

Renata ROGOWSKA

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

WŁASNOŚCI KOROZYJNE I POWIERZCHNIOWE POWŁOK ZŁOŻONYCH CrN OSADZONYCH METODĄ ŁUKOWO-PRÓŻNIOWĄ NA STALI 4H13

Słowa kluczowe

Metoda PAPVD, powłoki wielowarstwowe, elektrochemiczne badania korozyjne, odporność korozyjna, swobodna energia powierzchniowa.

Streszczenie

Na powierzchni próbek z hartowanej i polerowanej stali 4H13 osadzono metodą łukowo-próżniową powłoki wielowarstwowe CrN/TiN, CrN/Ti, CrN/Cr. Wykorzystując elektrochemiczne badania korozyjne w 0,5 molowym roztworze NaCl oraz w roztworze Troydse'a oceniono odporność korozyjną powłok. Przy użyciu pięciu cieczy modelowych: wody, formamidu, glikolu etylenowego, dijdometanu oraz α -bromonaftalenu metodą osadzanej kropli, zmierzono kąty zwilżania. Policzono swobodną energię powierzchniową (SFE) badanych powłok. Wyznaczono powłoki o największej odporności korozyjnej i najmniejszej swobodnej energii powierzchniowej. Wybrane powłoki wykorzystano jako powłoki o podwyższonych właściwościach korozyjnych do pokrycia narzędzi skrawających pracujących w środowiskach korozyjnych.

Wprowadzenie

Celem pracy było uzyskanie i przebadanie pod względem odporności korozyjnej oraz właściwości powierzchniowych złożonych powłok na bazie CrN.

Badane powłoki CrN osadzono na stali 4H13 metodą łukowo-próżniową. Skład stali używanej w badaniach przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stali

Stal	C	Mn	Si	P	S	Cr
	% wagowe					
4H13	0,43÷0,50	Max. 1,0	Max. 1,0	Max. 0,04	Max. 0,03	12,5÷14,5

Przez wiele dziesięcioleci jako powłokę o bardzo dobrych właściwościach tribologicznych i dużej odporności na korozję stosowano powłokę z chromu technicznego. Jako powłoki ochronne i dekoracyjne najczęściej stosowano powłokę trójwarstwową miedź – nikiel – chrom. Powłoki z chromu technicznego, jak i powłoki dekoracyjne nanoszono z kąpieli galwanicznej, gdzie chrom znajduje się na +6 stopniu utlenienia. Chrom na +6 jest niezwykle niebezpieczny dla środowiska oraz rakotwórczy, dlatego od lat trwają prace nad technologiami mogącymi zastąpić powłoki chromowe otrzymywane metodami galwanicznymi innymi powłokami o równie wysokiej odporności korozyjnej i dobrych właściwościach tribologicznych i dekoracyjnych. Chrom techniczny można zastąpić różnymi powłokami nanoszonymi metodami PVD [1]. Twarde powłoki otrzymane metodami PVD są szeroko stosowane jako cienkie powłoki ochronne. Ich właściwości, takie jak: odporność na zużycie, odporność korozyjna, właściwości dekoracyjne powodują, że mają one liczne zastosowania jako pokrycia narzędzi skrawających, form ciśnieniowych, wiertel, a także implantów i narzędzi medycznych. Twarde powłoki CrN ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle. Pomimo wspaniałych właściwości mechanicznych i tribologicznych cechują się one nie najlepszymi właściwościami korozyjnymi ze względu na defekty strukturalne oraz pory [2]. Defekty wynikające z porowatości powłok można redukować stosując międzywarstwy lub nakładając powłoki wielowarstwowe [2].

Przebadano pod względem odporności korozyjnej wiele powłok jednowarstwowych oraz układów wielowarstwowych, np.: TiN, (TiAl)N, CrN na stali stainless steel 304 [3], CrN z międzywarstwą chromu galwanicznego [4], powłoki mieszane CrN+Cr₂N [1], powłoki DLC [1], powłoki CrN z różnymi fazami (α -Cr, CrN i Cr₂N) [5], powłoki wielowarstwowe Ti/TiN [6], powłoki CrN/Cr/CrN o różnej grubości Cr oraz powłoki CrN:C (powłoki CrN implantowane jonami C) [7], powłoki CrN i TiN z międzywarstwami Cr i Ti [8], powłoki gradientowe CrN_x, powłoki typu duplex [9] oraz powłokę TiN na stopie NiTi [10]. Badania prowadzono w roztworach NaCl [8, 7], w roztworze Troydse'a [6] oraz w 0,05 molowym H₃BO₃+0,05 molowym Na₂B₄O₇ [3].

