https://doi.org/10.62753/ctp.2002.16.5.5

Maria Trzaska[1], Anna Wyszyńska[2], Magdalena Kowalewska[3]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Z OSNOWĄ NIKLOWĄ I DYSPERSYJNĄ FAZĄ CERAMICZNĄ

Przedstawiono wyniki badań korozyjnych warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4 wytwarzanych metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej na stali St3. Badania zrealizowano metodą potencjodynamiczną w środowisku 0,5 M NaCl. Porównano wyniki badań korozyjnych warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4, a także warstw niklowych Ni oraz Ni-P. Stwierdzono, że obecność dyspersyjnej fazy Si_3N_4 w warstwie Ni zwiększa znacznie jej odporność korozyjną, zaś w warstwie Ni-P nie zmienia jej odporności korozyjnej.

CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE COATINGS WITH NICKEL BASE AND DISPERSE CERAMIC PHASE

The paper is aimed on studies of the corrosion resistance of composite coatings Ni-Si_3N_4 and Ni-P-Si_3N_4 deposited on the steel substrate (St3) by the electroless process as well as by electrochemical techniques. A poly-disperse powder of the silicon nitride has been used for the depositions of the composite coatings. The silicon nitride powder has been composed of grains of dimensions in the range of 0.1÷1 μm constituting 80% of the whole volume and in the range of 1÷2 μm in the remainder part of the powder volume. The composite coatings have been deposited in the bath containing 5 g of the powder in 1 dm^3 of the electrolyte. The examinations of the morphology of the deposited coatings and their deterioration rates after the corrosion tests have been performed with using the electron scanning microscopy techniques. The corrosion studies have been realised by the potentio-dynamical method in the 0.5 M solution of NaCl. It has been detected that the content of the disperse ceramic phase in the composite coating Ni-P-Si_3N_4 deposited by the electroless method has reached the level of 17% of the whole volume and it is greater than that of Ni-Si_3N_4 layer deposited by the electrochemical method. It has reached for this last composite coating the level of 11% of the whole volume. The diagrams of the anode polarisation of the steel substrate, of the Ni and Ni-P coatings as well as of the composite coatings Ni-Si_3N_4 are also examined in details (Fig. 1). The potentio-dynamical curves measured for all examined coatings have quite similar forms and they differ importantly from that of the steel substrate. Results of these examinations are reported and compared. Images of the corrosion deterioration of the studied coatings are shown in Figures 2-9. In the case of Ni coatings their corrosion deterioration tested in the 0.5 M of NaCl solution are quite different (Figs 2 and 6) with respect to the Ni-P (Figs 3 and 7) as well as to the Ni-Si_3N_4 and Ni-P-Si_3N_4 (Figs 8 and 9) composite coatings. The nickel coatings deposited by the electrochemical method, which are characterised by the crystal structure, suffered the intense penetration corrosion. The images of this coating destruction, the corrosion penetration forms and their depth as well as their positions on the coating surface are shown in Figs 2 and 6. In the case of Ni-P, Ni-Si_3N_4 and Ni-P-Si_3N_4 coatings the material diminution caused by the corrosion processes is uniformly distributed on the whole exposited surfaces. It has been demonstrated that introduction of the ceramic particles Si_3N_4 into the Ni coatings deposited by the electrochemical process leads to important increase in corrosion resistance of the composite coatings with respect to the Ni coating only. On the other hand the presence of the ceramic phase Si_3N_4 in the Ni-P layer has not influences on its corrosion resistance.

WSTĘP

W warunkach eksploatacyjnych powierzchnie wyrobów i urządzeń narażone są najczęściej na jednoczesne działanie czynników mechanicznych i agresywnego środowiska korozyjnego. Wskutek takich oddziaływań w warstwie powierzchniowej inicjowane są procesy erozyjno-korozyjne, które podczas eksploatacji wyrobu prowadzą do intensywnej degradacji jego materiału. Zapewnienie trwałości wyrobów oraz niezawodności ich działania wymaga ograniczenia zarówno zużycia erozyjnego, jak i zniszczeń korozyjnych materiału. Dlatego też warstwy powierzchniowe wyrobów powinny charakteryzować się wysoką wytrzymałością i odpornością na zużycie oraz na oddziaływanie otaczającego środowiska. Duże możliwości w tym zakresie stwarzają warstwy powierzchniowe z materiałów kompozytowych [1, 2].

