

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Własności mechaniczne i odporność korozyjna nanokrystalicznych powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego

KRZYSZTOF LUKASZKOWICZ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań struktury, własności mechanicznych oraz odporności korozyjnej nanokrystalicznych powłok naniesionych metodą katodowego odparowania łukowego. Badania wykonano na powłokach CrAlSiN, CrAlSiN+DLC, CrN. Stwierdzono, że struktura badanych powłok złożona jest z drobnych krystalitów, a ich średnia wielkość wynosi 7÷13 nm, w zależności od rodzaju powłoki. Powłoki wykazują wysoką twardość (40 GPa) oraz odporność korozyjną, jak również dobrą przyczepność do podłoża. Obciążenie krytyczne  $L_{c2}$  zawiera się w przedziale 52÷55 N, w zależności od rodzaju powłoki.

### Mechanical properties and corrosion resistance of nanocrystalline coatings produced by cathodic arc evaporation method

### ABSTRACT

This work presents the research results on the structure, mechanical properties and corrosion resistance of the nanocrystalline coatings produced by cathodic arc evaporation method. The test were carried out on CrAlSiN, CrAlSiN+DLC and CrN coatings. It was found that tested coatings have nanostructural character with fine crystallites, while their average size fitted within the range 7÷13 nm. The coatings demonstrate a high hardness (40 GPa) and corrosion resistance as well as good adhesion to the substrate. The critical load  $L_{c2}$  lies within the range 52÷55 N, depending on the coating type.

## 1. WPROWADZENIE

Problematyka badawcza dotycząca wytwarzania powłok stanowi jeden z ważniejszych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni, gwarantujący otrzymanie powłok o wysokich własnościach użytkowych w zakresie własności mechanicznych oraz odporności na zużycie. Nadanie nowych cech eksploatacyjnych powszechnie stosowanym materiałom bardzo często uzyskuje się poprzez nanoszenie powłok w procesach fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) [1, 2]. Na przestrzeni ostatnich lat daje się zauważyć trend mający na celu poprawę wydajności oraz zwiększenie niezawodności środków transportu w aspekcie przyjaznym dla środowiska naturalnego. Rozwiązanie problemu upatruje się w naniesieniu na podłoże materiałów, przeznaczonych na wybrane elementy do budowy środków transportu, nanokrystalicznych i/lub niskotarciowych powłok wytwarzanych w procesie PVD [3, 4] zapewniających odpowiednio wysoką odporność na zużycie ściernie, odporność na działanie czynników agresywnych oraz zmniejszających współczynnik tarcia w węzłach ciernych [4-8].

## 2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania wykonano na próbkach ze stali X40CrMoV5-1 pokrytych w procesie PVD twardymi powłokami CrAlSiN, CrAlSiN+DLC oraz CrN. Proces nanoszenia powłok realizowano w urządzeniu opartym na metodzie katodowego odparowania łukiem elektrycznym. Do nanoszenia powłok użyto tarcz zawierających czyste metale (Cr) oraz stop AlSi (88:12 wt%). W przypadku powłoki CrAlSiN+DLC, warstwę niskotarciową DLC naniesiono przy użyciu acetyleny ( $C_2H_2$ ) jako prekursora w procesie PACVD. Parametry procesu nakładania powłok zestawiono w Tabeli 1.

Obserwację struktury powłok przeprowadzono na przełomach poprzecznych w skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 23 firmy Zeiss, wykorzystując do tworzenia obrazu przełomów detekcję elektronów wtórnych przy napięciu przyspiesza-

Tabela 1. Parametry nanoszenia powłok

Parametry	Powłoka	CrAlSiN	DLC	CrN
Ciśnienie bazowe [Pa]		$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$
Ciśnienie robocze [Pa]		4.5	2	1
Napięcie na podłożu [V]		-40	-500	-150
Natężenie prądu na katodzie [A]		Cr – 70 AlSi – 120	–	80
Temperatura procesu [°C]		450	220	250

