

WŁASNOŚCI POWŁOK METALOWO-CERAMICZNYCH NAŁOŻONYCH NA PODŁOŻE ŻELIWNE

Robert Starosta

Katedra Materiałów Okrętowych i Technologii Remontów, Wyższa Szkoła Morska, Gdynia

1 WSTĘP

Rozwój techniki łączy się z koniecznością zwiększenia niezawodności wielu konstrukcji i maszyn. Pojawiła się bariera materiałowa i związaną z nią konieczność opracowania nowych materiałów, w tym kompozytów.

Materiały kompozytowe nie odpowiadają typowej kwalifikacji materiałów opartej na naturze wiązań i można je określić jako niejednorodną mieszaninę kilku trwale połączonych jednorodnych faz (lub materiałów). Idea kompozytów wzięła się z potrzeby łączenia ze sobą różnych materiałów, w celu przezwyciężenia niedostatków tego z nich, którego inne właściwości są szczególnie użyteczne. Uzyskuje się dzięki temu właściwości materiału kompozytowego lepsze od własności tworzących go faz. Najbardziej rozpowszechnione zastosowanie kompozytów związane jest z naśladowaniem znanych z przyrody naturalnych rozwiązań zapewniających połączenie ogromnej sztywności konstrukcji z jej lekkością [1, 2, 7]. Do kompozytów zaliczyć też należy powłoki metalowo-ceramiczne, będące przedmiotem niniejszej pracy.

Analiza dotychczasowych doniesień literaturowych wykazała, że galwaniczne współosadzanie cząstek ceramicznych razem z metalową osnową pozwala w wielu przypadkach na uzyskanie powłok kompozytowych metalowo-ceramicznych o własnościach znacznie bardziej korzystnych niż własności samej powłoki metalowej. W poprzednich rozdziałach wskazano na dość znaczną liczbę stosowanych do tego celu powłok galwanicznych, zmiennych pod względem składu i odporności na zużycie ściernie oraz

korozyjne. Najczęściej stosowane są nikiel lub rzadziej inne żelazowce jako miękka osnowa, zaś jako twarda ceramika SiC lub rzadziej Al_2O_3 .

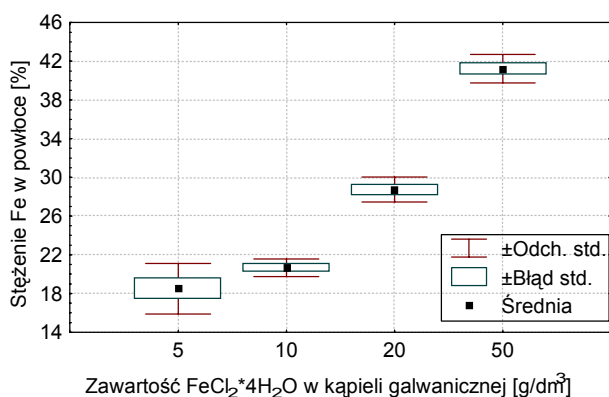
Bazując na przeglądzie literatury autor jako modelowe powłoki do badań przyjął powłoki Ni-Fe- Al_2O_3 ze zmienną zawartością obu ostatnich składników i zmienną średnicą fazy ceramicznej. Powłoki Ni były przedmiotem rozlicznych badań, natomiast nie spotkano w literaturze pracy opisującej powłoki oparte na osnowie Ni-Fe. Zaproponowano osnowę mieszaną niklowo-żelazną z kilku powodów. Pierwszy z nich to mniejszy koszt takiej powłoki w porównaniu z dość drogą powłoką niklową. Inny powód to oczekiwane inne, dotąd nieznanne własności tribologiczne, zwłaszcza odporność na zużycie cierne powłoki zawierającej oba metale, która niekoniecznie musi monotonicznie zależeć od udziału żelaza czy niklu. Wreszcie przy współosadzaniu niklu i żelaza można hipotetycznie oczekiwać tworzenia faz międzymetalicznych NiFe i Ni_3Fe , które powodować powinny wzrost twardości powłoki, co nie zostało do tej pory zweryfikowane.

Celem pracy było zweryfikowanie tezy, że przebieg procesów zużycia tribologicznego i korozyjnego zależy dla każdego rodzaju osnowy, nawet przy zbliżonych własnościach tworzących ją pierwiastków, od składu i morfologii powłoki. Przedstawiono zależności stopnia zużycia korozyjnego i cierne, od udziału masowego żelaza w powłoce, udziału objętościowego fazy ceramicznej w powłoce i średnicy fazy ceramicznej. Dodatkowo, w pracy postanowiono ocenić przydatność techniki galwanicznego nakładania do wytwarzania powłok kompozytowych tego

rodzaju; wiarygodność różnych metod oceny stopnia zużycia korozyjnego.

2 PREPARATYKA POWŁOK

Badane były powłoki Ni, stopowe Ni-Fe oraz kompozytowe Ni-Fe–Al₂O₃. Preparatykę powłok wykonano w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Podłoże stanowiły próbki o wymiarach 5x15x10 mm, wykonane z żeliwa RVK (oznaczenie firmy Daros), o mikrostrukturze perlitycznej. Do osadzania powłok użyto zmodyfikowanej kąpieli typu Wattsa zawierającej dodatkowa chlorek żelazawy (0, 5, 10, 20, 50 g/dm³) oraz Al₂O₃ (50, 150, 250 g/dm³ o średnicy 0,5, 3 oraz 5 μm). Powłoki nakładano przy katodowej gęstości prądu 4 A/dm² w czasie od 3,6 ks do 5,4 ks w zależności od katodowej wydajności prądowej (w miarę wzrostu stężenia żelaza w kąpieli wydajność procesu zmniejszała się). Temperatura elektrolitu wynosiła 328 K. Jako anody użyto płytek z niklu w gatunku N2G o powierzchni czterokrotnie większej od powierzchni katody. Powłoki nakładano jednocześnie na dziewięciu próbkach.