Skuteczne ograniczenie procesów niszczących wyroby zapewniają powierzchniowe warstwy kompozytowe Ni-Si_3N_4 oraz Ni-P-Si_3N_4. Wbudowane cząstki twardej fazy ceramicznej Si_3N_4 w warstwy powierzchniowe Ni i Ni-P mają za zadanie przede wszystkim poprawienie właściwości tribologicznych materiału. Warstwy niklowe nakładane są najczęściej na wyroby stalowe. Toteż powinny one w warunkach pracy takim wyrobom zapewniać nie tylko odporność na zużycie ścierne, lecz również powinny stanowić dobre zabezpieczenie przed

[1]dr hab. inż., [2] mgr inż., [3] mgr inż.

korozją. Sam nikiel charakteryzuje się dość niskim standardowym potencjałem jonizacji (–0,24 V), co wskazuje na jego wysoką reaktywność, jednakże dzięki jego dużej skłonności do pasywacji zapewnia on dość wysoką odporność korozyjną w wielu środowiskach. Obecność fosforu w niklu powoduje zwiększenie zarówno twardości materiału i jego odporności na zużycie, jak i przyczynia się do wzrostu odporności korozyjnej [2, 3]. Procesy korozyjne tworzyw metalicznych w środowiskach przewodzących prąd elektryczny mają naturę elektrochemiczną. Potencjał korozyjny warstw niklowych w większości środowisk korozyjnych jest wyższy niż potencjał korozyjny podłoża, na które są one najczęściej nakładane. Tak więc warstwy niklowe zapewniają zwykle katodową ochronę elektrochemiczną, która polega wyłącznie na odizolowaniu materiału wyrobu od środowiska korozyjnego. Efektywność takiej ochrony wynika przede wszystkim z odporności niklu na działanie danego środowiska korozyjnego, a przy tym duży wpływ ma grubość warstwy i jej szczelność [4].

Badania przedstawione w niniejszej pracy skoncentrowane są na ustaleniu wpływu wbudowanej dyspersyjnej fazy ceramicznej Si_3N_4 w warstwy niklowe wytwarzane metodami redukcji chemicznej i elektrochemicznej na ich efektywną odporność korozyjną.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W zrealizowanych badaniach warstwy kompozytowe Ni-P-Si_3N_4 wytworzone były metodą redukcji chemicznej w procesie współosadzania warstwy Ni-P i dyspersyjnej fazy Si_3N_4. W procesie osadzania warstw stosowano wieloskładnikową kąpiel zawierającą diwodorofosforan(I) sodu, chlorek niklu(II), cytrynian sodu i proszek azotku krzemu.

W przypadku warstw kompozytowych typu Ni-Si_3N_4 wytwarzano je metodą elektrochemiczną w kąpielach stanowiących mieszaninę wieloskładnikowego elektrolitu typu Wattsa i dyspersyjnej fazy ceramicznej Si_3N_4.

Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowany był polidyspersyjny proszek azotku krzemu, którego 80% objętości stanowiły ziarna o wymiarach 0,1÷1 μm oraz 20% ziarna o wymiarach od 1÷2 μm. Warstwy osadzane były w kąpielach zawierających 5 g proszku w 1 dm^3 elektrolitu. Podłoże wytwarzanych warstw kompozytowych stanowiła stal St3.

Badania odporności na korozję wytworzonych warstw realizowano metodą potencjodynamiczną w układzie trójelektrodowym, w roztworze 0,5 M NaCl o temperaturze 293 K.

Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową Hg/$Hg2Cl_2$/KCl charakteryzującą się potencjałem +240 mV względem elektrody wodorowej; zaś elektrodę pomocniczą stanowiła elektroda platynowa.

Próbki przeznaczone do badań o wymiarach 15x15 mm umieszczano w roztworze 0,5 M NaCl (pH = 7) na 24 godziny w celu ustalenia się potencjału korozyjnego. Następnie zamocowywano je w uchwycie umożliwiającym ekspozycję obszaru o powierzchni 1 cm^2.

Badania zrealizowano za pomocą zestawu ATLAS sterowanego komputerowo.

Krzywe polaryzacji $E = f(I)$ rejestrowano w zakresie ±200 mV względem potencjału stacjonarnego. Do momentu osiągnięcia wartości potencjału stacjonarnego szybkość zmiany potencjału badanej próbki wynosiła 0,1 mV/s, a następnie zwiększano ją do 0,5 mV/s. Gęstość prądu korozyjnego i potencjał korozyjny wyznaczono metodą interpolacji krzywych polaryzacji anodowej.