1. Otrzymywanie powłok metodą łukowo-próżniową

Powłoki multiwarstwowe na bazie azotku chromu osadzono na podłożu wykonanym ze stali 4H13 ulepszonej cieplnie do twardości 40HRC. Powierzchnie próbek przeznaczonych do osadzania powłok szlifowano i polerowano na

polerce RotoPol-11 firmy Struers, przy zastosowaniu ścierniwi diamentowych, do osiągnięcia chropowatości $Ra \leq 0,02 \mu\text{m}$. Przed procesem nakładania powłok metodą PAPVD próbki zostały poddane procesowi czyszczenia chemicznego w myjce ultradźwiękowej UMO-50-1000 Unimasz Olsztyn. Myjka ta jest myjką trójkomorową, gdzie zastosowanym medium myjącym jest trójchloroetylen. Procesy osadzania przeprowadzono z wykorzystaniem metody PAPVD w urządzeniu MZ 383 firmy METAPLAS IONON. Badaniom poddano następujące powłoki multiwarstwowe:

- $(\text{CrN-TiN})_{\text{x}5}$,
- $\text{CrN}(\text{Ti-CrN})_{\text{x}5}$,
- $\text{CrN}(\text{Cr-CrN})_{\text{x}5}$.

W tabeli 2 przedstawiono parametry nakładania badanych powłok.

Tabela 2. Parametry procesu nakładania powłok na bazie azotku chromu

Rodzaj powłoki	Materiał powłoki	Ciśnienie robocze [mbar]	Atmosfera gazów roboczych	Ilość źródeł x prąd wyładowania [A]	Napięcie polaryzacji Ubias [V]
Mono-warstwa	CrN	$3,5 \times 10^{-2}$	N ₂ 100%	4 x 60	-200
Multi-warstwa	(CrN-TiN) _{x5} CrN(Ti-CrN) _{x5} CrN(Cr-CrN) _{x5}	TiN $1,2 \times 10^{-2}$ CrN $3,5 \times 10^{-2}$ Cr $3,0 \times 10^{-5}$ Ti $3,0 \times 10^{-5}$	N ₂ 100% N ₂ 100% Ar ₂ 100% Ar ₂ 100%	4 x 60	-200

Procesy osadzania powłok wykonano utrzymując temperaturę podłoży podczas nakładania powłok w zakresie 400÷450°C. Grubość osadzonych powłok zmierzono metodą wytarcia krateru, przy użyciu kalotestera firmy Bernex AG Olsen, stosując kulkę stalową o średnicy 25,4 mm (tab. 3).

Tabela 3. Grubość badanych powłok

Materiał powłoki	Grubość powłoki [μm]
(CrN-TiN) _{x5}	4,60
CrN(Ti-CrN) _{x5}	4,71
CrN(Cr-CrN) _{x5}	4,12

2. Metodyka i wyniki badań korozyjnych i powierzchniowych

Metodyka badań korozyjnych

Elektrochemiczne badania korozyjne przeprowadzono w dwóch środowiskach korozyjnych:

- 0,5 molowym roztworze NaCl – symulującym środowisko morskie,

- roztworze Troydse'a – symulującym środowisko ciała człowieka. Skład roztworu Troydse'a podaje tabela 4.

Tabela 4. Skład chemiczny roztworu Troydse'a

NaCl	CaCl ₂ ·6H ₂ O	KCl	NaHCO ₃	Na ₂ HPO ₄ ·H ₂ O	MgCl ₂ ·6H ₂ O
[g/dm ³]					
8,0	0,39	0,20	1,0	0,065	0,214

Badania korozyjne wykonano przy użyciu potencjostatu PARSTAT 2263 firmy AMETEK sterowanego z komputera przy pomocy programów użytkowych PowerCorr, PowerSine oraz naczynka pomiarowego K0235 pokazanego na rys. 1. Naczynko K0235 jest naczynkiem prostokątnym o pojemności 250 ml. W badaniach wykorzystywano trzy elektrody. Elektroda badaną była próbka o powierzchni 1 cm². Jako elektrodę odniesienia w badaniach w 0,5 molowym roztworze NaCl zastosowano elektrodę chlorosrebrową, natomiast w badaniach w roztworze Troydse'a zastosowano elektrodę kalomelową. Elektroda pomocniczą była siatka platynowa.



