

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLITECHNIKA ŁÓDZKA**

**INSTRUKCJA
DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH**

**LABORATORIUM KOROZJI
MATERIAŁÓW PROTETYCZNYCH**

ĆWICZENIE NR 7

BADANIA JAKOŚCI, RÓWNOMIERNOŚCI I SZCZELNOŚCI POWŁOK

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodami badań wybranych cech jakościowych powłok ochronnych oraz z typowymi metodami nieniszczących pomiarów grubości różnego typu warstw nanoszonych na podłoża metaliczne (praktyczne dokonanie doboru metody i urządzenia w zależności od typu warstwy i podłoża oraz wykonanie skalowania przyrządów i pomiarów grubości warstw na próbkach wzorcowych)

Wiadomości teoretyczne

Podniesienie odporności na korozję jest przyczyną pokrywania tworzyw metalicznych powłokami ochronnymi, odporność ta jest właściwością decydującą o przydatności wytworzonych systemów powłokowych. Powłoki są narażone na działanie czynników środowiska korozyjnego. Wymienić tu należy: temperaturę, wilgotność, jakościowy i ilościowy skład chemiczny środowiska korozyjnego. Również czynniki wynikające z właściwości charakterystycznych metali mają wpływ na występowanie i przebieg korozji. Mowa o rodzaju metalu lub powłoki, dodatkowej obróbce powierzchniowej, chropowatości powierzchni, naprężeniach własnych, rodzaju i kształcie wyrobów oraz sposobie przygotowania podłoża przed osadzeniem powłoki.

Badania odporności korozyjnej prowadzone są przede wszystkim w celu uzyskania danych o zachowaniu się powłoki ochronnej oraz oznaczeniu odporności dla określonego środowiska korozyjnego. Badania służą również porównaniu odporności korozyjnej dwóch lub więcej metali lub powłok ochronnych na metalach w określonych warunkach korozyjnych. Prawidłowo przeprowadzane badania pomagają określić rodzaje środowisk korozyjnych, odpowiednich do zastosowania danego metalu lub powłoki. Poza tym, dzięki badaniom, można określić szybkość korodowania, a w wyniku tego również najbardziej ekonomiczną grubość powłoki ochronnej dla konkretnych zastosowań. Ustalenie zależności zachodzi między wynikami badań prowadzonymi w warunkach laboratoryjnych i naturalnych warunkach użytkowania. Badania kontrolno-odbiorcze pomagają zbadać, czy dany metal lub powłoka ochronna odpowiadają przewidzianym dla nich warunkom odbioru oraz czy proces technologiczny przebiega prawidłowo.

Ocenę zmian korozyjnych na próbkach dokonuje się zazwyczaj na podstawie pewnych kryteriów i za pomocą określonych metod.

Oględziny mikro- i makroskopowe:

Pracy tej powinien towarzyszyć opis stanu powierzchni próbek, z uwzględnieniem wszelkich zmian, w tym barwy, połysku czy rodzaju uszkodzeń.

W przypadku większości metod, kryteria ocen to zmiany wartości liczbowych badanych właściwości. Jednak dosyć często stosowane są również kryteria takie jak czas, po którym powstają pierwsze zmiany, stopień skorodowania powierzchni w procentach czy zmiany masy próbki po ustalonym czasie badań. W przypadku przeprowadzania typowych badań właściwości ochronnych i odporności korozyjnej najważniejsza ocena jest związana z określeniem procentu skorodowanej powierzchni.

Badania korozyjne są najczęściej związane z poddawaniem próbek działaniu mniej lub bardziej złożonym, naturalnym lub sztucznym środowiskom korozyjnym. Składniki chemiczne, elektrochemiczne i mechaniczne oddziałują wtedy na metal lub powłokę ochronną

Badanie jakości powłok związane jest przede wszystkim z ustaleniem jej grubości. Prawidłowo przeprowadzona kontrola umożliwia wykrycie wad technologii oraz ustalenie najodpowiedniejszych parametrów pracy.

