

**Renata ROGOWSKA**

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

## **WŁASNOŚCI KOROZYJNE CIENKOWARSTWOWYCH POWŁOK TiN, CrN, TiCN, OTRZYMANÝCH METODĄ ŁUKOWO-PRÓŻNIOWĄ**

### **Słowa kluczowe**

Powłoki cienkowarstwowe osadzone metodą łukowo-próżniową, potencjał korozyjny, prąd korozji, potencjał obwodów otwartych, polaryzacja potencjodynamiczna.

### **Streszczenie**

W artykule zaprezentowano odporność korozyjną powłok TiN, CrN, TiCN. Powłoki osadzono metodą łukowo-próżniową na stali SW7M i na węglu szklistym. Badania korozyjne powłok przeprowadzono w 0,8M roztworze NaCl. Wyznaczono potencjał obwodu otwartego, krzywe Tafela i Sterna, szybkość korozji, krzywą polaryzacji potencjodynamicznej i opór polaryzacji. Porównano właściwości korozyjne próbek pokrytych i niepokrytych powłokami. Uzyskane wyniki pokazują, że próbki ze stali SW7M pokryte powłokami posiadają potencjał korozyjny bardziej szlachetny.

### **Wprowadzenie**

Korozja jest to oddziaływanie fizykochemiczne między metalem i środowiskiem, w którego wyniku powstają zmiany we właściwościach metalu, mogące prowadzić do znacznego pogorszenia funkcji metalu, środowiska lub układu technicznego, którego są częściami. Czynnikiem korozyjnym jest substancja, która w kontakcie z metalem powoduje korozję [1].

Badania korozyjne można podzielić na badania zniszczonych elementów pracujących w warunkach spotykanych w praktyce i badania laboratoryjne. Z kolei laboratoryjne badania korozyjne można podzielić na dwie grupy:

- badania długotrwałe, polegające na wielodobowej ekspozycji próbek badanych materiałów w sztucznie stworzonym środowisku korozyjnym, a następnie określeniu postępu zniszczeń korozyjnych,
- badania elektrochemiczne, do których można zaliczyć metodę ekstrapolacji prostych Tafela, metodę polaryzacji liniowej (metoda Sterna), metodę anodowych krzywych polaryzacji oraz badania impedancyjne [2].

Celem pracy było zbadanie odporności korozyjnej stali SW7M pokrytej powłokami cienkowarstwowymi osadzonymi metodą łukowo-próżniową i porównanie jej z odpornością niepokrytej stali SW7M. Przebadano również powłoki osadzone na węglu szklistym i porównano z odpornością korozyjną samego węgla szklistego.

## 1. Metodyka badań

Badania korozyjne przeprowadzono z użyciem potencjostatu PARSTAT 2263 firmy Princeton Applied Research sterowanego z komputera za pomocą programów użytkowych PowerCorr, PowerSine, ZsimpWin oraz naczynka pomiarowego K0235 pokazanego na rysunku 1. Naczynko K0235 jest prostokątne o pojemności 250 ml. W badaniach wykorzystywano trzy elektrody. Elektroda badaną była próbka o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$ . Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chlorosrebrową o potencjale 0,197 V. Elektroda pomocniczą była siatka platynowa. Badania przeprowadzono w 0,8-molowym roztworze NaCl w temperaturze pokojowej. Istotnym elementem w celce do badań elektrochemicznych jest kapilara Ługina, łącząca elektrodę odniesienia z obszarem przypowierzchniowym próbki. Kapilara służy do obniżania polaryzacji omowej powstałej w samym elektrolicie. Położenie jej wylotu względem powierzchni próbki jest bardzo istotne (odległość nie powinna być większa od jednej do dwóch średnic kapilary). Zbyt duża odległość powoduje wprowadzenie dużych błędów do odczytu potencjału (szczególnie przy dużych wartościach gęstości prądu lub oporu środowiska), natomiast położenie wylotu kapilary zbyt bliskie powierzchni próbki powoduje ekranowanie części powierzchni elektrody (próbki). Dlatego ważnym czynnikiem w trakcie badań elektrochemicznych jest powtarzalność położenia elektrody badanej względem kapilary [2]. Badania wykonano dla stali SW7M i węgla szklistego niepokrytych powłokami oraz dla układów SW7M/TiN, SW7M/CrN, SW7M/TiCN, węgiel szklisty/TiN, węgiel szklisty/CrN, węgiel szklisty/TiCN. Grubość i gęstość badanych powłok podano w tabeli 1.