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

Badania elektrochemiczne [11–13] wykonano przy prądzie stałym (DC) oraz przy prądzie zmiennym (AC). Wszystkie badania przy prądzie stałym były wykonywane po 24 godzinnej stabilizacji potencjału obwodu otwartego próbki w naczynku elektrochemicznym. Badania przy prądzie stałym to: wyznaczenie krzywych Tafela w zakresie polaryzacji -250÷+250 mV wokół potencjału obwodu otwartego (OCP), polaryzacji liniowej Sterna w zakresie -20÷+20 mV wokół OCP oraz krzywej polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną w zakresie potencjałów -1,0÷+2,0 V. Przy prądzie zmiennym wykonano badanie metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Wyznaczono krzywe zależności części rzeczywistej impedancji od części urojonej w całym zakresie częstotliwość od 100 kHz do 10 mHz – krzywe Nyquista oraz zależność kąta fazowego od częstotliwości i zależność modułu impedancji od częstotliwości –

krzywe Bodego. Określono także szybkość korozji badanych materiałów. Końieczną gęstość materiałów podano w tabeli 5.

Tabela 5. Gęstość badanych materiałów

Material	Gęstość [g/cm ³]
Stal 4H13	7,700
Tin	4,958
CrN	5,900

Prąd korozji (i_0) wg Sterna oraz szybkość korozji (V_C) obliczane są zgodnie z następującymi wzorami

$$i_0 = \frac{b_a b_k}{2,3 R_p (b_a + b_k)},$$

gdzie: b_a, b_k – stałe Tafela anodowa i katodowa,
 R_p – opór polaryzacji

$$V_C = k \cdot i_0 \cdot t,$$

gdzie: k – stała $k = \frac{M}{96500 \cdot C \cdot n}$ [1].

Szybkość korozji w przeliczeniu na mm/rok można przedstawić następującym wzorem:

$$CR = \frac{3,27 \cdot 10^{-3} \cdot I_{corr} \cdot E.W.}{d},$$

gdzie: CR – szybkość korozji,
 $E.W.$ – gramorównoważnik,
 I_{corr} [μA/cm²] – prąd korozji,
 d – gęstość materiału [g/cm³] [3].

Wyniki badań korozyjnych

Badania korozyjne zgodnie z podaną metodyką wykonano w dwóch środowiskach korozyjnych. Wyniki dla 0,5 molowego roztworu NaCl podaje tabela 6 oraz obrazuje rys. 2.

Porównując krzywe polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną (rys. 2) widać, że krzywe badanych powłok złożonych są przesunięte w kierunku wyższych potencjałów i niższych prądów w stosunku do krzywej dla stali 4H13. Najwyższy potencjał korozyjny oraz najmniejszy prąd korozji (tabela 6) wyzna-

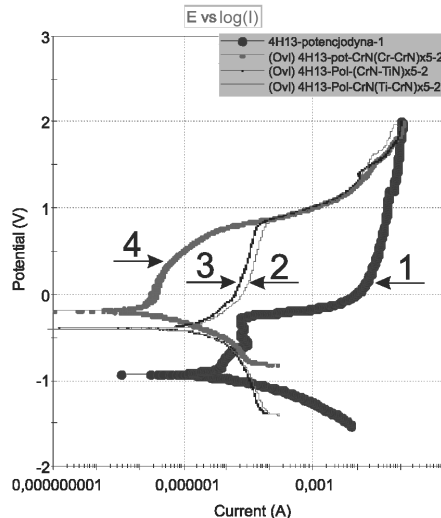
czony zarówno metodą Tafela, jak i Sterna otrzymano dla powłoki CrN(Cr-CrN)x5. Również w przypadku tej powłoki wyznaczono najniższą wartość szybkości korozji C_o w jednostkach mpy (Mils per year – tysięczna cala na rok) oraz bardzo duży opór polaryzacji. Badania impedancyjne (kształt krzywych Nyquista i Bodego) potwierdzają wyniki uzyskane metodami stałoprądowymi. Kształt krzywej Nyquista (prosta) wskazuje na bardzo dużą wartość części rzeczywistej impedancji. Szeregując badane powłoki pod względem odporności korozyjnej można je ustawić w następującej kolejności: CrN(Cr-CrN)x5 > (CrN-TiN)x5 > CrN(Ti-CrN)x5 > 4H13. Najbardziej odporną na korozję w 0,5-molowym roztworze NaCl okazała się powłoka wielowarstwowa o symbolu CrN(Cr-CrN)x5.