Jako miarę odporności korozyjnej przyjęto wartość prądu korozyjnego, korzystając z proporcjonalności szybkości korozji do gęstości prądu. Z zależności tej wynika, że im większa wartość prądu korozyjnego, tym mniejsza odporność badanych warstw powierzchniowych w danym środowisku korozyjnym.

W celach porównawczych badania korozyjne przeprowadzono dla stali St3, warstw niklowych Ni oraz Ni-P, a także warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4.

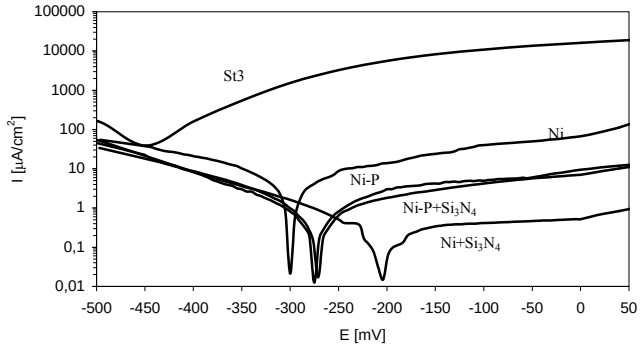
Badania morfologii warstw oraz ocenę stopnia ich degradacji po próbie korozyjnej realizowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzone badania metalograficzne warstw Ni oraz Ni-P, a także warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4 wykazały, że cząstki fazy ceramicznej Si_3N_4 wbudowywały się z większą intensywnością w przypadku warstw kompozytowych wytwarzanych metodą redukcji chemicznej niż w przypadku warstw wytwarzanych metodą elektrochemiczną. Udział objętościowy fazy ceramicznej w materiale warstw wytworzonych chemicznie wynosił 17%. Natomiast w procesie elektrochemicznym cząstki Si_3N_4 w osnowę niklową wbudowywały się z mniejszą szybkością, a ich zawartość w objętości warstwy stanowiła 11%. Rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej w materiale obydwóch typów warstw kompozytowych jest dość równomierne.

Badania potencjodynamiczne odporności korozyjnej pozwoliły wyznaczyć potencjał korozyjny, gęstość prądu korozyjnego oraz potencjodynamiczne krzywe polaryzacji. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe polaryzacji anodowej odpowiednio dla materiału podłoża, tj. stali St3, warstw niklowych Ni oraz Ni-P, a także warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4 eksponowanych w środowisku 0,5 M roztworu NaCl. Zarejes-

trowane potencjodynamicznie krzywe polaryzacji dla wszystkich badanych warstw mają zbliżony przebieg i znacznie różnią się od przebiegu krzywej polaryzacji podłoża ze stali St3. We wszystkich badanych przypadkach wytworzone warstwy wykazywały katodowy charakter względem stalowego podłoża. Szybkość korozji stali jest znacznie większa w porównaniu do warstw.



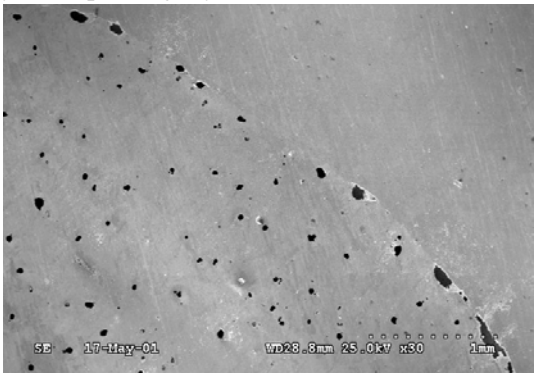
Rys. 1. Anodowe krzywe polaryzacji stali St3, warstw Ni, Ni-P i warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 (11% Si_3N_4), Ni-P-Si_3N_4 (17% Si_3N_4)

Fig. 1. The diagrams of the anode polarisation of the steel substrate St3, of the coatings Ni and Ni-P and of the composite coatings Ni-Si_3N_4 (11% Si_3N_4) and Ni-P-Si_3N_4 (17% Si_3N_4)

W przypadku warstw Ni-P i Ni-P-Si_3N_4 wytwarzanych chemicznie nie stwierdzono, praktycznie biorąc, różnicy w przebiegu procesu anodowego roztwarzania materiału tych warstw. Zahamowanie tego procesu nastę- puje przy tych samych potencjałach rzędu –0,22 V oraz przy podobnych wartościach gęstości prądu rzędu 5,5 μA/cm^2. Zjawisko to jest związane prawdopodobnie z barierowym działaniem amorficznego roztworu Ni-P.

