



ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Struktura i własności odpornych na korozję powłok PVD i ALD

Anna Filus^a, Marcin Staszuk^b, Katarzyna Cesarz-Andraczke^c

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

email: annafilus04@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich

i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie

email: marcin.staszuk@polsl.pl

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich

i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych

email: katarzyna.cesarz-andraczke@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł przedstawia charakterystykę powłok uzyskanych technikami ALD i PVD. Porównano własności antykorozyjne tych powłok, ich skład chemiczny, strukturę i topografię powierzchni. Największą odporność na korozję posiadają próbki stalowe pokryte powłoką ALD z powodu występowania lokalnych skupisk wżerów, co jest widoczne przy użyciu SEM. Powłoka PVD jest mniej przyczepna, dochodzi do lokalnych pęknięć i pojawiają się produkty korozji w postaci tlenków. Podłoże stalowe jest mało odporne na korozję, ponieważ na powierzchni pojawiają się produkty korozji w postaci tlenków. Potwierdzeniem są także obserwacje krzywych potencjodynamicznych. Przy wykorzystaniu AFM uznano, że powłoka ALD jest najbardziej jednorodna i równomierna. Na powierzchni powłoki PVD widoczne są krople powstałe w trakcie katodowego rozpylania łukiem elektrycznym, co powoduje zwiększenie jej chropowatości.

Celem pracy jest zbadanie struktury i własności antykorozyjnych powłok Al(TiN-ZrN)_x5 uzyskanej techniką PVD oraz Al₂O₃ uzyskanej techniką ALD na podłożu ze stali konstrukcyjnej C45.

Abstract: The article presents the characteristic of coatings obtained by ALD and PVD techniques. Anticorrosive properties of these coatings were compared but also their chemical composition, structure and surface topography. The greatest resistance to corrosion has a sample of bare steel coated with ALD coating because of the occurrence of only local groups of pits by using SEM. The adhesion of PVD coating is small and there are local cracks and oxides as the corrosion products on the surface. Sample of a bare steel is not resistant to corrosion, because there are corrosion products on the surface as oxides. It is also proved by observation

of potentiodynamic curves. By using the AFM, it was considered that the coating ALD is the most homogeneous and uniform. On the surface of PVD coating droplets are visible. They were formed during the cathodic arc evaporation and they cause the increase of its roughness.

The aim of the study is a comparative analysis of anticorrosion properties and structure of the coatings obtained ALD and PVD techniques.

Słowa kluczowe: PVD, ALD, SEM, AFM, korozja

1. WSTĘP

Szybki rozwój nauki i techniki wymaga nowych rozwiązań stosowanych w inżynierii materiałowej. Ze względu na warunki eksploatacji różnych urządzeń stosuje się materiały o odpowiednich własnościach mechanicznych, odporności na korozję czy zużycie.

Z upływem lat nastąpił gwałtowny rozwój materiałów konstrukcyjnych. Początkowo używano miedzi, brązu czy żelaza, później stosowano metodę przerabiania surówki na stal, a współcześnie stosuje się nowoczesne materiały m. in. materiały kompozytowe. Jednakże ze względu na swoje własności stal jest nadal najpopularniejszym materiałem konstrukcyjnym. Potwierdzają to wszelkie raporty i statystyki sprzedaży firm z różnych sektorów przemysłu [1 - 3]. Skład chemiczny stali bardzo często decyduje o jej zastosowaniu. Obróbka cieplna lub powierzchniowa umożliwia polepszenie jej własności użytkowych. W zależności od warunków eksploatacji stal powinna charakteryzować się odpowiednią odpornością na korozję czy zużycie i wystarczającymi do określonych zastosowań własnościami.

Obróbka powierzchniowa umożliwia zapewnienie jak najlepszych własności powierzchni tj. odporności na zużycie ściernie, odporności na utlenianie i korozję, wytrzymałości, a także dekoracyjnych. Zmiany zachodzą jedynie w obszarze przypowierzchniowym materiału [4, 5]. Jedną z metod polepszania własności materiałów (np. odporności na korozję) jest nakładanie powłok ochronnych. Korozja jest niebezpiecznym procesem niszczenia materiałów, który może prowadzić do osłabienia konstrukcji i zmniejszenia bezpieczeństwa.

Powszechnie stosuje się powłoki ochronne nanoszone metodą PVD ze względu na ich własności. Z danych literaturowych [6, 7] wynika, że wielowarstwowe powłoki PVD wykonane metodą katodowego odparowania łukiem elektrycznym lub metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego zwiększają odporność podłoża na korozję. Coraz bardziej popularne stają się powłoki nanoszone metodą ALD. Prowadzone są badania, które umożliwiają stwierdzenie, że warstwy ALD o nanometrycznej grubości także przyczyniają się do zwiększenia odporności korozyjnej pokrywanych stali [8]. Tworzenie warstw hybrydowych również przyczynia się do polepszenia własności stali, co potwierdzono badaniami [9].