Rys. 1. Wpływ stężenia FeCl₂*4H₂O w kąpieli galwanicznej na stężenie żelaza w powłoce.

Analizę zawartości żelaza wykonano w IMP metodą mikroanalizy rentgenowskiej na aparacie JXA-3A firmy JEOL. Przeprowadzone pomiary wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości FeCl₂ w kąpieli galwanicznej rośnie ilość żelaza w powłoce (rys. 1). Średnia zawartość żelaza w powłokach otrzymanych z kąpieli galwanicznych, w których znajdowało się 5 oraz 10 g/dm³ chlorku żelaza była zbliżona, i wynosiła odpowiednio 18,5 i 20,7%. Ze względu na tak

zbliżone zawartości Fe autor zrezygnował z wykonywania próbek z kąpieli z zawartością 10 g/dm³ FeCl₂*4H₂O.

W związku z tym w IMP wykonano powłoki stopowe i kompozytowe, w których zawartość żelaza wynosiła 0, 19, 29, 41%).

3 METODYKA BADAŃ

Badania mikroskopowe powłok wykonano mikroskopami optycznymi Neophot 2 i Neophot 32 oraz elektronowym mikroskopem skaningowym Tesla. Zgłady metalograficzne zostały przygotowane poprzez szlifowanie papierami ściernymi do końcowej granulacji 1000 i polerowanie pastami diamentowymi.

Ocenę przyczepności powłok stopowych i kompozytowych do żeliwnego podłoża przeprowadzono trzema metodami jakościowymi: rys, zmian temperatur, oraz odrywania paska.

Zawartość fazy niemetalowej wbudowanej w powłoki kompozytowe podczas elektroosadzania określono metodą metalografii ilościowej. Zliczano ilość cząstek Al₂O₃ znajdujących się na jednostce powierzchni próbki. Obraz powierzchni próbki, powiększony 250 razy na mikroskopie optycznym Neophot 32, analizowano przy pomocy programu komputerowego „MultiScan”.

Grubość badanych powłok wyznaczono metodą mikroskopową zgodnie z normami PN-EN ISO 2064 [5] i PN-EN ISO 1463 [4]. W tym celu posłużono się mikroskopem optycznym Vertical 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 szlif – 5 mm, wyznaczając grubość miejscową powłoki.

Pomiar mikrotwardości badanych powłok wykonano metodą Vickersa przy pomocy przyrządu typu H montowanego w uchwycie mikroskopu metalograficznego Vertical zgodnie z normą PN-ISO 6507-3 [6].

Chropowatość oceniano mierząc parametr R_a przyrządem Hommel Tester T 1000 firmy Hommelwerke. Dokładność pomiaru zgodnie z „Certyfikacją kalibracji” wynosiła ± 3%. Odcinek pomiarowy wynosił 4,8 mm, a odcinek elementarny 0,8 mm.

Badania korozyjne wykonywano dla serii trzech próbek metodami potencjodynamiczną i impedancyjną.

Pomiar odporności na korozję powłok wykonano metodą potencjodynamiczną w układzie trójelektrodowym. Odtłuszczoną acetonem próbkę o powierzchni $0,75 \text{ cm}^2$, elektrodę pomocniczą (polaryzującą) z platynowanego tytanu oraz elektrodę odniesienia (nasycona elektroda kolomelowa) umieszczono w naczyniu, w którym znajdowało się 500 ml $0,01 \text{ M}$ roztworu H_2SO_4 o temperaturze otoczenia. Przed dokonaniem pomiarów próbki zostały poddane jednogodzinnej 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”.

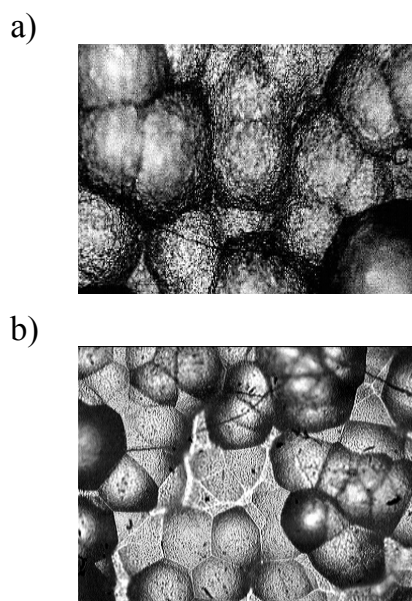
Własności tribologiczne badano dla galwanicznych powłok stopowych Ni-Fe o stężeniu żelaza 0, 19, 29, 41%, oraz dla warstw kompozytowych Ni-Fe- Al_2O_3 , w których zawartość Fe wynosiła 0 i 41%. Powierzchnie badanych materiałów poddano także obserwacjom mikroskopowym w celu określenia rodzaju zużycia ciernego.

Badania zużycia ciernego powłok niklowych, stopowych oraz kompozytowych wykonano na stanowisku PT3 w Katedrze Podstaw Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Gdańskiej. Eksperyment przeprowadzony był w warunkach tarcia ślizgowego, podczas ruchu obrotowego. Przyjęto następujące parametry tarcia: Nacisk – 23 MPa , prędkość ślizgania – $0,6 \text{ m/s}$, czas – 6 h , przeciwpróbka – stal NC6 (750 HV).

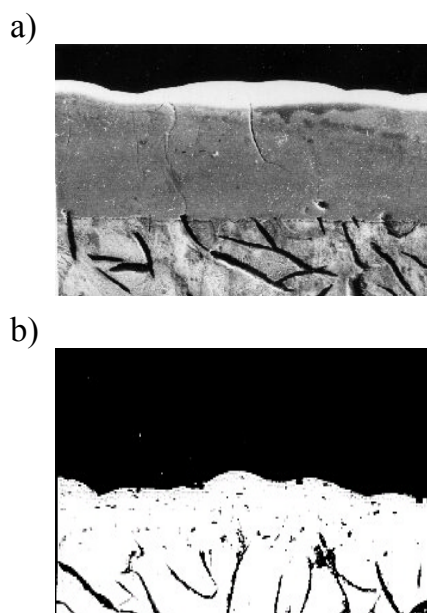
4 WYNIKI BADAŃ

Powierzchnia powłok stopowych i kompozytowych otrzymanych metodą elektrolityczną charakteryzowała się nierównomierną powierzchnią z wystającymi licznymi krystalitami o kształcie zbliżonym do kuli (rys. 2). Na powierzchni próbek kompozytowych zaobserwowano można

fazę dyspersyjną tlenku glinu wbudowaną w metalową osnowę.



