

# Odporność korozyjna wybranych powłok nakładanych metodą tamponową

## Corrosion resistance of selected coatings deposited by the brush plating method

### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań korozyjnych wybranych powłok nakładanych metodą tamponową. Przedmiotem badań były powłoki metalowe (Ni, Cu+Ni) i powłoki kompozytowe metalowo-ceramiczne (Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Badania odporności na korozję wykonano metodą potencjodynamiczną w 0,5M NaCl. Przedstawiono również wyniki badań metalograficznych i pomiarów mikrotwardości.

**Słowa kluczowe:** metoda tamponowa, powłoki, korozja

### Abstract

The paper presents the results of the corrosion resistance investigation of selected coatings deposited by the brush plating method. The metal (Ni, Cu+Ni) and composite metal-ceramic composite (Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) coatings have been produced in the frame of conducted research. The investigation of corrosion resistance has been performed using the potentiodynamic method in the 0.5M solution of NaCl. The results of microhardness measurements and microscopic investigation of the surface and cross-section of the coating have been also included.

**Keywords:** brush plating, coatings, corrosion

### Wstęp

Zagadnienia związane z modyfikacją właściwości powierzchni elementów maszyn i urządzeń stanowią obecnie istotny kierunek prowadzonych prac badawczych. Powierzchnia elementu w czasie eksploatacji jest narażona na równoczesne oddziaływanie czynników mechanicznych i korozyjnych. Istotne jest zatem uzyskanie jednocześnie jej odpowiedniej odporności na zużycie mechaniczne i oddziaływanie czynnika korozyjnego. Jedną z metod umożliwiających realizację tego zadania jest metoda tamponowa (ang. *brush plating*, *selective plating*, *spot plating*, *swab plating*).

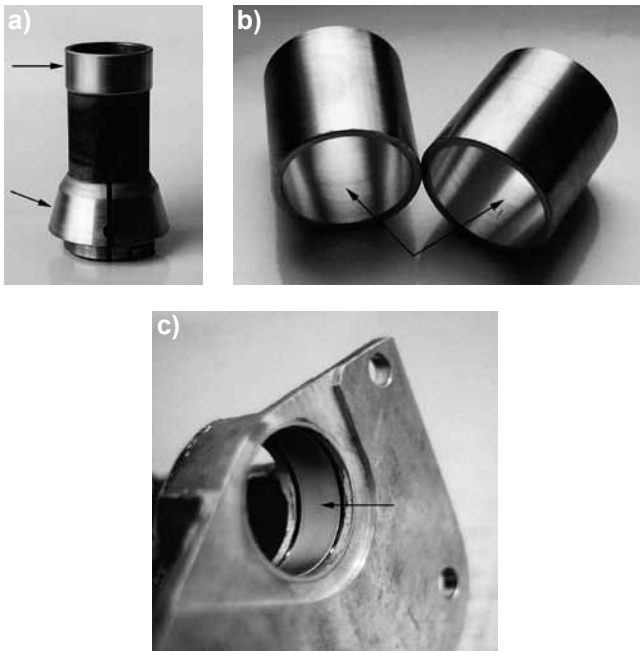
Metoda ta stanowi odmianę metody galwanicznej nakładania powłok. W porównaniu z nią ma wiele zalet, takich jak: krótszy czas nakładania powłoki, niższy koszt procesu, łatwość obsługi stosowanych urządzeń. W metodzie tamponowej elektrolit jest przenoszony na powierzchnię elementu pokrywającego za pomocą

tamponu nasuniętego na elektrodę połączoną z dodatnim biegunem źródła prądu, natomiast element pokrywany połączony jest z biegunem ujemnym. Znaczna liczba dostępnych w metodzie elektrolitów umożliwia otrzymywanie powłok jedno- i wielowarstwowych, które w zależności od ich budowy i rodzaju mogą cechować się określonymi właściwościami, takimi jak odporność na zużycie, odporność na działanie czynników korozyjnych, wysoka twardość czy odpowiednia zwilżalność powierzchni. Ze względu na dużą mobilność urządzeń stosowanych w metodzie tamponowej i charakter procesu możliwe jest nakładanie powłok na powierzchnie elementów maszyn w miejscu ich pracy, niejednokrotnie bez konieczności ich demontażu. Na rysunku 1 pokazano przykłady powłok nałożonych metodą tamponową.

W tablicy I zestawiono wybrane elektrolity produkcji chińskiej, cechujące się wg producenta m.in. odpornością na korozję i/lub na zużycie.