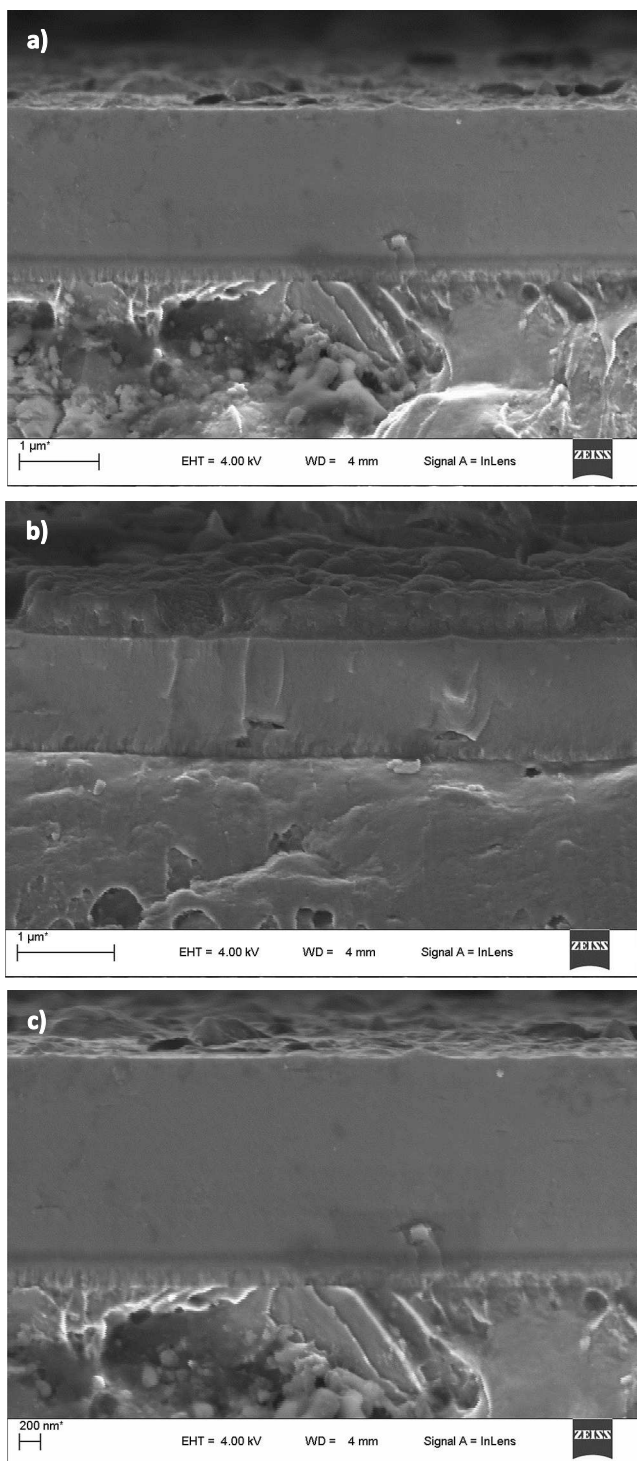
jącym 4 kV. Pomiary mikrotwardości powłok przeprowadzono na przekrojach poprzecznych metodą Vickersa, przy obciążeniu 25 mN przy użyciu ultramikrotwardościomierza SHIMADZU DUH 2. Przyczepność naniesionych powłok do materiału podłoża zbadano metodą rysy (scratch test) na urządzeniu Revetest. Obciążenie krytyczne  $L_c$  będące miarą przyczepności powłok do podłoża wyznaczono na podstawie zarejestrowanego w trakcie badania przebiegu sygnału emisji akustycznej i obserwacji rysy w skaningowym mikroskopie elektronowym. Współczynnik tarcia powłok określono w teście metodą kulka-tarcza. Jako przeciwpróbki użyto ceramiczną kulkę z  $Al_2O_3$ . Badania wykonano w temperaturze pokojowej, wilgotność powietrza wynosiła 30%, a obciążenie normalne 20 N. Pomiar wielkości kryształitów wykonano na podstawie wielkości poszerzenia linii dyfrakcyjnej mierzonej w połowie jej maksymalnego natężenia przy wykorzystaniu zależności Scherrera. Badania korozji elektrochemicznej naniesionych powłok wykonano w standardowym laboratoryjnym urządzeniu - trójelektrodowej komorze w 1 molowym roztworze HCl w odniesieniu do elektrody platynowej i elektrody kalomelowej. Badania przeprowadzono na urządzeniu PGP 201 Potentiostat/Galvanostat. W pierwszym etapie wyznaczono wartość potencjału korozyjnego po 60 min. przebiegu eksperymentu. Następnie rejestrowano krzywe potencjodynamiczne w zakresie od około 100 mV niższym od potencjału korozyjnego aż do wartości +1200 mV lub natężenia prądu 100 mA/cm<sup>2</sup> (po osiągnięciu jednej z wartości następował cykl odwrotny). Szybkość skanowania wynosiła 15 mV/min. Wartości gęstości prądu korozyjnego i potencjału korozyjnego wyznaczono metodą analizy Tafela.

