legura cinka i željeza sa površinskim slojem čistog cinka (slika 2.9). Udaljavajući se od površine čelika premaz sadrži sve manje željeza u svojoj strukturi. γ -sloj je najbliži površini čelika te sadrži 25 % Fe, zatim slijede sloj δ -sloj sa 10 % Fe, sloj ζ -sloj sa 6 % Fe i površinski sloj η -sloj koji se sastoji od čistog cinka¹⁰.



Slika 2.9. Pravilna mikrostruktura vrućeg pocinčanja¹⁰.

Intermetalni slojevi u prevlaci su vrlo jako vezani te imaju veću čvrstoću od samog cinka i čelika. Slojevi legura su mehanički povezani sa čelikom tako da postaju integralni dio čelika, a ne samo prevlaka. Svojstvo prevlaka pravilne strukture je kompletno prekrivanje metala tako da kutovi, rubovi i navoji imaju kvalitetu prevlake jednaku ili bolju u odnosu na ravne površine (slika 2.10)³.



Slika 2.10. Mikrostruktura vrućeg pocinčanja na rubu predmeta³.

Kao što je već ranije spomenuto, mikrostruktura vrućeg cinčanja ovisi o reaktivnosti čelika koja ovisi o kemijskoj strukturi, naročito o udjelu silicija i fosfora. Čelici koji se najčešće cinčaju su ugljični čelik (90% proizvodnje čelika), čelik visoke čvrstoće-niskolegirani (HSLA) i niskolegirani čelici (do 10% aditiva)⁴.

Hrapavost površine čelika utječe na debljinu i strukturu prevlake⁷. Hrapava površina čelika daje deblju prevlaku. Neravnine površine i defekti ostaju vidljivi i nakon vrućeg cinčanja.

Potrebno je naglasiti da su hrapavost i glatkost relativni termini i da u praksi nije moguće u potpunosti zadovoljiti postavljene zahtjeve koji se tiču izgleda¹¹. Pojava svjetlijih ili tamnijih područja ili površinskih nejednakosti nije razlog za zabrinutost.

2.10. Korozijsko ponašanje cinkove prevlake u različitim okolišima

Dokazano je da su prevlake nastale vrućim cinčanjem dobre učinkovitosti u raznolikim okolišima. Mjerenja gubitka mase prevlake tijekom prvih nekoliko godina daju podatke na temelju kojih se može pretpostaviti vrijeme koje može proći do prvog potrebnog obnavljanja. Budući da se tijekom vremena stvaraju korozijski produkti, brzina korozije s vremenom može početi padati, tako da trajnosti prevlake iz brzine korozije određene na temelju prvih godina izlaganja možda neće dati relevantan podatak³.

Na stopu korozije cinkove prevlake u atmosferskim uvjetima utječu: vrijeme tijekom kojeg je izložena vlažnosti, zagađenje zraka i površine⁴. Brzina korozije je puno manja u odnosu na onu kod čelika i često se uspoređuje s vremenom. Tamo gdje je relativna vlažnost ispod 60 %, brzina korozije željeza i čelika je zanemariva i možda čak nije potrebna njihova zaštita (npr. unutar mnogih zgrada). Kada je relativna vlažnost veća od 60 % ili u mokrim uvjetima i tamo gdje dolazi do dužeg perioda kondenzacije, može doći do ozbiljne korozije.

Zagađenja na površini, posebice kloridi i sulfati, pospješuju koroziju. Naslage na površini koje mogu apsorbirati vlagu su također opasne⁴. Temperaturne oscilacije imaju veći efekt na brzinu korozije od prosječne vrijednosti temperature.

Tla su vrlo nehomogena tako da je teško predvidjeti razmjere korozije cinka⁴. Vrste tla kojima se izlaže cink mogu se jako razlikovati prema fizikalnim i kemijskim svojstvima, a njihov pH može varirati u širokom rasponu od 2,6 do 12. Korozija u tlima ovisi o mineralnom sastavu, o prirodi minerala i organskim komponentama, sadržaju vode i pH.

Na koroziju cinkove prevlake u prirodnim i pitkim vodama, najviše utječe kemijski sastav vode, ali i temperatura, tlak, brzina toka, uzburkanost i dostupnost kisika⁴. Do jake korozije može doći i zbog kondenzacije, pogotovo na temperaturama između 55 i 80 °C. Posebnu pažnju treba obratiti na cinkovu prevlaku koja je u kontaktu sa pitkim vodama, tada treba biti neotrovnost i ne smije utjecati na miris, boju, okus i bistroću vode. Zone gdje dolazi do promjene razine vode (plima, oseka) i zone prskanja su posebno osjetljive jer uz koroziju uzrokovanu vodom, javljaju se i atmosferska korozija i abrazija.

Abrazivno mehaničko trošenje cinkove prevlake se može dogoditi u vodama, nanosima pijeska, prskanjem valova, itd. Čestice zahvaćene vjetrom mogu isto tako povećati napad. Pojavi abrazije su isto tako jako sklona područja po kojima se hoda ili vozi, ili ona koja se trljaju jedna o druga. Jaka veza između cinkovih prevlaka i čelika pomaže u smanjenju abrazivnog trošenja.

Najvažniji faktor koji ukazuje na jačinu korozije cinkovih prevlaka u tekućim kemijskim okruženjima je pH otopine.⁴ Cinkove prevlake pokazuju dobru otpornost u rasponu pH od 5,5 do 12,5. U tom rasponu pH nastaje zaštitni film na površini cinka pa je korozija veoma spora. Faktori poput uzburkanosti, aeracije, temperature, prisutnosti inhibitora također mogu utjecati na brzinu korozije cinka.

U betonu⁴, galvanizirani čelik je znatno otporniji na koroziju od običnog čelika jer ima 2-4 % veći kloridni prag početka korozije i cink ima znatno veći pH pasivacijski raspon od čelika.

Pocinčani predmeti su se pokazali jako uspješni u dodiru sa drvom⁴. Treba se izbjegavati direktan kontakt između cinkovih prevlaka i drva koje je bilo svježe tretirano sa kiselim otopinama. Jednom kada je drvo osušeno, kontakt je prihvatljiv, i u slučaju ako se drvo ponovno namoči.

Kada dva različita metala dođu u direktan kontakt i elektrolit poput vlage je prisutan, postoji mogućnost galvanske korozije. Metal koji je neplemenitiji, odnosno ima negativniji potencijal će korodirati. Faktori o kojima ovisi da li će doći do toga su: svojstva metala, područje kontakta i uvjeti kojima su oni izloženi. Općenito, sklonost takvoj koroziji raste što je veća razlika u elektrodnim potencijalima metala. Obzirom na vrlo niski elektrodni potencijal cinka, on će se u dodiru s većinom tehnološki značajnih metala otapati, pa na mogućnost pojave galvanske korozije treba obratiti pažnju⁴.

2.11. Održavanje cinkove prevlake

Održavanje se najčešće provodi kada cinkova prevlaka izgubi svoj karakteristični izgled ili kada se ošteti. Uglavnom se cinkove prevlake moraju obnavljati za 20 godina ili kasnije⁴.

Cinkove prevlake mogu ostati neodržavane ako je korozija prevlake nedovoljna da bi utjecala na značajke konstrukcije u njezinom predviđenom roku trajanja. Ako se zahtjeva duži period trajanja konstrukcije, održavanje prevlake treba se provesti uklanjanjem prevlake i regalvanizacijom ili bojanjem dok ima preostale prevlake.

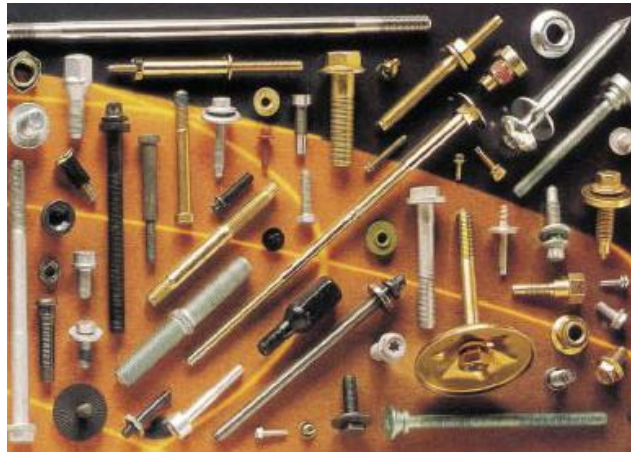
Život pocinčanog predmeta je dulji od života same prevlake, budući da određeni dio čelika može biti izgubljen korozijom prije nego što konstrukcija postane neupotrebljiva. Ako je potrebno produljiti vijek cinkove prevlake, obnavljanje se mora izvršiti prije nego što dođe do oštećenja čelika, a po mogućnosti dok je još preostalo 20 do 30 μm cinka.

Ukupna neobložena površina za obnavljanje ne smije biti veća od 0,5 % ukupne površine predmeta, a svaka neobložena površina ne smije biti veća od 10 cm^2 ¹¹. Ako su te površine veće, predmet koji sadržava takve površine treba biti kompletno ponovno cinčan.

Obnavljanje se treba provesti termalnim štrcanjem cinka ili prikladnom bojom bogatom cinkom.

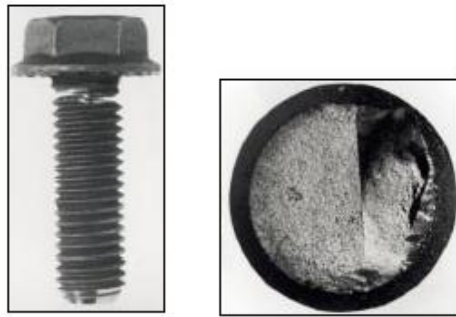
2.12. Konstrukcijski elementi s navojima

Presudno je za svaku nosivu konstrukciju da elementi s navojima (slika 2.11) uspješno obavljaju svoju funkciju budući da su posljedice njihovog oštećenja često velikog razmjera¹³. Oni moraju biti sigurni i pouzdani tijekom cijelog vijeka trajanja konstrukcije.



Slika 2.11. Raznolikost konstrukcijskih elemenata s navojima.¹²

Pri korištenju nekvalitetnih elemenata uvijek postoji opasnost da se konstrukcijski dijelovi ne mogu spojiti ili da puknu već tijekom slaganja. Najozbiljnije posljedice su ipak one koje se primjećuju tek kasnije kada je konstrukcija gotova. Tada dolazi do oštećenja uzrokovanih korozijom. Na primjer, neiskusni proizvođač može slučajno izložiti elemente prevelikoj toplini tijekom nanošenja cinkove prevlake tako da vodik migrira u čelik i uzrokuje vodikovu krhkost i pucanje vijaka (slika 2.12).



Slika 2.12. Oštećenje vijka uslijed djelovanja vodikove krhkosti¹².

Prvi korak prema sigurnosti je odabrati kvalitetan proizvod, a preporučljivo je i učestalo provoditi testove kako bi se provjerilo da li proizvodi odgovaraju standardima. Nažalost nemoguće je provjeriti svaki element budući da se često radi o velikim količinama, a i testovi su često destruktivni.

2.13. Vruće cinčanje konstrukcijskih elemenata s navojima

Vruće cinčanje elemenata s navojima provodi se uranjanjem u kadu sa rastaljenim cinkom pri čemu se stvara prevlaka sačinjena od legure željeza i cinka te samog cinka na površini¹⁴. Taj proces uključuje i uklanjanje viška cinka naknadnim okretanjem dijelova centrifugom ili nekom drugom metodom.