Celem pracy jest zbadanie struktury i własności antykorozyjnych powłok $\text{Al}(\text{TiN-ZrN})_{x5}$ uzyskanej techniką PVD oraz Al_2O_3 uzyskanej techniką ALD na podłożu ze stali konstrukcyjnej C45.

Fizyczne osadzanie próżniowe PVD (physical vapour deposition) jest jedną z metod tworzenia powłok oraz warstw stosowanych w celu zabezpieczenia powierzchni. Wykorzystuje dwa podstawowe sposoby zmiany stanu skupienia materiału pokrywającego: sublimacja lub odparowanie, a także rozpylanie pod wpływem różnych czynników zależnych od określonej odmiany metody. Dobra adhezja takiej warstwy jest uwarunkowana bardzo dobrym przygotowaniem powierzchni. Powłoka jest nanoszona na zimne lub podgrzane podłoże do 200-500°C. Umożliwia to pokrywanie podłoży zahartowanych i odpuszczonych bez

zaobserwowania spadku ich twardości. Powstają bardzo cienkie powłoki, które są słabo związane z podłożem. Połączenie powłoka - podłoże ma charakter adhezyjny i jest tym silniejsze, im większą czystość ma powierzchnia pokrywana [4, 10-12].

Technika osadzania warstw atomowych (ALD - Atomic Layer Deposition) jest odmianą metody chemicznego osadzania z fazy gazowej. Cechą charakterystyczną tej metody jest strefa tworzenia fazy stałej ograniczająca się do monowarstwy adsorpcyjnej. Jest to możliwe dzięki stosowaniu naprzemiennych pulsów prekursorów do komory reakcyjnej. Po każdym pulsie dochodzi do usunięcia produktów ubocznych reakcji i niezaadsorbowanych cząsteczek z komory reakcyjnej przy pomocy pulsu gazu obojętnego. Dzięki temu w fazie gazowej prekursorzy nie mieszają się poza warstwą adsorpcyjną. Proces ALD składa się z cykli, które obejmują sekwencyjne wprowadzenie prekursorów do komory wzrostu. W jednym cyklu możemy wyróżnić następujące etapy [7]:

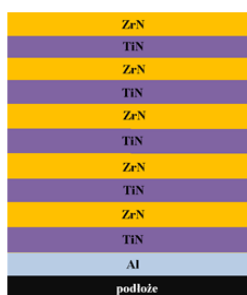
- wprowadzenie pierwszego prekursora do komory reaktora,
- płukanie gazem obojętnym,
- wprowadzenie drugiego prekursora do komory reaktora,
- płukanie gazem obojętnym.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiał do badań stanowiły dwie powłoki naniesione różnymi metodami na podłoże ze stali konstrukcyjnej niskostopowej C45. Pierwsza z nich to powłoka wielowarstwowa Al(TiN-ZrN)_{x5} naniesiona metodą PVD, a druga to powłoka Al₂O₃ naniesiona metodą ALD.

W celu przygotowania podłoża do pokrywania technikami PVD i ALD próbki szlifowano przy użyciu papieru ściernego o ziarnistości kolejno 500, 800, 1200, a następnie polerowano z wykorzystaniem zawiesiny diamentowej 6, 3 i 1 μm. Przed procesem nakładania powłok próbki płukano w acetonie w płuczce ultradźwiękowej.

Metodą PVD naniesiono wielowarstwową powłokę Al(TiN-ZrN)_{x5}. Warstwa przy podłożu to czyste aluminium, a następnie ułożone naprzemiennie TiN oraz ZrN (rys. 1). Naprzemiennie korzystano z tarcz rozpylających: Ti w celu otrzymania warstwy TiN oraz Zr w celu otrzymania warstwy ZrN. Gazem roboczym był azot.



Rys. 1. Schemat powłoki wielowarstwowej Al(TiN-ZrN)_{x5}

Fig. 1. Multilayer PVD Al(TiN-ZrN)_{x5}

Powłokę Al₂O₃ naniesiono metodą ALD przy wykorzystaniu urządzenia R-200 Picosun. Źródłem aluminium było trimetyloaluminium (TMA), a źródłem tlenu – woda destylowana. Gazem nośnym prekursorów był azot. Służył on także do przepłukiwania komory po każdym cyklu. Proces wykonano przy następujących parametrach:

- temperatura procesu - 200°C;

- ilość cykli - 500.

METODYKA BADAŃ

Badania struktury, morfologii i grubości powłok naniesionych na podłoże różnymi metodami wykonano przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss Supra 35. W celu zbadania struktury i grubości powłoki PVD wykonano kruchy przełom próbki z powłoką. Wykorzystano detektor elektronów wtórnych SE oraz detektor wewnątrzsoczewkowy InLens. Badania wykonano przy napięciu przyspieszającym w zakresie 2÷20 kV. Analizę składu chemicznego powłoki PVD wykonano metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS w elektronowym mikroskopie skaningowym. Przy wykorzystaniu elektronowej mikroskopii skaningowej obserwowano zniszczenia, jakie nastąpiły na podłożu i w powłokach po procesie korozyjnym.