Kolejnym ważnym badaniem jakości wykonanej powłoki jest zmierzenie jej szczelności czyli porowatości. Liczba porów, przenikających przez powłokę do metalu podłoża, przypadająca na jednostkę powierzchni, określa miarę szczelności. W powłokach wielowarstwowych określa się również liczbę porów sięgających do poszczególnych warstw pośrednich. Pęknięcia, rysy, spękania również stanowią wady w powłokach. Ich obecność wpływa niekorzystnie na właściwości ochronne

powłok. Badanie porowatości powłok prowadzi się niezwykle rzadko. Proces jest z reguły bardzo krótki, ale niezwykle niszczący. Zastosowanie metody chemicznej, elektrochemicznej i fizycznej związane jest z ingerencją w strukturę powierzchni badanego wyrobu.

Badanie przyczepności powłok jest parametrem klasyfikującym ich jakość. Przyczepność jest elementem decydującym o wartości ochronnej lub technicznej powłok. Szczególnie jest to ważne w przypadku, gdy elementy metalowe są narażone na silne odkształcenia mechaniczne albo na duże i szybkie zmiany temperatury. Niestety, przyczepność nie zawsze może być badana na gotowym wyrobie.

Kolejne właściwości fizyczne powłok, badane regularnie to:

- połysk,
- chropowatość,
- twardość,
- plastyczność,
- odporność na zużycie,

Badanie **połysku** związane jest ze stosowaniem metody optycznej i wizualnej. Polega na ustaleniu kąta odbicia światła albo szachownicy. Miarą połysku jest odległość, z której widoczne jest jasne ostre odbicie obrazu szachownicy.

Badanie **chropowatości** wykonuje się na powierzchni metalu podłoża zarówno przed pokrywaniem, jak i po pokryciu powłoką.

Twardość jest zazwyczaj badana mechanicznie przez wgniatanie w badaną powierzchnię wgłębnika wykonanego z odpowiedniego materiału. Miarą twardości badanego materiału jest stosunek nacisku przy wgniataniu do wielkości powstałej powierzchni wgniotu.

W badaniu **plastyczności** najczęściej stosowane metody mają na celu ustalenie, jaka jest zdolność metalu do wytrzymania deformacji plastycznej bez zerwania lub pęknięcia. Stosowane metody opierają się więc na rozciąganiu, zginaniu na szablonie, mechanicznym lub hydraulicznym odkształcaniu miejscowym.

Badanie **odporności** na zużycie wymaga stworzenia warunków symulujących przewidywaną eksploatację powłoki. Pozwala to na uzyskanie danych porównawczych w odniesieniu do określonego materiału lub przyjętego wzorca. W badaniach stosuje się najczęściej różne proste układy par elementów trących na stanowiskach znormalizowanych lub badawczych.

Badania grubości powłoki

1. nieniszczące
2. niszczące,

(- ustalenie zasad pomiaru grubości oraz definicje - w normie: PN – EN ISO 2064:1997 Powłoki metalowe i inne nieorganiczne. Definicje i zasady dotyczące pomiaru grubości.

- nieniszczące metody badań - w normie: PN - 86/H – 04623 Ochrona przed korozją. Pomiar grubości powłok metalowych metodami nieniszczącymi.)

Ad 1.: Rodzaje metod

- magnetyczna
- elektromagnetyczna,
- prądów wirowych,
- β -odbiciowa,
- fluorescencyjna

Normy związane:

PN – EN ISO 2178:1998 Powłoki niemagnetyczne na podłożu magnetycznym. Pomiar grubości powłok Metoda magnetyczna.

PN – EN ISO 3543:1999 Powłoki metalowe i niemetalowe. Pomiar grubości. Metoda β -odbiciowa.

PN – EN ISO 2361:1998 Powłoki niklowe elektroosadzane na magnetycznym i niemagnetycznym podłożu. Pomiar grubości powłok. Metoda magnetyczna.

Metoda magnetyczna polega na pomiarze siły potrzebnej do oderwania magnesu stałego lub elektromagnesu od wyrobu z powłoką, pomiarze siły z jaką magnes jest przyciągany do wyrobu, lub pomiarze zmian strumienia magnetycznego.