Jako je bitna kvaliteta prevlake, jakost njezine veze sa čelikom te sposobnost osiguranja dovoljnog trenja npr. između vijka i matice¹³. O trenju ovise naprezanja u elementu kada je on pričvršćen. Nekvalitetna prevlaka može dovesti do premalog ili prevelikog naprezanja u odnosu na ono očekivano. Preveliko naprezanje dovodi do puknuća tijekom montaže, a premalo naprezanje do zamora tijekom vremena.

Nije preporučljivo podvrgnuti vrućem cinčanju elemente s navojem koji imaju dijemetre manje od M8 i/ili zupce sa razmacima navoja ispod 1,25 mm¹⁴.

Tijekom procesa čišćenja, vodik može difundirati u čelik i uzrokovati vodikovu krhkost¹⁴. Dijelovi koji su toplinski tretirani ili otvrdnuti na tvrdoću u iznosu ≥ 320 HV trebali bi biti očišćeni pomoću inhibirane kiseline, lužine ili mehaničkim procesom. Vrijeme koje će predmet provesti uronjen u inhibiranu kiselinu ovisi o stanju njegove površine i poželjno je da bude što kraće. Inhibitor se dodaje u kiselinu kako bi se smanjio korozivan napad na čelik i apsorpcija vodika. Elementi se mogu i zagrijavati određeno vrijeme na danj

temperaturi kako bi se minimizirao rizik od pojave vodikove krhkosti. To se provodi prije vrućeg cinčanja.

Vruće cinčanje se provodi na temperaturi od 455 °C do 480 °C. Visoke temperature od 530°C do 560 °C se koriste kako bi se dobila glađa i tanja prevlaka. Kako bi se spriječilo napuknuće elemenata s navojima u veličinama M27 naviše, oni se ne galvaniziraju pri visokim temperaturama. Vruće cinčanje se ne smije provoditi na temperaturama između 480 °C i 530 °C.

Elemente je potrebno odmah nakon cinčanja ohladiti pomoću vode ili zraka. Većina pocinčanih elemenata ne zahtjeva naknadnu obradu, eventualno kromiranje ili fosfatiranje kako bi se smanjila mogućnost korozije prevlake skladištenjem u vlažnim uvjetima (tzv. bijela hrđa).

Lokalna debljina prevlake na elementima s navojima mora biti minimalno 40 µm. Kako bi se izračunala lokalna debljina prevlake potrebno je provesti minimalno 5 mjerenja.¹⁴ Minimalne mase/debljine prevlake na elementima koji su centrifugirani propisani su normom EN ISO 1461¹¹ (tablica 2.1).

Tablica 2.1. Minimalne mase/debljine prevlake na elementima koji su centrifugirani (HRN EN ISO 1461¹¹).

Predmet s navojem i njegov promjer	Minimalna lokalna debljina prevlake / µm	Minimalna lokalna masa prevlake/ g m ⁻²	Minimalna srednja debljina prevlake / µm	Minimalna s masa prevlake / g m ⁻²
> 6 mm	40	285	50	360
≤ 6 mm	20	145	25	180

3. Eksperimentalni dio

3.1. Uzorci

Analizirane su karakteristike vruće pocinčanih vijaka svrstanih u četiri grupe: novi nekorišteni, skladišteni tijekom 3 mjeseca na otvorenom i korišteni (skinuti s konstrukcije godinu dana nakon montaže). Za usporedbu su analizirani i novi, elektrolitičkim putem pocinčani vijci. Nekorišteni vijci označeni su slovom N, skladišteni slovom S, korišteni vijci slovom K, a elektrolitički pocinčani slovom M. Fotografije vijaka prikazane su na slikama od 3.1 do 3.4.



Slika 3.1. Nekorišteni vijci (N)



Slika 3.2. Skladišteni, neupotrebljavani vijci (S)



Slika 3.3. Korišteni vijci (K)



Slika 3.4. Elektrolitički pocinčani vijci (M)

3.2. Mikroskopska analiza

Uzorci su promatrani pomoću digitalnog mikroskopa Dino-Lite AM4113ZT uz povećanje od 60x.

3.3. Elektronska mikroskopija

Površina vijaka analizirana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (*engl. Scanning electron microscope – SEM*) Tescan Vega III Easyprobe. Analizirana su četiri uzorka vijaka, dva uzorka koja su poslužila za proučavanje navoja s vanjske strane pripremljena su rezanjem vijaka, a druga dva pripremljena su rezanjem i optakanjem smolom u kalup kako bi se mogao analizirati presjek navoja.

3.4. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija

Instrument Tescan Vega III Easyprobe je opremljen i detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (*engl. Energy Dispersive Spectroscopy - EDS*) koji omogućuje elementarnu analizu uzorka. Analiziran je sastav na navoju gdje je bila matica, na dijelu navoja na kojem nije bila matica i na području između navoja. Isto tako analiziran je i sastav na presjeku navoja kako bi se utvrdilo stanje cinkove prevlake.

3.5. Debljina cinkove prevlake

Debljina cinkove prevlake mjerena je uređajem Elcometer 345. Uređaj je prethodno kalibriran pomoću kalibracijskih folija na glatkoj čeličnoj površini. Debljina prevlake očitavana je po pet puta na glavi, rubu glave i vratu svakog vijka.

3.6. Hrapavost

Hrapavost površine vijaka mjerena je uređajem DeFelsco PosiTector SPG1 na rubu glave svakog od vijaka na pet mjesta.

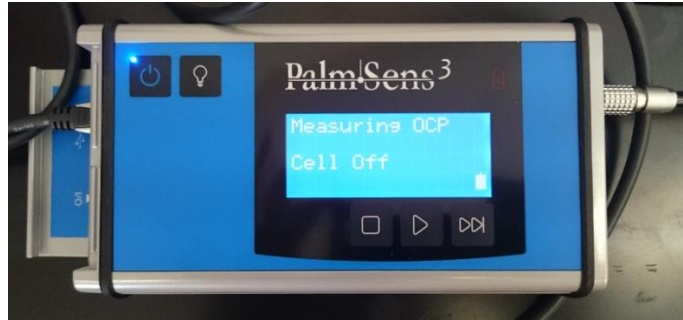
3.7. Mjerenja potencijala površine vijaka

Potencijal površine svakog vijka mjereno je na pet mjesta na navoju i na jednom mjestu na glavi vijka. Korišten je multimetar YF-3502 na čiji je negativan pol priključena zasićena kalomel elektroda, a na pozitivan pol kabel sa krokodil hvataljkom kojim je ostvaren kontakt s vijkom. Na vršak kalomel elektrode stavljena je tkanina navlažena destiliranom vodom te se tako prislonila na navoj vijka. Elektroda se držala u istom položaju 60 sekundi kako bi se potencijal ustalio, te je tada izvršeno očitavanje potencijala.

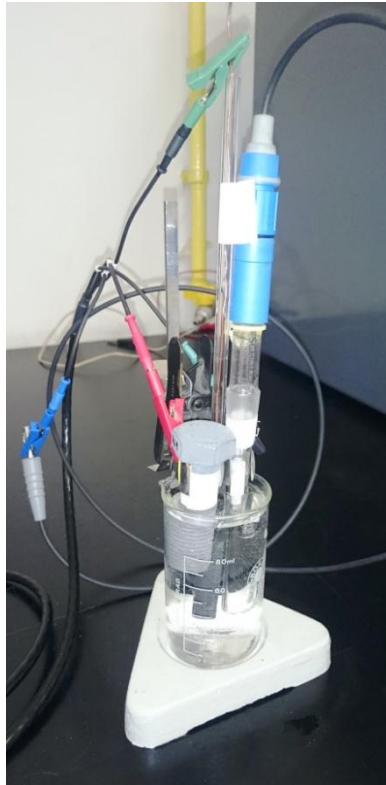
3.8. Čelija i uređaj za elektrokemijska mjerenja

Mjerenja potencijala otvorenog kruga, E_{OK} , polarizacijskog otpora, R_p i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) provedena su pomoću potencioštata PalmSens³ (slika 3.5. a). Uređaj je bio spojen na računalo i troelektrodni sustav (slika 3.5. b) sačinjen od radne elektrode (u elektrolit je uronjen dio vijka s navojima), referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda) i protuelektrode (grafitna elektroda).

a)



b)



Slika 3.5. a) potenciostat i b) ćelija za mjerenje.

3.9. Mjerenja potencijala otvorenog kruga

Mjerenja potencijala otvorenog kruga provedena su za odabrane uzorke vijaka tijekom 10 minuta, a potencijal je očitavan u intervalima od 1 sec.

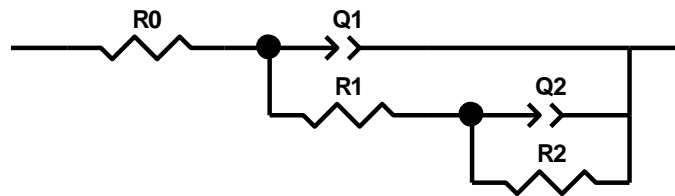
3.10. Polarizacijski otpori

Mjerenje polarizacijskog otpora provedeno je na uzorcima nakon stabilizacije potencijala otvorenog kruga od 10 min opisane u prethodnom poglavlju. Metodom linearne

polarizacije uzorci su polarizirani u području ± 10 mV oko korozijskog potencijala, te je iz nagiba pravca ovisnosti potencijala o struji određen polarizacijski otpor.

3.11. Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije

EIS mjerenja su se provodila u području frekvencija počevši od 50000 Hz do 0,001 Hz te s amplitudom izmjeničnog naponskog signala od 10 mV. Za obradu podataka i prilagodbu parametara modela korišten je program ZView. Ekvivalentni krug korišten za modeliranje podataka prikazan je na slici 3.6.



Slika 3.6. Ekvivalentni krug za modeliranja podataka EIS metode.

