

Robert Starosta

Akademia Morska w Gdyni, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałów Okrętowych i Technologii Remontów, ul. Morska 83, 81-225 Gdynia, Poland
Corresponding author. E-mail: starosta@am.gdynia.pl

Otrzymano (Received) 04.02.2008

BADANIA POTENCJODYNAMICZNE NATRYSKIWANYCH PŁOMIENIOWO KOMPOZYTOWYCH POWŁOK DISPERSYJNYCH Z OSNOWĄ NIKLOWĄ

Rozwój technologiczny oraz coraz większe obciążenia eksploatacyjne, jakim poddane są elementy konstrukcyjne maszyn i urządzeń przemysłowych, wymuszają rozwój materiałów kompozytowych składających się z metalicznej osnowy metalu lub stopu i małych cząstek fazy niemetalicznej. Osadzenie cząstek materiału ceramicznego w metalowej osnowie pozwala często uzyskać powłoki kompozytowe o lepszych właściwościach od powłok metalowych. Zwykle jako osnowę stosuje się nikiel lub inne żelazowce, a cząstki SiC lub Al_2O_3 jako zbrojenie. W pracy przedstawiono wyniki badań korozyjnych powłok stopowych Ni-5%Al i kompozytowych Ni-5%Al- Al_2O_3 , które zostały nałożone na podłoże stalowe (stal C45) metodą natryskiwania płomieniowego. Objętościowe stężenie tlenku glinu w powłoce kompozytowej wynosiło 15, 30 i 45%. Badania korozyjne w środowisku 0,01 M H_2SO_4 o temperaturze otoczenia wykonano metodą potencjodynamiczną. Układ pomiarowy składał się z odłuszczonej acetonem próbki o powierzchni 1 cm^2 , elektrody pomocniczej wykonanej z platynowanego tytanu oraz z nasyconej elektrody kalomelowej. Krzywe polaryzacji otrzymano w wyniku zmiany potencjału w zakresie ± 150 mV od potencjału korozyjnego. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 10 mV/min. Jako pierwszą rejestrowano krzywą katodową, a następnie krzywą anodową. Z wyników pomiarów wyznaczono gęstości prądu korozyjnego. Przed pomiarem próbki poddano półgodzinnej ekspozycji w środowisku korozyjnym. Roztwór kwasu siarkowego był mieszany. Stwierdzono pozytywny wpływ cząstek tlenku glinu na odporność korozyjną powłok dyspersyjnych. Powłoki kompozytowe Ni-5%Al- Al_2O_3 mogą być stosowane jako ochronne.

Słowa kluczowe: dyspersyjne powłoki kompozytowe, korozja, natryskiwanie płomieniowe

THE POTENTIODYNAMIC TESTS OF DISPERSED NICKEL MATRIX COMPOSITE COATINGS OBTAINED BY FLAME SPRAYING

The progress in technology is often determined by increase in reliability of constructions and machines. Therefore, new materials are permanently looked for, what has resulted in the past in development of composite materials. The dispersed coatings consist of metallic matrix (metals and their alloys) and small non-metallic particles. The deposition of ceramic particles simultaneously with metallic matrix leads often to composite coatings possessing properties much better than those of metallic coating. The nickel and, less often, other iron group elements are usually used as a matrix, and SiC and Al_2O_3 as tough particles. The metallic alloy Ni-5%Al and composite Ni-5%Al- Al_2O_3 coatings were investigated. These coatings were obtained by flame spraying. The coatings were prepared on the carbon steel C45. The volumetric contents of aluminium oxide in composite coatings numbered 15, 30 and 45%. The corrosion tests were performed by potentiodynamic technique. The specimen of 1 cm^2 surface was rinsed with acetone, and then put into the cell, in which the anode made of platinised titanium and reference saturated calomel electrode were also immersed in 0.01 M H_2SO_4 at ambient temperature. The solution was constantly stirred. The polarization curves were obtained at a 10 mV/min rate of potential shift, within the region from stationary potential after 0.5 hour of pre-exposure in the electrolyte. As the first the cathodic curve, and then anodic curve were recorded. The corrosion current was determined. Positive effects of presence of alumina particles on corrosion behaviour of such coatings have been observed. The increasing corrosion resistance in presence of Al_2O_3 has been observed and attributed to the barrier effect of ceramics, which does not conduct the electrical current. The composite coatings Ni-5%Al- Al_2O_3 can be used as corrosion resistant.