Dr inż. Jarosław Grześ – Politechnika Warszawska, Instytut Technik Wytwarzania.

Autor korespondencyjny/corresponding author: jgrzes@wip.pw.edu.pl



**Rys. 1.** Powłoki nałożone metodą tamponową: a) NiW, b) Cu, c) Ni  
**Fig. 1.** Coatings deposited by the brush plating method a) NiW, b) Cu, c) Ni

**Tablica I.** Wybrane elektrolity i ich właściwości [1]  
**Table I.** Plating solutions and their properties [1]

Nazwa elektrolitu	$K_j$	P	$S_o$	$Q_E$	Uwagi
Copper Alkaline - 1	60	0,079	9,8	710	Warstwy podkładowe, niskie naprężenia pozostające
Copper High Build Alkaline	80	0,079	9,8	953,6	
Nickel High Speed	50	0,104	12,7	562,9	Powłoki odporne na zużycie
Nickel Compact High Speed	50	0,113	12,7	562,9	
Indium	65	0,04	5÷12,7	952,6	
Nickel Tungsten Alloy	85	0,214	1,2	844,4	
Copper Semi-Bright	64	0,152	7,6÷12,7	710	Powłoki ochronne i dekoracyjne, odporność na korozję
Cobalt	38	0,037	3,8	514	
Cadium Acidic	152	0,121	3,5	1583	Odporność na korozję
Cadmium Low Hydrogen Non-Embritling	100	0,02	30	1212	
Zinc Alkaline	65,4	0,02	12,7	1403	Odporność na zużycie i korozję
Chromium Acidic	44	0,545	0,625	736,1	

$K_j$  - koncentracja jonów metalu w elektrolicie, g/l  
 $P$  - współczynnik zużycia mocy, Ah/dm<sup>2</sup>·μm  
 $S_o$  - szybkość nakładania, μm/min  
 $Q_E$  - wydajność elektrolitu, dm<sup>3</sup>/l·μm

Przedstawione wyniki badań wybranych powłok metalowych i kompozytowych uzyskano w cyklu prac prowadzonych w Zakładzie Inżynierii Spajania Politechniki Warszawskiej związanych z badaniem powłok nakładanych metodą tamponową. Badane powłoki nakładano urządzeniem produkcji chińskiej DSQ-15, stosując uchwyty elektrodowe ZDB-1(II) i elektrody grafitowe SM 1. Pomiary mikrotwardości wykonano metodą Vickersa, wykorzystując twardościomierz MPT-3 oraz mikroskop świetlny Neophot 21 wyposażony w przystawkę do pomiarów mikrotwardości. Obserwacje mikroskopowe prowadzono na mikroskopie Olympus przy powiększeniach 200 i 1000 razy. W celu określenia odporności powłok na korozję wykorzystano metodę potencjodynamiczną i środowisko 0,5M NaCl.

## Powłoki metalowe

Przedmiotem badań były powłoki metalowe niklowe (Ni) i miedziano-niklowe (Cu+Ni). Powłoki zastały nałożone na powierzchnię stali 45. W ramach wstępnego przygotowania powierzchnie poddano szlifowaniu w celu uzyskania odpowiedniej ich chropowatości. Proces nakładania obejmował następujące etapy:

- odtłuszczenie elektrolityczne,
- aktywację powierzchni,
- nakładanie podkładowej warstwy niklowej polepszającej przyczepność właściwej warstwy do podłoża,
- nakładanie warstw Ni i Cu.

Zastosowane elektrolity i parametry nakładania powłok Ni i Cu+Ni zestawiono w tablicy II.