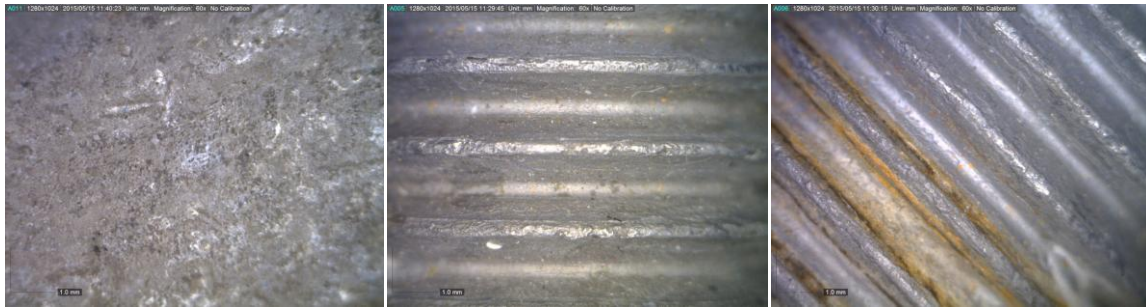
Kapaciteti su izračunati iz vrijednosti Q preko formule 3.1.

$$C = \frac{(QR)^{1/n}}{R} \quad (3.1)$$

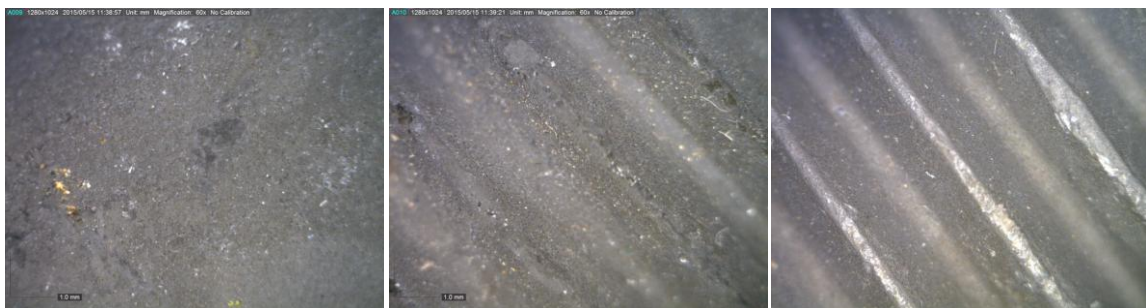
4. Rezultati

4.1. Mikroskopska analiza vijaka

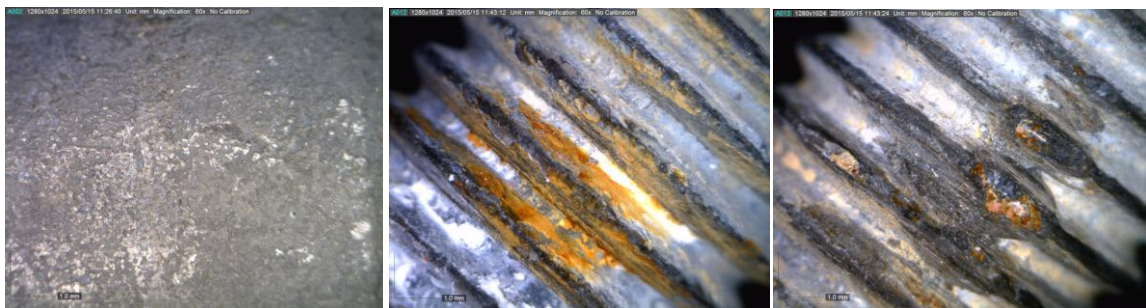
Mikroskopske fotografije površine vijaka izvan navoja i na navojima prikazane su na slikama 4.1 do 4.4.



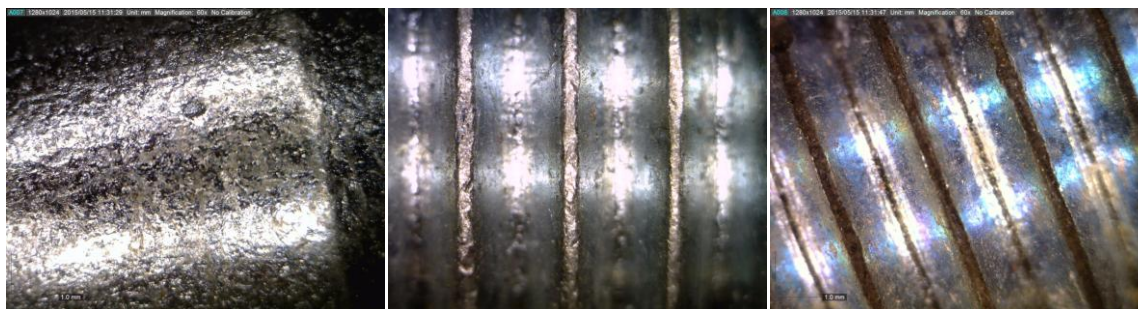
Slika 4.1. Nekorišteni vijci pod mikroskopskim povećanjem 60×.



Slika 4.2. Skladišteni vijci pod mikroskopskim povećanjem 60×.



Slika 4.3. Korišteni vijci pod mikroskopskim povećanjem 60×.

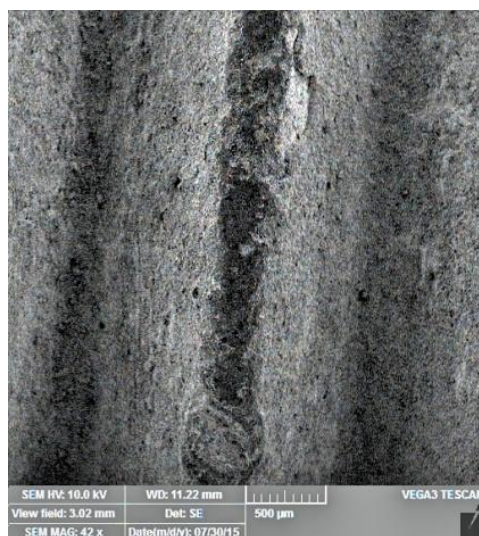


Slika 4.4. Elektrolitički pocinčani vijci pod mikroskopskim povećanjem 60×.

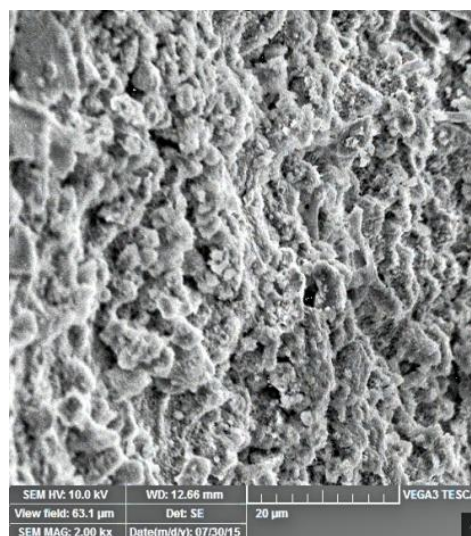
4.2. Rezultati SEM analize površine

Rezultati SEM analize površine vijaka prikazani su na slikama 4.5 i 4.6. Na slici 4.5 prikazani su navoji vijka pri povećanju od a) 40× i b) 2000×, a na slici 4.6 prah između navoja pri povećanju od a) 40× i b) 2000×. Izrazito je vidljiva porozna mikrostruktura sloja cinkovih korozivskih produkata.

a)

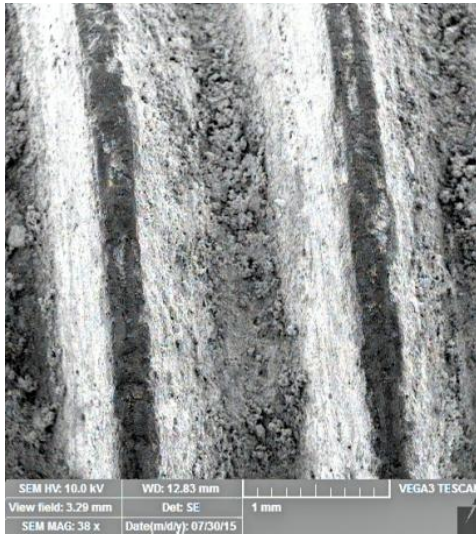


b)

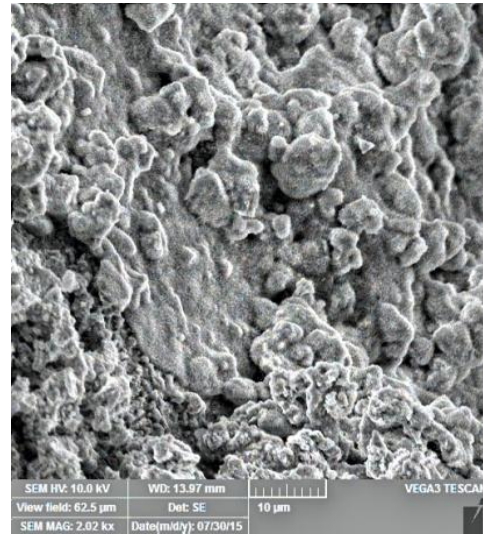


Slika 4.5. SEM slika navoja vijka pri povećanju od a) 40× i b) 2000×.

a)

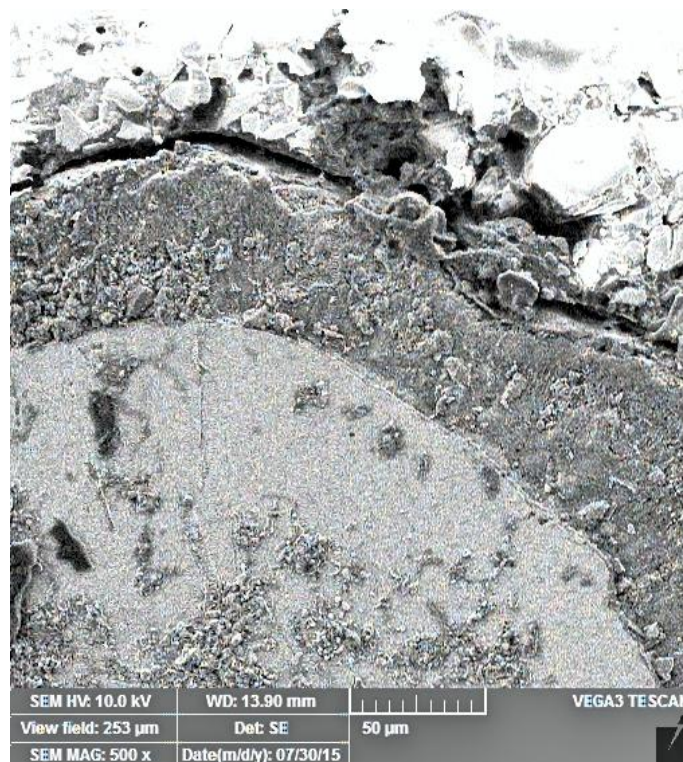


b)



Slika 4.6. SEM slika praša između navoja vijka pri povećanju od a) 40× i b) 2000×.

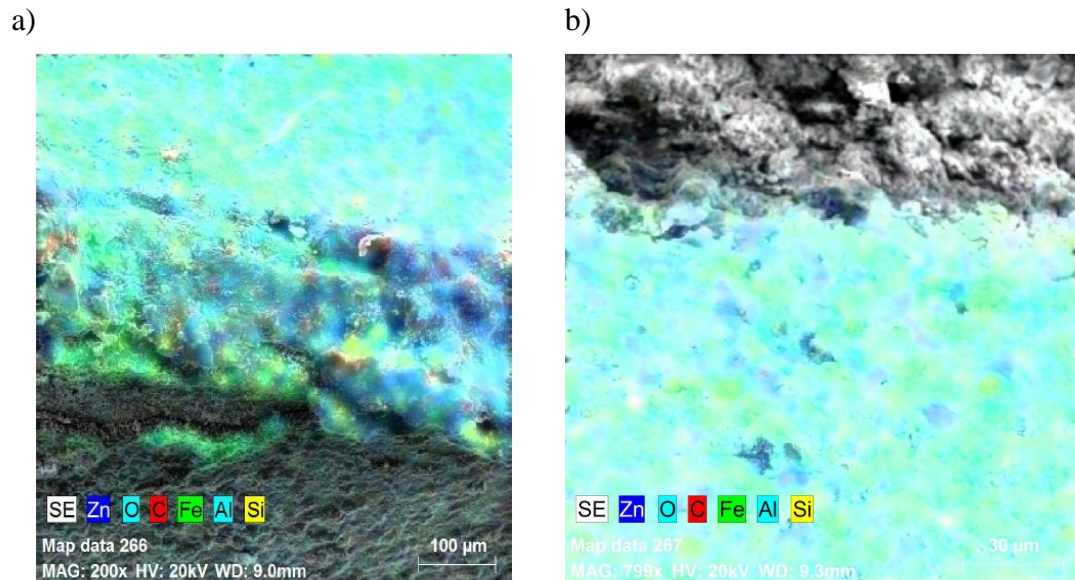
Na slici 4.7. prikazan je presjek navoja pri povećanju 500× na kojem je vidljiva prevlaka cinka.



