

Maria GŁOWACKA, Marek SZKODO
Politechnika Gdańska

OCENA JAKOŚCI POWŁOK GALWANICZNYCH Cr/Ni

Słowa kluczowe

Powłoka Cr/Ni, uszkodzenia eksploatacyjne, próba zarysowania, twardość.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki porównawczych badań elementów armatury sanitarnej z mosiądzu ołowiowego pokrytego powłoką galwaniczną chromowo-niklową (Cr/Ni10b wg PN-EN 12540: 2002), które uległy przedwczesnemu zużyciu podczas dwuletniej eksploatacji oraz elementu, który wykazał się zużyciem normalnym w tych samych warunkach użytkowania i bieżącej konserwacji.

Na podstawie badań metalograficznych, pomiaru chropowatości, próby twardości i próby zarysowania stwierdzono, że w badanej grupie elementów obciążenie krytyczne wywołujące odsłonięcie podłoża na całej szerokości rysy wykonywanej w próbie zarysowania oraz twardość mogą stanowić wskaźnik trwałości eksploatacyjnej.

Wprowadzenie

Osiągnięcie wysokiego poziomu własności eksploatacyjnych armatury sanitarnej jest możliwe przede wszystkim dzięki udoskonalaniu klasycznych technologii wytwarzania twardych warstw, jednocześnie odpornych na korozję bądź stosowania nowych technik inżynierii powierzchni [1–3].

Galwaniczne osadzanie ochronno-dekoracyjnych cienkich powłok chromowych nałożonych na błyszczącą warstwę niklową na podłożu z odlewów z mosiądzu armaturowego napotyka na pewne trudności, m.in. w przygotowaniu powierzchni odlewów o dużej gładkości [3], czy w systemie kontroli przebiegu proce-

su galwanicznego w zautomatyzowanych aparatach, który powinien zagwarantować stałość i powtarzalność właściwości uzyskanych powłok galwanicznych [1].

Celem niniejszej pracy było zbadanie jakości galwanicznych powłok chromowo-niklowych na elementach armatury sanitarnej, które uległy nadmiernemu zużyciu po dwóch latach eksploatacji w porównaniu z takim samym elementem użytym w takim samym czasie, który uznano za zużyty w stopniu normalnym oraz wskazanie kryterium do oceny jakości powłok.

1. Materiał, metodyka i wyniki badań

Badania przeprowadzono na powłokach ochronno-dekoracyjnych Cr/Ni na trzech elementach armatury sanitarnej nadmiernie zużytych po dwuletniej eksploatacji – oznaczonych B, K, M oraz jednym elementem zużytym w stopniu normalnym po takim samym okresie eksploatacji, oznaczonym literą D.

Przejawem nadmiernego zużycia części armatury była utrata połysku na pewnych obszarach powierzchni, zmiany barwy i porysowanie powierzchni. Fragmenty powierzchni o większym zużyciu miały odcień żółtawy, w stosunku do przyległych obszarów o mniejszym zużyciu, które miały charakterystyczny metaliczny, srebrzysty połysk. Część błyszczących powierzchni była pokryta rysami, których układy odzwierciedlały kierunek czyszczenia danego elementu.

Zakres badań obejmował:

- analizę chemiczną stopów miedzi, na których były osadzone powłoki,
- badania metalograficzne,
- pomiary grubości i twardości powłok,
- próby zarysowania.

Analiza składu chemicznego stopów miedzi

Stopy stanowiące podłoża, na których osadzono powłoki poddano analizie chemicznej na spektrometrze emisyjnym, wyniki analiz chemicznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stopów miedzi w badanych częściach i wymagania składu chemicznego dla mosiądzów MO59 i MO60 wg PN-91/H-87026