Keywords: dispersed composite coatings, corrosion, flame spraying

WSTĘP

Nowoczesne maszyny pracują przy coraz większych obciążeniach eksploatacyjnych. Wymusza to rozwój nowych materiałów konstrukcyjnych lub technologii obróbek powierzchniowych, które zapewniłyby dużą niezawodność i trwałość części maszyn. W przypadkach, w których o trwałości decydują jedynie własności powierzchniowe materiału (odporność na zużycie cierne, korozyjne, zmęczenie stykowe), niecelowe jest stosowanie

wodność i trwałość części maszyn. W przypadkach, w których o trwałości decydują jedynie własności powierzchniowe materiału (odporność na zużycie cierne, korozyjne, zmęczenie stykowe), niecelowe jest stosowanie

wanie drogich materiałów do produkcji całych elementów. W takich sytuacjach można zastosować technologie obróbek powierzchniowych poprawiające powyższe własności eksploatacyjne. W praktyce najczęściej stosowane są metody kształtowania warstwy powierzchniowej tworzywa konstrukcyjnego, takie jak: hartowanie powierzchniowe, obróbka cieplno-chemiczna (nawęglanie, azotowanie, chromowanie), nagniatanie lub nakładanie powłok technologiami chemicznymi, elektrochemicznymi oraz cieplnymi (np. natryskiwanie cieplne, napawanie).

Obecnie podstawowym materiałem powłokowym zwiększającym trwałość części maszyn jest chrom. Jednak ze względu na toksyczność kąpieli i małą wydajność prądową procesu otrzymywania galwanicznych powłok chromowych szuka się dla nich alternatywy. Jedną z propozycji jest zastosowanie powłok niklowych oraz kompozytowych z niklową osnową otrzymywanych różnymi technologiami, np. galwanicznie lub metodami natryskowymi [1-3].

Powłoki kompozytowe z osnową metalową należą do powłok technicznych, zwiększających trwałość eksploatacyjną części maszyn w węzłach tribologicznych, lub powłok ochronnych. Uważa się, że poprzez odpowiednie dobranie materiału osnowy i fazy zbrojącej (np. ceramiki) można uzyskać powłoki o możliwie najbardziej optymalnych właściwościach użytkowych [4, 5].

Wpływ dyspersyjnych wtrąceń na odporność korozyjną powłok kompozytowych nie został do tej pory należycie wyjaśniony. W niektórych publikacjach przedstawiono dane świadczące o poprawie odporności na korozję powłok Ni-Al₂O₃, stwierdzając niższe wartości gęstości prądu korozyjnego, a zatem i szybkości korozji, co przypisano barierowemu działaniu cząstek ceramiki, które nie przewodzą prądu elektrycznego. Znaczna część autorów twierdzi jednak, że wprowadzenie ceramiki może powodować tworzenie się lokalnych ogniw elektrochemicznych, w których anodowy obszar wokół katodowego wtrącenia ceramiki będzie ulegał korozji miejscowej. Rzeczywisty przebieg procesów korozji zależy w znacznym stopniu od rodzaju osnowy, rodzaju ceramiki i środowiska. Zależy on przypuszczalnie także od udziału i wielkości wtrąceń ceramiki [5].

Zaproponowano zastosowanie stopowych Ni-5%Al oraz kompozytowych Ni-5%Al-Al₂O₃ powłok ochronnych nałożonych metodą natryskiwania cieplnego. Powłoki z osnową niklową charakteryzują się dużą plastycznością i adhezją do stalowego podłoża. Jako fazę zbrojącą zastosowano tlenek glinu o średnicy cząstek $\phi = 60 \mu\text{m}$.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Powłoki nakładano na odtłuszczonych płomieniowo elementach stalowych (stal C45) o chropowatości powierzchni $R_a = 3,5 \mu\text{m}$ i klasie czystości Sa3.