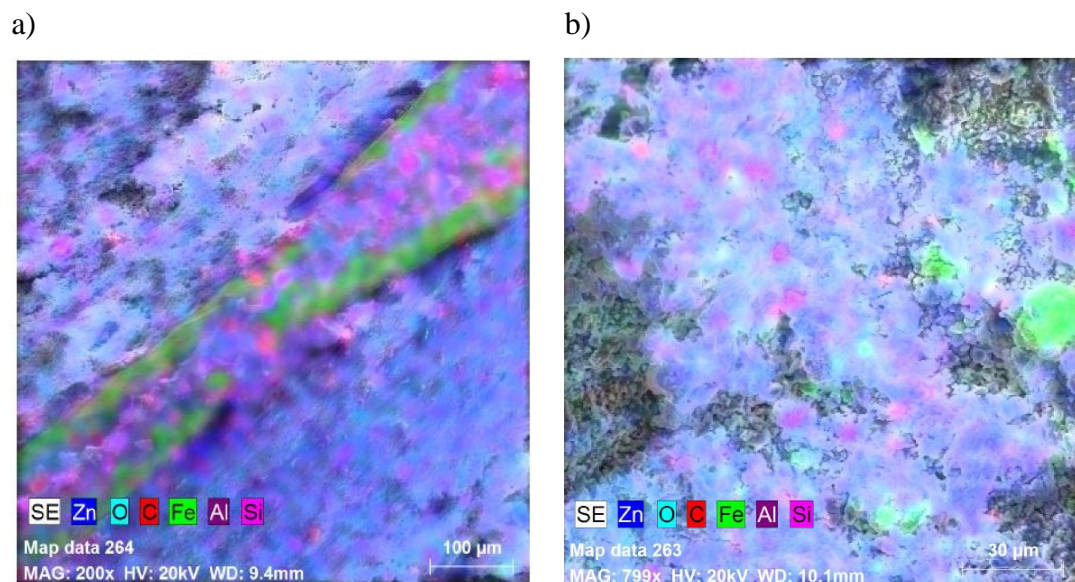
Slika 4.7. SEM slika presjeka navoja.

4.3. Rezultati energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije

Na slikama 4.8 i 4.9. prikazani su rezultati EDS elementarne analize nekorištenog i korištenog vijka na zupcu navoja i prostora između navoja .

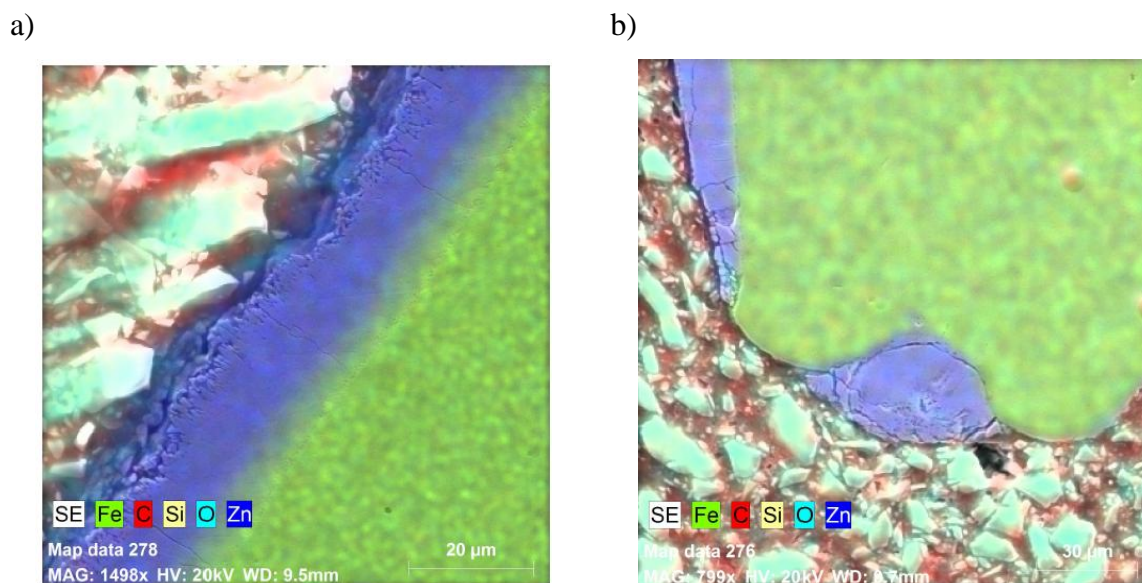


Slika 4.8. EDS mapa nekorištenog vijka a) na zupcu navoja pri povećanju od 200× i b) u prostoru između navoja pri povećanju od 800×.



Slika 4.9. EDS mapa korištenog vijka a) na zupcu navoja pri povećanju od 200× i b) u prostoru između navoja pri povećanju od 800×.

Na slici 4.10. prikazana je razlika u izgledu i sastavu a) zadovoljavajuće cinkove prevlake i b) oštećene cinkove prevlake na navoju vijka. Oštećenje se primjećuje nestankom cinka s površine navoja te vidljivom površinom čelika.



Slika 4.10. EDS mapa neoštećene i oštećene prevlake cinka.

4.4. Izračun ploštine vijaka izložene elektrolitu

Ploština navoja vijaka koja je u elektrokemijskim mjerenjima izložena elektrolitu, izračunata je pomoću tablice dane u Dodatku D norme HRN EN ISO 10684:2008¹⁴ koja daje vezu između površine i dužine navoja za pojedinu vrstu vijaka (tablica 4.1).

Tablica 4.1. Ploštine navoja vijaka u mm² po mm dužine navoja iz norme HRN EN ISO 10684:2008¹⁴.

Tip vijaka	Ploština navoja u mm ² po mm dužine
M8	38,48
M10	48,31
M12	58,14
M14	67,97

M16	78,69
M28	87,63

Ukupnoj ploštini vijka izloženoj elektrolitu treba dodati i ploštinu donje baze vijka, pa se ploština navoja računa preko formule:

$$ploština = (ploština\ navoja\ po\ mm\ dužine) \times dužina\ navoja + (promjer\ baze\ vijka/2)^2 \times \pi$$

Izračunate vrijednosti ploština prikazane su u tablicama 4.2 do 4.5.

Tablica 4.2. Ploštine navoja i baze nekorištenih vijaka.

Uzorak	Dužina navoja/mm	Promjer navoja/mm	Promjer baze/mm	Ploština/mm ²
N1	28	16	13	2336,0
N2	28	16	12	2316,4
N4	25	16	12	2080,3
N6	40	16	11	3242,6
N7	28	16	12	2316,4

Tablica 4.3. Ploštine navoja i baze skladištenih vijaka.

Uzorak	Dužina navoja/mm	Promjer navoja/mm	Donji promjer/mm	Ploština/mm ²
S5	40	16	13	3280,3
S6	40	16	12	3260,7
S7	32	12	8	1910,8
S8	32	12	8	1910,8

Tablica 4.4. Ploštine navoja i baze korištenih vijaka.

Uzorak	Dužina navoja/mm	Promjer navoja/mm	Donji promjer/mm	Ploština/mm ²
K1	41	16	12	3339,4
K2	41	16	12	3339,4

K6	40	16	12	3260,7
K7	31	12	8	1852,6
K9	35	12	8	2085,2
K10	31	12	8	1852,6

Tablica 4.5. Ploština navoja i baze elektrolitički pocinčanog vijka.

Uzorak	Dužina navoja/mm	Promjer navoja/mm	Donji promjer/mm	Ploština/mm ²
M5	43	16	12	3496,8

4.5. Mjerenje debljine cinkove prevlake

Rezultati mjerenja debljine prevlake sa standardnim devijacijama prikazani su u tablicama 4.6 do 4.9.

Tablica 4.6. Debljina cinkove prevlake po poziciji mjerenja na nekorištenim vijcima.

Uzorak	Debljina cinkove prevlake/ μm		
	Glava	Rub glave	Vrat
N1	108,6 \pm 4,3	85,2 \pm 9,4	131,6 \pm 5,1
N2	107,0 \pm 16,2	85,2 \pm 9,7	149,2 \pm 7,4
N3	83,0 \pm 1,6	80,2 \pm 4,0	107,8 \pm 10,9
N4	90,4 \pm 2,1	88,8 \pm 5,6	102,4 \pm 3,4
N5	66,8 \pm 6,6	73,0 \pm 13,3	101,2 \pm 5,1
N6	60,4 \pm 4,0	57,6 \pm 4,2	65,0 \pm 8,3
N7	114,2 \pm 5,6	92,8 \pm 7,5	141,4 \pm 6,6
N8	83,0 \pm 10,7	77,8 \pm 7,2	95,6 \pm 7,3
N9	68,4 \pm 10,4	73,2 \pm 15,7	81,6 \pm 7,2

Tablica 4.7. Debljina cinkove prevlake po poziciji mjerenja na skladištenim vijcima.

Uzorak	Debljina cinkove prevlake/ μm		
	Glava	Rub glave	Vrat
S1	63,0 \pm 3,7	60,4 \pm 12,7	92,8 \pm 6,0
S2	70,0 \pm 2,5	73,4 \pm 5,0	99,6 \pm 2,1
S3	147,2 \pm 5,6	143,4 \pm 5,0	134,0 \pm 11,6
S4	64,0 \pm 13,8	76,0 \pm 8,1	94,6 \pm 10,6
S5	59,6 \pm 4,2	63,8 \pm 7,9	73,8 \pm 8,0
S6	73,8 \pm 3,6	75,6 \pm 7,4	96,2 \pm 12,9
S7	-	60,8 \pm 5,2	92,2 \pm 4,4
S8	50,6 \pm 4,7	50,6 \pm 3,3	79,8 \pm 6,8

Tablica 4.8. Debljina cinkove prevlake po poziciji mjerenja na korištenim vijcima.

Uzorak	Debljina cinkove prevlake/ μm		
	Glava	Rub glave	Vrat
K1	82,2 \pm 13,6	111,8 \pm 7,7	113,2 \pm 13,7
K2	129,6 \pm 8,3	107,6 \pm 9,7	127,0 \pm 11,5
K3	77,4 \pm 8,1	78,6 \pm 19,9	96,0 \pm 20,5
K4	71,4 \pm 8,5	79,6 \pm 16,6	102,8 \pm 16,0
K5	50,4 \pm 10,1	60,6 \pm 11,7	73,4 \pm 7,2
K6	106,6 \pm 15,6	109,8 \pm 7,7	120,6 \pm 21,3
K7	68,4 \pm 2,9	67,6 \pm 7,7	94,2 \pm 11,2
K8	51,6 \pm 1,7	65,8 \pm 8,6	99,2 \pm 17,4
K9	61,6 \pm 4,0	56,0 \pm 4,8	82,2 \pm 6,3
K10	45,4 \pm 2,1	47,2 \pm 2,8	76,4 \pm 2,3

Tablica 4.9. Debljina cinkove prevlake po poziciji mjerenja na elektrolitički pocinčanim vijcima.