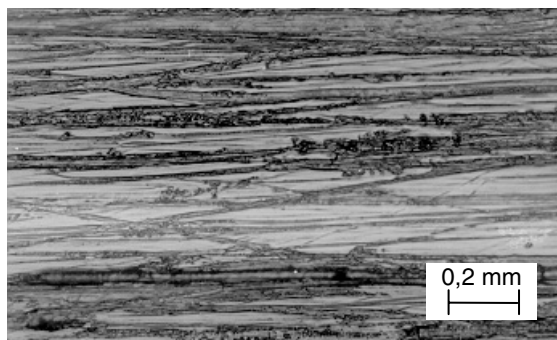
Próbka	Skład chemiczny, % masy										
	Cu	Pb	Sn	Fe	Ni	Mn	Al	P	Sb	Si	As
B	60,55	0,68	0,07	0,11	0,11	0,015	0,510	0,01	0,011	0,01	0,03
K	61,05	3,42	0,16	0,18	0,11	0,005	0,005	0,01	0,016	0,01	0,01
M	58,59	2,50	0,21	0,24	0,12	0,006	0,003	0,01	0,024	0,01	0,01
D	60,50	1,50	0,10	0,21	0,11	0,005	0,010	0,01	0,016	0,01	0,01
MO59	57,0–60,0	1,5–2,8	max. 0,7	max. 0,5	bez ogr.	max. 1,0	max. 0,3	max. 0,05	max. 0,05	max. 0,3	max. 0,05
MO60	56,0–62,0	1,0–3,0	max. 1,0	max. 1,0	bez ogr.	max. 1,0	max. 0,3	max. 0,03	max. 0,1	max. 0,3	max. 0,05

Na podstawie porównania wyników analizy z wymaganiami składu chemicznego dla odpowiednich gatunków należy stwierdzić, że są to odlewnicze mosiądze ołowione, które wg polskich norm odpowiadają gat. MO59/MO60 z pewnymi odstępstwami; w odlewie – próbka B jest nieco obniżona zawartość ołowiu – 0,68%, w stosunku do wymaganej 1,5% a zawyżona glinu o 0,2%.

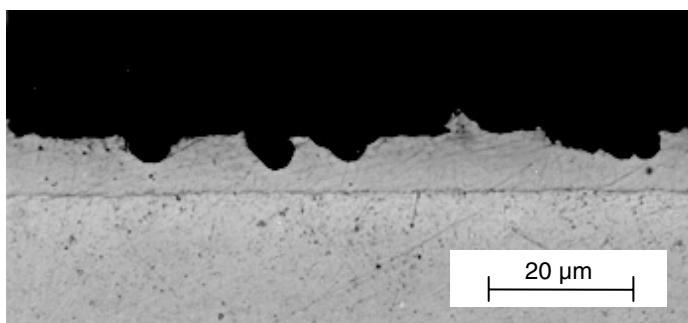
1.2. Badania metalograficzne

Badania mikroskopowe powierzchni oraz przekrojów badanych części przeprowadzono na mikroskopie świetlnym Leica MEF4A stosując powiększenia 100 i 1000x. Badanie uszkodzonych fragmentów powierzchni ujawniły występowanie zarysowań, niekiedy tak głębokich, że odsłoniły podpowłokę niklu o żółtawym odcieniu (rys. 1).

Badania przekrojów prostopadłych do powierzchni badanych elementów armatury, wyciętych z fragmentów o największych uszkodzeniach wykazały, że głębokość uszkodzeń sięga do połowy grubości powłoki, tj. 4–5 μm , a powierzchnia wgłębień jest gładka i ma kształt litery „u” (rys. 2).



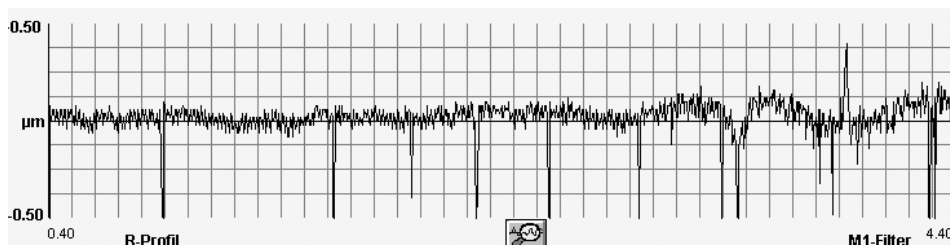
Rys. 1. Obraz powierzchni próbki K pokazujący przebieg równoległych zarysowań, widocznych jako ciemniejsze pasma