Do zbadania morfologii wykorzystano mikroskop sił atomowych AFM XE 100 firmy Park System. Badania wykonano w trybie bezkontaktowym. Do obróbki wyników użyto programu Gwyddion 2.45.

Analizy składu fazowego powłoki PVD dokonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze rentgenowskim XPert PRO firmy Panalytical wyposażonym w lampę o anodzie kobaltowej, detektory półprzewodnikowy (paskowy) X'Celerator oraz licznik proporcjonalny. Zastosowano napięcie 40 kV, prąd żarzenia wynosił 30 mA. Przyjęto krok 0.05 oraz czas zliczania impulsów 1 s. Zastosowano metodę dyfrakcji w geometrii stałego kąta padania (SKP). Zastosowano kąt padania 1°. Powłoka ALD jest amorficzna, dlatego wykonanie badania jest w tym przypadku niemożliwe.

W celu ujawnienia struktury podłoża przygotowano zgląd metalograficzny, który trawiono przez 5 s w 3% nitalu. Strukturę przełomu podłoża obserwowano przy użyciu mikroskopu świetlnego ZEISS Axio Vert. A1 i oprogramowania AxioVision.

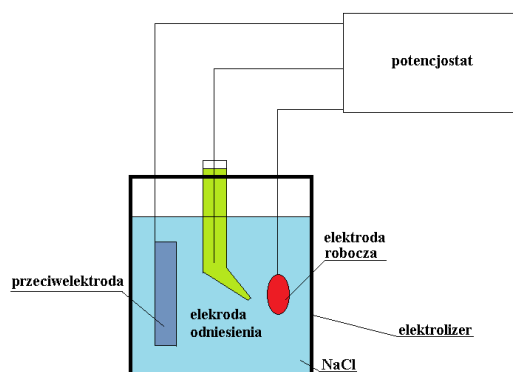
Zbadano skład chemiczny podłoża przy wykorzystaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Badanie wykonano przy zastosowaniu następujących parametrów: próżnia wynosiła 1333,2 Pa, prąd 40 mA, a napięcie 1100 mV.

Własności antykorozyjne próbek niepokrytych i pokrytych badanymi powłokami PVD i ALD zbadano przy wykorzystaniu potencjostatu Autolab PGSTAT302N wraz z oprogramowaniem NOVA 1.11. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 2. Wykonano badania potencjodynamiczne w wodnym roztworze 0,2M NaCl w temperaturze pokojowej w elektrolizerze elektrochemicznym.

Elektrolizer zawierał trzy elektrody:

- elektrodę roboczą, czyli określoną próbkę niepokrytą oraz z naniesioną powłoką,
- elektrodę odniesienia, w tym przypadku nasycona elektroda kalomelowa (NEK),
- przeciwelektrodę, w tym przypadku platynowy pręt.

Odległość między elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia jest określona i stanowiła jedną lub maksymalnie dwie średnice kapilary.



Rys. 2. Schemat stanowiska do wykonywania badań odporności na korozję elektrochemiczną
 Fig. 2. Equipment used for corrosion test

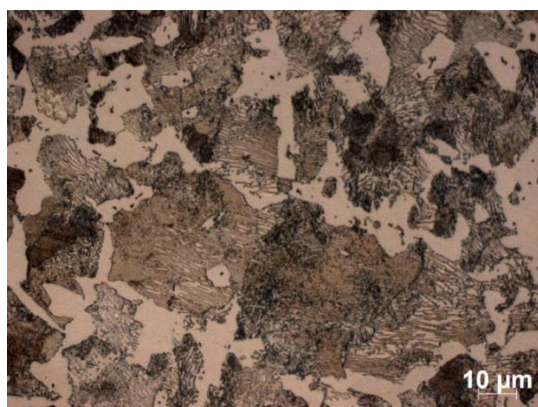
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Podłoże stanowiła stal konstrukcyjna niskostopowa C45. Na podstawie wyników analizy składu chemicznego podłoża (tablica 1) wykonanych metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym GDOS stwierdzono, że skład chemiczny podłoża odpowiada stali konstrukcyjnej C45 według normy PN-EN 10083-2:2008 [13]. Badania metalograficzne trawionych zglądów z materiału podłoża wykonane przy użyciu mikroskopu świetlnego (rys. 3) oraz elektronowego mikroskopu skaningowego (rys. 4) potwierdzają, że badana stal wykazuje strukturę ferrytyczno - perlityczną.