W **metodzie elektromagnetycznej** dokonujemy pomiaru napięcia indukowanego w uzwojeniu wtórnym czujnika lub zmian indukcyjności czujnika, w zależności od wybranego czujnika. Stosować ją możemy w przypadku:

- podłoża magnetycznego,
- powłoki niemagnetycznej przewodzącej prąd elektryczny.

Ad 2.: Rodzaje metod

PN-87/H-04605 Ochrona przed korozją. Określenie grubości powłok metodami niszczącymi.

Wyróżnia ona cztery metody:

1. -metodę mikroskopową.
1. - metodę całkowitego rozpuszczania,
2. - metodę kulometryczną,
3. - metodę profilometryczną,

W zakresie trzech ostatnich metod zastąpiły ją:

PN-EN ISO 1463:1997 Powłoki metalowe i tlenkowe. Pomiar grubości powłok. Metoda mikroskopowa.

PN-EN ISO 2177:1997 Powłoki metalowe. Pomiar grubości powłok. Metoda kulometryczna oparta na anodowym roztwarzaniu.

PN-EN ISO 4518:2001 Powłoki metalowe. Pomiar grubości powłok. Metoda profilometryczna.

PN-EN ISO 9220:2001 Powłoki metalowe. Pomiar grubości powłok Metoda elektronowej mikroskopii skaningowej.

W metodzie **elektronowej mikroskopii skaningowej** pomiar wykonuje się na konwencjonalnym zdjęciu albo na fotografii obrazującej kształt sygnału wideo z pojedynczego przebiegu przez powłokę. W normie znajdziemy sposób przygotowania zgładu, wzorcowania mikroskopu, przeprowadzenia pomiaru oraz podania wyników.

Metoda całkowitego rozpuszczania pozwala na pomiar średniej grubości powłoki. Powłoka jest rozpuszczana poprzez zanurzenie w roztworze rozpuszczającym powłokę bez naruszenia podłoża. Grubość określa się z różnicy mas próbki przed rozpuszczeniem i po rozpuszczeniu badanej powłoki. Do przeprowadzenia pomiaru niezbędna jest waga analityczna o dokładności co najmniej 0,001g . Dobór odpowiedniego roztworu oraz warunki oznaczania w zależności od rodzaju powłoki i podłoża wg. zaleceń zawartych w normie.

Pomiar grubości w **metodzie kulometrycznej** określenie ilości elektryczności potrzebnej do elektrolitycznego anodowego roztworzenia powłoki metalowej o określonej powierzchni w roztworze o odpowiednio dobranym składzie. Zakończenie roztwarzania powłoki sygnalizowane jest skokiem potencjału. Roztwory w zależności od rodzaju powłoki, składy oraz aparaturę, sposób przeprowadzenia badania i opracowania wyników zawiera norma.

W **metodzie profilometrycznej** poprzez rozpuszczenie fragmentu powłoki tworzony jest uskok, a pomiaru jego wysokości dokonywany jest za pomocą profilografu.

Metoda mikroskopowa określenie grubości powłoki z dokładnością pomiarową 0,8 μm. Zasada: wycięcie fragmentu z badanej powłoki , obsadzenie go i przygotowanie za pomocą odpowiednich technik szlifowania, polerowania i trawienia. Wpływ na wyniki takich czynników jak np. chropowatość, stożkowość zgładu, deformacja powłoki i zaokrąglenie powierzchni. Pomiar za pomocą mikrometru stolika lub okularu mikrometrycznego. Zasady wykonania zgładu, sposób wzorcowania mikrometru i okularu, odczytniki do trawienia oraz sposób wykonania pomiaru w normie.

Normy do technicznych powłok z metali szlachetnych i ich stopów:

PN-ISO 4524-1:2000 Powłoki metalowe. Metody badania powłok elektrolitycznych ze złota i stopów złota. Oznaczanie grubości powłoki.

PN-ISO 4522-:2000 Powłoki metalowe. Metody badania powłok elektrolitycznych ze srebra i stopów srebra. Oznaczanie grubości powłoki.

Określenie mikrotwardości powłok metalowych

PN-80/H-04614 Ochrona przed korozją. Określenie mikrotwardości powłok metalowych.