Tabela 6. Wyniki elektrochemicznych badań korozyjnych metodami stałoprądowymi. Badania w 0,5-molowym roztworze NaCl

Rodzaj próbki	$E_{\text{otr-obv}}$ [mV]	Metoda Tafela					Metoda Sterna			
		E_{cor} [mV]	I_{cor} [μ A]	Ca [mV]	An [mV]	Co [mpy]	Rp [Ω]	E_{cor} [mV]	I_{cor} [μ A]	Co [mpy]
4H13	-560	-566	2,98e+000	54,4	261,6	2,79e+000	5733	-574	3,79e+000	3,55e+000
(CrN-TiN)x5	-396	-396	2,55e+000	396,3	583,7	3,68e+000	38604	-395	5,63e-001	8,11e-001
CrN(Ti-CrN)x5	-412	-412	1,22e+001	1056	1009	1,76e+001	18035	-412	1,21e+000	1,74e+000
CrN(Cr-CrN)x5	191	109	2,64e-003	16,0	98,9	3,80e-003	1895166	162	1,15e-002	1,65e-002

Wygląd próbek po badaniu:

- (CrN-TiN)x5 – powłoka CrN została usunięta, pozostała powłoka TiN z małymi, płytkimi wżerami,
- CrN(Ti-CrN)x5 – powłoka CrN została usunięta, pozostała warstwa Ti z pojedynczymi wżerami,
- CrN(Cr-CrN)x5 – próbka uległa korozji wżerowej, powłoka CrN nie została rozpuszczona, ma tylko wżery.



Rys. 2. Krzywe polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną powłok złożonych CrN nałożonych na stal 4H13 badanych w 0,5 molowym roztworze NaCl; stal 4H13 krzywa 1, powłoka CrN(Ti-CrN)x5 krzywa 2, powłoka (CrN-TiN)x5 krzywa 3, powłoka CrN(Cr-CrN)x5 krzywa 4

Wyniki badań korozyjnych w roztworze Troydse'a podano w tabeli 7 oraz przedstawiono na rys. 3. Krzywe polaryzacji anodowej odpowiadające powłokom złożonym CrN leżą przy wyższych potencjałach i niższych gęstościach prądu w stosunku do materiału podłoża. Porównując wyniki uzyskane z metody

Tabela 7. Wyniki elektrochemicznych badań korozyjnych metodami stałoprądowymi. Badania w roztworze Troydse'a

Rodzaj próbki	$E_{\text{pot-obj-otr}}$ [mV]	Metoda Tafela					Metoda Sterna			
		E_{cor} [mV]	I_{cor} [μA]	Ca [mV]	An [mV]	Co [mpy]	Rp [Ω]	E_{cor} [mV]	I_{cor} [μA]	Co [mpy]
4H13	-459	-469,7	5,96e-002	66,8	139,9	5,58e-002	255541	-459,4	8,51e-002	7,96e-002
(CrN-TiN)x5	-407,1	-410,3	2,85e-001	102,1	158,5	4,1e-001	84815	-406,7	2,56e-001	3,69e-001
CrN(Ti-CrN)x5	43,4	10,2	2,16e-002	17,1	192,4	3,11e-002	525246	65,0	4,14e-002	5,96e-002
CrN(Cr-CrN)x5	-327,5	-331,1	5,04e-002	65,4	144,2	7,25e-002	379295	-319,2	5,73e-002	8,25e-002

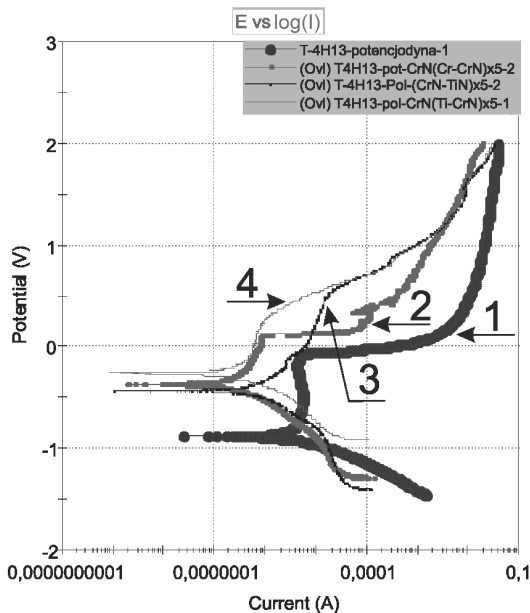
Wygląd próbek po badaniu:

Stal 4H13 – korozja w postaci pasów,

(CrN-TiN)x5 – powłoka CrN została usunięta, pozostała żółta powłoka TiN z pojedynczymi wżerami,

CrN(Ti-CrN)x5 – korozja powłoki CrN, szara warstwa Ti z pojedynczymi wżerami,

CrN(Cr-CrN)x5 – częściowa korozja powłoki CrN, pojedyncze wżery w powłoce Cr.



Rys. 3. Krzywe polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną. Stal 4H13 pokryta złożonymi powłokami CrN badana w roztworze Troydse'a; stal 4H13 krzywa 1, powłoka CrN(Cr-CrN)x5 krzywa 2, powłoka (CrN-TiN)x5 krzywa 3, powłoka CrN(Ti-CrN)x5 krzywa 4

Tafela i Sterna powłoka (CrN-TiN)_{x5} ma gorsze własności antykorozyjne niż stal 4H13. Najlepszą odporność na korozję wykazuje powłoka CrN(Ti-CrN)_{x5}. Powłoka CrN(Ti-CrN)_{x5} charakteryzuje się najwyższym potencjałem korozyjnym, najniższym prądem korozji, najwyższym oporem polaryzacji i najniższą szybkością korozji z przebadanych złożonych powłok CrN. Powłoki pod względem odporności korozyjnej można uszeregować w następującej kolejności:



W roztworze Troyds'a najbardziej odporną na korozję okazała się powłoka oznaczona symbolem CrN(Ti-CrN)_{x5}.

Metodyka badań powierzchniowych

Próbki w kształcie walca o wymiarach Φ 28 mm x 10 mm myto w acetonie i alkoholu etylowym w płuczce ultradźwiękowej przez okres 15 minut. Suche próbki umieszczano na stoliku urządzenia UPZ produkcji ITeE – PIB. Na powierzchni próbki osadzano krople o objętości 2 μ l cieczy modelowej i mierzono kąt zwilżania pomiędzy powierzchnią próbki i osadzonej kropli [14]. Wykonano pomiary dla trzydziestu osadzonych kropli dla każdej cieczy. Ciecze modelowe to ciecze o dobrze znanej wartości napięcia powierzchniowego oraz udziałów wnoszonych przez oddziaływania dyspersyjne i polarne. Jako ciecze modelowe do pomiaru kąta zwilżania zastosowano wodę, formamid, glikol etylenowy, dijdometan oraz α -bromonaftalen. Poniżej przedstawiono wartości fizykochemicznych wytypowanych cieczy modelowych. Wartości przedstawione w tabeli 8 wykorzystywane są do obliczania SFE metodami: Wu, Owena-Wendta-Rabela-Kaeble'a, Fowkesa. Wartości przedstawione w tabeli 9 wykorzystywane są do obliczania SFE metodą Van Oss'a. W metodzie Roberson do obliczania SFE wykorzystywane jest jedynie napięcie powierzchniowe wody.

Wyniki badań powierzchniowych

W tabelach 8 i 9 zamieszczono wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych stosowanych w pomiarach cieczy modelowych. W tabeli 10 i na rys. 4 przedstawiono średnie wartości zmierzonych kątów zwilżania badanych powłok dla poszczególnych cieczy modelowych. W tabelach od 11 do 18 zamieszczono wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych wyznaczone kolejno: metodą Wu (tabele 11, 12, 13), metodą Owensa-Wendta-Rabela-Kaelble (tabela 14), metodą Van Oss 'a (tabele 15 i 16) metodą Fowkesa (tabela 17) oraz metodą Roberson (tabela 18). Poniżej zamieszczono listę symboli występujących w tabelach:

- σ – swobodna energia powierzchniowa SFE,
- σ^d – udział w SFE wynikający z oddziaływań dyspersyjnych,
- σ^p – udział w SFE wynikający z oddziaływań polarnych,
- σ^{LW} – udział w SFE wynikający z oddziaływań Lifschitza-Van der Waalsa,

- σ^{AB} – udział w SFE wynikający z oddziaływań kwasowo-zasadowych Lewisa,
 σ^{nd} – udział w SFE wynikający z oddziaływań niedyspersyjnych,
 σ^+ – składowa elektronowo-akceptorowa,
 σ^- – składowa elektronowo-donorowa [15–17].