Tablica 1. Porównanie składu chemicznego stali C45 wg normy PN-EN 10083-2:2008 z badaną próbką, %

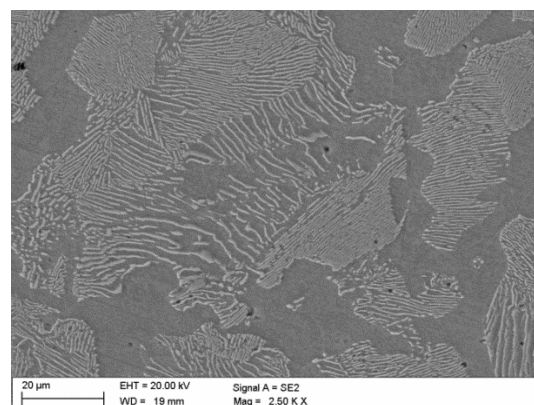
Table 1. Comparison of chemical composition of steel C45 according to standard PN-EN 10083-2:2008 with a sample of bare steel, %

| Oznaczenie | C | P | S | Cr | Ni | Mo | Fe |
|--------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C45 | 0,473 | 0,0105 | 0,0282 | 0,0534 | 0,0115 | 0,0101 | reszta |
| C45 wg normy | 0,45-0,5 | <0,045 | <0,045 | <0,4 | <0,4 | <0,1 | reszta |



Rys. 3. Struktura podłoża na mikroskopie świetlnym

Fig. 3. Structure of substrate by optical microscope



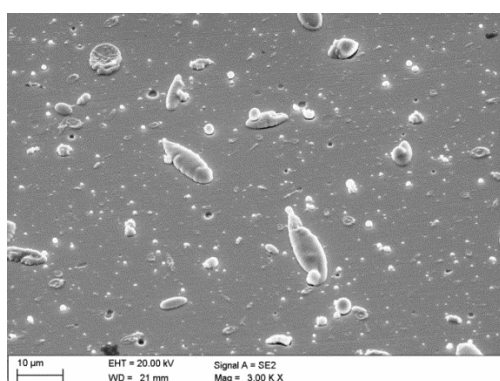
Rys. 4. Struktura podłoża na mikroskopie skaningowym

Fig. 4. Structure of substrate by SEM

Rysunek 5 przedstawia topografię powłoki wielowarstwowej PVD $\text{Al}(\text{TiN-ZrN})_{x5}$ uzyskane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Jest ona niejednorodna, można zaobserwować występowanie dużych kropli, czyli niepożądanych efektów katodowego rozpylania łukiem elektrycznym. Każda z nich ma inny rozmiar i kształt na skutek wysokiej energii kinetycznej podczas uderzenia o powierzchnię. W składzie chemicznym kropli znajduje się tytan lub cyrkon. Widoczne są również pory, z których wypadły krople po zakończeniu procesu PVD.

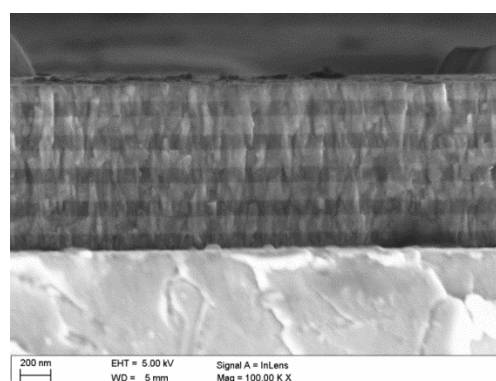
Na rysunku 6 przedstawiono strukturę przełomu powłoki PVD. Widoczne są naprzemiennie ułożone warstwy TiN i ZrN. Strukturę powłoki stanowią drobno zagęszczone krystality włókniste przechodzące w ziarna o strukturze kolumnowej. Struktura odpowiada strefie T wg modelu Thorthona. Grubość powłoki wynosi 1,22 μm , a pojedyncze warstwy mają grubość ok. 107 nm.

Rysunek 7 przedstawia zdjęcie morfologii powłoki Al_2O_3 uzyskane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Powłoka jest jednorodna i równomierna, zawiera nieliczne cząstki. Grubość powłoki naniesionej metodą ALD zależy od ilości cykli, dlatego też można przyjąć, że przy podobnych parametrach wyniki te będą porównywane. Na podstawie danych literaturowych [14] oraz zadanych parametrów procesu ALD grubość powłoki Al_2O_3 szacuje się na ok. 50 nm.