Rys. 2. Powierzchnia powłoki: a) Ni-29%Fe (pow. x 300), b) Ni-41%Fe- Al_2O_3 średnica cząstek $0,5 \mu\text{m}$ (pow. x 250).



Rys. 3. Przekroje poprzeczne próbek żeliwnych z powłokami: a) stopową Ni-29%Fe, b) kompozytową Ni-29%Fe- Al_2O_3 .

Przekroje poprzeczne powłok zostały przedstawione na rysunku 3. Na przekroju powłok kompozytowych zaobserwowano nierównomiernie rozmieszczone wtrącenia tlenkowe. Zaobserwowana mniejsza liczba cząstek fazy niemetalowej na przekroju poprzecznym próbek w porównaniu z ilością zbrojenia inkludowanego na powierzchni próbek wynika z ich usuwania podczas szlifowania i polerowania zgładów metalograficznych.

Przyczepność powłok do podłoża żeliwnego uznać należy za dobrą, ponieważ badania trzema metodami nie wykazały na powierzchni obserwowanej pod mikroskopem stereoskopowym złuszczeń, odwarstwień ani pęcherzy.

Liczba cząstek Al_2O_3 na powierzchni powłok kompozytowych wahała się od $1,01 \cdot 10^4$ do $2,21 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$ w zależności od składu kąpieli galwanicznej. Najmniejszą liczbę współosadzonych cząstek uzyskano dla powłoki niklowej otrzymanej z kąpieli, w której znajdowało się 150 g/dm^3 proszku MA95. Najwięcej Al_2O_3 wbudowało się w powłokę Ni-41%Fe; średnica cząstek wynosiła $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, a stężenie w kąpieli 250 g/dm^3 .

Wzrost stężenia dyspersji w kąpieli galwanicznej w badanym zakresie od 50 do 250 g/dm^3 w większości przypadków powodował zwiększenie liczby cząstek tlenku glinu wbudowanych w powłokę kompozytową. Jedynie w przypadku powłok na osnowie niklowej i stopowej Ni-19%Fe oraz średnicy cząstek wynoszącej $5 \text{ }\mu\text{m}$ zaobserwować można najmniejszy, spośród wszystkich otrzymanych składów warstw kompozytowych, wpływ stężenia ceramiki w kąpieli galwanicznej na ilość współosadzonej z metalową osnową dyspersji. W celu sprawdzenia, czy te istniejące różnice zawartości Al_2O_3 są istotne, autor posłużył się testami statystycznymi dostępnymi w programie *STATISTICA*. Przeprowadzone testy (przy $\alpha = 0,05$) Kołmogorowa-Smirnowa, bez i z poprawką Lillieforsa, oraz Shapiro-Wilka wykazały, że wyniki te mają rozkład normalny. Z kolei testy Browna-Forsyth'a i Levene'a wykazały jednorodność wariancji otrzymanych wyników pomiarów. Powyższe testy umożliwiły wykonanie analizy wariancji (ANOVA) w celu weryfikacji hipotezy zerowej, że średnie stężenia wtrąceń tlenku glinu są jednakowe dla tych składów osnowy. Otrzymane wyniki na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ nie pozwoliły na odrzucenie powyższej hipotezy. Ze względu na stosunkowo niewielką liczbę pomiarów (dziewięć) analizę istotności różnic pomiędzy otrzymanymi wynikami stężeń Al_2O_3 na powierzchni próbek przeprowadzono również testem nieparametrycznym Kruskala-Wallisa, wyniki którego nie pozwoliły na odrzucenie hipotezy zerowej. Biorąc pod uwagę wyniki wykonanych analiz statystycznych zdecydowano się przyjąć, że liczba cząstek o średnicy $5 \text{ }\mu\text{m}$ osadzonych w osnowie niklowej i Ni-19%Fe wynosi odpowiednio $1,03 \cdot 10^4$

oraz $1,18 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2}$. Powyższą procedurę zastosowano również do sprawdzenia istotności różnic pomiędzy liczbą inkludowanych cząstek tlenkowych w zależności od ich stężenia w kąpieli dla pozostałych składów powłok. Wyniki wykonanych testów parametrycznych i nieparametrycznych wykazały statystycznie istotną różnicę w liczbie cząstek osadzonej dyspersji.

Analizując wpływ wszystkich rozpatrywanych parametrów na liczbę wbudowanych w metalową osnowę cząstek tlenku glinu posłużono się analizą regresji wielokrotnej. Uzyskane wartości standaryzowanych współczynników regresji (BETA) i zwyczajnych współczynników regresji (B) podano w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki analizy regresji wielokrotnej wpływu wybranych parametrów na liczbę wbudowanych w metalową osnowę cząstek dyspersyjnych ($F=7,1$; $R=0,65$; $p<0,001$).

