

Renata ROGOWSKA

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

POROWATOŚĆ POWŁOK OTRZYMYWANYCH RÓŻNYMI TECHNIKAMI PVD

Słowa kluczowe

Powłoki PVD, badania korozyjne, porowatość powłok.

Streszczenie

Celem pracy było wyznaczenie porowatości powłok otrzymanych metodą łukowo-próżniową, metodą magnetronową oraz metodą odparowania wiązką elektronową z jonizacją par. Do badań wybrano powłoki z azotków tytanu i chromu, powłoki z tlenków glinu i cyrkonu oraz powłokę z aluminidku niklu. Wykonano elektrochemiczne badania korozyjne w 0,5-molowym roztworze NaCl, a uzyskane wyniki wykorzystano do obliczenia porowatości badanych powłok. Porównano porowatość powłok uzyskanych różnymi technikami PVD.

Wprowadzenie

Powłoki wybrane do badań mają charakter powłok katodowych w stosunku do materiału podłoża, tzn. mają one wyższy potencjał elektrodowy od potencjału podłoża. Powłoki osadzone różnymi metodami PVD charakteryzują się dobrą odpornością na korozję, w przypadku gdy są powłokami szczelnymi (wykazują jak najmniejszą porowatość). Oprócz licznych dobrze znanych i wielokrotnie opisywanych właściwości powłok osadzanych metodami PVD takich, jak: twardość, odporność na zużycie, niski współczynnik tarcia, duża odporność cieplna itd., bardzo często charakteryzują się one podwyższoną porowatością [1, 2, 3]. Im bardziej powłoka jest porowata, tym bardziej, poprzez pory, zachodzi korozja podłoża w środowisku korozyjnym. Duże różnice potencjałów korozyjnych

pomiędzy podłożem i powłoką, a także stosunek powierzchni pokrytej powłoką do powierzchni niepokrytej, przyspieszają ten proces (wzrost szybkości korozji).

W artykule porównano porowatości powłok osadzanych różnymi metodami PVD, tj.: TiN i CrN osadzone metodą łukowo-próżniową – Arc Evaporation, TiN i Al_2O_3 otrzymane metodą magnetrionową – Magnetron Sputtering oraz TiN, Al_2O_3 , ZrO_2 , Ni_3Al osadzone metodą odparowania wiązki elektronowej z jonizacją par – Electron Beam Deposition. Badane powłoki zostały osadzone na podłożu ze stali SW7M.

1. Elektrochemiczne sposoby wyznaczania porowatości powłok

Porowatość powłok, wyznaczona w pracy, będzie rozumiana jako procent powierzchni nie pokrytej powłoką w stosunku do całkowitej powierzchni podłoża.

Pory w powłokach, ze względu na ich wielkość można podzielić na:

- pory duże widoczne gołym okiem,
- pory drobne widoczne jedynie przez szkło powiększające oraz pod mikroskopem,
- pory submikroskopowe (wewnętrzna porowatość) niewidoczne pod mikroskopem, które są konsekwencją powstałej struktury krystalicznej.

Sposoby wyznaczania porowatości powłok, w zależności od stosowanych metod, można podzielić na trzy kategorie:

- fizyczne testy porowatości z użyciem mikroskopu,
- metody chemiczne z zastosowaniem różnych testów chemicznych,
- metody elektrochemiczne [4].

Elektrochemiczne metody wyznaczania porowatości powłok zarówno metalicznych, jak i niemetalicznych, polegają na:

- porównaniu oporu polaryzacji pomiędzy czystym materiałem podłoża a materiałem pokrycia,
- koncepcji potencjałów mieszanych,
- superpozycji indywidualnych krzywych polaryzacji anodowej,
- elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej – EIS [4, 5].

W literaturze [5÷9] spotykamy cztery procedury elektrochemiczne do oznaczania porowatości powłok. Powłoki poddane badaniom to powłoki metaliczne, powłoki z tworzyw sztucznych, a także powłoki ceramiczne (azotki, węgliki, węglozaotki, tlenki tytanu, chromu, glinu, cyrkonu) otrzymywane różnymi technikami badawczymi [7, 8, 10, 11], w tym technikami PVD.

Do oznaczenia porowatości powłok wykorzystuje się cztery procedury elektrochemiczne. Pierwsza z nich polega na pomiarze oporu polaryzacji materiału niepokrytego i pokrytego badaną powłoką.

