

УДК 621.793.18

1.8. “КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИДА И НИТРИДА ТИТАНА НА СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО НАПЫЛЕНИЯ”

Н. Ф. Вершинин^{1,3}, Б. Б. Страумал^{2,3}, А. В. Казакевич⁴

¹ 000 «СОНГ», а/я 98, 142432 Черноголовка, Московская область

² Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская область

³ 000 «И.В.Т.», а/я 47, 109180 Москва

⁴ Московский институт стали и сплавов, Ленинский просп. 4, 117049 Москва

Представлена промышленная установка для нанесения покрытий методом вакуумно-дугового напыления, позволяющая обрабатывать листы стекла, полимеров и металла большого размера. Изучен состав и коррозионная стойкость покрытий TiN и TiO₂ на силикатном стекле. Коррозионная стойкость TiN выше, чем TiO₂. У TiN покрытий, нанесенных через трафарет, не обнаружено признаков ускоренной коррозии по границам между напыленными и ненапыленными участками стекла.

Первой областью широкого практического применения вакуумно-дугового напыления еще в 70-х годах стало нанесение покрытий из TiN для повышения износостойкости инструмента и декоративных целей [1]. Впоследствии эта технология стала использоваться для нанесения алмазоподобных покрытий [2]. В последние годы вакуумно-дуговое напыление начало применяться и в производстве строительных материалов. Эта технология позволяет наносить покрытия на листовые материалы большого размера (стекло, сталь), что принципиально улучшает их декоративные и эксплуатационные свойства [3].

Данная работа посвящена изучению коррозионных свойств пленок TiN и TiO₂, нанесенных в промышленном масштабе на листы силикатного стекла большого размера.

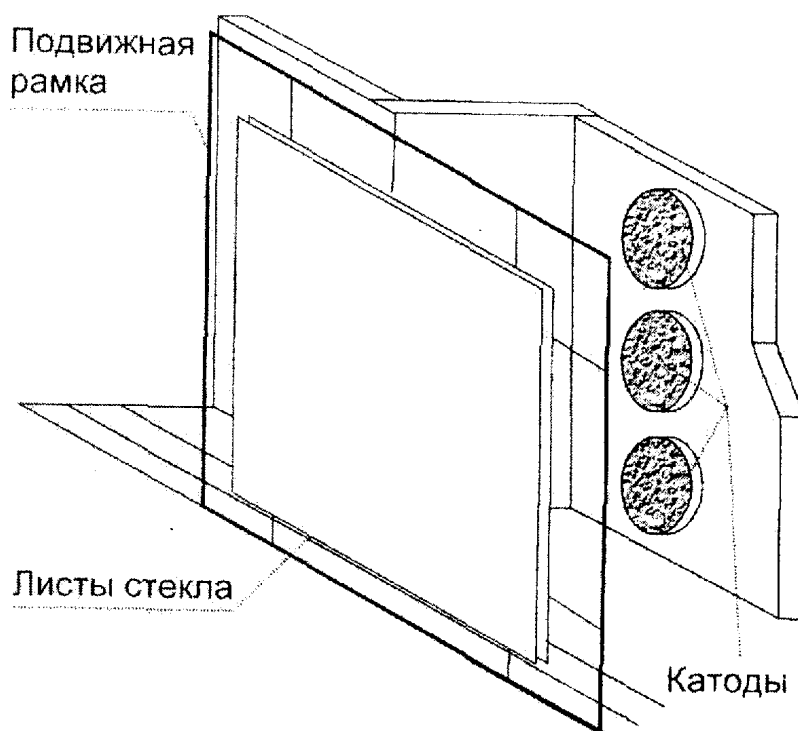
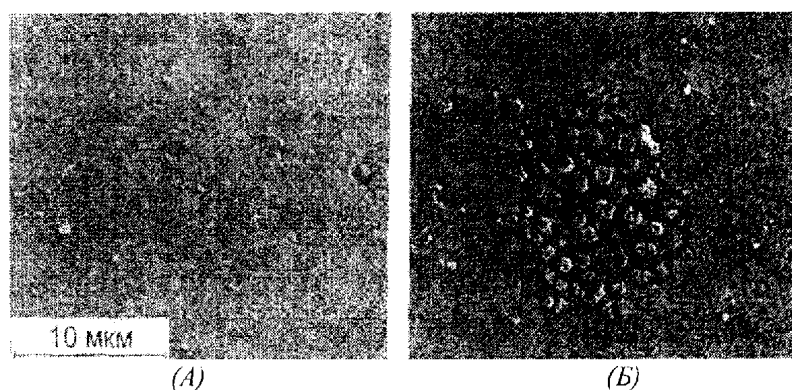


Рис. 1. Принципиальная схема установки «Николай» для вакуумно-дугового напыления покрытий.