Podczas natryskiwania płomieniowego wykorzystano proszek ProXon 21021 (Ni-93,45%, Al-5%, B-0,8%, Fe-0,34%, Cr-0,18%, Si-0,15%, C-0,08%) oraz jego mieszaninę z proszkiem MetaCeram 28020 (Al₂O₃-97,7%, TiO₂-2,2%, SiO₂-0,1%). Objętościowe stężenie tworzywa niemetalowego Al₂O₃ w uzyskanych powłokach wynosiło: 0, 15, 30, 45%. Do natryskiwania użyto palnika „Roto-Teck” firmy Castolin. Zastosowano następujące parametry natryskiwania płomieniowego:

- ciśnienie acetylenu: 7 MPa,
- ciśnienie tlenu: 4 MPa,
- prędkość przesuwu palnika: 25 m/min,
- odległość palnika od natryskiwanej powierzchni: 150 mm,
- ilość nakładanych warstw: 6.

Powłoki stopowe jak kompozytowe nakładano dwiema metodami, a mianowicie „na zimno” i „na gorąco”. Podczas natryskiwania „na zimno” wstępnie podgrzewano palnikiem stalowe podłoże do temperatury ok. 100°C. Następnie natryskiwano powłokę tak, aby temperatura próbki nie przekroczyła 250°C. Przed procesem nakładania powłoki metodą „na gorąco” obrabiane powierzchnie podgrzewano do temperatury 250°C, po czym prowadzono proces natryskiwania, uzyskując temperaturę przedmiotu w granicach 500÷600°C. W przypadku powłok kompozytowych pierwszą warstwę nakładano bez udziału fazy dyspersyjnej w celu poprawy przyczepności powłok do stalowego podłoża [6].

METODYKA BADAŃ

Strukturę powłok oceniano na przekrojach poprzecznych, zastosowano metalograficzny mikroskop optyczny Zeiss AxioVert 25.

Grubość badanych powłok wyznaczono metodą mikroskopową zgodnie z normami PN-EN ISO 2064 i PN-EN ISO 1463. W tym celu posłużono się mikroskopem optycznym Vertival z oprzyrządowaniem do pomiaru mikrotwardości. Pomiar wykonano na przekrojach poprzecznych próbek, które poddano trawieniu nitalem dla uwidocznienia granicy pomiędzy podłożem a powłoką. Wykonano pięć oddzielnych pomiarów wzdłuż długości sporządzonego szlifu, wyznaczając grubości miejscowe powłoki. Grubość średnią wyznaczono z pomiarów pięciu losowo wybranych próbek. Pomiar wykonano z dokładnością do 0,4 μm , jednak ze względu na zalecenia normy PN-EN ISO 1463 otrzymane wartości zaokrąglono do 1 μm .

Pomiar mikrotwardości dokonano za pomocą twardościomierza Vickersa za pomocą przyrządu typu H montowanego w uchwycie mikroskopu metalograficznego Vertival. Zastosowano obciążenie 0,4 N działające przez 10 sekund w temperaturze otoczenia. Długości przekątnych odcisków mierzono z dokładnością 0,2 μm .

Pomiar odporności na korozję powłok wykonano metodą potencjodynamiczną w układzie trójelektrodowym. Odfuszczonej acetonem próbkę o powierzchni 1 cm^2 , elektrodę pomocniczą (polaryzującą) z platynowanego tytanu oraz elektrodę odniesienia (nasycona elektroda kolomelowa) umieszczono w naczyniu, w którym znajdowało się 500 ml 0,01 M roztworu H_2SO_4 o temperaturze otoczenia. Przed dokonaniem pomiarów próbki zostały poddane półgodzinnej ekspozycji w elektrolicie w celu ustabilizowania się potencjału korozyjnego. Podczas pomiaru elektrolit był cały czas mieszany.

Badania wykonano, rejestrując krzywe polaryzacji $i = f(E)$ w zakresie $\pm 150 \text{ mV}$ od potencjału korozyjnego. Jako pierwszą rejestrowano krzywą katodową, a następnie anodową. Szybkość zmian potencjału we wszystkich przypadkach wynosiła 10 mV/min . W celu określenia wartości gęstości prądu korozyjnego posłużono się programem komputerowym „Elfit - corrosion polarization data fitting program”.