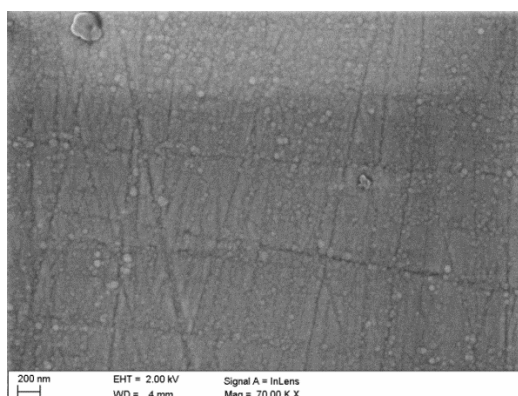
Rys. 5. Topografia powłoki $\text{Al}(\text{TiN-ZrN})_{x5}$

Fig. 5. Surface topography of coating $\text{Al}(\text{TiN-ZrN})_{x5}$



Rys. 6. Wielowarstwowa struktura powłoki PVD

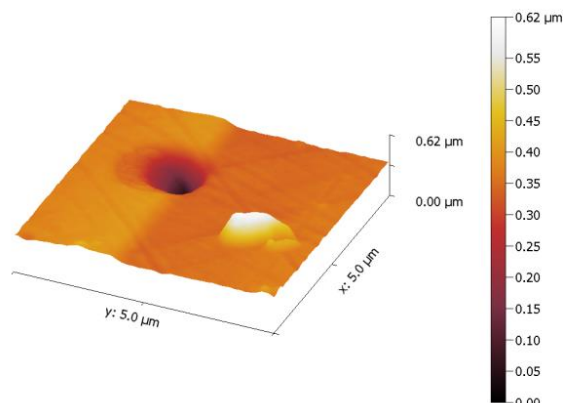
Fig. 6. Structure of multilayer PVD



Rys. 7. Topografia powłoki Al_2O_3

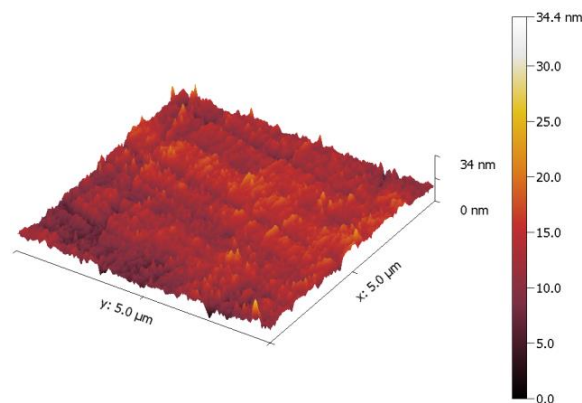
Fig. 7. Surface topography of coating Al_2O_3

Rysunki 8 i 9 przedstawiają struktury powłoki PVD i ALD wykonane przy pomocy mikroskopu AFM. Powierzchnia skanowania wynosiła $5 \times 5 \mu\text{m}$. Powłoka PVD charakteryzuje się chropowatością średnią Rms (sq) równą $52,45 \text{ nm}$. Na powierzchni powłoki można dostrzec krople, powstałe podczas katodowego odparowywania łukiem elektrycznym i pory, z których krople wypadły. Dlatego chropowatość powłoki jest tak wysoka. Powierzchnia powłoki ALD jest równomierna i jednorodna, a chropowatość Rms (sq) wynosi $2,80 \text{ nm}$.



Rys. 8. Topografia powierzchni powłoki PVD z AFM

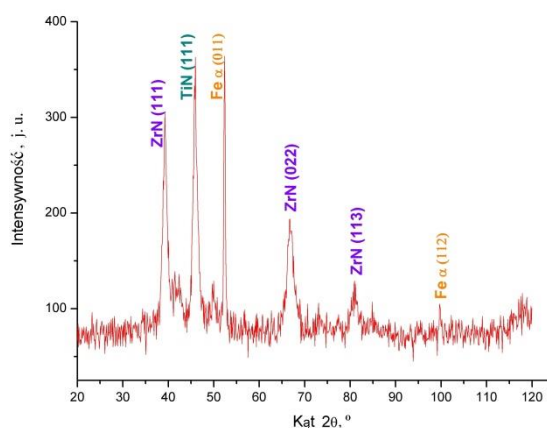
Fig. 8. Surface topography of PVD coating