Rys. 1. Zestaw do badań korozyjnych, potencjostat i celka elektrochemiczna

Tabela 1. Gęstość i grubość badanych materiałów

Materiał	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Grubość [μm]
Stal SW7M	8,04	-
Węgiel szklisty	1,48	-
Tin	4,96	1,6
Tin	7,46	1,5
CrN	5,19	6,2

## 2. Wyznaczanie potencjału obwodów otwartych

Zależność  $E_{cor}$  od czasu jest zależnością, od której powinno się zaczynać wszystkie pomiary korozyjne, w tym pomiary prądowe. Żeby zależność potencjał korozyjny–czas była wystarczająco powtarzalna i odtwarzalna, należy przestrzegać zasad standaryzacji powierzchni, a przede wszystkim szlifowania. Powtarzalne wyniki otrzymamy, o ile poszczególne próbki szlifowane będą wg tej samej procedury.

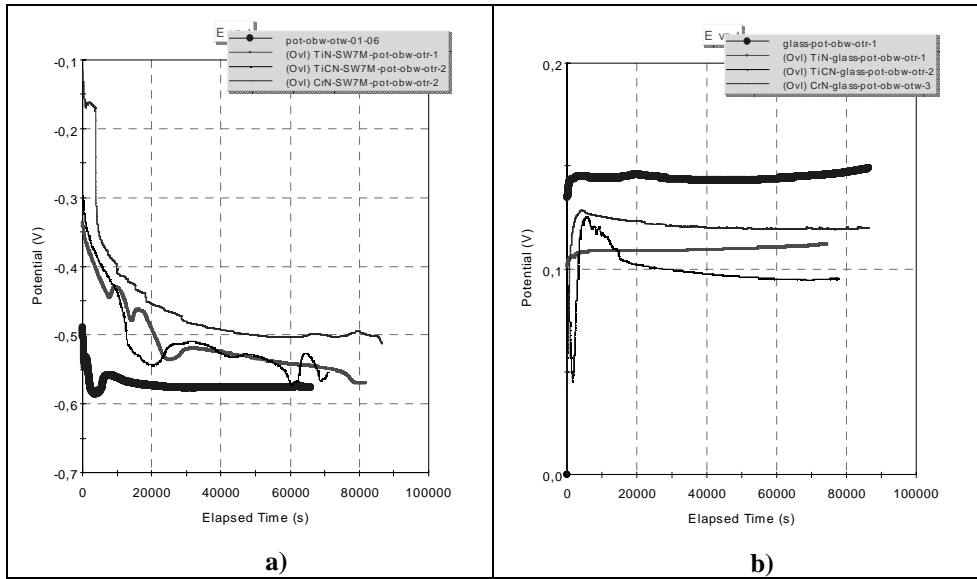
Na odtwarzalność wyników szybkości korozyjnej mają również wpływ warunki transportu w roztworze. Dlatego najlepszym sposobem badania własności korozyjnych jest stosowanie wirującej elektrody dyskowej lub praca w powtarzalnych warunkach – umieszczenie elektrody, mieszanie itd.

Potencjał korozyjny mierzony jako SEM ogniwa jest to różnica pomiędzy potencjałem badanego metalu zanurzonego w roztworze – elektrodą a elektrodą odniesienia. Spośród elektrod odniesienia stosowanych w badaniach wybrano elektrodę chlorosrebrową (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>).