Rys. 2. Przekrój części B z udziałem powłoki, w której występują uszkodzenia, sięgające do około połowy grubości powłoki. Powłoka jest zwarta, pozbawiona nieciągłości, dobrze przylegająca do podłoża ze stopu miedzi

1.3. Pomiary chropowości

Pomiary chropowości badanych części armatury przeprowadzono przy pomocy profilografometru HOMMELWORK TESTER T500 na uszkodzonych fragmentach o płaskiej powierzchni. Przykład profilogramu dla próbki M przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Profil chropowości wykonany na próbce M. Głębokość rys sięga 4 µm, długość linii pomiarowej 4,4 mm

1.4. Pomiary mikrotwardości powłok

Stosując zalecenia PN-80/H-04614 oraz EN 12540:2000 przeprowadzono pomiary mikrotwardości powłok przy pomocy mikrotwardościomierza PMT-3, stosując obciążenie 100 G (0,1 N). Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

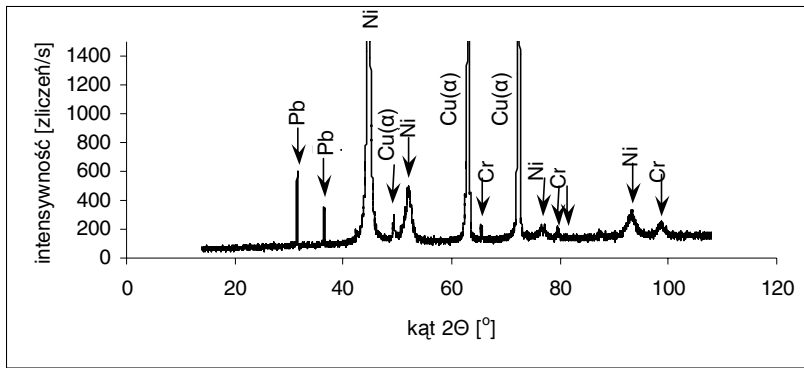
Tabela 2. Wyniki pomiaru mikrotwardości powłok na próbkach pobranych z badanych elementów

Próbka	Twardość HV 0,1 (średnia z sześciu pomiarów)
B	287
K	292
M	275
D	357

1.5. Badania fazowe powłok

Analiza fazowa wykonana na dwóch próbkach – M i D, na dyfraktometrze rentgenowskim Philips, przy zastosowaniu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ dała taki sam wynik. Dyfraktogram dla próbki M przedstawiono na rys. 4.

Zarejestrowane piki w obu pomiarach zostały zidentyfikowane przez porównanie z kartami ICDD jako odpowiadające w powłoce dwom metalom: Ni i Cr, a dodatkowo zarejestrowane piki odpowiadające pierwiastkom występującym w podłożu – Pb i Cu.



Rys. 4. Dyfraktogram próbki M: oprócz chromu i niklu widoczne są fazy występujące w podłożu – Cu i Pb

1.6. Badanie powłoki przy użyciu próby zarysowania

Określanie siły połączenia powłoki z podłożem przeprowadzono metodą próby zarysowania, która jest odpowiednia dla powłok Cr-Ni do 20 μm grubości, na przyrządzie Revetest®, w którym pomiar polega na przesuwaniu diamentowej igły o promieniu 200 μm , po badanej powierzchni ze stałą prędkością i liniowo narastającym obciążeniem [4]. Do oceny powstania uszkodzeń powłoki przyjęto jako kryterium obciążenie krytyczne wywołujące miejscowe odsłonięcie podłoża na całej szerokości rysy. Na wyciętym płaskim fragmencie dwóch próbek o powierzchniach ok. 2 cm^2 pobranych z elementów B i D, wykonano w takich samych warunkach po trzy równoległe rysy. Zmierzone wartości obciążenia krytycznego odpowiadającego odsłonięciu podłoża na całej szerokości rysy, które można uznać za utratę adhezji połączenia (tab. 3).