Program wyznaczał parametry korozyjne, używając zależności (1) [7]:

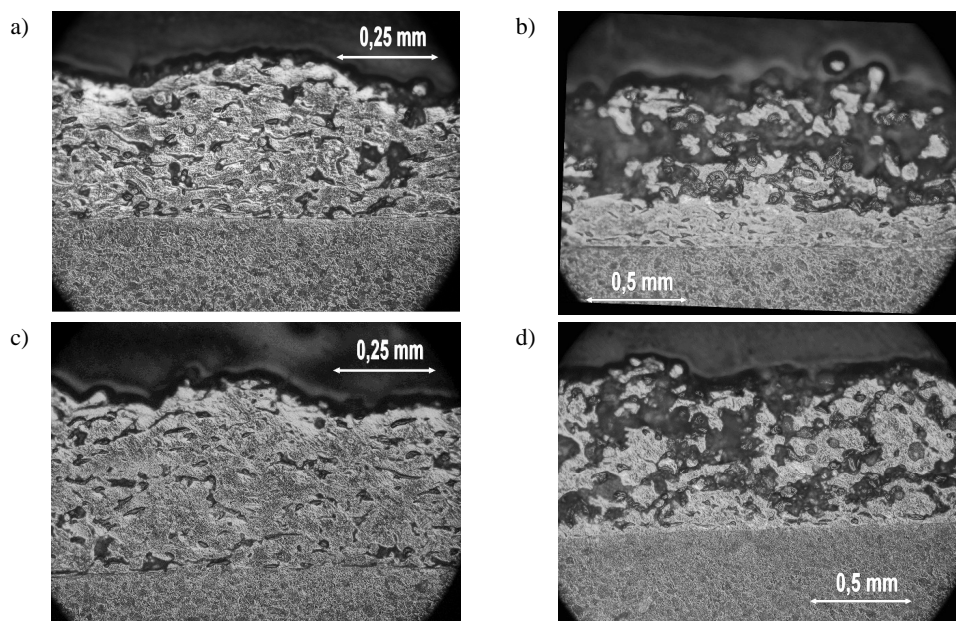
$$I = \frac{I_{da}}{\left(\frac{I_{da}}{I_{kor}} - 1\right) \times \exp\left(\frac{-2,303 \times (E - E_{kor})}{b_a}\right) + 1} + \frac{|I_{dc}|}{\left(\frac{|I_{dc}|}{I_{kor}} - 1\right) \times \exp\left(\frac{2,303 \times (E - E_{kor})}{b_c}\right) + 1} \quad (1)$$

gdzie: I - gęstość prądu, $\mu\text{A/cm}^2$; I_{kor} - gęstość prądu korozyjnego, $\mu\text{A/cm}^2$; I_{da} - gęstość anodowego prądu granicznego, $\mu\text{A/cm}^2$; I_{dc} - gęstość katodowego prądu granicznego, $\mu\text{A/cm}^2$; E - potencjał, mV; E_{kor} - potencjał

korozyjny, mV; b_a - anodowy współczynnik Tafela, mV; b_c - katodowy współczynnik Tafela, mV.