Porowatość badanych materiałów oznaczono wykorzystując zależność:

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{-(\Delta E_{corr} / b_A)} \quad (1)$$

gdzie:

P – porowatość powłoki,

R_{ps} – opór polaryzacji materiału podłoża,

R_p – opór polaryzacji materiału podłoża pokrytego powłoką,

ΔE_{corr} – różnica potencjału korozyjnego powłoki i podłoża,

b_A – anodowa stała Tafela podłoża.

Opór polaryzacji wyznaczono z pomiarów prądu w zakresie potencjałów -20 mV ÷ $+20$ mV wokół potencjału obwodu otwartego badanego materiału [4, 7, 10, 12, 13].

Druga metoda pomiarowa bazuje na teorii potencjałów mieszanych. Dla dwóch połączonych ze sobą materiałów zanurzonych w elektrolicie potencjał mieszany wyznaczany jest z następującej zależności:

$$E_m^A = E_{corr}^A + b_A \log \frac{S_C}{S_A} \quad (2)$$

gdzie:

E_m^A – potencjał mieszany dla badanej pary metali,

E_{corr}^A – potencjał korozyjny anody,

b_A – stała anodowa Tafela dla anody,

$\frac{S_C}{S_A}$ – stosunek powierzchni katody i anody [4].

Równanie to jest spełnione pod warunkiem, że mniej szlachetny metal w tej parze jest całkowitą anodą, a bardziej szlachetny jest katodą. Równanie to może być zastosowane dla porowatej powłoki bardziej szlachetnej niż materiał podłoża, a w szczególności, gdy E_m^A jest blisko E_{corr}^A [4, 9].

Trzecim sposobem oznaczania porowatości powłok przy pomocy badań elektrochemicznych jest wykorzystanie krzywej potencjodynamicznej – krzywej polaryzacji anodowej wyznaczonej metodą potencjodynamiczną. Po ustabilizowaniu się potencjału obwodu otwartego (OCP) wyznacza się wokół niego krzywą potencjodynamiczną $I(E)$ w zakresie potencjałów -200 mV ÷ $+200$ mV [5, 10]. Porowatość jest wyliczana z gęstości prądu korozji.

Czwarta metoda wyznaczania porowatości powłok polega na wykorzystaniu wyników badań EIS – wykresu impedancyjnego Nyquista w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 100 kHz. Amplituda sygnału sinusoidalnego wynosi 10 mV wokół potencjału obwodu otwartego. Rezultaty są interpretowane przez porównanie oporów rzeczywistych wyznaczonych na wykresach Nyquista badanej powłoki i podłoża [4, 5, 6] lub też są wyliczane z zaproponowanych obwodów zastępczych [3, 10].

Pierwsza z metod bazuje na pomiarze oporu polaryzacji, w przypadku gdy powłoka jest bardziej szlachetna niż podłoże, co implikuje, że właściwości korozyjne powłoki mogą być zanedbywane w porównaniu z właściwościami korozyjnymi podłoża (stali). Przypadek taki zachodzi dla układu stal/azotek metalu. W przypadku powłok metalicznych bardziej wiarygodne wyniki otrzymuje się stosując metody wynikające z koncepcji potencjałów mieszanych lub nakładania się krzywych polaryzacji. Zaletą metody opartej na nakładaniu się krzywych polaryzacji jest to, że może być ona stosowana zarówno do powłok katodowych, jak i anodowych. Metoda wynikająca z zastosowania wyników uzyskanych metodami elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej nadaje się również do wyznaczania porowatości powłok zarówno anodowych, jak i katodowych [4].

Porowatość powłok metalicznych i niemetalicznych (azotki, tlenki) można wyznaczyć wszystkimi czterema metodami elektrochemicznymi. Metody stałoprądowe pozwalają ocenić pory (defekty powłok) sięgające do podłoża. Wpływ porów niesięgających do podłoża lepiej obrazują metody impedancyjne. Wszystkie metody dają powtarzalne rezultaty badań. Elektrochemiczne sposoby wyznaczania porowatości są bardzo użyteczne do badania powłok pasywnujących się nakładanych metodami PVD na elektrochemicznie aktywnych podłożach [5].