Tabela 3. Wyniki próby zarysowania próbki wyciętej z elementu M i D

Obciążenie krytyczne odpowiadające utracie adhezji [N]			
Próbka M		Próbka D	
28,46	średnia 29,23	54,89	średnia 54,15
29,44		52,68	
29,79		54,88	

Podsumowanie

Dla warunków użytkowania wewnątrz pomieszczeń, w miejscach gdzie może pojawić się kondensacja, na podłożach ze stopów miedzi stosuje się powłoki chromu o minimalnej grubości miejscowej 0,3 μm , na podwarstwie błyszczącego niklu o grubości 10 μm , Cr\Ni10b, zgodnie z PN EN 12540: 2002.

„Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki niklu, nikiel–chrom, miedź–nikiel–chrom”. Chrom stanowiący zewnętrzną warstwę powłok ochronno-dekoracyjnych zachowuje trwały połysk dzięki dwóm podstawowym właściwościom: odporności na korozję i zarysowanie.

Odporność na korozję zapewnił wysoki potencjał elektrochemiczny spasywowanego chromu, co sprawia, że powłoki chromowe są katodowymi względem podwarstwy niklu i podłoża – stopu miedzi, a to oznacza, że w wypadku nieciągłości, jak uszkodzenia tej warstwy, podłoże ulega korozji. W badanych powłokach na wszystkich elementach brak jest uszkodzeń korozyjnych charakterystycznych dla tego rodzaju korozji. Stąd wniosek, że środowisko eksploatacji nie wykazało nadmiernej korozyjności, a powłoka była dostatecznie odporna na korozję.

Natomiast druga podstawowa właściwość powłok – odporność na zarysowanie wyraża adhezję. Własność ta jest związana m.in. z twardością i elastycznością powłoki i podłoża. Przyczepność do podłoża decyduje o funkcjonalności powłoki. Do oceny powstawania uszkodzeń powłoki zastosowano jako kryterium obciążenie krytyczne wywołujące odsłonięcie podłoża na całej szerokości rysy. Wyniki prób zarysowania wykazały wyższe obciążenie krytyczne potrzebne do powstania odwarstwień (54 N), tj. wyższą odporność na zarysowanie dla elementu, który podczas eksploatacji uległ normalnemu zużyciu, w stosunku do elementu, który wykazał nadmierne zużycie podczas eksploatacji w tych samych warunkach, a zmierzona odporność na zarysowanie wynosiła 29 N. Większe wartości obciążeń krytycznych były skorelowane z większą trwałością powłok. Element o większej trwałości eksploatacyjnej posiadał stosunkowo wysoką twardość, wynoszącą 357 HV_{0,1}, w porównaniu z elementami o niższej trwałości, których twardość wynosiła od 275 do 292 HV_{0,1}. Stąd można wnioskować o trwałości eksploatacyjnej na podstawie pomiarów twardości; w badanej grupie elementów twardość poniżej 300 HV była charakterystyczna dla zużycia przedwczesnego, natomiast powłoka o twardości większej niż 350 HV odznaczała się zużyciem normalnym.

Bibliografia

1. Gebhard B., Faltz M., Richter J.: Dependence of the technology for decorative hard material coating on the electroplating Ni or Ni/Cr of the brass based substrates, 13th International Summer School „Modern Plasma surface technology“, Mielno 2002.
2. Dobrzański L.A., Lukaszowicz K.: Własności wielowarstwowych powłok naniesionych techniką PVD na podłoże z mosiądzu, *Inżynieria Materiałowa* nr 6, 2003.
3. Romankiewicz F., Reif W.: Badanie faz międzymetalicznych w mosiądzach ołowiowych, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji*, Vol. 21, nr 1, 2001.

4. Szudrowicz M., Betiuk M., Janowski S.: Badanie powłok azotku tytanu przy użyciu próby zarysowania, Inżynieria Materiałowa, nr 5, 1999.

Recenzent:
Dariusz OZIMINA

Assessment of the galvanic Cr/Ni coatings quality

Summary

The comparative investigations of the brass fittings for sanitary industry with the Cr/Ni coatings of different wear in two years exploitation have been presented. On the base of metallographical tests, surface roughness measurements, microhardness and scratch test were established, that hardness and critical normal force resulted of the brass exposure in a scratch test of coatings could determine a life time factor of fittings.