## 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Powłoki wykazują zwartą budowę, bez widocznych rozwarstwień i defektów. Morfologia przełomu powłok charakteryzuje się gęstą strukturą (Rys. 1).

Badania fraktograficzne przełomów badanych próbek ze stali z naniesionymi na ich powierzchnię powłokami wykazują ostrą strefę przejścia między podłożem a powłoką.

Mikrotwardość powłok typu CrAlSiN wynosi 40 GPa. W przypadku powłoki CrN mikrotwardość jest mniejsza i wynosi 24 GPa (Tab. 2).



**Rysunek 1.** Przełom powłoki: a) CrAlSiN, b) CrAlSiN+DLC, c) CrN naniesionej na podłożu ze stali X40CrMoV5-1

**Tabela 2.** Zbiorcze zestawienie własności mechanicznych

Powłoka	Grubość [μm]	Mikro-twardość [GPa]	Współczynnik tarcia	Obciążenie krytyczne $L_{c1}$ [N]	Obciążenie krytyczne $L_{c2}$ [N]
CrAlSiN+DLC	1,3	40 20	0,06	13	52
CrAlSiN	2,1	40	0,13	22	54
CrN	4,8	24	0,14	21	55

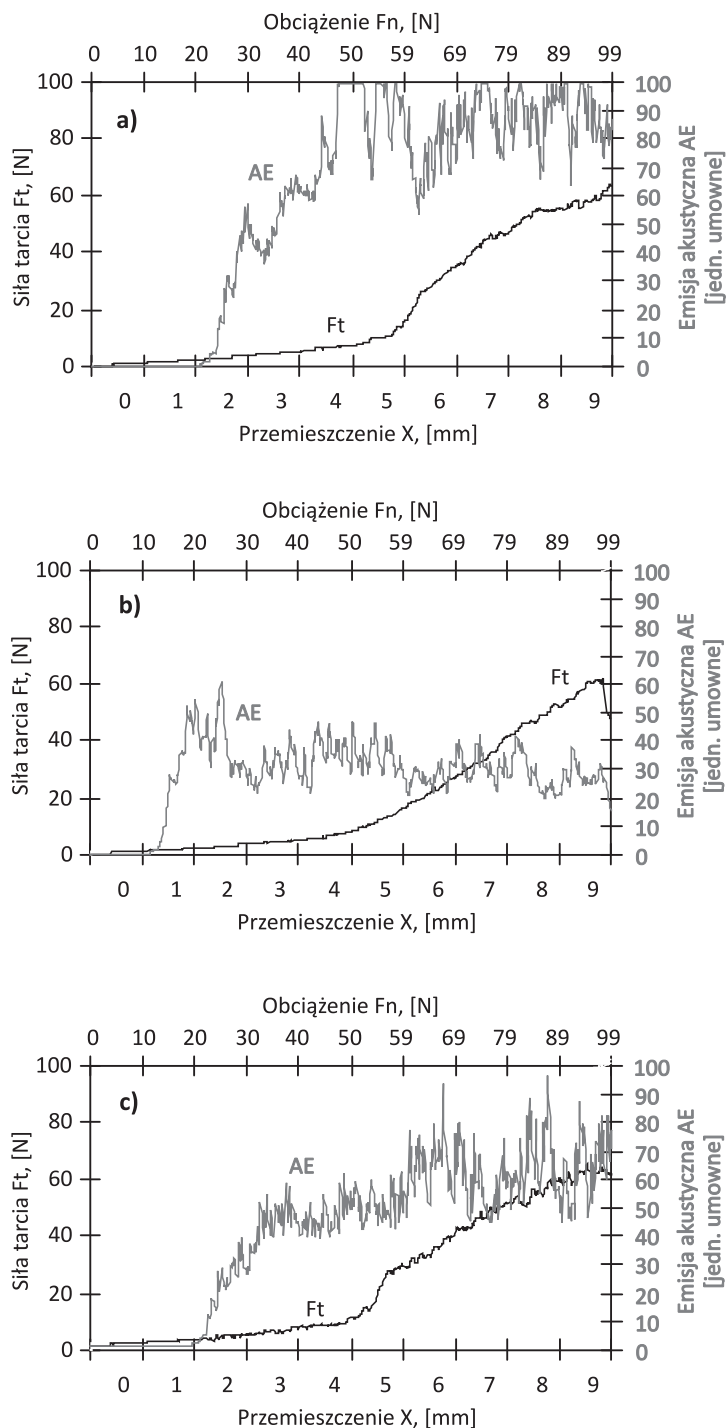
W wyniku badań trybologicznych stwierdzono, że najniższą wartość (0,06) współczynnika tarcia zarejestrowano w przypadku skojarzenia przeciwpróbki z powłoką CrAlSiN+DLC (Tab. 2). Jest to wynikiem korzystnych własności trybologicznych skojarzeń tarciovych z udziałem warstwy DLC, w szczególności w warunkach tarcia suchego, związanych głównie ze zjawiskami poślizgu zachodzącymi w warstwie przejściowej, spełniającej rolę smaru stałego, powstającej w strefie kontaktu tarciovego jako konsekwencja procesów grafytyzacji i utlenienia powłoki DLC. W przypadku pozostałych powłok współczynnik tarcia osiąga wartość  $f > 0,1$ .