2. Metodyka i wyniki badań

Elektrochemiczne badania korozyjne [14, 15, 16] wykonano z użyciem potencjostatu PARSTAT 2263 firmy amerykańskiej AMETEK. Elektroda odniesienia była elektroda chloro-srebrowa o potencjale 197 mV a elektrodą pomocniczą siatka platynowa. Powierzchnia elektrody pracującej – badanej próbki wynosiła 1 cm². Elektrochemiczne badania korozyjne przeprowadzono w 0,5-molowym roztworze NaCl. Badania wykonano po 24-godzinnej stabilizacji i wyznaczeniu potencjału obwodu otwartego (OCP). Wykonano krzywe Tafela w zakresie potencjałów $-250 \div +250$ mV wokół potencjału obwodu otwartego, krzywe Sterna w zakresie potencjału $-20 \div +20$ mV wokół potencjału obwodu otwartego oraz krzywe polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną w zakresie $-1,0 \div +2,0$ V. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań korozyjnych w 0,5 molowym roztworze NaCl

Rodzaj próbki	$E_{\text{oot-obw-otr}}$ [mV]	Metoda Tafela					Metoda Sterna				
		E_{cor} [mV]	I_{cor} [μA]	Ca [mV]	An [mV]	Co [mpy]	R_p [Ω]	E_{cor} [mV]	I_{cor} [μA]	Co [mpy]	
Stal SW7M	-631	-599	1,3 e+001	2475	90,0	1,17e+001	944	-648	2,3e+001	2,06e+001	
SW7M/Al ₂ O ₃ (EB-PVD)	-555	-539	1,07e+000	779	144	3,5e+000	20950	-553	1,038e+000	3,43e+000	
SW7M/Al ₂ O ₃ (MS PVD)	-583	-581,9	1,14e-001	120,6	73,6	3,89e-001	129330,2	-582,3	1,68e-001	5,73e-001	
SW7M/Ni ₃ Al (EB-PVD)	-464	-474	1,206e+001	513	1090	4,26e+001	10104	-466	2,151e+000	7,6e+000	
SW7M/ZrO ₂ (EB-PVD)	-588	-576,6	8,29e-001	278	80	2,3e+000	8171	-583	2,56e+000	7,4e+000	
SW7M/TiN (Arc PVD)	-557	-561	7,4e+000	2288	164	1,19e+001	2022	-544	1,075e+001	1,72e+001	
SW7M/TiN (EB-PVD)	-556	-544,0	1,04e+001	2690	160	1,682e+001	2175	-526,19	9,99e+000	1,605e+001	
SW7M/TiN (MS PVD)	-582	-584	4,74e+000	522,6	114,5	7,62e+000	3386	-586,9	6,42e+000	1,032e+001	
SW7M/CrN (Arc-PVD)	-511	-371,2	2,94e+001	20,15	151,7	4,82e+001	1126	-403,19	1,93e+001	3,16e+001	

3. Porowatość powłok

Porowatość rozumianą jako procent powierzchni podłoża niepokrytej powłoką wyznaczono zgodnie z procedurą opisaną pierwszym równaniem z wykorzystaniem danych podanych w tabeli 1.

Największą porowatość wg obliczeń otrzymano dla powłok TiN osadzonej metodą łukowo-próżniową, jak i metodą magnetronową. Najmniejszą porowatość wykazują powłoki osadzone metodą EB-PVD, a szczególnie powłoka SW7M/Ni₃Al. W jej wypadku wyznaczona porowatość wynosiła jedynie 0,13 procenta. Powłoki z tego samego materiału, uzyskane różnymi metodami PVD znacznie różnią się porowatością. Powłoki o niskiej porowatości cechuje większa odporność korozyjna (mniejszy prąd korozji i większy opór polaryzacji).

Tabela 2. Porowatość powłok

Symbol powłoki – metoda osadzania	Porowatość w procentach
SW7M/TiN metoda łukowo-próżniowa	7,05
SW7M/TiN metoda magnetronowa	7,97
SW7M/TiN metoda EB-PVD	6,38
SW7M/ZrO ₂ metoda EB-PVD	3,85
SW7M/Al ₂ O ₃ metoda magnetronowa	0,21
SW7M/Al ₂ O ₃ metoda EB-PVD	0,64
SW7M/Ni ₃ Al metoda EB-PVD	0,13
SW7M/CrN metoda łukowo-próżniowa	3,90