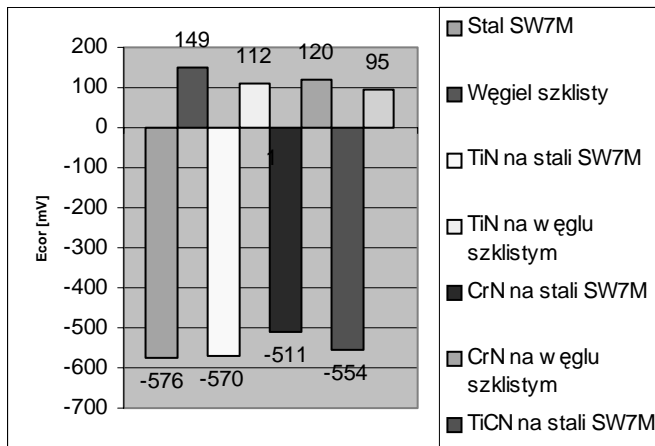
$$E_{rów} (V) = 0,2224 - 0,0591 \cdot \log \tau .$$

Przyjęto, że potencjał elektrody chlorosrebrowej wynosi 0,197 V. Elektroda, na której zachodzi proces redukcji nazywa się katodą. W przypadku ogniwa ma ona znak „,+”, natomiast anoda zdefiniowana jest jako elektroda, na której zachodzi proces utleniania. W ogniwie ma ona znak „,-” [2, 3].

Podczas badania przez układ nie przepływał prąd, mierzona była różnica potencjałów pomiędzy badaną próbką a elektrodą odniesienia. Pomiar był przeprowadzany przez 24 godziny aż do ustabilizowania się wartości mierzonej wielkości. Uzyskaną wielkość zwaną potencjałem obwodu otwartego traktowano jako wstępny potencjał korozyjny badanego układu stal/powłoka lub węgiel szklisty/powłoka. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 2, 3.



Rys. 2. Zależność potencjału od czasu dla: a) stali SW7M oraz dla powłok TiN, CrN, TiCN osadzonych na stali SW7M; b) węgla szklistego oraz dla powłok TiN, CrN, TiCN osadzonych na węglu szklistym



Rys. 3. Potencjał obwodów otwartych badanych układów po 24-godzinnej stabilizacji

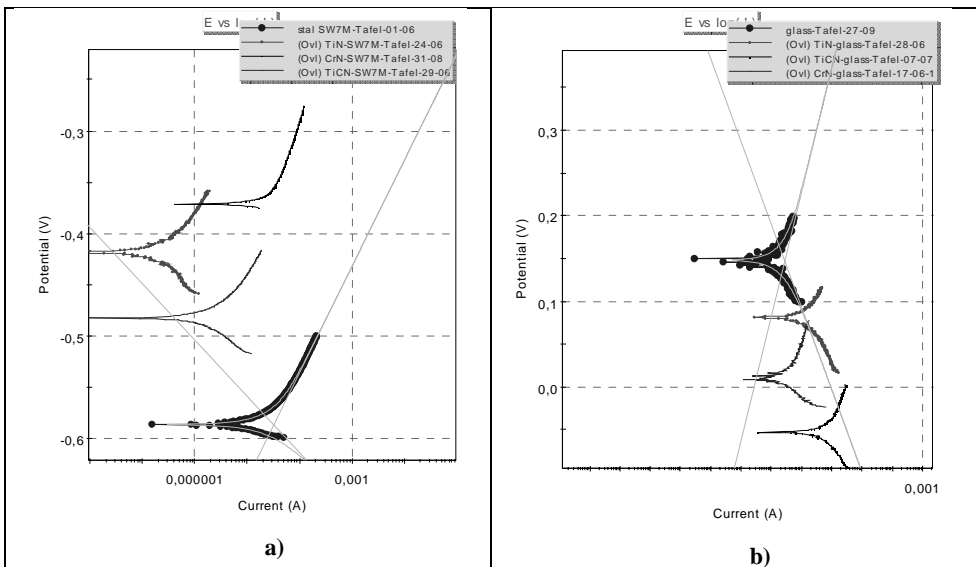
### 3. Wyznaczanie szybkości korozji metodą ekstrapolacji prostych Tafela [4]