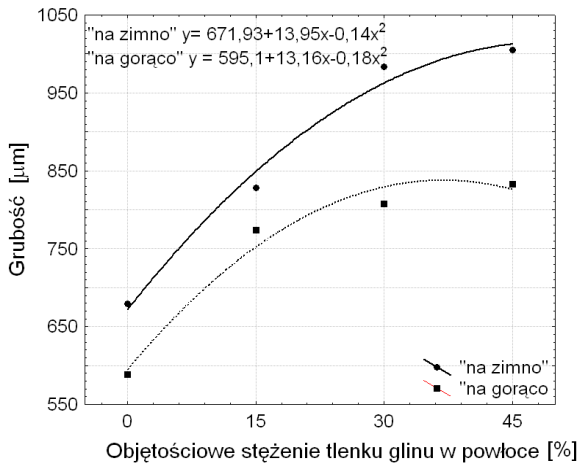
WYNIKI BADAŃ

Natryskiwane płomieniowo powłoki stopowe Ni-5%Al oraz kompozytowe Ni-5%Al- Al_2O_3 charakteryzowały się porowatością. Porowatość powłok zależała zarówno od zastosowanej technologii natryskiwania cieplnego, jak i zawartości fazy dyspersyjnej w powłokach kompozytowych. Struktury powłok stopowych i kompozytowej przedstawiono na rysunku 1. Powłoki nakładane „na gorąco” cechowały się mniejszą porowatością od powłok otrzymanych „na zimno”. Zwiększenie udziału tlenku glinu przyczyniało się do zwiększenia porowatości. O wpływie technologii oraz stężenia fazy tlenkowej w powłoce na jej porowatość może świadczyć również ich grubość. Powłoki porowate mają większą objętość właściwą od powłok szczelnych. Na podstawie mikroskopowych pomiarów stwierdzono istotny wpływ zastosowanej technologii oraz składu fazowego na średnią grubość powłok. Powłoki otrzymane metodą „na gorąco” były cieńsze niż powłoki nałożone „na zimno”. Wzrost udziału objętościowego Al_2O_3 przyczyniał się do wzrostu grubości powłok. Zależność pomiędzy udziałem fazy dyspersyjnej wbudowanej w powłoce sześciowarstwowej a jej grubością przedstawiono w postaci równań regresji (rys. 2). Zaproponowane statystyczne modele cechują się dużą dokładnością odwzorowania rzeczywistych wyników pomiarów. Świadczą o tym duże wartości współczynników determinacji. Wynoszą one odpowiednio $R^2 = 0,99$ oraz $R^2 = 0,97$ dla powłok natryskiwanych płomieniowo „na zimno” i „na gorąco”.



Rys. 1. Struktura powłok natryskiwanych cieplnie metodą „na zimno”: a) Ni-5%Al; b) Ni-5%Al-45% Al_2O_3 oraz „na gorąco”; c) Ni-5%Al; d) Ni-5%Al-45% Al_2O_3

Fig. 1. The structure of flame sparring coatings obtained by „on cold”: a) Ni-5%Al; b) Ni-5%Al-45% Al_2O_3 and „on hot”; c) Ni-5%Al; d) Ni-5%Al-45% Al_2O_3 techniques



Rys. 2. Wpływ metody natryskiwania i zawartości Al_2O_3 na grubość powłok

Fig. 2. The influence of technique and volume fraction Al_2O_3 on coatings thickness

Wyniki pomiarów mikrotwardości przedstawiono w tabeli 1. W zależności od zastosowanej techniki natryskiwania oraz składu fazowego średnia wartość mikrotwardości osnowy mieściła się w przedziale od 121 do 196 HV0,4. Powłoki natryskiwane „na gorąco” charakteryzowały się większą mikrotwardością od powłok nałożonych „na zimno”. W celu określenia wpływu składu powłok na mikrotwardość osnowy posłużono się nieparametrycznym odpowiednikiem analizy wariancji, testem statystycznym Kruskala-Wallisa. Metodą tą posłużono się z uwagi na duży rozrzut uzyskanych wyników pomiarów dla poszczególnych rodzajów powłok. Obliczenia wykonano programem komputerowym Statistica 5.5. Uzyskany wynik analizy statystycznej $H = 6,73$ (technologia „na zimno”) i $H = 8,61$ (technologia „na gorąco”) na założonym poziomie istotności