Podsumowanie

Porowatość badanych powłok wynosiła od prawie ośmiu procent do jednej dziesiątej procenta. Największą porowatość wyznaczono dla powłok TiN osadzanych zarówno metodą łukowo-próżniową, jak i metodami magnetronową oraz metodą odparowania wiązką elektronową z jonizacją par. Mniejszą porowatość wykazały powłoki osadzone metodą EB-PVD. Najmniejszą porowatość wykazała powłoka SW7M/Al₂O₃, w której warstwa Al₂O₃ jest osadzana metodą magnetronową oraz powłoka SW7M/Ni₃Al osadzana metodą EB-PVD. Odporność korozyjna powłok osadzanych technikami PVD zależy nie tylko od rodzaju materiału, ale również od porowatości powłok. Powłoki z tego samego materiału, uzyskane różnymi metodami PVD mogą znacznie różnić się porowatością. Powłoki o niskiej porowatości cechuje większa odporność korozyjna (mniejszy prąd korozji i większy opór polaryzacji). Badania korozyjne przeprowadzono w 0,5-molowym roztworze NaCl. Jest to środowisko korozyjne zawierające jony chlorkowe, powodujące korozję wżerową. Wady powłoki (pory i szczeliny)

powodują, że środowisko korozyjne dosięga podłoża. Na skutek tego tworzą się mikroogniwa galwaniczne, gdzie rozpuszczającą się anodą (niższy potencjał niż powłoka) jest podłoże. W miejscach wad powłoki powstają wżery.

Porowatość powłok PVD zależy od metody otrzymywania powłoki. Według literatury [1, 12] najmniejszą porowatość wykazują powłoki osadzone metodami magnetronowymi MS PVD. Badania własne nie potwierdzają w pełni tych opinii. Powłoka SW7M/Al₂O₃, gdzie warstwa Al₂O₃ została osadzona metodą magnetronową, wykazuje rzeczywiście bardzo małą porowatość 0,2%, ale powłoka TiN otrzymywana metodą magnetronową ma porowatość największą, zbliżoną do porowatości tejże powłoki osadzonej metodą łukowo-próżniową.

Bibliografia

1. Kamiński J., Rudnicki J., Nouveau C., Savan A., Beer P.: Resistance to electrochemical corrosion of Cr_xN_y and DCL-coated steel tools in the environment of wet wood. *Surface & Coatings Technology* 200, 2005, 83–86.
2. Ibrahim M.A.M., Korablov S.F., Yoshimura M.: Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments. *Corrosion Science* 44, 2002, 815–828.
3. Yang D., Liu C., Liu X., Qi.H., Lin G.: EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy. *Current Applied Physics* 5, 2005, 417–421.
4. Creus J., Mazille H., Idrissi H.: Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surface and Coatings Technology* 130, 2000, 224–232.
5. Tato W., Landolt D.: Electrochemical Determination of the Porosity of Single and Duplex PVD Coatings of Titanium and Titanium Nitride on Brass. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, No 12, December 1998, 4173–4181.
6. 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.
7. Chen Y.M., Yu G.P., Huang J.H.: Comparison of electrochemical porosity test methods for TiN-coated stainless steel. *Surface & Coatings Technology* 150, 2002, 309–318.
8. Chen Y.M., Yu G.P. Huang J.H.: On the porosity of TiN films deposited by HCD ion plating. *Surface & Coatings Technology* 155, 2002, 239–244.
9. Celik E., Ozdemir J., Avci E., Tsunekawa Y.: Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* 193, 2005, 297–302.
10. Machnikova E., Pazderova M., Bazzaoui M., Hackerman N.: Corrosion study of PVD coatings and conductive polymer deposited on mild steel. Part I; Polypyrrole, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, 1543–1550.

11. Walsh F.C., Ponce de León C., Kerr C., Court S., Barker B.D.: Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings. *Surface & Coating Technology* 202, 2008, 5092–5102.
12. Liu C., Bi Q., Leyland A. Matthews A.: An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0,5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. *Corrosion Science* 45, 2003, 1257–1273.
13. 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.
14. Bala H.: Korozja materiałów – teoria i praktyka. Seria: Inżynieria Materiałowa nr 5, WIPMiFS, Częstochowa 2002.
15. Princeton Applied Research, Basics of corrosion measurements: Application Note Corr 1.
16. Baszkiewicz J., Kamiński M.: Podstawy korozji materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1987.

Recenzent:
Ewa KASPRZYCKA

Porosity of the coatings prepared by different PVD method

Keywords

Porosity, corrosion resistance, PVD method.

Summary

The aim of this work was to determine the porosity of coatings obtained by arc evaporation, magnetron sputtering, and electron beam deposition. For the sake of this study, three types of coatings were chosen: the titanium and chromium nitride coating, the aluminium, and the zirconium oxide coating, as well as the nickel aluminides coating. An electrochemical corrosive research was performed in a 0.5 molar solution NaCl, and the results were used to calculate the porosity of the studied coatings. Subsequently, the porosity of the coatings obtained by different methods was compared.