	BETA	B	poziom p
Wyraz wolny		11452,9	0,602621
Zawartość żelaza	0,510835	18220,4	0,000716
Średnica cząstek	-0,37342	-108692	0,010052
Liczba cząstek	0,060644	397,9795	0,659753

Wartość współczynników BETA pozwala porównać relatywne wkłady, jaki każdy z analizowanych parametrów wnosi w predykcję ilości osadzonych wtrąceń ceramicznych. Jak widać z powyższej tabeli, największy wpływ ma zawartość żelaza w powłoce, a tym samym w kąpieli galwanicznej. Stężenie Al_2O_3 w kąpieli odgrywało natomiast najmniejszą rolę spośród rozpatrywanych zmiennych niezależnych. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że cząstki o dużej średnicy wbudowują się w mniejszej liczbie w metalowej osnowie podczas galwanicznego osadzania powłok typu Ni-Fe- Al_2O_3 , niż cząstki o małych wymiarach. Na uzyskane wartości współczynników regresji w znaczny sposób wpłynęła ilość dyspersji w powłokach o zawartości 41 % Fe. Powłoki elektrochemiczne w zależności od składu fazowego osiągnęły grubości wahające się w przedziale od $54 \text{ }\mu\text{m}$ dla warstwy stopowej o stężeniu 41% Fe do $180 \text{ }\mu\text{m}$ dla powłoki o tej samej zawartości żelaza, co warstwa najcieńsza, ale z cząstkami ceramicznymi o średnicy $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ wbudowanymi w liczbę $1,72 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-2}$ powierzchni próbki. Warto jednak zwrócić uwagę, że wzrost zawartości chlorku żelazowego

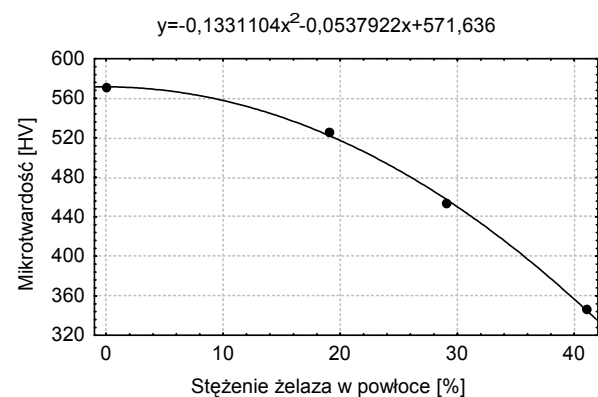
w kąpeli galwanicznej przyczynia się do spadku prądowej wydajności katodowej. Uwidocznione jest to wyraźnym spadkiem grubości stopowych powłok elektrochemicznych Ni-Fe wraz ze wzrostem zawartości żelaza w powłoce zgodnie z równaniem regresji liniowej (1); współczynnik korelacji wynosił -0,98:

$$y = -1,08x + 99,02 \quad (1)$$

Tabela 2. Wyniki analizy regresji wielokrotnej (F=4,43; p<0,01).

	BETA	B	poziom p
Wyraz wolny		-626,01	0,11011
Zawartość żelaza	0,39669	7,36007	0,060969
Średnica cząstek	-0,36489	-4,23639	0,05489
Liczba cząstek	0,099223	3,65E-06	0,645183

Wyniki przeprowadzonej analizy regresji zamieszczone w tabeli 2 ukazują wpływ stężenia żelaza na grubość powłok. Wartość standaryzowanego współczynnika regresji żelaza wynosi 0,4, co świadczy o największym wpływie tego pierwiastka na rozpatrywaną własność powłok spośród branych pod uwagę parametrów. Wcześniej wspomniano jednak, iż wzrastająca ilość $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w roztworze galwanicznym powinna powodować zmniejszanie grubości nakładanych galwanicznie warstw. Prawdopodobną przyczyną zwiększonej grubości kompozytów jest wydłużenie czasu procesu elektroosadzania powłok.



Rys. 4. Wpływ zawartości żelaza na mikrotwardość powłok Ni-Fe.

Niewiele mniejszy wpływ na grubość kompozytowych powłok galwanicznych miała średnica fazy tlenkowej. Powłoki dyspersyjne z udziałem

cząstek Al_2O_3 o dużych średnicach charakteryzowały się mniejszą grubością.

Niska wartość standaryzowanego współczynnika regresji wielokrotnej oraz poziom istotności równy $p=0,65$ dla opisu wpływu liczby cząstek niemetalowych na grubość miejscową powłok wynika z nieliniowej zależności pomiędzy tymi zmiennymi.

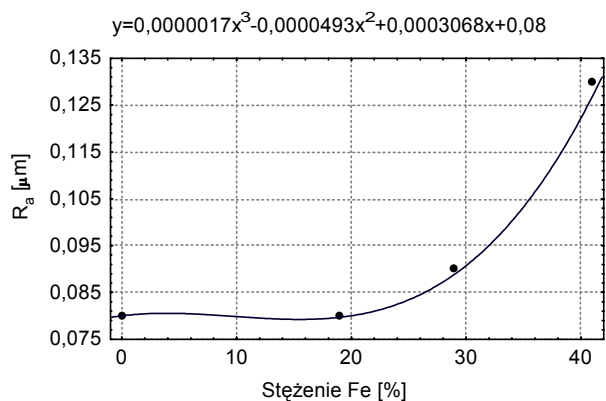
Powłoki stopowe charakteryzowały się spadkiem mikrotwardości wraz ze wzrostem stężenia żelaza w powłoce zgodnie z równaniem regresji przedstawionym na rysunku 4. Zmiany były skutkiem różnic twardości poszczególnych składników warstw galwanicznych.

Tabela 3. Wyniki analizy regresji wielokrotnej (F=5,96; p<0,024).

	BETA	B	poziom p
Wyraz wolny		561,36	0,000
Zawartość żelaza	-0,54	-2,13	0,003
Średnica cząstek	0,03	1,01	0,837
Liczba cząstek	-0,12	0,00	0,496

Wyniki pomiarów mikrotwardości wszystkich składów powłok kompozytowych nie wykazały istotnego wpływu liczby i rozmiarów cząstek, na mikrotwardość (tabela 3) poszczególnych rodzajów osnów, w niektórych przypadkach różnice mieściły się w granicach błędu względnego pomiaru; potwierdziły to wyniki analizy regresji wielokrotnej, z której wynika, iż statystycznie istotny wpływ na twardość osnowy miała jedynie zawartość żelaza. Wzrost stężenia Fe powodował spadek mikrotwardości powłok kompozytowych.