Pomiary **metodą Vickersa lub Knoopą**. Bez specjalnych wymagań co do kształtu próbek - w miejscu pomiaru powierzchnia płaska i gładka.

Norma dopuszcza w uzasadnionych przypadkach wykonanie szlifów poprzecznych, powierzchnia próbki powinna być zabezpieczona inną powłoką o grubości nie mniejszej niż 12 μm i twardości zbliżonej do twardości powłoki badanej.

Grubość badanej powłoki winna być 10-krotnie większa od głębokości odcisku, czyli 1,4 razy większa od przekątnej w metodzie Vickersa i 0,35 razy większa od dłuższej przekątnej w metodzie Knoopą.

Przed pomiarem określa się chropowatość powłoki za pomocą profilometru lub profilografu stykowego. Jeżeli powłoka nie spełnia warunku $R_{a \max} = 0,16 \mu\text{m}$, należy próbkę szlifować i polerować mechanicznie, a następnie polerować chemicznie lub elektrolitycznie w celu usunięcia zgniotu.

Badanie przyczepności powłok

przyczepność powłoki do materiału podłoża zależy od :

- różnicy plastyczności metalu podłoża i powłoki,
- różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej,
- stopnia chropowatości powierzchni podłoża,
- sposobu przygotowania powierzchni,
- technologii procesu nakładania.

Sposoby określania przyczepności w normach:

PN – 79/H-04607 Ochrona przed korozją. Elektrolityczne powłoki metalowe. Określenie przyczepności metodami jakościowymi.

PN-EN ISO 2819: 2001 Powłoki metalowe na podłożach metalowych. Powłoki elektrolityczne i chemiczne. Przegląd metod badań przyczepności powłok.

Badanie szczelności powłok

Miarą szczelności powłok jest liczba porów przenikających przez powłokę do metalu podłoża, przypadająca na jednostkę powierzchni. Pod pojęciem porów w powłoce rozumie się wgłębienia w powłoce w postaci wąskich kanalików, wypełnione substancjami niestanowiącymi powłoki (powietrze, inne gazy, ciecze, ciała stałe).

Ze względu na ochronę elektrochemiczną, jaką spełniają powłoki anodowe, badanie ich szczelności jest niecelowe. Znajduje ono uzasadnienie w przypadku powłok katodowych oraz w przypadku powłok z metali szlachetnych stosowanych jako techniczne.

Metody badań porowatości:

- metody chemiczne,
- metody elektrochemiczne,
- metody fizyczne.

Chemiczne metody oparte na reakcjach chemicznych, w wyniku których, w miejscu występowania porów powstają barwne produkty reakcji. Warunkiem w przypadku tych metod jest nierozpuszczalność metalu powłoki pod wpływem działania roztworu.

Metody elektrochemiczne to anodowa obróbka w roztworze i metoda elektrograficzna, a wśród fizycznych metod wyróżnić możemy metody optyczne ultradźwiękowe, przepływowe i izotopowe.

PN-EN ISO 10308:2002 Powłoki metalowe. Przegląd metod badań porowatości.

PN-EN ISO 12687:2002 Powłoki metalowe. Badanie porowatości. Badanie w wilgotnej atmosferze zawierającej siarkę (kwas siarczany).

PN-EN ISO 15720:2002 Powłoki metalowe. Badanie porowatości. Określanie porowatości powłok ze złota lub palladu na podłożach metalowych metodą metalograficzną.

PN-EN ISO 15720:2002 Powłoki metalowe. Badanie porowatości. Określanie porowatości powłok ze złota lub palladu w parach kwasu siarkowego (IV) i dwutlenku siarki.

PN-79/H-04613 Ochrona przed korozją. Powłoki chromowe mikroporowate Cr mp. Określenie mikroporowatości.

PN-EN ISO 4524 – 3:2000 Powłoki metalowe metody badań powłok elektrolitycznych ze złota i stopów złota. Elektrograficzne badanie porowatości.