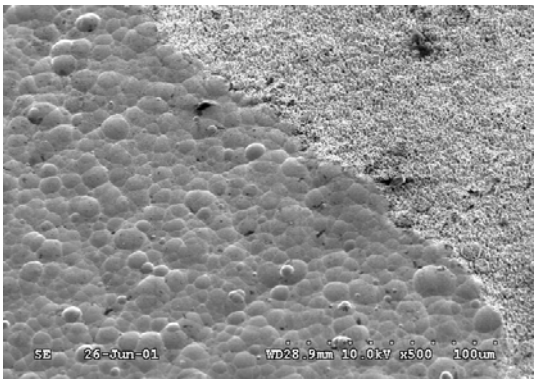
W przypadku warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 wytwarzanych metodą elektrochemiczną ustalono, że wykazują one charakter katodowy względem warstwy Ni. Zahamowanie procesów roztwarzania anodowego warstwy Ni następuje przy znacznie niższych potencjałach i przy znacznie wyższych wartościach gęstości prądu niż w przypadku warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4. Wyraźnie jest widoczne, że w przypadku warstw wytwarzanych metodą elektrochemiczną warstwy kompozytowe Ni-Si_3N_4 charakteryzują się większą odpornością korozyjną niż warstwy niklowe Ni.

Obraz powierzchni badanych warstw niklowych i kompozytowych po ekspozycji w środowisku korozyjnym pokazano na rysunkach 2-9. Zmiany topografii powierzchni spowodowane procesami korozyjnymi przedstawiono na rysunkach 2-5. Zniszczenia korozyjne w środowisku 0,5 M roztworu NaCl warstwy Ni (rys. rys. 2, 6) są inne niż warstwy Ni-P (rys. rys. 3, 7) oraz warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4 (rys. rys. 8, 9). Warstwy niklowe wytworzone metodą elektrochemiczną, które charakteryzują się krystaliczną strukturą, ulegają intensywnej korozji wżerowej. Obraz zniszczeń tych warstw, wielkość wżerów, ich kształt oraz rozmieszczenie na powierzchni przedstawione są na rysunkach 2 i 6. W przypadku warstw Ni-P, Ni-Si_3N_4 i Ni-P-Si_3N_4 ubytek materiału spowodowany procesami korozji jest równomierny na całej eksponowanej powierzchni. Po procesie korozji na powierzchni obserwuje się równomiernie rozłożone mikrowgłębienia i mikrowypukłości o zróżnicowanym kształcie dla poszczególnych rodzajów materiału warstw powierzchniowych, co pokazują rysunki 7-9.



Rys. 2. Mikrostruktura powierzchni warstwy Ni z widocznym fragmentem po procesie badań korozyjnych

Fig. 2. Microstructure of the Ni layer surface with visible fragment after corrosion examinations



Rys. 3. Mikrostruktura powierzchni warstwy Ni-P z widocznym fragmentem po procesie badań korozyjnych

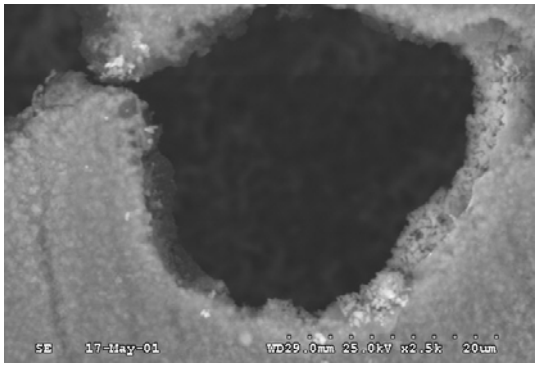
Fig. 3. Microstructure of the Ni-P surface layer with visible fragment after corrosion examinations

Rys. 4. Mikrostruktura powierzchni warstwy kompozytowej Ni-Si_3N_4 (11% Si_3N_4) z widocznym fragmentem po ekspozycji korozyjnej

Fig. 4. Microstructure of the Ni-Si_3N_4 (11% Si_3N_4) composite layer surface with visible fragment after corrosion examinations