Badania przeprowadzono w zakresie polaryzacji od  $-0,050$  V do  $+0,050$  V wokół potencjału obwodu otwartego. Do wyznaczenia badanych wielkości wykorzystano oprogramowanie stosujące do wykonania obliczeń równanie Tafela. Dla badanej próbki wyznaczono: potencjał korozyjny ( $E_{\text{cor}}$ ), prąd korozji ( $I_{\text{cor}}$ ) oraz szybkość korozji ( $C_o$ ) w jednostkach mpy (mils na rok, gdzie 1 mil = 0,001 cala). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczanie szybkości korozji metodą ekstrapolacji prostych Tafela oraz metodą polaryzacji liniowej Sterna

Rodzaj próbki	Metoda Tafela			Metoda Sterna			
	$E_{\text{cor}}$ [mV]	$I_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$C_o$ [mpy]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$E_{\text{cor}}$ [mV]	$I_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$C_o$ [mpy]
Stal SW7M	-586	$3,21 \times 10^1$	$2,88 \times 10^1$	73	-600	$2,97 \times 10^2$	$2,67 \times 10^2$
Węgiel szklisty	147	$2,73 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-1}$	797223	151	$2,72 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-1}$
TiN na stali SW7M	-418	$3,05 \times 10^{-1}$	$4,90 \times 10^{-1}$	3690	-353	$5,89 \times 10^0$	$9,46 \times 10^0$
TiN na węglu szklistym	81	$2,88 \times 10^{-1}$	$4,63 \times 10^{-1}$	124526	87	$1,75 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^{-1}$
CrN na stali SW7M	-371	$2,94 \times 10^1$	$4,82 \times 10^1$	1126	-403	$1,93 \times 10^1$	$3,16 \times 10^1$
CrN na węglu szklistym	10	$5,82 \times 10^{-2}$	$9,97 \times 10^{-2}$	366862	61	$5,92 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-1}$
TiCN na stali SW7M	-482	$3,55 \times 10^0$	$4,52 \times 10^0$	1031	-355	$2,11 \times 10^1$	$2,69 \times 10^1$
TiCN na węglu szklistym	-53	$1,03 \times 10^0$	$1,32 \times 10^0$	21398	-42	$1,01 \times 10^0$	$1,29 \times 10^0$

Rysunek 4 przedstawia krzywe Tafela dla badanych układów.



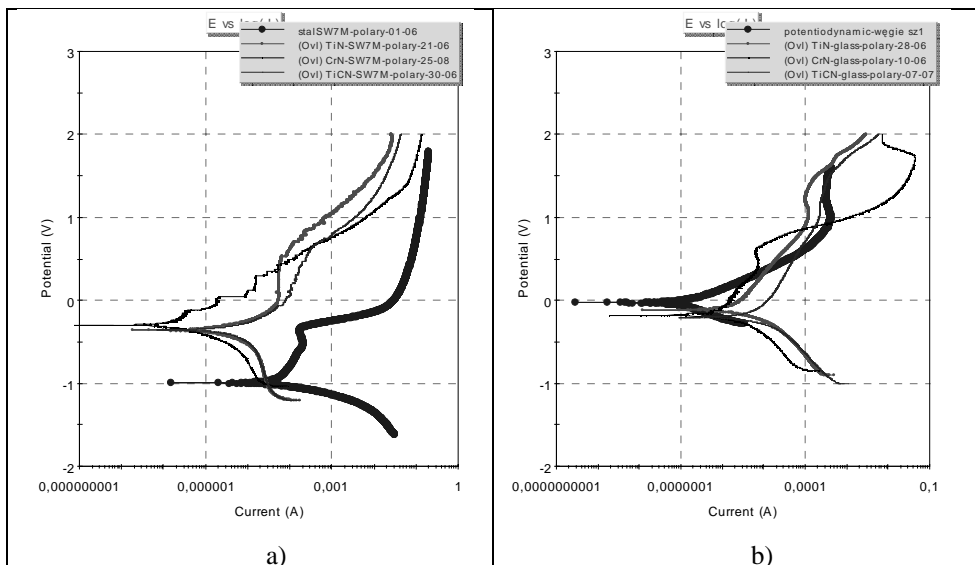
Rys. 4. Wyznaczanie szybkości korozji metodą ekstrapolacji prostych Tafela dla: a) stali SW7M i powłok TiN, TiCN, CrN osadzonych na stali SW7M, b) węgla szklistego i powłok TiN, TiCN, CrN osadzonych na węglu szklistym