Elektrograficzne badania szczelności polegają na podłączeniu badanej powierzchni jako anody i bezpośrednim ścisłym zetknięciu jej z przepuszczalną substancją impregnowaną elektrolitem z dodatkiem lub bez dodatku substancji wskaźnikowej. W wyniku przepływu prądu następuje rozpuszczanie się metalu podłoża i przechodzenie tworzących się jonów do warstwy z przepuszczalną substancją. W warstwie tej następuje reakcja chemiczna z elektrolitem oraz substancją wskaźnikową, przy czym tworzą się, dające się zidentyfikować wizualnie, produkty reakcji.

Badanie chropowatości powłok

Badanie chropowatości powłok nie różni się generalnie od badań chropowatości innych powierzchni. Do chropowatości odnosi się norma:

PN-87/M-04251 Struktura geometryczna powierzchni. Chropowatość powierzchni. Wartości liczbowe parametrów.

Wśród metod pomiaru chropowatości najpopularniejsza jest metoda profilowa. Opis przyrządów do tej metody znajduje się w normie:

PN-ISO 1879:1996 Przyrządy do pomiaru chropowatości metodą profilową.

Pomiarów dokonuje się za pomocą profilografów wg. ich instrukcji obsługi

Przebieg ćwiczenia

1. Badanie grubości powłoki cynkowej metodą kroplową.

Na badaną powłokę наносimy co pewien czas w to samo miejsce po jednej kropli roztworu trawiącego. Kropla powstaje na powłoce przez 1 minutę po czym usuwamy ją watą. Czynność tę powtarzamy do momentu rozpuszczenia powłoki.

Pomiar grubości powłoki należy przeprowadzić co najmniej w trzech miejscach, przy czym pierwsze oznaczenie jest orientacyjne

Wyniki pomiarów grubości w μm oblicza się według wzoru:

$$G=(n-1)k$$

gdzie:

G – grubość powłoki

n - ilość kropli roztworu użytego do rozpuszczenia powłoki

k – współczynnik wyrażający grubość powłoki (w μm) rozpuszczonej przez jedną kroplę roztworu w określonej temperaturze i w określonym czasie działania.

Podczas pomiarów należy mierzyć temperaturę roztworu i uwzględnić tę poprawkę we współczynniku.

Wartość współczynnika dla różnych temperatur [C]:

$$K_{10C} = 0,78$$

$$k_{15C} = 1,01$$

$$k_{20C} = 1,24$$

$$k_{25C} = 1,45$$

skład roztworu:

jodek potasu KJ 200g

jod krystaliczny sublimowany 100g.

Rozpoznaniem punktu końcowego jest kontrast między metalem podłoża i metalem powłoki.

2. Ocena równomierności powłoki

1 Odtłuścić badane powierzchnie rozpuszczalnikiem organicznym, następnie przemyć acetonem.

2 Przygotować wodny roztwór siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 - 30 \text{ g/dm}^3$).

3 Nanieść na badane powierzchnie przygotowany roztwór - badany przedmiot zanurzamy na przeciąg 1 minuty w roztworze

4 Czarny nalot zaobserwowany na powierzchni usuwamy miękką szczoteczką w bieżącej wodzie i następnie próbkę osuszamy. Jeżeli po kilkakrotnym zanurzeniu nie pojawią się czerwone plamy miedzi, powłokę możemy uznać za równomierną.

3. Badanie szczelności powłok - metoda ferroksylowa

Oznaczanie porów metodą ferrok sylową polega na wywoływaniu barwnej reakcji roztworem żelazicyjanku potasowego z jonami Fe^{2+} . W wyniku reakcji chemicznej wytrąca się ciemnoniebieski, koloidalny osad żelazicyjanku żelazawego zwany błękitem Turnbulla.

W miejscach nieszczelności powłoki j na podłożu stalowym tworzą się niebieskie punkty.

Badania przeprowadzamy na dwóch próbkach.

- Powłoka chromowa na stali,

- Powłoka niklowa na stali.

1. Pobrać próbkę o powierzchni co najmniej 4 cm^2

2. Odtłuścić badaną powierzchnię próbki rozpuszczalnikiem organicznym, następnie przemyć acetonem (nie dotykając palcami badanej powierzchni).