Rys. 9. Topografia powierzchni powłoki ALD z AFM

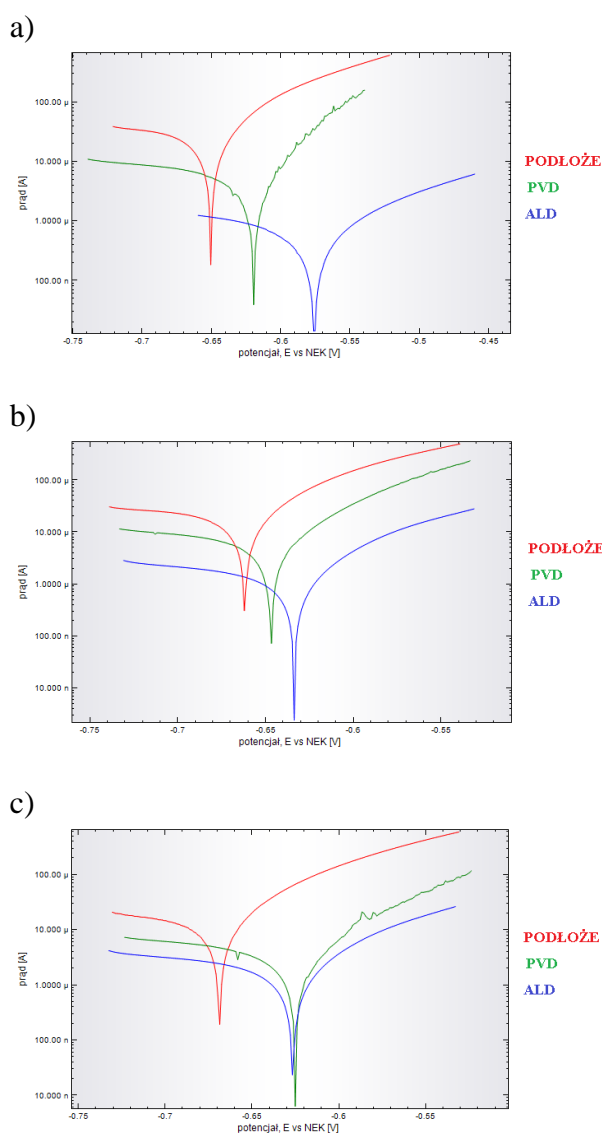
Fig. 9. Surface topography of ALD coating

Dyfraktogram rentgenowski potwierdził występowanie faz ZrN i TiN odpowiednich dla powłoki PVD. Powłoka PVD ma niewielką grubość, dlatego podczas badania metodą dyfrakcji w geometrii stałego kąta padania (rys. 10) zaobserwowano refleksy fazy $\text{Fe}\alpha$ od podłoża, a także fazy odpowiednie dla powłoki PVD.

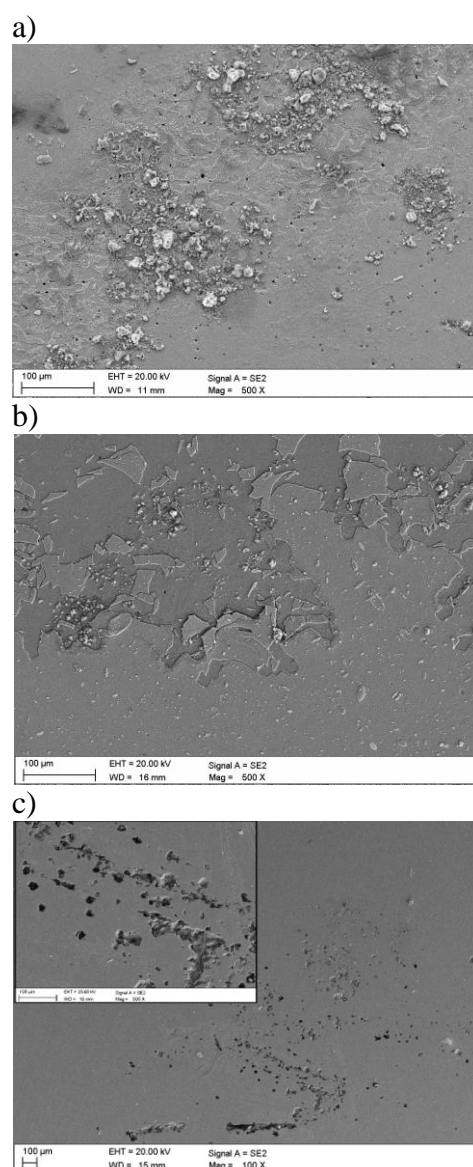


Rys. 10. Dyfrakcja rentgenowska powłoki PVD uzyskana metodą dyfrakcji w geometrii stałego kąta padania

Fig. 10. X-ray diffraction pattern of PVD coating by the grazing incident Xray diffraction technique



Rys. 11. Krzywe potencjodynamiczne a) po 15 min,
b) po 30 min, c) po 60 min zanurzenia
Fig. 11. Polarization curves after a) 15 minutes, b) 30 minutes, c) 60 minutes



Rys. 12. Struktury a) podłoża C45, b) powłoki PVD, c) powłoki ALD po procesie korozji
Fig. 12. Structures of a) substrate C45, b) PVD coating, c) ALD coating after corrosion process