#### 4. Wyznaczanie szybkości korozji metodą polaryzacji liniowej Sterna [5, 6]

Badania wykonano w zakresie potencjałów od  $-0,020$  V do  $+0,020$  V wokół potencjałów obwodów otwartych. W zakresie tym obowiązuje prawo Sterna-Geare'go i prosta zależność potencjału od gęstości natężenia prądu jest prostą, gdzie  $R_p = \Delta E / \Delta i$ . W podany sposób wyznaczany jest opór polaryzacji. W oprogramowaniu zastosowano równanie Sterna-Gaere'go. Z metody polaryzacji liniowej można ponadto wyznaczyć gęstość prądu korozji ( $I_{cor}$ ), potencjał korozyjny ( $E_{cor}$ ) oraz szybkość korozji – (Co) (jako zużycie materiału w ciągu roku) wyznaczonej w jednostkach mpy. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2.

#### 5. Wyznaczenie zakresu pasywacji metodą wykreślenia krzywej anodowej uzyskanej metodą potencjodynamiczną [5, 6]

Krzywą polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną wyznaczono w zakresie od  $-1,0$  V do  $+2,0$  V. Szybkość skanowania wynosiła  $1$  mV/s. Wyznaczono potencjał korozji oraz krzywe polaryzacji w całym zakresie potencjału. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2. Na krzywej CrN na stali SW7M wyznaczono zakres pasywacji  $-50 \div +620$  mV. Na pozostałych krzywych nie zaobserwowano zakresu pasywacji. Powłoki osadzone na stali SW7M poprawiają odporność korozyjną badanych układów. Najbardziej odporny jest układ stal SW7M/CrN. Układy węgiel szklisty/powłoka są mniej odporne na korozję niż sam węgiel szklisty.



Rys. 5. Krzywe polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną dla: a) stali SW7M i powłok TiN, TiCN, CrN osadzonych na stali SW7M, b) węgla szklistego i powłok TiN, TiCN, CrN osadzonych na węglu szklistym

## Podsumowanie

Wyniki uzyskiwane w badaniu zależności potencjału korozji od czasu dla powłok TiN, TiCN i CrN osadzonych na stali podłożach stalowych i z węgla szklстого wskazują na porowatość badanych powłok. Potencjał korozji stali SW7M(-576 mV), która stanowiła podłoże w przypadku badanych powłok jest wielkością zbliżoną do potencjału korozji powłok TiN, TiCN, CrN. Uzyskane wartości są ujemne i wahają się w przybliżeniu wokół potencjału -550 mV. Spośród badanych powłok najwyższy potencjał ma układ SW7M/CrN, a najniższy układ SW7M/TiN. Wartość potencjału korozji stali SW7M wynosi -576 mV, a węgla szklстого +149 mV. Wartości potencjałów powłok TiN, TiCN, CrN osadzonych na węglu szklстым wynoszą odpowiednio 112 mV, 95 mV i 120 mV. Porównując uzyskane wyniki w badaniach powłok na podłożu stalowym i podłożu z węgla szklстого można stwierdzić, że uzyskane wyniki wskazują na pomiar potencjału mieszanego badania powłoka/podłoże z dominującym wpływem wartości potencjału korozyjnego podłoża. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 2, 4, 5.