Na podstawie dyfrakcji otrzymanych z badań rentgenowskich, stosując metodę Scherera wyznaczono wielkość krystalitów w badanych powłokach. Powłoki zbudowane są z drobnych krystalitów, a ich wielkość wynosi  $7 \div 13$  nm w zależności od rodzaju powłoki.

Metodą rysy (scratch test) wyznaczono wartości obciążenia krytycznego  $L_{c1}$  oraz  $L_{c2}$ . Obciążenie przy którym pojawiają się pierwsze uszkodzenia powłoki określa się jako pierwsze obciążenie krytyczne  $L_{c1}$ . Wartość pierwszego obciążenia krytycznego łączy się z uszkodzeniami kohezyjnymi związanymi z odpryskiwaniem materiału wewnątrz powłoki, jednakże bez ujawnienia (odkrycia) materiału podłoża. To uszkodzenie jest reprezentowane przez pierwszy słaby sygnał emisji akustycznej (Rys. 2). Drugie obciążenie krytyczne  $L_{c2}$  charakteryzuje się całkowitym uszkodzeniem powłoki. To uszkodzenie traktowane jest jako punkt załamania wznoszącej się krzywej siły tarcia na wykresie (Rys. 2). Punkt ten koresponduje z pierwszym kontaktem diamentowego wgłębnika z podłożem, gdy następuje rozległe odpryskiwanie powłoki. Za tym punktem wykres emisji akustycznej i siły tarcia mają zakłócony przebieg. Zbiorcze zestawienie wyników badań przedstawiono w Tabeli 2.

W celu ustalenia charakteru uszkodzenia odpowiedzialnego za powstawanie przyrostu natężenia emisji akustycznej, wykonano badania rys utworzonych w trakcie testu na mikroskopie świetlnym sprzężonym z urządzeniem pomiarowym, określając

wartość obciążenia krytycznego  $L_{c1}$  oraz  $L_{c2}$  na podstawie obserwacji metalograficznych. W przypadku badanych powłok stwierdzono, że największą wartość obciążenia krytycznego  $L_{c1} = 22$  N i  $L_{c2} = 54$  N oraz  $L_{c1} = 21$  N i  $L_{c2} = 55$  N wykazuje odpowiednio powłoka CrAlSiN i CrN.



**Rysunek 2.** Wykres zależności emisji akustycznej (AE) i siły tarcia Ft od obciążenia dla powłoki: a) CrAlSiN, b) CrAlSiN+DLC, c) CrN

Z punktu widzenia możliwości zastosowania cienkich powłok do pokrywania elementów środków transportu czy części maszyn, bardzo istotne znaczenie ma ich adhezja i odporność na pękanie, które zależą nie tylko od własności powłoki, lecz także w bardzo istotnym stopniu od własności podłoża, w szczególności od jego twardości.