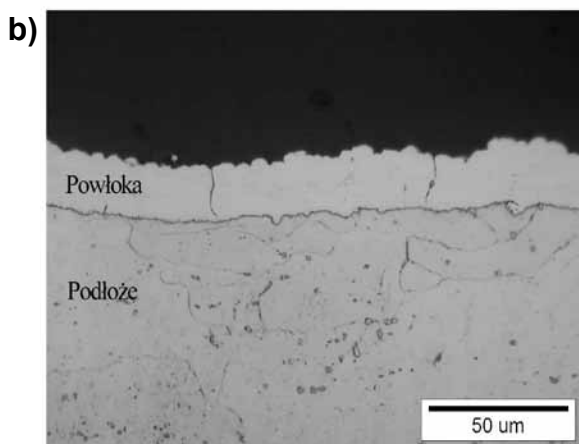
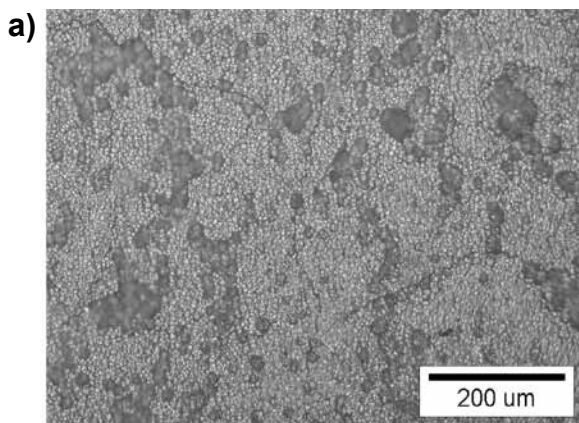
**Tablica II.** Parametry nakładania powłok Ni i Cu+Ni  
**Table II.** The deposition parameters of Ni and Cu+Ni coatings

Elektrolit	Napięcie nakł. V	Czas nakł. s	Prędkość przesuwu elektrody m/min	Uwagi
Elektroclean#1	12	30	~6	Czyszczenie elektrolityczne
Activator#2	8	15	~4	Aktywacja powierzchni
Activator#3	20	30		
Nickel Special	18	3÷5	~6	Warstwa podkładowa (g ≈ 1÷3 μm)
	12	3÷5		
Copper Semi-Bright	6	240	~10	Warstwa Cu (g ≈ 20 μm)
Nickel Semi-Bright	8	100	~10	Warstwa Ni (g ≈ 5 μm)
		200		Warstwa Ni (g ≈ 10 μm)
		300		Warstwa Ni (g ≈ 15 μm)

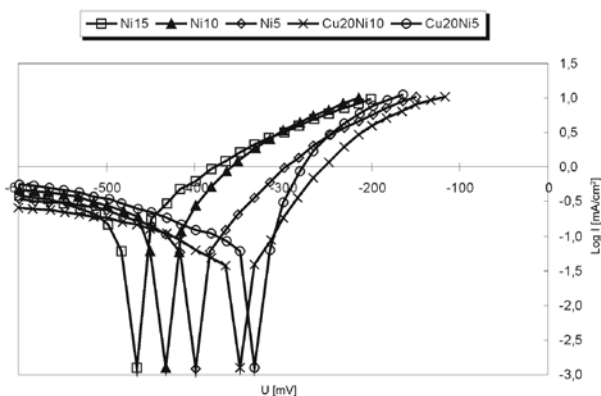
Pomiędzy poszczególnymi operacjami nakładania próbki płukano w wodzie. Po zakończeniu etapu nakładania płukano je w alkoholu etylowym i suszono w strumieniu ciepłego powietrza. Przygotowano następujące zestawy próbek:

- zestaw I: powłoka Ni o grubości 5  $\mu\text{m}$ ,
- zestaw II: powłoka Ni o grubości 10  $\mu\text{m}$ ,
- zestaw III: powłoka Ni o grubości 15  $\mu\text{m}$ ,
- zestaw IV: powłoka Cu+Ni – o grubościach odpowiednio 20  $\mu\text{m}$  i 5  $\mu\text{m}$ ,
- zestaw V: powłoka Cu+Ni – o grubościach odpowiednio 20  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$ .

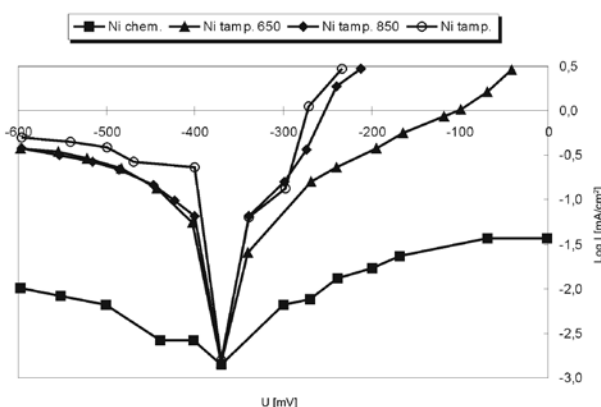
Pomiary mikrotwardości wykazały, że twardość uzyskanych powłok (mierzona na przekroju poprzecznym powłoki) wynosi średnio 430 HV<sub>0,04</sub> dla warstw Ni oraz 221 HV<sub>0,04</sub> dla warstw Cu. Obserwacje mikroskopowe wykazały pęknięcia na powierzchni i przekroju poprzecznym powłok niklowych, spowodowane naprężeniami wewnętrznymi w powłokach. Typowy obraz pęknięć w powłokach niklowych, nakładanych metodą tamponową, pokazano na rysunku 2. Wyniki badań odporności korozyjnej przedstawiono na rysunku 3 w postaci krzywych polaryzacji anodowej. Na rysunku 4 porównano krzywe polaryzacji anodowej otrzymane dla powłoki niklowej o grubości 5  $\mu\text{m}$  i powłok niklowych poddanych procesowi borowania w temperaturze 650°C i 850°C, nakładanych metodą tamponową, oraz powłoki niklowej naniesionej chemicznie [2].