Uzorak	Debljina cinkove prevlake/ μm		
	Glava	Rub glave	Vrat
M1	17,98 \pm 2,05	23,26 \pm 4,01	27,00 \pm 6,63
M2	16,06 \pm 1,21	16,12 \pm 2,05	27,40 \pm 3,29
M3	13,54 \pm 1,33	22,28 \pm 8,14	25,52 \pm 7,41
M4	16,24 \pm 3,07	16,20 \pm 3,31	23,14 \pm 7,58
M5	25,80 \pm 5,36	24,80 \pm 1,79	31,00 \pm 4,06
M6	21,80 \pm 1,10	24,20 \pm 4,38	29,20 \pm 2,77

4.6. Hrapavost vijaka

Rezultati mjerenja hrapavosti prevlake sa standardnim devijacijama prikazani su u tablicama 4.10 do 4.13.

Tablica 4.10. Hrapavost nekorištenih vijaka.

Uzorak	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9
Hrapavost/ μm	164,2 \pm 19,4	124,8 \pm 20,4	83,6 \pm 25,7	89,4 \pm 25,7	93,6 \pm 16,9	99,8 \pm 15,6	63,6 \pm 16,0	97,2 \pm 19,2	96,6 \pm 20,9

Tablica 4.11. Hrapavost skladištenih vijaka.

Uzorak	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Hrapavost/ μm	48,0 \pm 8,5	146,2 \pm 21,3	139,4 \pm 24,6	119,6 \pm 22,3	105,4 \pm 10,4	96,0 \pm 14,7	84,6 \pm 23,3	31,0 \pm 7,5

Tablica 4.12. Hrapavost korištenih vijaka.

Uzorak	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10
Hrapavost/ μm	57,4 $\pm 2,7$	57,0 $\pm 11,7$	106,0 $\pm 28,9$	70,4 $\pm 20,9$	77,6 $\pm 14,0$	146,8 $\pm 17,4$	47,6 $\pm 11,9$	62,2 $\pm 20,3$	34,8 $\pm 11,3$	42,4 $\pm 19,1$

Tablica 4.13. Hrapavost elektrolitički pocinčanih vijaka.

Uzorak	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Hrapavost/ μm	67,6 $\pm 10,6$	80,6 $\pm 18,9$	150,4 $\pm 19,4$	110,8 $\pm 18,1$	66,8 $\pm 20,6$	79,6 $\pm 17,7$

4.7. Mjerenja potencijala površine vijaka

Rezultati mjerenja potencijala površine cinkove prevlake sa standardnim devijacijama prikazani su u tablicama 4.14 do 4.17.

Tablica 4.14. Potencijali površine cinkove prevlake nekorištenih vijaka.

Uzorak	Potencijal navoja/ mV_{ZKE}	Potencijal glave/ mV_{ZKE}
N1	-913,0 \pm 85,2	-814
N2	-819,6 \pm 29,9	-821
N3	-773,4 \pm 30,1	-845
N4	-838,6 \pm 42,0	-860
N5	-902,0 \pm 70,7	-974
N6	-815,0 \pm 72,4	-800
N7	-887,4 \pm 42,7	-902
N8	-813,8 \pm 33,8	-760
N9	-996,8 \pm 12,0	-1022

Tablica 4.15. Potencijali površine cinkove prevlake skladištenih vijaka.

Uzorak	Potencijal navoja/ mV_{ZKE}	Potencijal glave/ mV_{ZKE}
S1	$-877,0 \pm 13,3$	-780
S2	$-848,4 \pm 28,7$	-798
S3	$-1010,4 \pm 27,0$	-1031
S4	$-1008,0 \pm 36,1$	-979
S5	$-965,8 \pm 34,6$	-990
S6	$-952,8 \pm 28,9$	-975
S7	$-990,2 \pm 13,3$	-968
S8	$-913,4 \pm 19,6$	-909

Tablica 4.16. Potencijali površine cinkove prevlake korištenih vijaka.

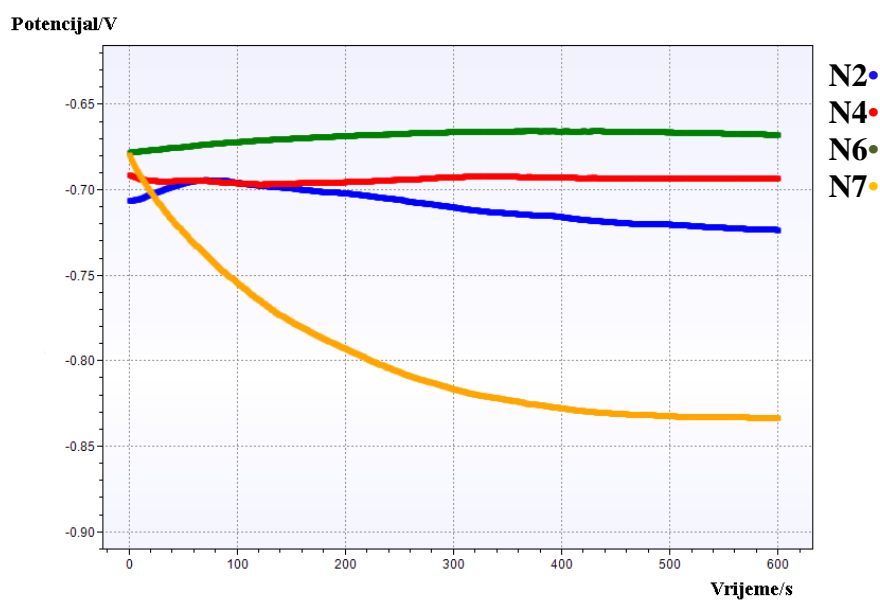
Uzorak	Potencijal navoja/ mV_{ZKE}	Potencijal glave/ mV_{ZKE}
K1	$-962 \pm 40,6$	-1005
K2	$-1008,2 \pm 19,8$	-975
K3	$-1017,0 \pm 9,8$	-1015
K4	$-1019,2 \pm 15,8$	-1009
K5	$-918,0 \pm 76,5$	-971
K6	$-1001,0 \pm 32,1$	-1022
K7	$-1003,4 \pm 35,9$	-1000
K8	$-974,4 \pm 14,7$	-997
K9	$-1013,8 \pm 16,8$	-1008
K10	$-974,4 \pm 19,5$	-946

Tablica 4.17. Potencijali površine cinkove prevlake elektrolitički pocinčanih vijaka.

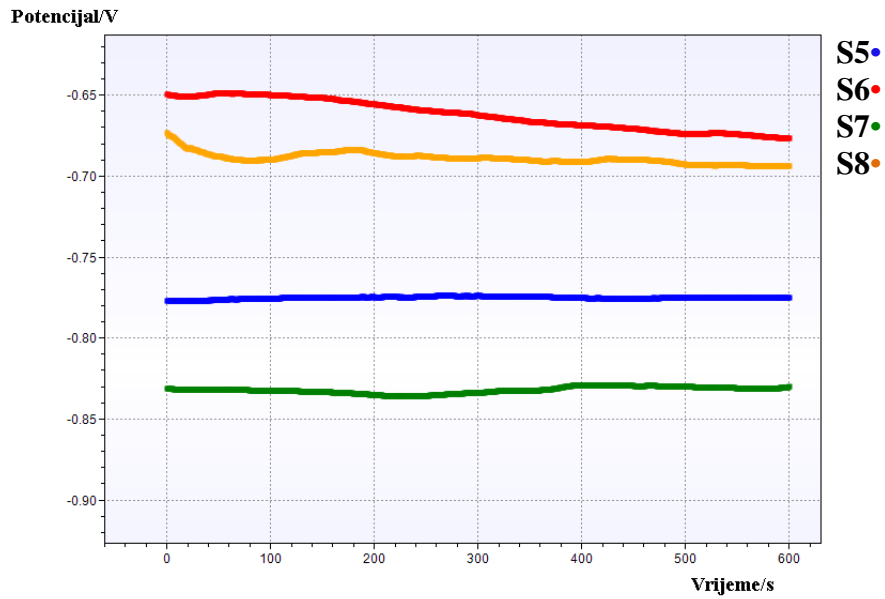
Uzorak	Potencijal navoja/ mV _{ZKE}	Potencijal glave/ mV _{ZKE}
M1	-900,6 ± 6,6	-910
M2	-880,8 ± 4,0	-871
M3	-890,6 ± 11,7	-890
M4	-883,6 ± 6,9	-908
M5	-926,2 ± 9,6	-944
M6	-945,4 ± 12,9	-903

4.8. Potencijali otvorenog kruga

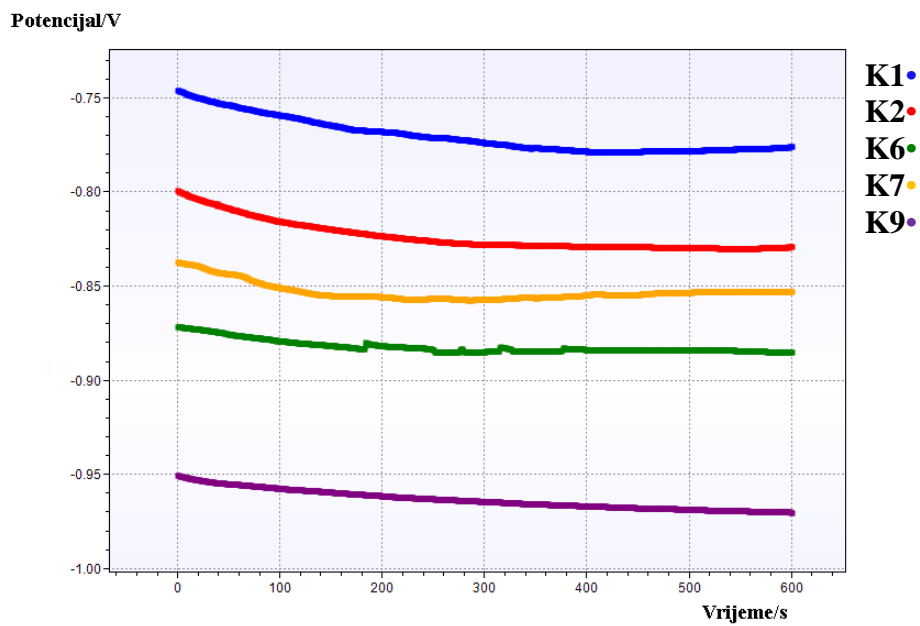
Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga prikazani su na slikama 4.11 do 4.14. Vrijednosti potencijala nakon stabilizacije prikazane su u tablici 4.18.