Powierzchnie powłok niklowych i stopowych o zawartości żelaza 19 i 29% charakteryzowały się podobną wartością parametru chropowatości $R_a=0,08 \mu\text{m}$. Zwiększenie stężenia żelaza w warstwie elektrolitycznej do 41% spowodowało wzrost chropowatości o 60% ($R_a = 0,13 \mu\text{m}$) (rysunek 5). Przyczyną tego był najprawdopodobniej wzrost wielkości ziaren w strukturze powłoki o największym rozpatrywanym stężeniu Fe, ponieważ chropowatość powłok galwanicznych w dużej mierze zależy od wielkości ziaren tworzących się podczas elektrokryształizacji.

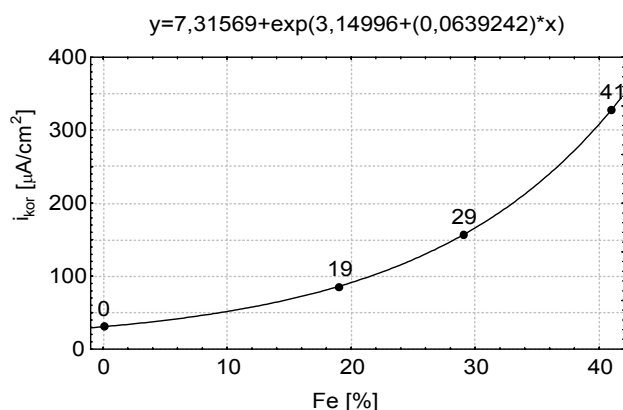


Rys. 5. Wpływ zawartości żelaza w powłokach Ni-Fe na chropowatość powierzchni.

Dyspersyjne wtrącenia cząstek Al_2O_3 w metalowej osnowie galwanicznych warstw Ni, Ni-19%Fe oraz 29% Fe spowodowały, w wielu przypadkach, ponad 50-krotny wzrost wartości R_a w stosunku do powłok stopowych, podczas gdy dla warstw z 41%-ym udziałem żelaza przyrost ten był 30-krotny.

Tabela 4. Wyniki regresji wielokrotnej ($F=7,014$, $p<0,001$).

	BETA	B	poziom p
Wyraz wolny		4,43	0,000
Zawartość żelaza	-0,58	-0,07	0,001
Średnica cząstek	0,54	0,52	0,001
Liczba cząstek	0,23	0,00	0,112



Rys. 6. Wpływ zawartości żelaza na gęstość prądu korozyjnego powłok NiFe w środowisku 0,01 M H_2SO_4

Duży wpływ na chropowatość powierzchni powłok kompozytowych miała zawartość żelaza w metalowej osnowie (Tabela 4). Wartość parametru R_a malała ze wzrostem stężenia Fe w powłoce. Wyniki analizy regresji wielokrotnej wskazują na istotny wpływ ($p=0,001$)

rozmiarów cząstek tlenku glinu na chropowatość powierzchni powłok kompozytowych galwanicznych. Standaryzowany współczynnik regresji ($BETA=0,54$) świadczy o rosnącej chropowatości powierzchni próbek ze wzrostem średnicy cząstek dyspersyjnych Al_2O_3 .

Wyniki badań potencjodynamicznych powłok niklowych i stopowych pozwoliły na wyznaczenie równania regresji (rys. 6), opisującego wpływ stężenia żelaza w powłokach stopowych na wartość gęstości prądu korozyjnego. Wzrost liczby atomów żelaza prowadził do wzrostu gęstości prądu korozyjnego, jak również powodował obniżenie wartości potencjału korozyjnego. W środowisku 0,01 M H_2SO_4 różnica pomiędzy wartościami potencjału dla powłoki niklowej i stopowej o stężeniu 19% Fe była niewielka. Występował natomiast gwałtowny spadek potencjału korozyjnego o 333 mV po zwiększeniu zawartości żelaza do 29%. Dalszy wzrost stężenia Fe w warstwach stopowych powodował znów niewielki wzrost potencjału korozyjnego.

Korozja stopowych powłok elektrochemicznych Ni-Fe ujawniła różny charakter procesu. W powłokach o dużej zawartości żelaza (29 i 41%) korozja miała charakter selektywny (warstwowy). Połowa powłoki ulegała rozpuszczeniu, podczas gdy druga część próbki wykazała niewielkie zmiany korozyjne. Na roztworzonym fragmencie próbki zaobserwowano korozję występującą jedynie wokół wierzchołka krystalitów, a sam szczyt pozostawał nie zmieniony. Spowodowane to było zmiennym stężeniem żelaza na powierzchni powłok. W górnych warstwach krystalitów znajdowały się obszary o niskiej zawartości Fe, podczas gdy w niższej części krystalitów żelazo występowało w większej ilości. Różnice w zawartości tego pierwiastka dochodziły nawet do 40%. Istniejące różnice w stężeniu Fe na powierzchni powłok przyczyniły się do powstawania miejsc o różnym potencjale korozyjnym. Ponieważ wzrost zawartości żelaza przesunął potencjały elektrochemiczne w kierunku wartości bardziej ujemnych, to obszary o dużym stężeniu Fe ulegały szybszemu procesowi korozji.