**Rys. 2.** Pęknięcia w powłoce Ni: a) powierzchnia powłoki, b) przekrój poprzeczny  
**Fig. 2.** Cracks observed in Ni coating: a) the coating surface, b) the coating cross-section



**Rys. 3.** Krzywe polaryzacji anodowej powłok Ni i Cu+Ni nakładanych metodą tamponową, I – gęstość prądu korozji, U – potencjał  
**Fig. 3.** The anodic polarization curves for Ni and Cu+Ni coatings deposited by the brush plating method, I – current density, U – potential



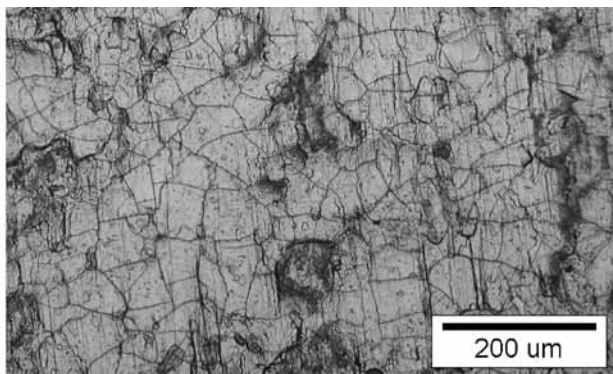
**Rys. 4.** Krzywe polaryzacji anodowej powłok Ni o grubości 5  $\mu\text{m}$ , nakładanych metodą tamponową i chemicznie, I - gęstość prądu korozji, U - potencjał  
**Fig. 4.** The anodic polarization curves for 5  $\mu\text{m}$  Ni coatings deposited by both brush plating and chemical methods, I - current density, U - potential

## Powłoki kompozytowe

Jednym z zastosowań metody tamponowej jest możliwość nakładania powłok kompozytowych metalowo-ceramicznych [3, 4], co dodatkowo podnosi jej użyteczność. Badania korozyjne przeprowadzono dla powłok kompozytowych Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Powłoki nakładano na powierzchnię stali 18G2A z elektrolitów Copper Alkaline#1 i Nickel Tungsten Alloy. Jako fazę niemetaliczną zastosowano proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o wielkości ziarna 0,5  $\mu\text{m}$ . Elektrolit podczas nakładania mieszano w celu utrzymania zawiesiny proszku w elektrolicie. Proces nakładania obejmował te same etapy jak w przypadku powłok metalowych. Parametry nakładania powłok Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zestawiono w tablicy III. W celach porównawczych nałożono powłoki Cu i NiW z elektrolitów niezawierających proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, przy napięciu nakładania odpowiednio 11 V i 12 V.

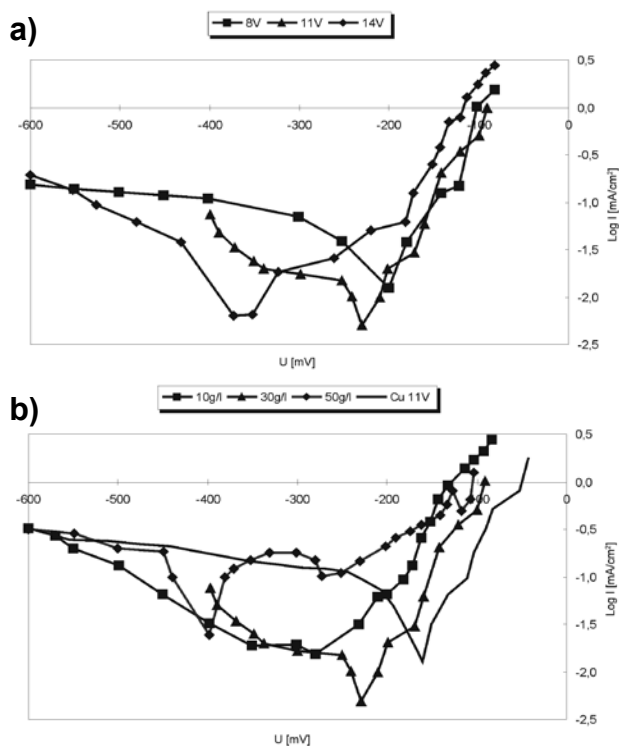
**Tablica III.** Parametry nakładania powłok Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
**Table III.** The deposition parameters of Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings

Elektrolit	Napięcie nakładania, V	Czas nakładania, s	Prędkość przesuwu elektrody, m/min	Uwagi
Elektroclean#1	12	30	~6	Czyszczenie elektrolityczne
Activator#1	12	45	~4	Aktywacja powierzchni
Nickel Special	18	3÷5	~6	Warstwa podkładowa (g ≈ 1÷3 μm)
	12	3÷5		
Copper Alkaline#1	8/11/14	900	~6	Warstwa Cu+Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , zawartość proszku w elektrolicie: 10, 30, 50 g/l
Nickel Tungsten Alloy	9/12/15	900	~6	Warstwa NiW+Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , zawartość proszku w elektrolicie: 10, 30, 50 g/l



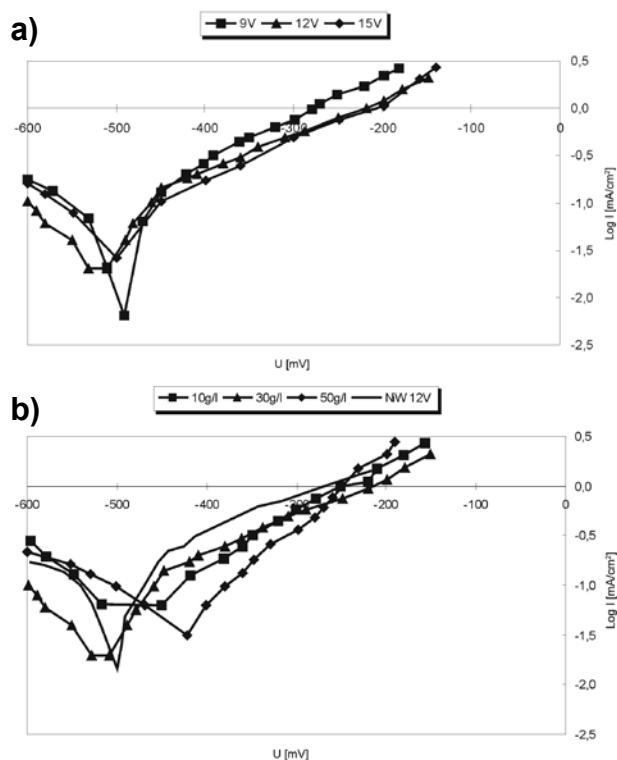
**Rys. 5.** Pęknięcia w powłoce NiW  
**Fig. 5.** Cracks in NiW coating

W wyniku pomiarów mikrotwardości stwierdzono, że twardość powłok w zależności od napięcia nakładania i zawartości Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolicie zawierała się w granicach 120÷230 HV0,02 (powłoki Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) i 500÷1000 HV0,02 (powłoki NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) i była wyższa od twardości powłok Cu i Ni nakładanych bez dodatku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Podobnie jak w przypadku powłok niklowych, również w powłokach NiW stwierdzono występowanie pęknięć (rys. 5). Wyniki badań odporności korozyjnej w postaci krzywych polaryzacji anodowej przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



**Rys. 6.** Krzywe polaryzacji anodowej powłok Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nakładanych metodą tamponową: a) dla zawartości proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolicie 30 g/l i różnego napięcia nakładania, b) dla napięcia nakładania 11 V i różnej zawartości proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolicie, I – gęstość prądu korozji, U – potencjał

**Fig. 6.** The anodic polarization curves for Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings: a) for 30 g/l content of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder and several deposition voltages, b) for the deposition voltage of 11 V and several contents of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder in the electrolyte, I – current density, U – potential



**Rys. 7.** Krzywe polaryzacji anodowej powłok NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nakładanych metodą tamponową: a) dla zawartości proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolicie 30 g/l i różnego napięcia nakładania, b) dla napięcia nakładania 12 V i różnej zawartości proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolicie, I – gęstość prądu korozji, U – potencjał