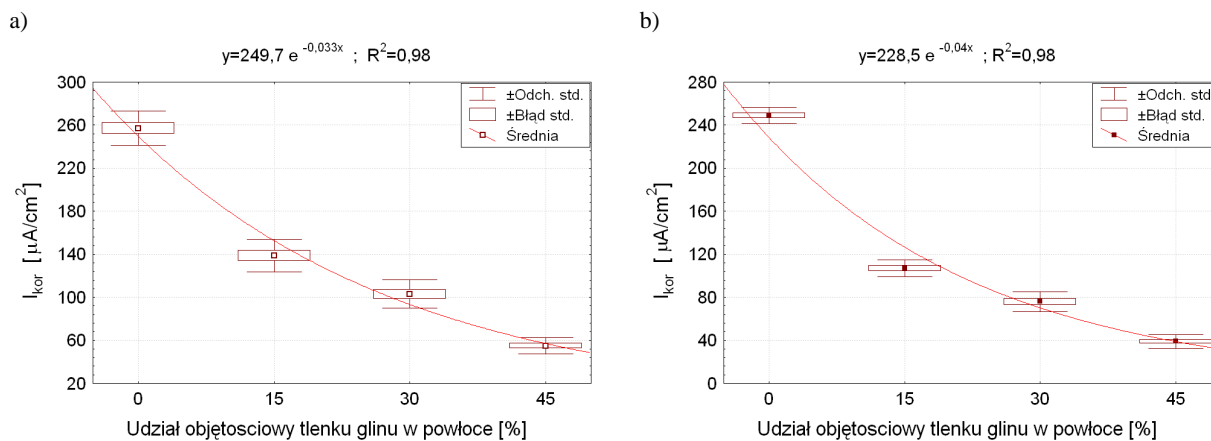
$\alpha = 0,05$ nie pozwala na odrzucenie hipotezy zerowej o istnieniu braku różnic pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi. Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej pozwalają, z prawdopodobieństwem 95%, sformułować wniosek o braku wpływu zawartości tlenku glinu na mikrotwardość stopowej osnowy otrzymanych powłok.

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne pozwalają stwierdzić, że zarówno zastosowana metoda natryskiwania płomieniowego oraz zawartość fazy dyspersyjnej wpływają na właściwości korozyjne powłok. Zaobserwowano wpływ rozpatrywanych czynników na wartość zarówno gęstości prądu korozyjnego I_{kor} (rys. 3), jak i potencjału korozyjnego E_{kor} (rys. 4). Stwierdzono istotny wpływ temperatury procesu natryskiwania na szybkość korozji otrzymanych powłok. Generalnie powłoki natryskiwane „na zimno” ulegają szybciej procesom korozji od powłok nakładanych z zastosowaniem wyższych temperatur podłoża. Na przykład, dla powłok stopowych podwyższenie temperatury procesu zmniejszyło wartości gęstości prądu korozyjnego jedynie o 3%, jednak w przypadku powłok kompozytowych ta zmiana była już o wiele większa, i tak dla stężenia tlenku glinu 15, 30, 45% wynosiła odpowiednio 30, 35, 41%. Wprowadzenie fazy dyspersyjnej do badanych powłok natrykiwanych cieplnie spowalnia szybkość ich roztwarzania w środowisku wodnego roztworu kwasu siarkowego. Powłoki kompozytowe zawierające 45% udział tlenku glinu natrykiwane „na gorąco” charakteryzowały się siedmiokrotnie mniejszą wartością gęstości prądu niż powłoki stopowe. Nieprzewodzący prądu elektrycznego tlenek glinu wbudowany w stopową osnowę zmniejsza czynną powierzchnię materiału stykającego się z elektrolitem.

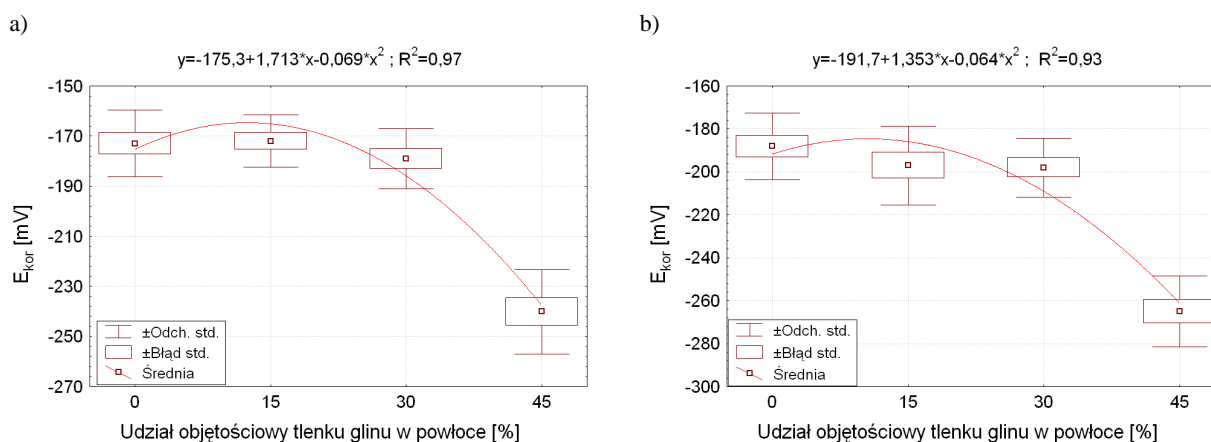
TABELA 1. Mikrotwardość powłok stopowych Ni-5%Al i kompozytowych Ni-5%Al- Al_2O_3 . Wyniki podstawowej analizy statystycznej