W wyniku przeprowadzonych badań elektrochemicznych zaobserwowano w większości przypadków negatywny wpływ cząstek tlenku aluminium na własności ochronne powłok kompozytowych na osnowie niklowej oraz Ni-Fe. Zaobserwowano także zmniejszenie odporności

powłok z wbudowanymi cząstkami niemetalowymi wraz ze zwiększającą się liczbą wtrąceń ceramicznych. Wyjątek stanowiły warstwy o największym otrzymanym stężeniu żelaza, gdzie wzrost liczby cząstek o średnicy $0,5 \mu\text{m}$ z $1,72 \cdot 10^6$ do $2,03 \cdot 10^6$ i $2,21 \cdot 10^6$ spowodował spadek gęstości prądu korozyjnego z wartości 212 do 53 i $56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Równanie regresji wielokrotnej opisujące wpływ zmiennych niezależnych: stężenia żelaza (x_1), wielkości cząstek (x_2) oraz liczby osadzonych cząstek tlenku glinu (x_3) na gęstość prądu korozyjnego ma postać ($R^2=0,78$):

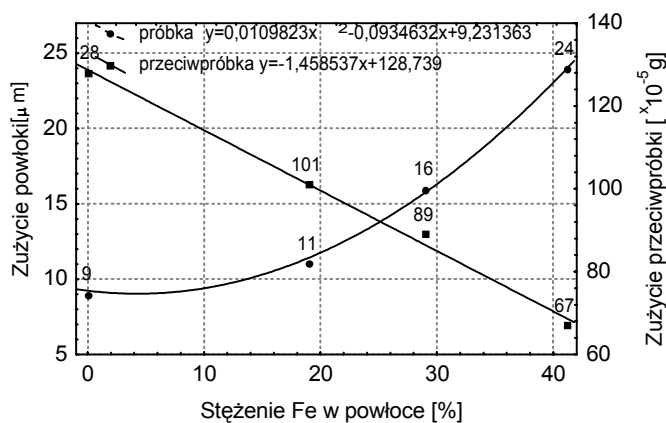
$$y = 2,439x_1 + 8,021x_2 + 0,0003x_3 + 52,091 \pm 23,8 \quad (2)$$

Wzrost wartości gęstości prądu korozyjnego mający miejsce po wprowadzeniu ceramicznych wtrąceń dyspersyjnych w przypadku osnów niklowej, Ni-19%Fe oraz Ni-29%Fe mógł wynikać z następujących powodów:

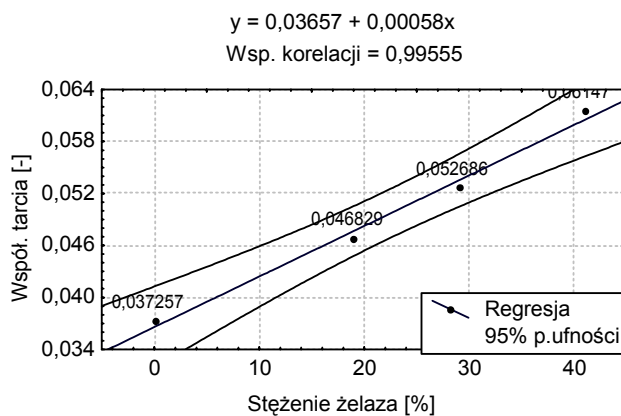
- 1 Stwierdzono zależność pomiędzy średnicą cząstek tlenku aluminium a chropowatością powierzchni powłok, przy czym chropowatość powierzchni wzrosła w dużo większym stopniu, niż wynikać to by mogło z rozmiarów dyspersji. Wartość współczynnika Ra dla powłok kompozytowych zwiększyła się średnio 50-krotnie w porównaniu z warstwami stopowymi, powodując zwiększenie rzeczywistej powierzchni próbki.
- 2 Wzrost liczby cząstek tlenku glinu znajdujących się na powierzchni powłok spowodował przepływ większego prądu. Prawdopodobnie wynika to ze zwiększonej nieciągłości i porowatości powłok. Nieszczelność sprawdzono jedynie dla powłok z osnową niklową metodą chemiczną (odczynnikiem ferroksoylowym) stwierdzając na bibule niebieskie zabarwienie, świadczące o porowatości tych warstw.
- 3 Analiza metalograficzna wykazała spadek ilości tlenku glinu inkludowanego na powierzchni powłok. Faza tlenkowa w środowisku wodnego roztworu kwasu siarkowego ulegała chemicznemu rozpuszczeniu, a w pustych zagłębieniach, w których znajdowała się faza ceramiczna, mogła zachodzić korozja wżerowa.

Poprawę własności ochronnych uzyskano jedynie dla powłok z osnową o 41% udziale żelaza, w szczególności dla warstw, w których znajdowały się najmniejsze cząstki dyspersyjne. Wartość i_{kor} spadła z 328 dla powłoki stopowej

do $53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ w przypadku warstwy Ni-41%Fe- Al_2O_3 . Mniejsza wartość gęstości prądu korozyjnego wynika prawdopodobnie z dużej liczby współosadzonych razem z osnową cząstek tlenkowych, które ze względu na swoją niską przewodność elektryczną zwiększyły opór elektryczny powłoki. Jednocześnie warto w tym miejscu przypomnieć, iż powłoka o tym składzie posiadała najmniejszą chropowatość spośród warstw kompozytowych.



Rys. 7. Zuzycie powłoki Ni-Fe i przeciwpróbki (NC6) w zależności od stężenia żelaza w powłoce (czas tarcia – 6 godz.).



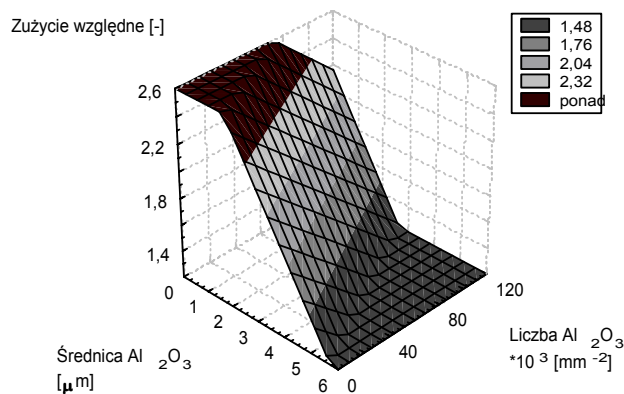
Rys. 8. Wpływ stężenia żelaza na wartość współczynnika tarcia podczas współpracy powłoki stopowej z NC6 w oleju parafinowym.