Rysunek 11 przedstawia krzywe potencjodynamiczne dla podłoża ze stali konstrukcyjnej niskostopowej C45 podłoża z powłoką PVD i ALD po 15, 30 i 60 minutach zanurzenia w 0,2M NaCl. Potencjały, E podłoża z naniesionymi powłokami ALD i PVD przesuwają się w kierunku dodatnim w porównaniu z samym podłożem już po 15 minutach zanurzenia. Podłoże charakteryzuje się większą aktywnością elektrochemiczną w porównaniu do próbek podłoża z powłokami, ponieważ krzywa potencjodynamiczna dla podłoża ze stali zlokalizowana jest w zakresie dużych prądów (rys. 11a). Można stwierdzić, że większa aktywność elektrochemiczna występuje w zakresie anodowym krzywych dla podłoża z powłoką PVD. Przede wszystkim

obrazuje to część anodowa wykresu powłoki PVD po 15 minutach, gdyż w tym przypadku niewielkie zmiany potencjału powodują duże zmiany prądu. Najmniejszą aktywnością elektrochemiczną charakteryzuje się powłoka ALD, gdyż położona jest w niskim zakresie prądowym po 15 i 30 minutach zanurzenia w 0,2M NaCl. Po 60 minutach najniższy zakres prądowy otrzymano również dla podłoża z powłoką ALD, a krzywa wyznaczona dla powłoki PVD przesunęła się bardziej w kierunku dodatnim niż ALD. Po upływie 15, 30 i 60 minut zanurzenia zakres prądowy dla wszystkich krzywych zmniejsza się.

Na rysunku 12 przedstawiono uszkodzenia korozyjne podłoża i powłok przy wykorzystaniu mikroskopu SEM po procesie korozyjnym. W przypadku samego podłoża występują produkty korozji w postaci tlenków jako skupiska na całej powierzchni. Powłoka ALD po procesie korozyjnym prawie nie zmieniła się. Pojawiły się tylko lokalne skupiska wżerów, ale nie stwierdzono obecności produktów korozji w postaci tlenków. Stwierdzono rozległą delaminację na powierzchni próbki. Widoczne są także produkty korozji w postaci tlenków.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Inżynieria materiałowa jest dziedziną nauki, która obejmuje wiedzę z zakresu technologii wytwarzania i stosowania warstw powierzchniowych. Na skutek wykonywanych badań tworzone są coraz to nowsze rozwiązania i połączenia innowacyjnych materiałów, które znajdują zastosowanie we współczesnym świecie. Pozwala to na polepszenie trwałości urządzeń pracujących w określonych warunkach eksploatacyjnych [4, 5].

Powłoki ochronne stają się coraz bardziej popularne i poprawiają własności użytkowe materiałów, co poszerza obszar ich stosowania m. in. na narzędzia czy też pokrycia dekoracyjne [7, 9]. Mimo, że w ostatnich latach nastąpił gwałtowny rozwój materiałów konstrukcyjnych, nadal najbardziej popularna jest stal [1 - 3]. Wykorzystuje się ją do produkcji elementów pracujących w warunkach dużego obciążenia, więc powinna cechować się odpowiednimi własnościami mechanicznymi, odpornością na zużycie czy też korozję.

W pracy wykonano badania struktury i własności antykorozyjnych powłok $\text{Al}(\text{TiN-ZrN})_{x5}$ uzyskanej techniką PVD oraz Al_2O_3 uzyskanej techniką ALD na podłożu ze stali konstrukcyjnej C45.

Na podstawie wykonanych badań korozyjnych stwierdzono, że próbka z naniesioną powłoką Al_2O_3 metodą ALD charakteryzuje się największą odpornością na korozję. Warstwy naniesione przy pomocy tej techniki najlepiej chronią podłoże przed korozją. Mała aktywność elektrochemiczna może spowolnić lub opóźnić proces korozyjny. Na podstawie wyników badań potencjodynamicznych ze względu na położenie krzywej potencjodynamicznej w zakresie niskich prądów stwierdzono, że próbka podłoża z powłoką ALD charakteryzuje się najniższą aktywnością elektrochemiczną. Po upływie 15, 30 i 60 minut zanurzenia zakres prądowy dla wszystkich krzywych zmniejsza się. Już po 15 minutach zanurzenia pojawiają się produkty korozji, które prawdopodobnie spowalniają szybkość niszczenia materiału. Stąd można wywnioskować, że odporność korozyjna powłoki ALD jest największa, co potwierdzają również zdjęcia wykonane przy pomocy elektronowej mikroskopii skaningowej (rys. 12c). Widoczne są tylko lokalne skupiska wżerów, nie zaobserwowano obecności produktów korozji w postaci tlenków na powierzchni powłoki. Na podstawie danych literaturowych [8, 14] i wyników badań przy użyciu mikroskopu SEM stwierdzono, że powłoka bardzo dokładnie odwzorowuje powierzchnię, na którą jest nanoszona. Dlatego tak ważne jest staranne przygotowanie podłoża. Dla porównania obserwowano również topografię powłoki wykonanej

metodą PVD. W przypadku wielowarstwowej powłoki $\text{Al}(\text{TiN-ZrN})_{x5}$ stwierdzono występowanie kropli – negatywnego skutku procesu nakładania powłoki metodą katodowego odparowania łukiem elektrycznym CAE. Obecność dużych obiektów, a także pory, które powstały po wypadnięciu kropel, powodują pogorszenie jej odporności na korozję. Powłoka staje się mniej przyczepna, dochodzi do pęknięć, a także rozległej delaminacji i pojawiają się produkty korozji w postaci tlenków (rys. 12b). Obie powłoki wyraźnie polepszają odporność korozyjną stali C45 (rys. 12a).