Przeprowadzone badania szybkości korozji metodą ekstrapolacji prostych Tafela oraz metodą polaryzacji liniowej Sterna charakteryzują jedynie układy stal/powłoka (w naszym przypadku układy SW7M/TiN, SW7M/TiCN oraz SW7M/CrN. Na krzywych polaryzacji anodowej (uzyskanych metodą potencjodynamiczną) powłok TiN, CrN, TiCN, zarówno na stali SW7M, jak i na węglu szklстым, nie występują oczekiwane zakresy pasywacji.

Ze specyfiki badań korozyjnych wynika, że otrzymane wyniki informują nas jedynie o zachowaniu badanych układów w silnie agresywnym 0,8-molowym wodnym roztworze NaCl. Uzyskane wyniki można porównywać z wynikami otrzymanymi w takich samych warunkach (w elektrolicie o tym samym stężeniu, w identycznych warunkach temperaturowych oraz mieszania).

Wyniki uzyskane w stałoprądowych badaniach korozyjnych cechuje duży rozrzut. Problem ten dotyczy zarówno wyników uzyskiwanych przy badaniu powłok osadzanych na stali SW7M, jak i na węglu szklстым. Wskazuje to na dużą różnicę w składzie powłok otrzymywanych metodą PAPVD. Wyniki badań otrzymane metodami stałoprądowymi zaproponowanymi w pracy mogą być obiecujące dla powłok o większej grubości (10–12  $\mu\text{m}$ ), tzn. takich powłok, które są szczelne.

Badane powłoki TiN, TiCN, CrN są powłokami katodowymi w stosunku do podłoża ze stali SW7M, dlatego gdy powłoki te są porowate, nie chronią one podłoża przed korozją. Wręcz odwrotnie, przyspieszają korozję podłoża poprzez tworzenie mikroogniw, w których podłoże jest anodą, a powłoka katodą. Anoda ulega rozpuszczaniu. Powłok TiN, TiCN, CrN nakładanych metodą PAPVD nie należy traktować jako powłok antykorozyjnych.

## **Bibliografia**

1. Norma EN ISO 8044:1999 Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje.
2. Baszkiewicz J., Kamiński M.: Podstawy korozji materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1987.
3. Bala H.: Korozja materiałów – teoria i praktyka, Seria: Inżynieria Materiałowa nr 5, WIPMiFS, Częstochowa 2002.
4. Hekner A.: Korozja elektrochemiczna, Metody badań korozyjnych, Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna – Praca niepublikowana.
5. Basics of corrosion Measurements, Princeton Applied Research, Application Note Corr 1.
6. Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques, Princeton Applied Research, Application Note Corr 4.

Recenzent:

**Ewa KASPRZYCKA**

## **The corrosion behaviour of thin-layer coatings TiN, CrN, TiCN deposited by means of the arc-vacuum method**

### **Summary**

The article presents problems of corrosion resistance of TiN, CrN, TiCN coatings. The coatings were deposited on samples of SW7M steel and of the glass-carbon by means of the arc-vacuum method. The corrosion behaviour of TiN, CrN and TiCN coatings was examined in 0.8M NaCl solution. The study was performed using open circuit potential, Tafel and Stern curves, corrosion rate, potentiodynamic polarization curve and polarization resistance. The corrosion behaviour of coated and uncoated samples was compared. The results illustrate that coated specimens TiN, CrN, TiCN possess nobler potentials than the uncoated SW7M steel.