Tabela 8. Dane fizykochemiczne cieczy stosowanych do wyznaczania kąta zwilżania w temperaturze 20°C

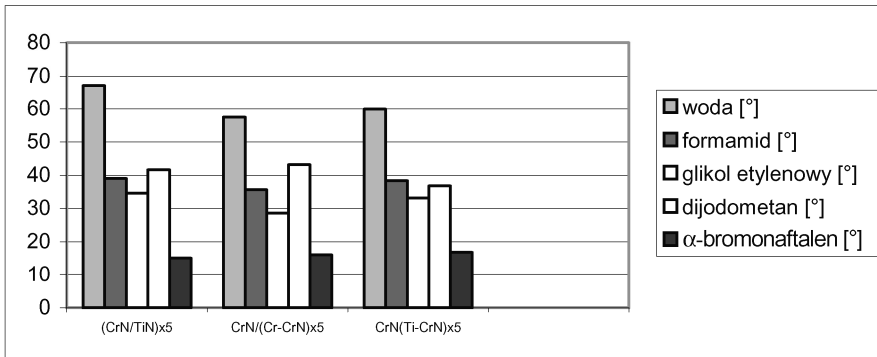
Ciecz	Napięcie powierzchniowe [mN/m]			Gęstość cieczy [g/cm ³]	Lepkość dynamiczna [mPa·s]
	Całkowite	Składowa dyspersyjna	Składowa polarna		
Woda	72,3	18,7	53,6	0,998	1,002
Formamid	58,2	39,4	19,6	1,133	3,607
Dijodometan	50,0	47,4	2,6	3,325	2,762
Glikol Etylenowy	47,5	29,3	18,2	1,109	20,01
α -bromonaftalen	44,4	44,4	0	1,483	5,107

Tabela 9. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej [mJ/m²] oraz jej składowych wynikających z oddziaływań LW i AB cieczy używanych w badaniach kąta zwilżania w temperaturze 20°C

Ciecz	σ	σ^{LW}	σ^{AB}	σ^+	σ^-
Polarna:					
Woda	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Glikol Etylenowy	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0
Niepolarna:					
Dijodometan	50,8	50,8	0	≈0	≈0
α -bromonaftalen	44,4	44,4	≈0	≈0	≈0

Tabela 10. Średnie wartości kątów zwilżania dla badanych powłok

Symbol powłoki	woda [°]	formamid [°]	glikol etylenowy [°]	dijodometan [°]	α -bromonaftalen [°]
(CrN/TiN)x5	67,20	38,97	34,56	41,61	15,11
<i>Odchylenie stand.</i>	12,55	3,40	4,00	2,24	2,10
CrN/(Cr-CrN)x5	57,40	35,60	28,60	43,20	16,00
<i>Odchylenie stand.</i>	1,66	2,64	5,42	1,65	2,14
CrN/(Ti-CrN)x5	59,83	38,33	33,11	36,82	16,78
<i>Odchylenie stand.</i>	2,99	1,60	1,50	7,49	2,69
Stal 4H13	38,81	28,68	36,48	39,87	18,66
<i>Odchylenie stand.</i>	8,39	6,41	5,78	3,51	2,90



Rys. 4. Średnie wartości kątów zwilżania dla pięciu cieczy modelowych

Tabela 11. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Wu dla układu cieczy glikol etylenowy – woda

Sybol powłoki	σ	σ^d	σ^p
(CrN/TiN)x5	41,40	19,55	21,85
CrN/(Cr-CrN)x5	46,62	18,11	28,52
CrN(Ti-CrN)x5	44,79	17,28	27,51
Stal 4H13	58,45	11,61	46,84

Tabela 12. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Wu dla układu cieczy formamid – woda

Sybol powłoki	σ	σ^d	σ^p
(CrN/TiN)x5	47,04	28,47	18,57
CrN/(Cr-CrN)x5	50,86	26,11	24,70
CrN(Ti-CrN)x5	49,16	25,64	23,52
Stal 4H13	60,38	24,13	36,25

Tabela 13. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Wu dla układu cieczy diiodometan – woda