Test zużycia wykazał spadek odporności na zużycie powłok stopowych wraz ze wzrostem zawartości żelaza. Głębokość wytarcia w przypadku powłoki z 41% zawartością żelaza wzrosła około 2,5-krotnie w porównaniu do ubytku materiału, jaki wystąpił w powłoce niklowej (rys. 7), podczas gdy zużycie stalowej przeciwpróbki malało ze wzrostem stężenia żelaza w powłokach stopowych. Ubytek masy tulejki współpracującej z powłoką o największym

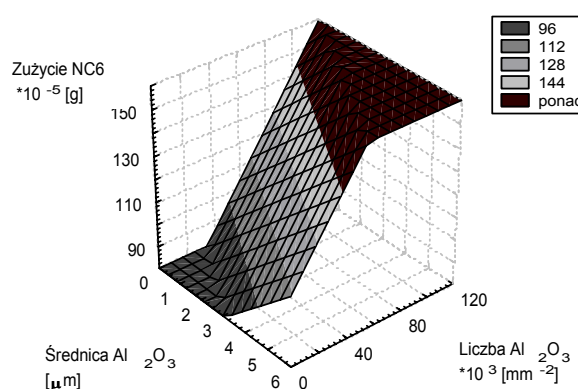
stężeniu żelaza był o połowę mniejszy w porównaniu z przeciwpróbką, która stanowiła parę tribologiczną z powłoką niklową (rys. 7). Rosnąca głębokość wytarcia na powierzchni próbek spowodowana była wzrostem oporów tarcia, wynikającym ze zmian twardości powłok. Twardość powłok stopowych wahała się w przedziale od 347 do 571 HV i rosła ze wzrostem stężenia Fe.

Rosnąca różnica twardości pomiędzy powłokami a stalową tulejką poszczególnych par tribologicznych powodowała wzrost współczynnika tarcia, który zawierał się w przedziale od 0,037 dla powłoki niklowej do 0,061 w przypadku powłoki Ni-41%Fe (rys. 8). Współczynnik korelacji Pearsona pomiędzy twardością powłok elektrochemicznych a obliczonym współczynnikiem tarcia wynosił -0,97. Uzyskane stosunkowo niskie wartości μ wynikają z występowania tarcia mieszanego. Wzrost zużycia ciernego w przypadku powłok o zmniejszającym się stężeniu żelaza może także być rezultatem odkształcenia plastycznego powłok.

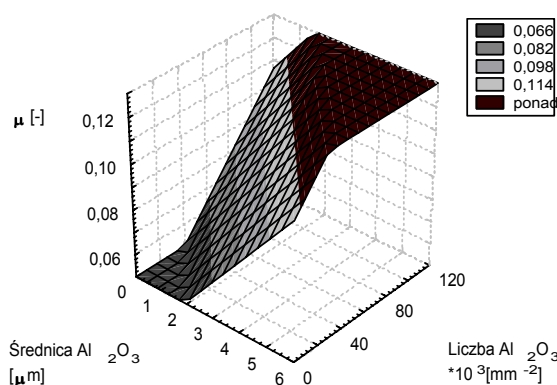
Powłoki niklowe z cząstkami tlenku glinu wykazały mniejszą odporność na zużycie cierne niż sama osnova. Zużycie względne powłoki kompozytowej w porównaniu z warstwą niklową zmieniało się, w zależności od średnicy i liczby cząstek tlenku osadzonych na powierzchni rozpatrywanych warstw galwanicznych, w przedziale od 1,29 do 2,47. Najmniejsze zużycie zanotowano w przypadku inkludowanych wtrąceń o największym wymiarze, z kolei maksymalne ślady wytarcia wystąpiły w przypadku cząstek o średnicy 0,5 μm . Rysunek 9 ilustruje spadek zużycia warstw kompozytowych wraz ze wzrostem liczby wtrąceń dyspersyjnych. Zwiększenie liczby inkludowanych na powierzchni powłoki cząstek fazy tlenkowej o wymiarze 0,5 μm z $5,2 \cdot 10^4$ do $1,06 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-2}$ spowodowało spadek zużycia o około 20%, zaś dla zbrojenia o średnicy 3 μm 30% wzrost liczby cząstek Al_2O_3 zmniejszył zużycie o około 40%. Standaryzowane współczynniki regresji wielokrotnej BETA=-1,31 dla średnicy dyspersji oraz BETA=-0,63 dla cząstek świadczą o dwukrotnie silniejszym wpływie wymiarów wtrąceń tlenkowych od ich liczby. Wynika to z mechanizmu zużycia ciernego powłok niklowych z osadzonymi cząstkami dyspersyjnymi.



Rys. 9. Wpływ średnicy i liczby cząstek fazy dyspersyjnej wbudowanych w osnowę niklową na zużycie powłoki kompozytowej.



Rys. 10. Zużycie przeciwpróbki wykonanej ze stali NC6 występujące podczas tarcia o próbkę Ni- Al_2O_3 w funkcji wielkości i liczby cząstek ceramicznych.



Rys. 11. Wpływ wielkości i liczby cząstek fazy tlenkowej inkludowanej w osnowie niklowej na wartość współczynnika tarcia.

Badania mikroskopowe wykazały nie tylko ślady po bruzdowaniu czy mikroskrawaniu, ale także stosunkowo duże ubytki materiału na powierzchni powłok. Wgłębienia te są prawdopodobnie spowodowane wyrywaniem, razem z cząstkami fazy tlenkowej, metalu osnowy, spowodowane jej rozkruszeniem. Cząstki fazy