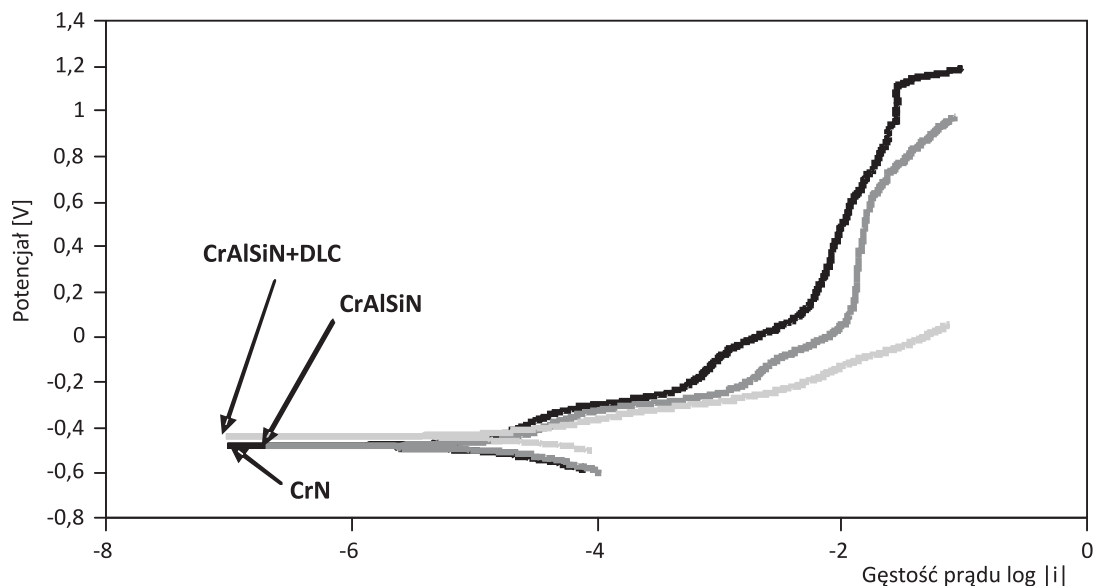
Wyniki badań odporności korozyjnej powłok metodą krzywych polaryzacji anodowej w 1 M roztworze HCl przedstawiono na Rysunku 3. W wyniku badań

korozji elektrochemicznej stwierdzono, że powłoki naniesione w procesie PVD na podłożu ze stali X40CrMoV5-1 stanowią skuteczną ochronę materiału podłoża przed korozyjnym oddziaływaniem czynnika agresywnego. Analiza krzywych polaryzacji anodowej oraz szybkości korozji potwierdzają lepszą odporność korozyjną próbek z naniesionymi powłokami w porównaniu z próbkami bez powłok.

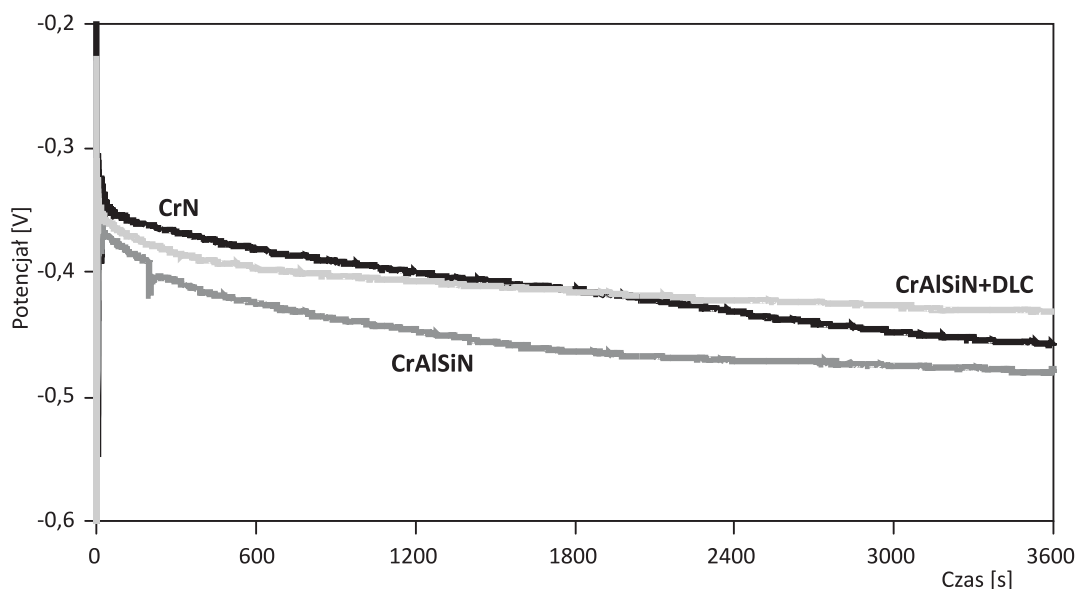
Podczas skanowania anodowego gęstość prądu jest zawsze mniejsza (od 4,2 do 6,4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  w zależności od typu powłoki) dla próbki z naniesioną na jej powierzchnię powłoką w porównaniu z próbką niepokrytą (11,56  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), co wskazuje na dobry efekt ochronny. Przebieg krzywych polaryzacji świadczy o aktywnym rozwarzaniu powierzchni materiału podłoża nie pokrytego żadną warstwą. Najmniejszą gęstość prądu korozji  $i_{\text{cor}}$ , a więc najmniejsze rozwarzanie anodowe powłok i związane z tym najlepsze własności ochronne przed korozją wykazuje powłoka CrN oraz CrAlSiN (Rys. 3). Gęstość prądu dla powłoki CrAlSiN+DLC jest znacznie większa niż uzyskana dla powłoki CrN i CrAlSiN. Przebieg krzywych w zakresie katodowym wskazuje na silne hamowanie reakcji zachodzących na stali pokrytej powłokami. Zachowanie się badanych układów w zakresie anodowym może świadczyć o porowatości lub uszkodzeniach powłok. Część spośród badanych powłok w zakresie anodowym uległa samorzutnej pasywacji, przy czym stan pasywny występuje w wąskim zakresie potencjałów. Z przebiegu krzywych polaryzacyjnych oszacowano prądy korozyjne oraz szybkość korozji. Wyniki badań potencjału korozyjnego  $E_{\text{cor}}$  potwierdzają lepszą odporność korozyjną powłok (Rys. 4) w porównaniu z próbkami ze stali bez naniesionych na ich powierzchnię powłok. Relatywnie wysoka wartość potencjału dla niektórych powłok na początku jest tłumaczona potrzebą dłuższego czasu do osiągnięcia przez roztwór HCl podłoża próbek poprzez dyfuzję przez małe defekty powierzchniowe.