Sybol powłoki	σ	σ^d	σ^p
(CrN/TiN)x5	50,70	33,38	17,33
CrN/(Cr-CrN)x5	55,19	32,50	22,69
CrN(Ti-CrN)x5	55,92	35,19	20,73
Stal 4H13	65,93	33,67	32,25

Tabela 14. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Owens-Wendta-Rabela-Kaelble'a dla układu woda – formamid – glikol etylenowy – diiodometan – α -bromonaftalen

Sybol powłoki	σ	σ^d	σ^p
(CrN/TiN)x5	45,91	35,91	10,0
CrN/(Cr-CrN)x5	48,94	33,30	15,64
CrN(Ti-CrN)x5	48,15	34,47	13,68
Stal 4H13	55,28	29,12	26,16

Tabela 15. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Van Ossa (dijodometan – formamid – woda)

Symbol powłoki	σ	σ^{LW}	σ^{AB}	σ^+	σ^-
(CrN/TiN)x5	46,46	38,79	7,67	8,63	1,70
CrN/(Cr-CrN)x5	48,30	37,96	10,33	17,22	1,55
CrN(Ti-CrN)x5	48,34	41,17	7,17	16,02	0,80
Stal 4H13	51,15	39,68	11,48	36,64	0,90

Tabela 16. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Van Ossa (α -bromonaftalen – glikol etylenowy – woda)

Symbol powłoki	σ	σ^{LW}	σ^{AB}	σ^+	σ^-
(CrN/TiN)x5	46,64	42,88	3,76	11,51	0,31
CrN/(Cr-CrN)x5	47,47	42,70	4,77	20,45	0,28
CrN(Ti-CrN)x5	46,26	42,53	3,73	19,14	0,18
Stal 4H13	44,93	42,10	2,83	49,38	0,04

Tabela 17. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych badanych powłok w temperaturze 20°C [mN/m] obliczone metodą Fowkesa (α -bromonaftalen – diiodometan – glikol etylenowy – formamid – woda)

Symbol powłoki	σ	σ^d	σ^{nd}
(CrN/TiN)x5	48,66	40,95	7,72
CrN/(Cr-CrN)x5	51,78	40,46	11,33
CrN(Ti-CrN)x5	51,34	41,89	9,44
Stal 4H13	57,28	40,96	16,32

Tabela 18. Wartość swobodnej energii powierzchniowej w temperaturze 20°C [mN/m] wyznaczona metodą Roberson

Symbol powłoki	σ [mN/m]
(CrN/TiN)x5	41,33
CrN/(Cr-CrN)x5	47,18
CrN(Ti-CrN)x5	45,76
Stal 4H13	57,34

Wartości SFE wszystkich badanych powłok są niższe niż wartość SFE wyznaczona dla stali 4H13. Powłoki te są bardziej hydrofobowe niż stal 4H13. Różnice w wartościach SFE poszczególnych powłok są niewielkie, wynoszą około 2 mN/m. Udział w SFE części wynikającej z oddziaływań dyspersyjnych jest (oprócz metody Wu dla cieczy glikol etylenowy – woda) znacznie wyższy od udziałów wnoszonych do SFE wynikających z oddziaływań polarnych. Najniższe wartości SFE uzyskano wyznaczając SFE metodą Wu (ciecze glikol etylenowy – woda) oraz metodą Roberson. Powłoką o najmniejszej wyznaczonej różnymi metodami wartości SFE jest powłoka o symbolu (CrN/TiN)x5.

Podsumowanie

Wartości swobodnej energii powierzchniowej wszystkich powłok są niższe od wartości wyznaczonej dla stali 4H13. Powłoki wielowarstwowe są bardziej hydrofobowe od powierzchni próbki ze stali, na której są osadzone. Najniższą swobodną energię powierzchniową wyznaczono dla powłoki (CrN/TiN). Różnice SFE poszczególnych powłok wyznaczonych zaproponowanymi metodami nie są duże, wahają się w przedziale 2÷4 mN/m. Różnice SFE pomiędzy powłokami CrN(Cr-CrN)_{x5} i CrN(Ti-CrN)_{x5} są jeszcze mniejsze i wynoszą mniej niż 1 mN/m. Najlepszą odporność korozyjną w 0,5-molowym roztworze NaCl wykazała powłoka o symbolu CrN(Cr-CrN)_{x5}, a w roztworze Troydse'a powłoka o symbolu CrN(Ti-CrN)_{x5}. Do pokrycia narzędzi pracujących w podwyższonych warunkach korozyjnych wybrano powłokę CrN(Cr-CrN)_{x5}.