3. Przygotować pasek bibuły filtracyjnej o wymiarach zbliżonych do powierzchni badanej próbki.

4. Zanurzyć bibułę w wodnym roztworze odczynnika, wyjąć ją z roztworu i nałożyć naodtłuszczoną powierzchnię próbki. Nakładanie bibuły zaczynamy od krawędzi próbki i przesuwamy na całą powierzchnię tak, aby między bibułą a próbką nie powstały pęcherze powietrza tak, aby ściśle do niej przylegała (10 min – powłoka Cr, 5min – powłoka Ni.). Roztwór ujawnia na powierzchni bibuły w miejscach jej kontaktu z porami badanej powłoki barwne niebieskie punkty.

5. Zdjętą bibułę przemywamy strumieniem wody i suszymy na płytce szklanej.

6. Zliczyć barwne punkty (niebieskie) i obliczyć:

$$x = \frac{a}{b}$$

gdzie: x – szczelność powłoki [ilość pkt./ cm^2]

a – znaleziona ilość punktów

b – badana powierzchnia [cm^2]

Uwaga: do sprawozdania z wykonanego ćwiczenia załączyć zabarwiony pasek bibuły.

Roztwory stosowane do poszczególnych powłok:

Powłoka chromowa

Żelazicyjanek potasowy 10 g/dm^3

NH_4Cl 30 g/dm^3

NaCl 60 g/dm^3

Powłoka niklowa

żelazicyjanek potasowy 10 g/dm^3

NaCl 20 g/dm^3

4. Badania grubości powłok ochronnych metodami nieniszczącymi

- . warstwomierz ołówkowy Metra- Praha6 34,
- ultrametr A-9,
- . komplet instrukcji obsługi manualnej poszczególnych warstwomierzy.

Materiały:

- zestaw wzorców grubości powłok niemagnetycznych,
- płytki stalowe z naniesioną powłoką Cu , Cr, Zn, Zn + powłoka lakiernicza

a. Za pomocą warstwomierza ołówkowego zgrubnie pomierzyć grubości powłoki Cr i Cu na płytce stalowej.

b. **Pomiar metodą elektromagnetyczną.** Właściwy pomiar grubości powłoki polega na ustawieniu czujnika w miejscu pomiaru i dokonaniu odczytu wskazania warstwomierza. Przyrząd powinien być wywzorcowany na takim samym materiale, jak materiał podłoża z badaną powłoką. Przy użyciu wzorca stałego (płytki z powłoką wzorcową) lub przy użyciu odpowiedniej folii wzorcowej położonej na tym samym nie pokrytym przedmiocie, wzorcuje się początek i koniec danego zakresu pomiarowego. Po wywzorcowaniu początku i końca obranego zakresu pomiarowego można przystąpić do pomiarów grubości powłok, ale tylko na przedmiotach o wszystkich parametrach bardzo zbliżonych do parametrów płytki z powłoką wzorcową lub przedmiotu nie pokrytego, na którym poprzednio wykonane było wzorcowanie warstwomierza

Pomiary grubości należy przeprowadzić na próbkach o podłożu stalowym pokrytych powłokami: Cu, Cr, Zn, Zn +powłoka lakiernicza

Grubość powłoki zmierzyć na każdej stronie, w kilku punktach i podać wynik jako średnią arytmetyczną

1 Wyskalować za pomocą wzorców grubości warstwomierz elektromagnetyczny (Ultrametr Ag)

2. korzystając z instrukcji obsługi manualnej dokonać pomiaru grubości warstw Cu, Cr, Zn, na płytkach stalowych wykonując po 10 pomiarów wzdłuż przekątnej dla próbek z każdego typu powłoki.

3 Wyniki pomiarów zamieścić wraz ze schematem rozmieszczenia punktów pomiarowych w sprawozdaniu.

Sprawozdanie powinno zawierać: opis stosowanych metod badawczych

- opis, wyniki i interpretację przeprowadzonych badań równomierności i szczelności powłok
- wyliczoną grubość powłok,
- omówienie otrzymanych wyników,
- porównanie pomiarów grubości metodą kroplową i metodami nieniszczącymi
- wnioski z ćwiczeń.