#### 4. WNIOSKI

Zwartą strukturę powłok bez widocznych rozwarstwień stwierdzono w wyniku badań w skaningowym mikroskopie elektronowym. Badane powłoki dobrze przylegają do mate-



**Rysunek 3.** Krzywe polaryzacji anodowej badanych powłok w 1 molowym roztworze HCl



**Rysunek 4.** Krzywe potencjału korozyjnego badanych powłok w funkcji czasu w 1 molowym roztworze HCl

riału podłoża, co potwierdziło badanie adhezji metodą rysy. Wysoka adhezja oraz korzystne własności trybologiczne (niski współczynnik tarcia) wskazują, że badane powłoki mogą być stosowane do pokrywania łożysk tocznych oraz elementów pomp hydraulicznych i układów wtrysku paliwa, głównie w przemyśle samochodowym i w efekcie do podwyż-

szania ich sprawności i trwałości. Wartość gęstości prądu korozji dla badanych powłok jest mała, co świadczy o ich dobrych własnościach antykorozyjnych. Pozwala to sądzić o ich przydatności do zastosowań w praktyce przemysłowej i transportowej i daje podstawę do prowadzenia dalszych badań.

#### Uwagi końcowe

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego Nr N507 550 738, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## LITERATURA

- [1] Zhang S., Ali N. (red.): *Nanocomposite Thin Films and Coatings*. Imperial College Press, London 2007.
- [2] Polok-Rubinić M., Lukaszewicz K., Dobrzański L.A.: *Comparison of nanostructure and duplex PVD coatings deposited onto hot work tool steel substrate*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 41, 2010, pp. 187-194.
- [3] Bobzin K., Bagcivan N., Goebbels N., Yilmaz K., Hoehn B.-R., Michaelis K., Hochmann M.: *Lubricated PVD CrAlN and WC/C coatings for automotive applications*. Surface and Coatings Technology, vol. 204, 2009, pp. 1097-1101.
- [4] Guzmán L., Wolf G.K., Davies G.M.: *PVD-IBAD zinc coating development for automotive application*. Surface and Coatings Technology, vol. 174-175, 2003, pp. 665-670.
- [5] Audronis M., Leyland A., Kelly P.J., Mathews A.: *Composition and structure-property relationships of chromium-diboride/molybdenum-disulphide PVD nanocomposite hard coatings deposited by pulsed magnetron sputtering*. Applied Physics A, vol. 91, 2008, pp. 77-86.
- [6] Lukaszewicz K., Sondor J., Kriz A., Pancielejko M.: *Structure, mechanical properties and corrosion resistance of nanocomposite coatings deposited by PVD technology onto the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40CrMoV5-1 steel substrate*. Journal of Materials Science, vol. 45, 2010, pp. 1629-1637.
- [7] Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G.: *Industrial applications of superhard nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, vol. 202, 2008, pp. 5063-5073.
- [8] Voevodin A., Zabinski J., Muratore C.: *Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings*. Tsinghua Science and Technology, vol. 10, 2005, pp. 665-679.