Bibliografia

1. Kaminski J., Rudnicki J., Nouveau C., Savan A., Beer P.: Resistance to electrochemical corrosion of Cr_xN_y- and DLC-coated steel tool in environment of wet wood. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2005, 83–86.
2. Conde A., Nanas C., Cristobal A.B., Housden J., de Damborenea J.: Characterisation of corrosion and behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings. *Surface & Coatings Technology*, 201, 2006, 2690–2695.
3. Ibrahim M.A.M., Korabla S.F., Yoshimura M.: Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments. *Corrosion Science*, 44, 2002, 815–828.
4. Han S., Lin J.H., Tsai S.H., Chung S.C., Wang D.Y., Lu F.M., Shih H.C.: Corrosion and tribological studies of chromium nitride coated on steel with an interlayer of electroplated chromium. *Surface & Coatings Technology*, 133–134, 2000, 460–465.
5. Ahn S.H., Choi Y.S., Kim J.G., Han J.G.: A study on corrosion resistance characteristics of PVD CrN coated steels by electrochemical method. *Surface & Coatings Technology*, 150, 2002, 319–326.
6. Liu C., Lin G., Yang D., Qi M.: In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316 L stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2006, 4011–4016.
7. Kaciulis S., Mezzi A., Montesperelli G., Lomasta F., Rapone M., Casadei F., Valente T., Gusmano G.: Multi-technique study of corrosion resistant CrN/Cr/CrN and CrN:C coatings. *Surface & Coatings Technology*, 201, 2006, 313–319.
8. Liu C., Bi Q., Matthews A.: EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0,5 N NaCl aqueous solution. *Corrosion Science* 43, 2001, 1953–1961.

9. Zhou Q.G., Bai X.D., Chen X.W., Peng D.Q., Ling Y.H., Wang D.R.: Corrosion resistance of duplex and gradient CrN_x coated H13 steel. *Applied Surface Science*, 211, 2003, 293–299.
10. Yang D., Lui C., Liu X., Qi M., Lin G.: EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy. *Current Applied Physics*, 5, 2005, 417–421.
11. Princeton Applied Research: Basics of corrosion measurements, Application Note Corr 1.
12. Bala H.: Korozja materiałów – teoria i praktyka. Seria: Inżynieria Materiałowa nr 5, WIPMiFS, Częstochowa 2002.
13. Baszkiewicz J., Kamiński M.: Podstawy korozji materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1987.
14. Jańczuk B., Białopiotrowicz T.: Opracowanie metodyki pomiarów kąta zwilżania i napięć międzyfazowych w aspekcie ich wykorzystania do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych (praca niepublikowana).
15. Jańczuk B., Zdziennicka A., Wójcik W.: Swobodna energia międzyfazowa. I *Wiadomości Chemiczne*, 1995, 49, 5–6 (301–326).
16. Jańczuk B., Zdziennicka A., Wójcik W.: Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych z kąta zwilżania, II *Wiadomości Chemiczne*, 1995, 49, 7–8, 430–447.
17. Adamson A.W.: *Physical chemistry of surfaces*, 5 th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore.

Recenzent:

Bronisław JAŃCZUK

Corrosion and surface behaviour of multilayer CrN coatings deposited by the arc-vacuum method on the 4H13 steel

Key words

PAPVD method, electrochemistry corrosive investigating, corrosion resistance, multilayer coatings, surface free energy.

Summary

In this work, multilayer coatings CrN/TiN, CrN/Ti as well as CrN/Cr were deposited on the surface of tempered and polished samples of steel 4H13 using arc-vacuum deposition (PAPVD). The corrosive resistance of coatings were estimated by means of electrochemical corrosive investigation in 0.5 molar NaCl fluid as well as in Troyde's simulated body fluid. Contact angles were measured

in 5 model liquids by the sessile drop method. Obtained results were used to calculate surface free energy. Those selected for the investigation liquids were ∇ -bromonaphtalene, diiodomethane, formamide, ethylene glycol and water. Determined were the coatings with the largest corrosion resistance and the lowest surface free energy. The chosen coatings were used as a coating with raised corrosive properties to cover cutting tools working in corrosive environments.