**Fig. 7.** The anodic polarization curves for NiW+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings: a) for 30 g/l content of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder and several deposition voltages, b) for the deposition voltage of 12 V and several contents of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder in the electrolyte, I – current density, U – potential



## Wnioski

Obserwacje mikroskopowe wykazały dobre przyleganie badanych powłok do materiału podłoża. Dla powłok Ni i NiW zaobserwowano występowanie siatki pęknięć, charakterystycznej dla tego rodzaju powłok. Wyraźnie większą skłonność do pęknięć zaobserwowano w powłoce NiW. Badane powłoki kompozytowe metalowo-ceramiczne charakteryzują się wyższą twardością w porównaniu z powłokami uzyskanymi z elektrolitów niezawierających proszku  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Analizując krzywe polaryzacji anodowej stwierdzono, że powłoki metalowe Ni cechuje mniejsza odporność na korozję w porównaniu z powłokami Cu+Ni (rys. 3). Niższa odporność korozyjna powłok metalowych Ni jest spowodowana obecnością pęknięć w powłoce, które sprzyjają zwiększeniu szybkości korozji. Zastosowanie w celu uszczelnienia powłoki warstwy Cu podniosło jej odporność korozyjną. Zaobserwowano spadek odporności korozyjnej ze wzrostem grubości powłoki Ni. W odniesieniu do powłok Ni nakładanych chemicznie powłoki Ni nakłada-

ne metodą tamponową cechują się obniżoną odpornością korozyjną. Zastosowanie procesu borowania spowodowało stosunkowo niewielki wzrost odporności korozyjnej powłok Ni nakładanych tamponowo. W przypadku powłok kompozytowych Cu+ $\text{Si}_3\text{N}_4$  w porównaniu z powłoką Cu zaobserwowano niższą odporność korozyjną. Powłoki NiW+ $\text{Si}_3\text{N}_4$  charakteryzowały się porównywalną lub lepszą odpornością korozyjną w porównaniu z powłoką NiW. Porównując oba rodzaje powłok kompozytowych, wyższą odporność na korozję stwierdzono dla powłok Cu+ $\text{Si}_3\text{N}_4$ , natomiast odporność korozyjna powłok NiW+ $\text{Si}_3\text{N}_4$  jest mniej zależna od zawartości proszku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  w elektrolicie i napięcia nakładania. Na podstawie wyników badań powłok metalowych Cu-Ni należy przypuszczać, iż zastosowanie warstwy podkładowej Cu podwyższyłoby odporność korozyjną powłok NiW+ $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Prezentowane wyniki badań zostały uzyskane w ramach prac badawczych [2, 5, 6] oraz prac własnych autora.

## Literatura

- [1] Brush plating solutions instruction manual, China National Machinery Import & Export Corporation, Beijing Branch.
- [2] Opracowanie metod wytwarzania oraz badania struktury i właściwości nowych warstw wieloskładnikowych i kompozytowych. Grant KBN nr 3 P407 058 04.
- [3] Grześ J.: Wytwarzanie metodą tamponową metalowych i metalowo-ceramicznych powłok kompozytowych. Kompozyty nr 5/2002, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, s. 359+363.
- [4] Grześ J.: Powłoki kompozytowe Cu+ $\text{Si}_3\text{N}_4$  i Ni+ $\text{Si}_3\text{N}_4$  nakładane metodą tamponową, Kompozyty nr 6/2003 (3(2003)6), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- [5] Warstwy kompozytowe otrzymywane w procesie nakładania tamponowego. Program badawczy „Nowe Materiały”, Politechnika Warszawska.
- [6] Nanokompozyty ceramiczno-metalowe z gradientem właściwości. Grant KBN nr PZB-KBN-013/T08/15.

# Odczyty techniczne

Organizowane przez Sekcję Spawalniczą OW SIMP, dostępne dla członków SIMP, NOT oraz wszystkich sympatyków spawalnictwa.

### Wydział Inżynierii Produkcji Politechniki Warszawskiej

Gmach Nowy Technologiczny  
Warszawa, ul. Narbutta 85, sala NT 129  
Dojazd tramwajami: 17 i 33

Data i godzina	Prelegent, temat odczytu
27-03-2014 godz. 17 <sup>00</sup>	<b>Dr inż. Michał Łagosz</b> , Zakład Inżynierii Spajania PW Wymiarowanie konstrukcji spawanych z wykorzystaniem nowoczesnych narzędzi modelowania trójwymiarowego. Prezentacja projektowania oraz przykładów zrealizowanych konstrukcji.