Badania morfologii powierzchni powłoki ALD wykonane przy użyciu mikroskopii sił atomowych wskazują na jej małą chropowatość ($\text{RMS} = 2,80 \text{ nm}$). Można stwierdzić, że ta cecha powierzchni ciała stałego wpływa na przyczepność powłoki i jej odporność korozyjną. Dla porównania wykonano również badania morfologii powierzchni powłoki PVD i samego podłoża. Ich chropowatość jest większa, a odporność korozyjna mniejsza.

Przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego sprawdzono skład fazowy powłoki PVD. Ze względu na jej niewielką grubość dostrzeżono refleksy pochodzące od podłoża. Dyfraktogram potwierdził występowanie oczekiwanych faz TiN i ZrN w powłoce PVD. Detektor InLens w mikroskopie SEM umożliwił obserwację jej struktury. Stwierdzono, że struktura ta odpowiada strefie T modelu strukturalnego Thortona.

Powłoki ALD i PVD różnią się od siebie topografią powierzchni, składem chemicznym oraz strukturą. Stwierdzono, że powłoka ALD jest najbardziej jednorodna i równomierna, co w dużym stopniu wpływa na jej własności. Fakt ten potwierdza zasadność stosowania obróbki powierzchniowej w postaci nakładania powłok w celu zwiększenia odporności na korozję pokrywanych próbek.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań, sformułowano następujące wnioski końcowe:

- największą odpornością korozyjną charakteryzuje się powłoka ALD. Zwarta i jednorodna struktura powłoki ALD, mimo relatywnie mniejszej grubości od powłoki PVD, zapewnia najwyższą odporność na korozję;
- mniejsza odporność na korozję powłoki PVD wynika z jej struktury i topografii powierzchni. Niejednorodna struktura powłoki PVD jest spowodowana występowaniem kropli, które powstały podczas procesu nanoszenia, a także zagłębień, które powstały na skutek wypadnięcia kropli;
- metoda ALD może być stosowana do nakładania nanometrycznych powłok zwiększających odporność na korozję jako alternatywa dla powłok konwencjonalnych.

LITERATURA

1. Miczka M., Garbarz B., Burdek M., Paducha J., SPRAWOZDANIE Z PRACY BADAWCZEJ Nr PZ0005-02 pt.: Przeprowadzenie analizy społeczno-ekonomicznej zagadnień żelaza i stali, Gliwice 2011
2. Raport Departamentu Informacji Gospodarczej, Polska Agencja Informacji i Inwestycji Zagranicznych S.A., „Sektor metalurgiczny w Polsce”, Warszawa 2011
3. Myszor P., Nowy przemysł – Raport specjalny „Ciężkie życie stali”, nr 9, str. 80, 01.09.2014r.
4. Burakowski T., Wierchoń T., „Inżynieria powierzchni metali”, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1995

5. Przybyłowicz K., Przybyłowicz J., „Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach”, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa 2004
6. Charrier C., Jacquot P., Denisse E., Millet J.P., Mazille H., “Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance”, *Surface and Coatings Technology* 90 (1997) 29-34, 1997
7. Fenker M., Balzer M., Kappl H., “Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering—Tests and improvements”, *ScienceDirect, Thin Solid Films* 515 (2006) 27 – 32, 2006
8. Harkonen E., Diaz B., Światowska J., Maurice V., Seyeux A., Fenker M., Toth L., Radnóczy G., Marcus P., Ritala M., “AlxTayOz Mixture Coatings Prepared Using Atomic Layer Deposition for Corrosion Protection of Steel”, *Chemical Vapor Deposition* 2013, 19, 194–203
9. Marin E., Guzman L., Lanzutti A., Fedrizzi L., Saikkonen M., “Chemical and electrochemical characterization of hybrid PVD + ALD hard coatings on tool steel”, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2060–2063
10. L.A. Dobrzański, M. Staszuk, “PVD and CVD gradient coatings on sintered carbides and sialon tool ceramics”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43/2 (2010) 552-576
11. Piotr Kula, „Inżynieria warstwy wierzchniej”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000
12. Dobrzański L. A., Dobrzańska-Danikiewicz A., „Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich”, Open Access Library, Gliwice 2011
13. Norma PN-EN 10083-2:2008 „Stale do ulepszenia cieplnego; Część 2: Warunki techniczne dostawy stali niestopowych”
14. Dobrzański L.A., M. Szindler, “Al₂O₃ antireflection coatings for silicon solar cells”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 59/1 (2013) 13-19