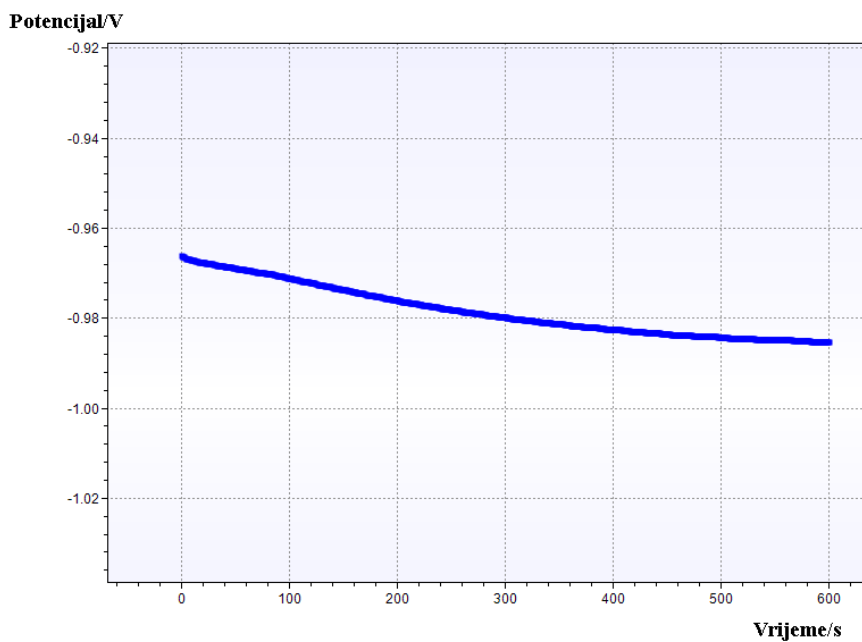
Slika 4.11. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog kruga odabranih nekorištenih vijaka.



Slika 4.12. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog kruga odabranih skladištenih vijaka.



Slika 4.13. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog kruga odabranih korištenih vijaka.



M5•

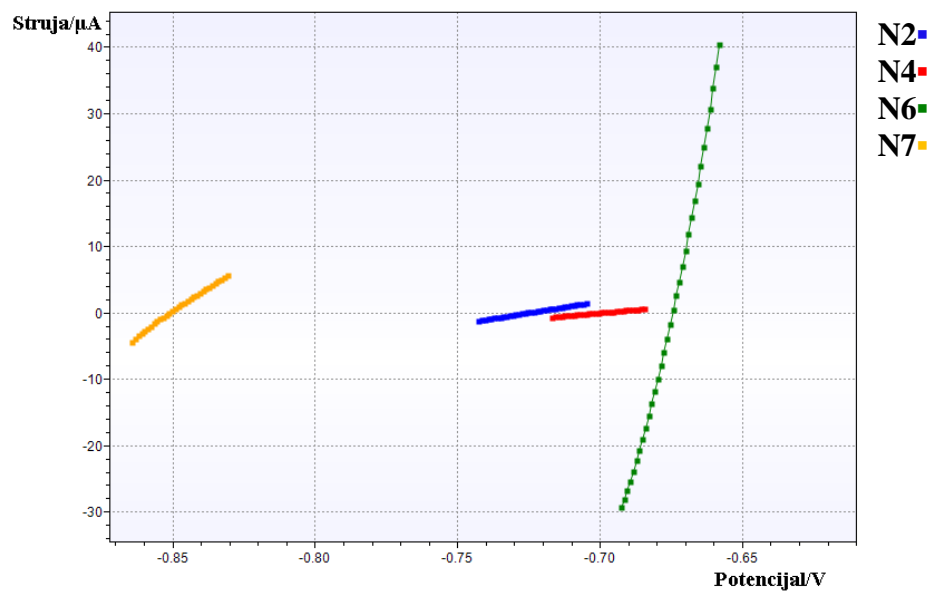
Slika 4.14. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog kruga elektrolitički pocinčanog vijka.

Tablica 4.18. Potencijala otvorenog kruga nakon stabilizacije.

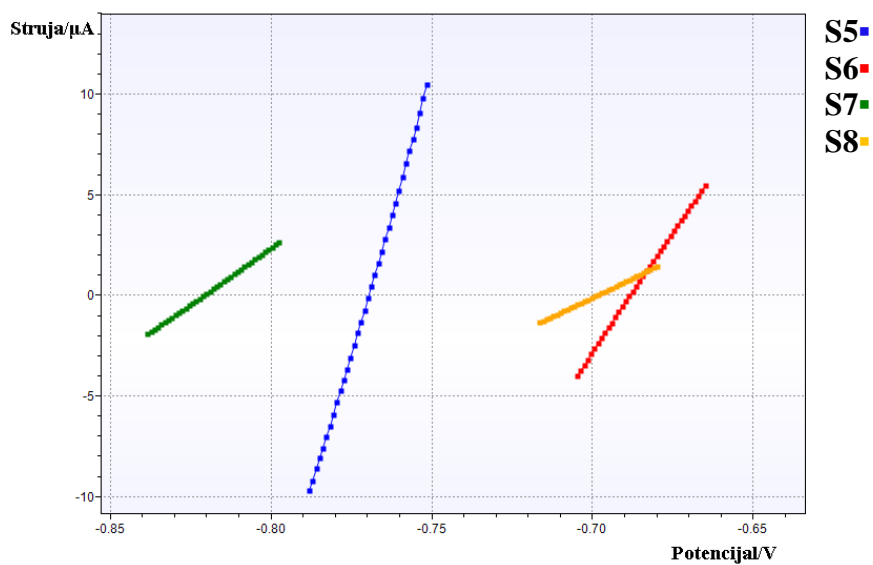
Uzorak	Potencijal otvorenog kruga / mV_{ZKE}
N2	-723
N4	-693
N6	-668
N7	-833
S5	-775
S6	-677
S7	-830
S8	-693
K1	-776
K2	-829
K6	-885
K7	-852
K9	-970
M5	-985

4.9. Polarizacijski otpori

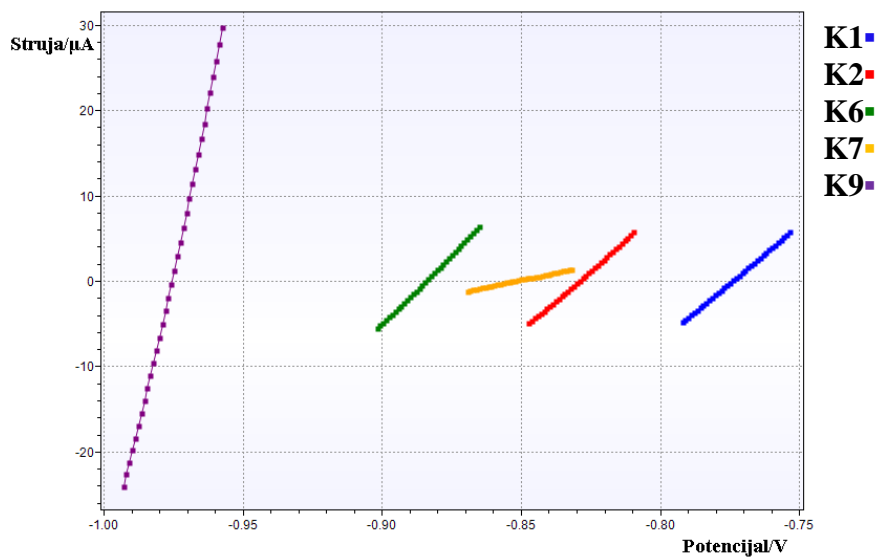
Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora prikazani su na slikama 4.15 do 4.18. Vrijednosti polarizacijskih otpora prikazane su u tablici 4.19.



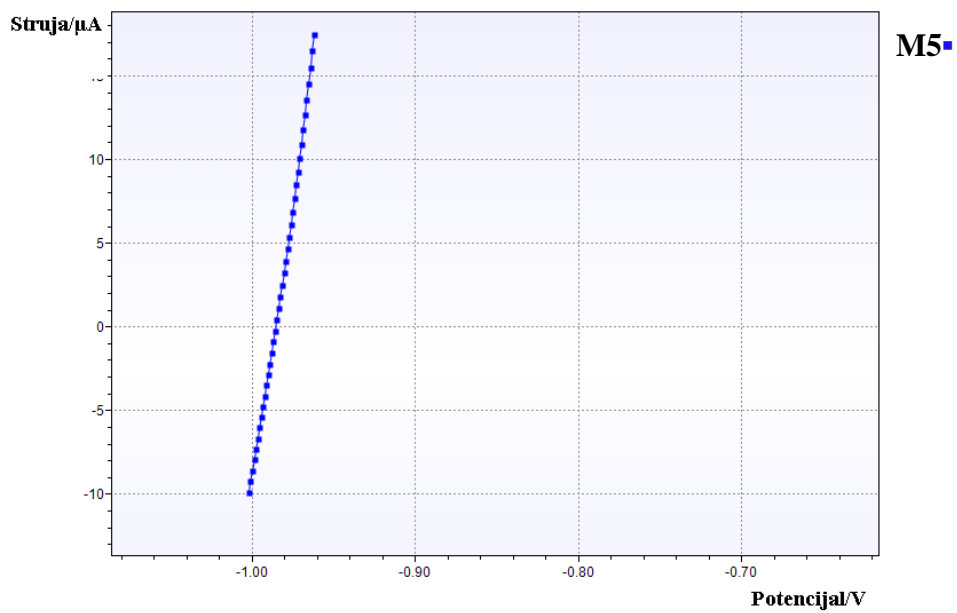
Slika 4.15. Pravci linearne polarizacije nekorištenih vijaka.



Slika 4.16. Pravci linearne polarizacije skladištenih vijaka.



Slika 4.17. Pravci linearne polarizacije korištenih vijaka.



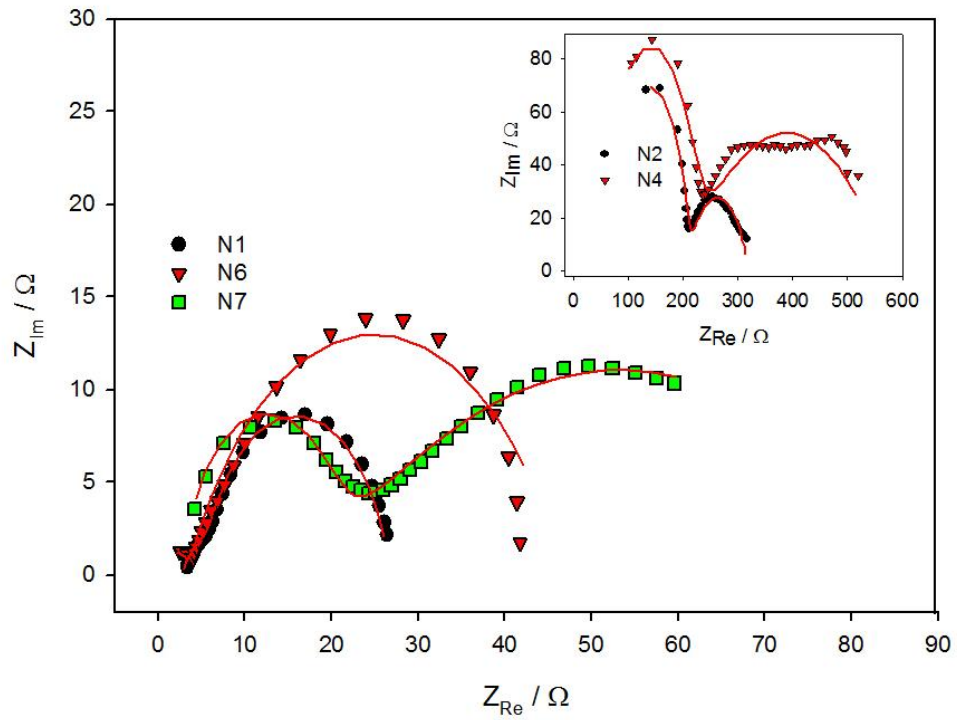
Slika 4.18. Pravac linearne polarizacije elektrolitički pocinčanog vijka.