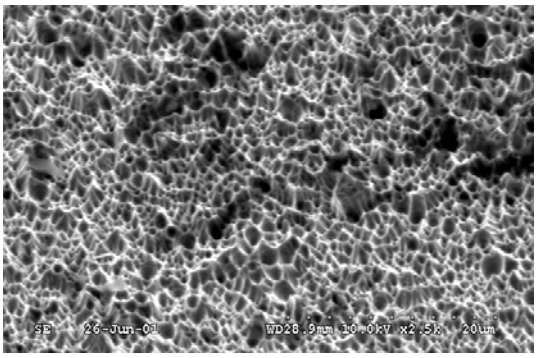
Rys. 5. Mikrostruktura powierzchni warstwy kompozytowej Ni-P-Si_3N_4 (17% Si_3N_4) z widocznym fragmentem po ekspozycji korozyjnej

Fig. 5. Microstructure of the Ni-P-Si_3N_4 (17% Si_3N_4) composite layer surface with visible fragment after corrosion examinations



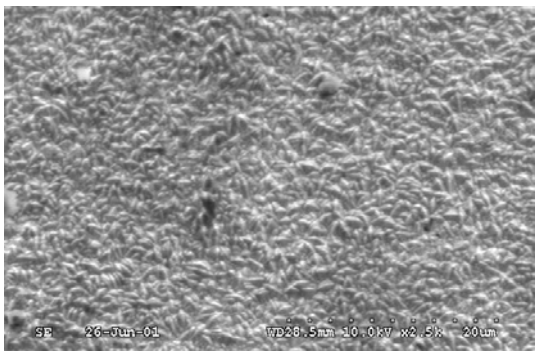
Rys. 6. Obraz powierzchni warstwy Ni zdegradowanej korozją wżerową

Fig. 6. Image of the Ni coating surface degraded by penetration corrosion



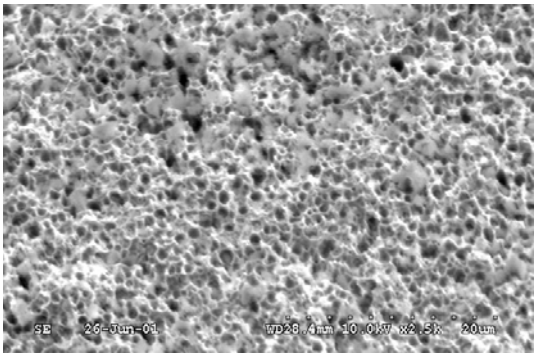
Rys. 7. Mikrostruktura powierzchni warstwy Ni-P po ekspozycji korozyjnej

Fig. 7. Microstructure of the Ni-P coating surface after corrosion examinations



Rys. 8. Mikrostruktura powierzchni warstwy Ni-Si_3N_4 (11% Si_3N_4) po ekspozycji korozyjnej

Fig. 8. Microstructure of the Ni-Si_3N_4 (11% Si_3N_4) coating surface after corrosion examinations



Rys. 9. Mikrostruktura powierzchni warstwy Ni-P-Si_3N_4 (17% Si_3N_4) po ekspozycji korozyjnej

Fig. 9. Microstructure of the Ni-P-Si_3N_4 (17% Si_3N_4) coating surface after corrosion examinations

WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań odporności korozyjnej oraz zniszczeń materiału spowodowanych procesami korozyjnymi wykazały, że:

1) wbudowanie cząstek twardej fazy ceramicznej Si_3N_4 w warstwę Ni-P nie powoduje zmiany odporności korozyjnej warstwy,
2) obecność cząstek Si_3N_4 w warstwie powierzchniowej Ni wytworzonej metodą redukcji elektrochemicznej zwiększa znacznie odporność korozyjną materiału warstwy,
3) w środowisku korozyjnym 0,5 M roztworu NaCl złożona struktura materiału korozyjnego Ni-Si_3N_4 eliminuje korozję wżerową warstwy.

LITERATURA

[1] Trzaska M., Warunki wytwarzania i właściwości warstw kompozytowych, Inż. Mater. 2000, 119, 6, 460-462.

[2] Trzaska M., Właściwości tribologiczne warstw kompozytowych Ni-P-Al_2O_3, Inż. Mater. 1999, 112, 5, 489-491.

[3] Li T.K., Hirschfeld D.A., Brown J.J., Alkali corrosion resistant coatings for Si_3N_4, J. Mater. Sci. 1997, 32, 4455--4461.

[4] Królikowski A., Bieliński J., Bielińska A., Anodowe roztwarzanie stopów Ni-M-P, Ochr. przed Korozją 1999, XLII, 195-198.

Recenzent
Józef Śleziona