TABLE 1. Microhardness of alloy Ni-5%Al and composite coatings Ni-5%Al- Al_2O_3 . The values of basic statistical analysis

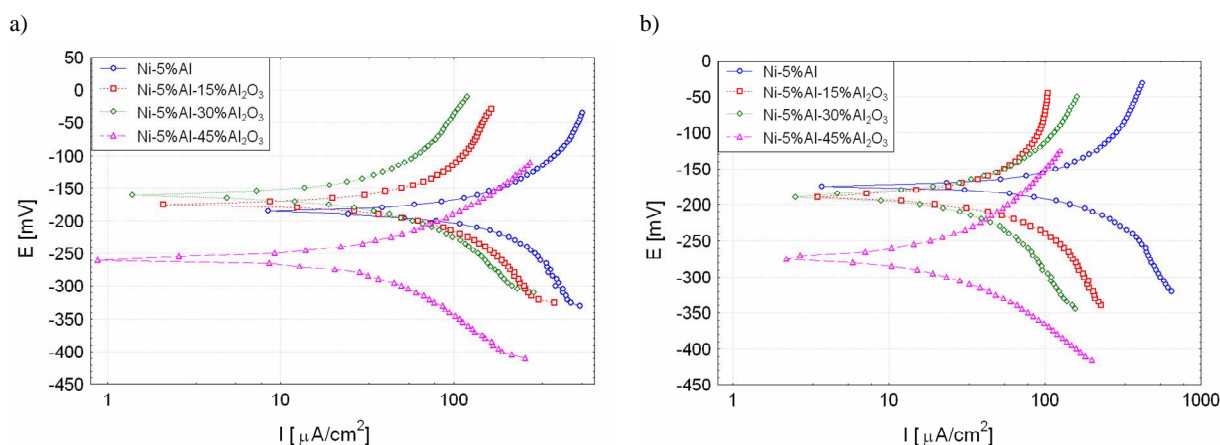
Stężenie Al_2O_3 %	Liczba pomiarów	Średnia HV0,4	Poziom ufności -95,000%	Poziom ufności +95,000%	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe	Błąd standardowy
Powłoki natryskiwane płomieniowo metodą „na zimno”								
0	9	121	95	147	70	158	33,75	11,25
15	9	123	105	141	92	163	23,85	7,95
30	9	150	146	154	140	159	5,77	1,92
45	9	138	117	159	106	178	27,5	9,17
Powłoki natryskiwane płomieniowo metodą „na gorąco”								
0	9	162	156	168	152	172	7,45	2,48
15	9	196	181	211	171	229	19,23	6,41
30	9	188	181	195	174	204	8,94	2,98
45	9	162	150	174	144	187	15,7	5,23



Rys. 3. Wpływ stężenia tlenku glinu na wartość gęstości prądu korozyjnego I_{kor} dla powłok nałożonych metodą: a) „na zimno”; b) „na gorąco”
 Fig. 3. The alumina oxide influence on corrosion current densities values for coatings obtained by technique: a) „on cold”; b) „on hot”