Tablica 4.19. Polarizacijski otpori površine navoja vijaka.

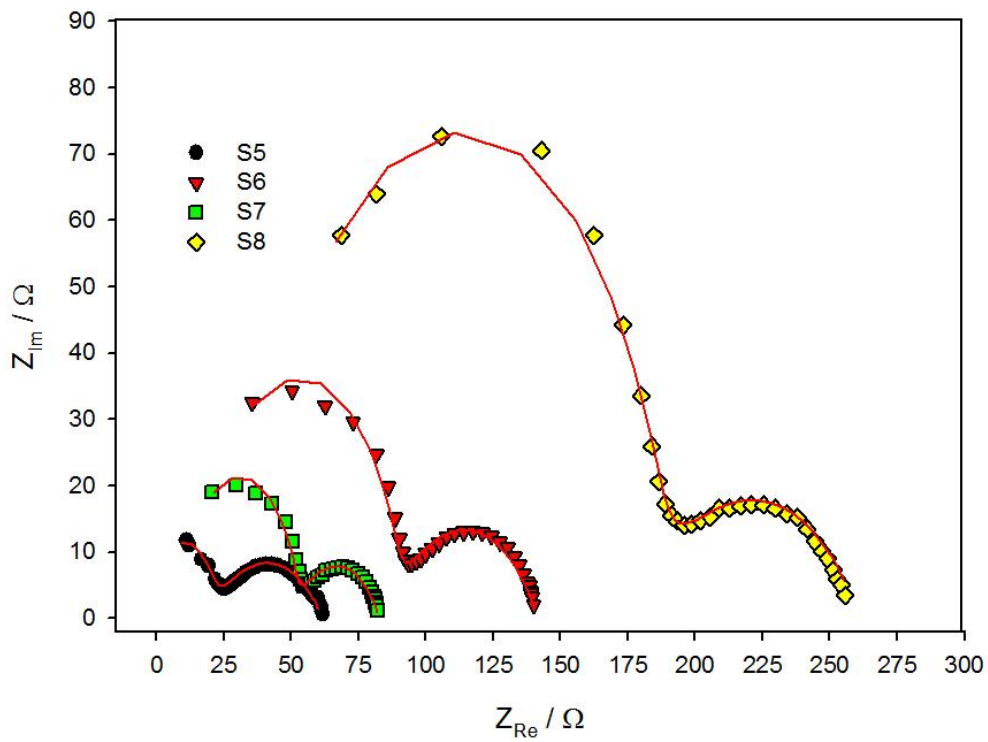
Uzorak	Polarizacijski otpor/ $k\Omega$	Polarizacijski otpor / $M\Omega$ mm^2
N2	3,68	8,52
N4	3,55	7,38
N6	3,07	9,95
N7	14,1	32,7
S5	1,61	5,28
S6	14,3	46,6
S7	25,8	49,3
S8	0,51	0,97
K1	3,39	11,3
K2	1,84	6,14
K6	4,21	13,7
K7	9,00	16,7
K9	13,1	27,3
M5	0,67	2,35

4.10. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

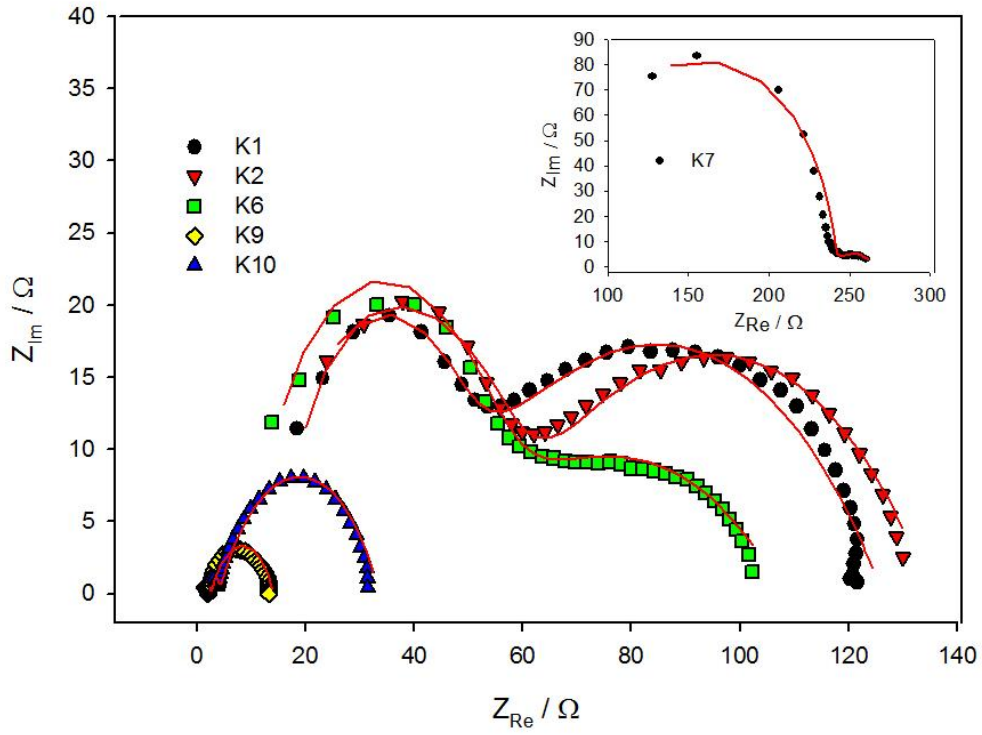
Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su na slikama 4.19 do 4.22. Crvenom linijom prikazane su krivulje prilagodbe. Vrijednosti impedancijskih parametara prikazane su u tablici 4.20.



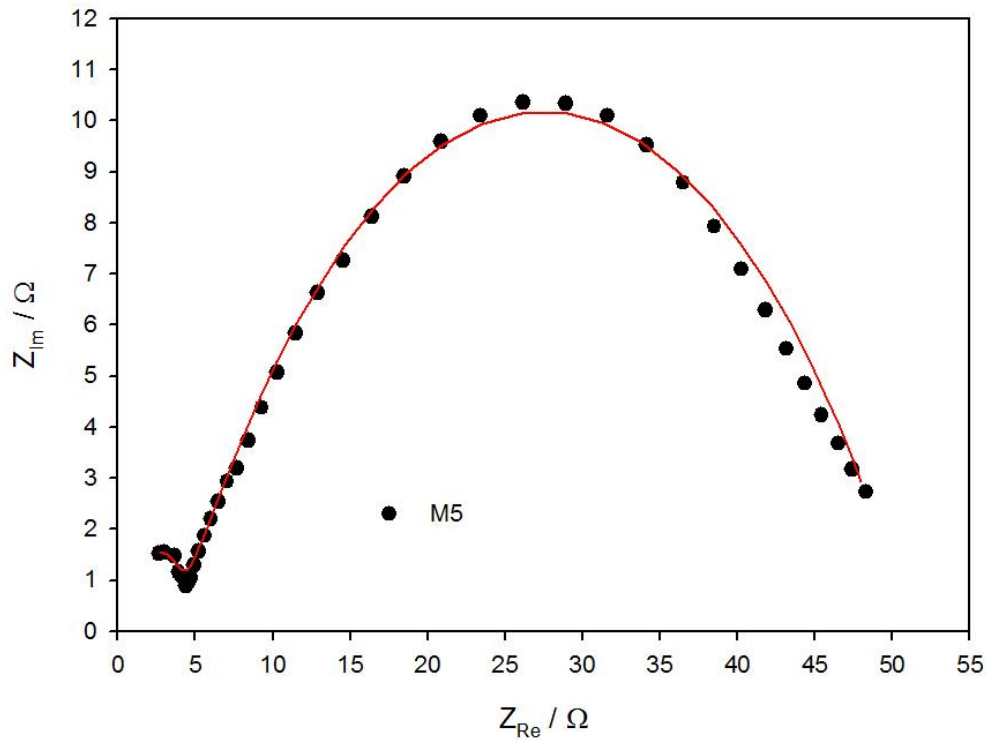
Slika 4.19. Nyquistov prikaz EIS spektara nekorištenih vijaka.



Slika 4.20. Nyquistov prikaz EIS spektara skladištenih vijaka.



Slika 4.21. Nyquistov prikaz EIS spektara korištenih vijaka.



Slika 4.22. Nyquistov prikaz EIS spektra elektrolitički pocinčanog vijka.

Tablica 4.20. Parametri impedancijskih mjerenja na navojima vijaka.

Uzorak	CPE1 / $\mu\text{S s}^{-n}$	C1 / nF cm^{-2}	n1	R1 / $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	CPE2 / $\mu\text{S s}^{-n}$	C2 / $\mu\text{F cm}^{-2}$	n2	R2 / $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
N1	6150,00	41,563	0,783	4,86	8,38	0,200	0,895	20,91
N2	3,09	0,133	1	139,17	17,92	0,139	0,587	13,60
N4	2,51	0,121	1	156,71	26,47	0,320	0,358	7,45
N6	44,00	1,357	1	2,37	31,84	0,237	0,690	22,37
N7	33,60	1,451	1	15,94	180,73	3,033	0,400	9,27
S5	10,70	0,182	0,953	23,32	67,26	0,143	0,482	15,81
S6	6,84	0,210	1	71,31	44,04	0,199	0,579	18,88
S7	6,83	0,357	1	41,75	45,41	0,347	0,574	10,97
S8	3,71	0,194	1	144,30	27,52	0,214	0,535	10,22
K1	9,03	0,270	1	28,08	33,51	0,087	0,507	16,93
K2	44,60	0,523	0,912	44,58	49,73	0,198	0,517	17,26
K6	14,23	0,436	1	38,22	79,46	0,109	0,386	12,59
K7	2,78	0,150	1	163,14	190,29	2,269	0,464	8,60
K9	51,15	2,453	1	0,98	188,92	2,907	0,666	13,89
K10	27,94	1,508	1	2,09	41,20	0,491	0,644	11,93
M5	31,04	0,888	1	2,80	126,37	2,937	0,895	31,30

5. Rasprava

Mikroskopskim pregledom uzoraka vijaka svrstanih u četiri prethodno naznačene grupe uz povećanje od 60× utvrđena je varijacija u nijansi mat sive boje, količini bijele hrđe, korozijskih produkata i korozijskih oštećenja. Najviše oštećenja je primijećeno na korištenim vijcima, ali do pojave korozijskih produkata dolazi i kod drugih grupa vruće pocinčanih vijaka, s naglaskom na područje navoja vijka. Elektrolitički pocinčani vijci imaju sjajnu metalnu površinu, za razliku od vruće pocinčanih koji su mat sive boje.

Analizom pretražnim elektronskim mikroskopom pri povećanju od 200× uočena je izrazito porozna mikrostruktura pokrivnog sloja i korištenih i nekorištenih vijaka (slike 4.5 i 4.6). Uočene su varijacije na vrhovima navoja istih vijaka. Na slici 4.10 a) vidljiva je postojana cinkova prevlaka na navoju, dok na slici 4.10 b) EDS prikaz oštećene prevlake na navoju. Oštećenja prevlake su uočljiva budući da na tim područjima nedostaje cink te je čelik zbog toga izložen korozivnoj okolini.