tlenkowej o średnicy 0,5 μm znajdujące się na powierzchni powłok były w niej słabiej osadzone niż ziarna dyspersji o większej średnicy. Gdy cząstka leżąca na powierzchni tarcia była słabo związana siłami kohezji z metalową osnową, następowało wrywanie ceramiki, prowadzące do znacznego ubytku materiału, który odsłaniał miejsca o mniejszej odporności na zużycie. Usunięte fragmenty galwanicznej warstwy kompozytowej, jeżeli dostały się pomiędzy współpracujące powierzchnie, powodowały ich zarysowanie, co mogło prowadzić do zwiększenia zużycia współpracujących ze sobą powierzchni. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku wszystkich zastosowanych rozmiarów ceramiki o najmniejszej liczbie wbudowanych cząstek zaobserwowano wzrost odporności na ścieranie tulejki w porównaniu do jej zużycia podczas współpracy z warstwą niklową (rys. 10). Prawdopodobnie wynika to z różnicy twardości pomiędzy kompozytową powłoką galwaniczną a hartowaną stalową przeciwpróbką; wyrwane cząstki dyspersyjne oraz fragmenty niklowej osnowy łatwiej mikroskrawają powierzchnie miększego materiału. Jednak w przypadku osadzonej dużej liczby cząstek fazy ceramicznej w osnowie, mocniej osadzone na powierzchni twarde cząstki utrudniają ścieranie powłoki przez wyrwane lub wykruszone fragmenty powłoki, które powodują wówczas intensywniejsze zużycie stalowej przeciwpróbki. Ubytki materiału mogłyby wynikać również ze szepiania się współpracujących powierzchni, jednak podobnego mechanizmu zużycia nie zaobserwowano w przypadku powłoki Ni bez fazy tlenkowej, dlatego można przyjąć, że adhezja nie była powodem wrywania fragmentów warstwy kompozytowej podczas tarcia o stalową przeciwpróbkę.

Zapobieganie procesowi usuwania z powierzchni cząstek dyspersyjnych może mieć miejsce na etapie wytwarzania powłok kompozytowych poprzez zapewnienie powstawania silnego połączenia pomiędzy wtrąceniami dyspersyjnymi a osnową.

Pomiar momentu tarcia pozwolił na scharakteryzowanie wpływu wielkości i liczby cząstek tlenku glinu na wartość współczynnika tarcia podczas testu odporności na zużycie powłok kompozytowych. Zarejestrowano zmianę oporów tarcia w zależności od składu fazowego powłok. Współczynnik tarcia wahał się w przedziale od 0,06 do 0,123, a więc był od 1,6 do 3,3

razy większy niż w przypadku pary tribologicznej powłoka niklowa – NC6. Najmniejsze opory tarcia występowały w przypadku zastosowania cząstek Al_2O_3 o średnicy 0,5 μm , maksymalny współczynnik tarcia zarejestrowano dla ceramiki o wymiarze 3 μm . Z zależności przedstawionych na rysunek 11 można stwierdzić rosnącą wartość μ ze wzrostem średnicy i liczby cząstek inkludowanych na powierzchni powłoki kompozytowej. Niski współczynnik korelacji Pearsona ($R=-0,30$) pomiędzy współczynnikiem tarcia a zużyciem tribologicznym próbek jest charakterystyczny dla kompozytów.

5 PODSUMOWANIE

- ◆ Możliwe jest otrzymanie powłok kompozytowych Ni-Fe- Al_2O_3 techniką galwanicznego współosadzania żelaza i niklu w kąpeli zawierającej proszek tlenku glinu.
- ◆ Udział objętościowy ceramiki tlenku glinu w powłoce rośnie przede wszystkim ze wzrostem stężenia żelaza w kąpeli i powłoce, w mniejszym stopniu ze spadkiem średnicy cząstek fazy tlenkowej od 5 do 0,5 μm oraz ze wzrostem stężenia ceramiki w kąpeli galwanicznej w granicach 50-250 g/dm^3 .
- ◆ Chropowatość powierzchni powłok rośnie w znacznym stopniu po wprowadzeniu do metalowej osnowy cząstek tlenku glinu.
- ◆ Mikrotwardość powłok wzrasta ze spadkiem udziału żelaza w powłoce, niewiele natomiast zależy od ilości i rozmiarów fazy ceramicznej.
- ◆ Obecność żelaza w powłoce po osiągnięciu stężenia 29% powoduje gwałtowny spadek wartości potencjału korozyjnego. Gęstość prądu korozyjnego, a zatem i szybkość korozji wzrasta monotonicznie ze wzrostem stężenia żelaza, zaś proces niszczenia ma przy dużym stężeniu żelaza charakter selektywnego rozpuszczania obszarów bogatych w żelazo.
- ◆ Obecność cząstek tlenku glinu, wzrost ich liczby oraz średnicy wywierają negatywny wpływ na odporność korozyjną powłok za wyjątkiem powłok o stężeniu 41% Fe.
- ◆ Dodatek żelaza do powłoki powoduje spadek jej odporności na zużycie. Wzrost wielkości ziaren fazy tlenkowej powoduje zwiększenie odporności na zużycie powłok, ale

równocześnie przyrost zużycia stalowej przeciwpróbki.

- ◆ Współczynnik tarcia wzrasta po wprowadzeniu ceramiki do powłoki.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Gabrylewski M., Patejuk A. 1997. Materiały kompozytowe z osnową metaliczną. Inżynieria. Materiałowa. 6, 222.
- 2) Grabski M. W. 1995. Istota inżynierii materiałowej. Warszawa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- 3) Olszówka-Myalska A., Braczyńska K.N. 1998. The structure of the Cu-SiC composite interface. Kraków – Krynica. Proc. XV Phys. Met. Mater. Sci. Conf. "Advanced Materials and Technologies", AGH, 739.
- 4) PN-EN ISO 1463. Powłoki metalowe i tlenkowe. Pomiar grubości powłok metodą mikroskopową.
- 5) PN-EN ISO 2064. Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Definicje i zasady dotyczące pomiaru grubości.
- 6) PN- ISO 6507-3. Metale. Pomiar twardości sposobem Vickersa poniżej HV 0,2 (mikrotwardość).
- 7) Wojtaszek M., Szczepanik S., Kusiński J 1998. Structure of hot extruded aluminium powder based composite with 1.5% by mass additive of Al_2O_3 . Krakow - Krynica. Proc. XV Phys. Met. Mater. Sci. Conf. "Advanced Materials and Technologies", AGH, 758.