Rys. 4. Wpływ stężenia tlenku glinu na wartość potencjału korozyjnego E_{kor} dla powłok nałożonych metodą: a) „na zimno”; b) „na gorąco”
 Fig. 4. The alumina oxide influence on corrosion current densities values for coatings obtained by technique: a) „on cold”; b) „on hot”



Rys. 5. Przykładowe krzywe polaryzacji powłok natryskiwanych płomieniowo metodą: a) „na zimno”; b) „na gorąco”
 Fig. 5. The samples of polarization curves of flame spraying coatings obtained by: a) „on cold”; b) „on hot” technique

Powłoki nałożone metodą „na gorąco” cechowały się w niewielkim stopniu niższą wartością potencjału korozyjnego od powłok nałożonych „na zimno”. Spadek wartości E_{kor} w zależności od zastosowanej technologii nie przekroczył 15%. Niższe wartości potencjału korozyjnego powłok otrzymanych „na gorąco” mogą wynikać z występujących w nich większych naprężeń

własnych niż w przypadku powłok otrzymanych „na zimno”. Powyższą hipotezę potwierdzają pośrednio wyniki pomiarów mikrotwardości osnowy. Zawartość fazy dyspersyjnej w powłokach do 30% nie wpływa istotnie na wartość potencjału korozyjnego (rys. 4). Dopiero wbudowany tlenek glinu w ilości 45% spowodował dla obu rozpatrywanych technologii gwałtowny

spadek wartości parametru E_{kor} , nawet o 100 mV. Przypuszczalnie związane jest to z dużą porowatością powłok kompozytowych o tym składzie fazowym i możliwą penetracją środowiska korozyjnego do stalowego podłoża. Najprawdopodobniej większa porowatość i związane z nią zwiększenie rzeczywistej powierzchni powłok odpowiadają za mniejszą odporność na korozję (większe wartości I_{kor}) powłok nałożonych techniką „na zimno” w porównaniu do powłok natryskiwanych płomieniowo metodą „na gorąco”. Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe krzywe polaryzacji.

WNIOSKI

1. Celowe jest stosowanie powłok kompozytowych Ni-5%Al-Al₂O₃ nałożonych metodą natryskiwania płomieniowego na stalach niestopowych jako powłok ochronnych.
2. Odporność na korozję powłoki kompozytowej wzrasta wraz z rosnącym stężeniem wbudowanej w jej strukturę fazy dyspersyjnej.
3. Uzyskanie lepszych właściwości natryskiwanych ciepłnie powłok związane jest ze stosowaniem technologii na „gorąco”, czyli wstępnego podgrzania podłoża do temp. 250°C i następnie prowadzeniem procesu tak, aby przedmiot uzyskał temperaturę 500÷600°C.
4. W celu poprawy właściwości korozyjnych powłok należy opracować technologię zmniejszenia ich porowatości np. przez ich przetopienie.

LITERATURA

- [1] Popczyk M., Budniok A., Charakterystyka struktury elektrolitycznych warstw kompozytowych na osnowie amorficznego niklu, zawierających składnik tlenkowy i metaliczny, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 47-52.
- [2] Picas J.A., Forn A., Matthauss G., HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves, *Wear* 2006, 261, 477-484.
- [3] Formanek B., Szymański K., Natryskiwane ciepłnie płomieniowo kompozytowe powłoki zawierające węgliki chromu, tytanu i wolframu, *Kompozyty (Composites)* 2006, 6, 52-57.
- [4] Szeptycka B., Gajewska-Midziałek A., Investigations of the wear resistance of composite coatings Ni-SiC, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 7-10.
- [5] Starosta R., Zieliński A., Effect of chemical composition on corrosion and wear behaviour of the composite Ni-Fe-Al₂O₃ coating, *Journal of Mater. Proc. Tech.* 2004, 157-158, 434-441.
- [6] Starosta R., Ocena wpływu fazy dyspersyjnej na przyczepność natryskiwanych płomieniowo powłok kompozytowych, *Inż. Mater.* 2005, 5, 704-706.
- [7] Jankowski J., Wpływ ogniwa trójelektrodowego Sn-FeSn₂-stal na korozję blachy białej, *Pol. Gdańska, Gdańsk* 1995.