Mjerenja debljine prevlake cinka (tablice 4.6 do 4.9 i 5.1) pokazala su da nekorišteni vijci imaju najveću debljinu sloja. Podjednaku debljinu imaju skladišteni i korišteni vijci. Znatno manje debljine prevlake zabilježene su kod elektrolitički pocinčanih vijaka. Općenito, deblja prevlaka pruža dugotrajniju zaštitu od korozije, ukoliko je kompaktna.

Tablica 5.1. Srednje debljine cinkove prevlake za pojedine vrste uzoraka.

Uzorak	Debljina cinkove prevlake/ μm			
	Glava	Rub glave	Vrat	Ukupno
Nekorišteni vijci	86,9 \pm 19,7	79,3 \pm 10,6	108,4 \pm 27,7	91,5 \pm 19,3
Skladišteni vijci	75,4 \pm 32,5	75,5 \pm 28,8	95,4 \pm 17,9	82,1 \pm 26,4
Korišteni vijci	74,5 \pm 26,4	78,5 \pm 23,6	98,5 \pm 18,0	83,8 \pm 22,7
Elektrolitički pocinčani vijak	18,6 \pm 4,5	21,1 \pm 4,0	21,2 \pm 2,8	22,3 \pm 3,7

Srednje vrijednosti hrapavosti površine vijaka (tablica 5.2) su najveće kod nekorištenih, manje kod skladištenih i elektrolitički pocinčanih vijaka, a najmanje kod

korištenih vijaka. Hrapavost zaštitne prevlake izravno je povezana sa korozijskom otpornošću. Povećana hrapavost može prouzročiti višestruko povećanje brzine korozije.

Tablica 5.2. Srednja hrapavost cinkove prevlake za pojedine vrste uzoraka.

Uzorak	Hrapavost cinkove prevlake / μm
Nekorišteni vijci	101,4 \pm 28,5
Skladišteni vijci	96,3 \pm 40,9
Korišteni vijci	70,2 \pm 33,5
Elektrolitički pocinčani vijak	92,6 \pm 32,5

Srednji potencijali površine vijaka (tablica 5.3) razlikuju se ovisno o tipu vijka. Kod korištenih vijaka zabilježeni su najniži potencijali, nešto više imaju skladišteni, zatim elektrolitički pocinčani. Nekorišteni vijci imaju najviše potencijale. Srednji potencijali otvorenog kruga (tablica 5.4) također rastu od korištenih, preko skladištenih prema nekorištenim vijcima. Najniže potencijale u ovom slučaju imaju elektrolitički pocinčani vijci.

Tablica 5.3. Srednji potencijali cinkove prevlake za pojedine vrste uzoraka.

Uzorak	Potencijal cinkove prevlake / mV_{ZKE}		
	Navoj	Glava	Ukupno
Nekorišteni vijci	-862,2 \pm 68,7	866,6 \pm 85,2	-864,4 \pm 77,0
Skladišteni vijci	-945,7 \pm 60,6	-928,8 \pm 92,6	-937,3 \pm 42,1
Korišteni vijci	-989,1 \pm 32,0	-994,8 \pm 23,6	-992,0 \pm 27,8
Elektrolitički pocinčani vijak	-904,5 \pm 25,9	-904,3 \pm 24,3	-904,4 \pm 25,1

Tablica 5.4. Srednji potencijali otvorenog kruga cinkove prevlake za pojedine vrste uzoraka.

Uzorak	Potencijal otvorenog kruga / mV _{ZKE}
Nekorišteni vijci	-729,3 ± 72,7
Skladišteni vijci	-743,8 ± 71,8
Korišteni vijci	-835,5 ± 45,8
Elektrolitički pocinčani vijak	-985,0

Što je polarizacijski otpor veći, materijal je otporniji na koroziju. Polarizacijski otpori dani su u tablici 4.19 i ne pokazuju značajnu korelaciju s vrstom vijaka.

Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije modelirani su ekvivalentnim strujnim krugom na slici 3.6. Oznaka R0 predstavlja otpor elektrolita, R1 otpor na granici faza prevlake cinka i elektrolita, R2 polarizacijski otpor vezan za procese u porama prevlake, a Q1 i Q2 su konstantno fazni elementi. Grafički su EIS rezultati prikazani Nyquistovim dijagramima (slike 4.19 do 4.22). Kod nekih mjerenja uočen je pri niskim frekvencijama oblik impedancijskog spektra koji najvjerojatnije odgovara difuzijskom procesu. 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, koji pokazuje zasjenjujući efekt na prijenos masa reaktanata i produkata. Nestanak drugog luka na spektru ukazivao bi na kompletnu blokadu pora na vanjskom hrapavom sloju akumulacijom korozijskih produkata. Općenito, što je veći promjer polukruga impedancijskog spektra, brzina korozije je manja.¹⁵

U tablici 4.20. prikazani su parametri impedancijskih mjerenja. Kao i u slučaju otpora dobivenih iz polarizacijskih mjerenja, otpori dobiveni impedancijskim mjerenjem ne pokazuju korelaciju s vrstom vijaka. Međutim, polarizacijski otpor iz linearnih polarizacijskih mjerenja pokazuje dobru korelaciju s polarizacijskim otporom dobivenim iz impedancije (koeficijent korelacije $r = 0,9$).

6. Zaključak

U ovom radu ispitivana su svojstva površine pocinčanih vijaka koji su bili izloženi različitim uvjetima okoliša: nekorišteni, skladišteni tri mjeseca na otvorenom i korišteni godinu dana. Vijci iz tih skupina vruće su pocinčani. Za usporedbu, ispitivana je i četvrta grupa vijaka koja je sadržavala elektrolitički pocinčane vijke.

Uočljive su razlike u izgledu pocinčanja nastalog različitim metodama. Elektrolitički pocinčani vijci su sjajne metalne boje, a vruće pocinčani mat sive boje. Također su lako uočljiva oštećenja korištenih vijaka nastalih njihovom upotrebom tijekom godine dana.

Mjerenjem debljine cinkove prevlake uočeno je da elektrolitički pocinčani vijci imaju znatno manje debljine. Debljina prevlake općenito pruža dugotrajniju zaštitu, ali se predmetima sa izrazito debelom prevlakom treba opreznije rukovati. Najdeblje prevlake su zabilježene kod nekorištenih vijaka.

Analizom hrapavosti površine utvrđeno je da su nekorišteni vijci najhrapaviji, a korišteni vijci najmanje hrapavi. Općenito, povećana hrapavost ubrzava koroziju predmeta.

Utvrđene su varijacije potencijala površine i potencijala otvorenog kruga uzoraka unutar svake grupe što ukazuje na njihovu varijabilnu kvalitetu. Kod vruće pocinčanih vijaka potencijali rastu od korištenih, preko skladištenih prema nekorištenim vijcima.

Analizom pretražnim elektronskim mikroskopom uočena je porozna mikrostruktura prevlake vijaka, što potvrđuju i rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Niske vrijednosti otpora granice faza (visokofrekventno područje) daju Nyquistov prikaz EIS spektra kojim dominira niskofrekventni luk, koji se pripisuje pojavi difuzije povezanoj sa blokadom pora akumulacijom korozijskih produkata. Visoke vrijednosti otpora na granici faza daju Nyquistov prikaz EIS spektra sa izražena oba luka.

Kombinacijom elektrokemijskih i neelektrokemijskih metoda pokazano je da izlaganje sve oštrijim uvjetima okoliša uzrokuje pad debljine sloja cinka na vijcima, pad potencijala površine vijaka, pad potencijala otvorenog kruga i pad hrapavosti. Polarizacijski otpor, kao i otpori dobiveni iz impedancijskih mjerenja ne pokazuju korelaciju s uvjetima izlaganja vijaka, ali pokazuju odnos između korozijske aktivnosti površine cinka (otpor granice faza) i korozijskih procesa u porama zaštitnog sloja (polarizacijski otpor).

7. Popis simbola

SEM	pretražni elektronski mikroskop
EDS	energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija
E_{OK}	potencijal otvorenog kruga, V
R_P	polarizacijski otpor, Ωm^2
EIS	elektrokemijska impedancijska spektroskopija
R_0	otpor elektrolita, Ωm^2
R_1	otpor na granici faza, Ωm^2
R_2	polarizacijski otpor, Ωm^2
Q	konstantni fazni element, $S*s^{-n}$
C	kapacitet, Fm^{-2}
n	konstanta
ZKE	zasićena kalomel elektroda
Z_{Im}	imaginarna komponenta impedancije, Ω
Z_{Re}	realna komponenta impedancije, Ω
CPE	konstantni fazni element, $S*s^{-n}$

8. Literatura

1. Yun Chung, Alameda, California, SAS PIER E2 HOT DIP GALVANIZED GRADE BD ANCHOR ROD FAILURES, April 21, 2013
2. American Galvanizers Association, Zinc coatings – A comparative analysis of process and performance characteristics, 2011.
3. American Galvanizers Association, Performance of hot-dip galvanized steel products – In the atmosphere, soil, water, concrete and more, 2010.
4. HRN EN ISO 14713-1:2010 Cinkove prevlake -- Smjernice i preporuke za zaštitu od korozije konstrukcija iz željeznog lijeva i čelika -- 1. dio: Opća načela projektiranja i korozijske otpornosti (ISO 14713-1:2009; EN ISO 14713-1:2009)
5. Galvanizers Association, The engineers & architects guide: Hot-dip galvanizing
6. Bakhtiari A., Toroghinejad M.R., Ashrafizadeh F., The Effect of Zinc Bath Temperature on the Morphology, Texture and Corrosion Behaviour of Industrially Produced Hot-Dip Galvanized Coatings, *Metall. Mater. Eng.*, 20 (1) 41-52 2014
7. BS EN ISO 14713-2:2009 Zinc coatings – Guidelines and recommendations for the protection against corrosion of iron and steel in structures – Part 2: Hot-dip galvanizing (ISO 14713-2:2009)
8. American Galvanizers Association, The inspection of hot-dip galvanized steel products, 2011.
9. S. Sepper, P. Peetsalu and M. Saarna, Methods for evaluating the appearance of hot dip galvanized coatings, *Agronomy Research Biosystem Engineering Special Issue 1*, 229-236, 2011
10. American Galvanizers Association, Thomas J. Langill, Inspection of hot dip galvanized articles, Paper No. 01428
11. ISO 1461 :2009(E) Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles – Specifications and test methods

12. Elisabeth Weidmann, Struers A/S, Denmark John McElwain, Metallographic preparation of fasteners, Struers Inc., Westlake OH, USA
13. Nord-Lock Bolted #2 2011.
14. HRN EN ISO 10684:2008 Spojni elementi -- Prevlake dobivene vrućim pocinčavanjem (ISO 10684:2004; EN ISO 10684:2004)
15. Yang Liu, Hongying Li, Zhenguo LI, International Journal of Electrochemical Science 8(2013)7753-7767, EIS Investigation and Structural Characterization of Different Hot-Dipped Zinc-Based Coatings in 3,5 % NaCl Solution

9. Životopis

Petra Švelić, rođena 5. prosinca 1993. godine. Nakon završene Osnovne škole Ivana Grande u Soblincu pohađa Srednju školu Sesvete, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon druge godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u Zagrebačkoj pivovari.