Для вакуумно-дугового напыления TiN и TiO₂ на стекло использовалась промышленная установка «Николай» (рис. 1), имеющая следующие параметры: размеры 6000 x 3000 x 3000 мм, масса 15500 кг; максимальная потребляемая мощность 75 кВт; максимальный вакуум 5×10^{-4} Па; максимальный размер обрабатываемого листового материала 2100 x 1300 x 8 мм; максимальный размер рулонного материала 400 x 1400 мм; производительность при нанесении покрытий на стекло – 30 листов размером 2100 x 1300 x 5 мм за цикл, до 1000 м² в месяц; производительность при нанесении покрытий на рулонный материал – 1 м²/мин. При напылении TiN или TiO₂ в камеру подается азот или кислород под давлением 0,05 Па. Для улучшения адгезии TiO₂ на стекло вначале наносится подслой Ti.

Рис. 2. РЭМ-микрофотографии поверхности пленки TiN на стеклянной подложке (а) после напыления и (б) после коррозионных испытаний (15 мин) в 3,5 % растворе NaCl при pH = 3 и $E = +0,7$ В (соответствующая точка показана стрелкой на рис. 3).



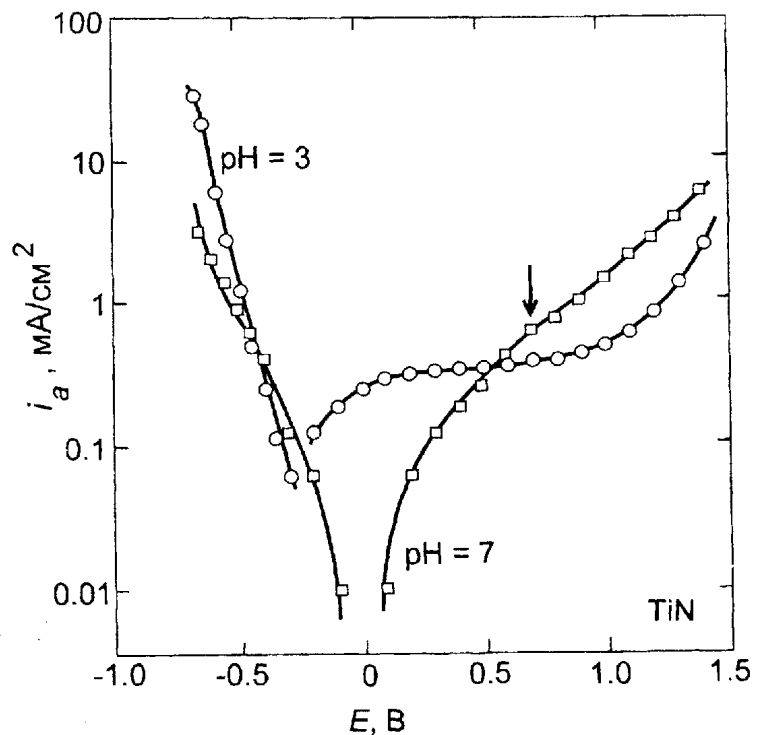
Состав покрытий TiN и TiO₂ нанесенных на стекло методом вакуумно-дугового напыления был исследован с помощью Оже-спектроскопии на спектрометре РНИ-551. Были изучены коррозионные свойства покрытий TiN и TiO₂, нанесенных на листы силикатного стекла. Образцы были подвергнуты ускоренным испытаниям на устойчивость к общей коррозии в атмосферных условиях в соответствии с ГОСТ 9.012, 9.017 и 9.020. Условия испытания: температура 22-25 °С, относительная влажность 96-98 % без конденсации влаги при воздействии хлоридов, сернистого газа и аммиака. Также были проведены ускоренные испытания на устойчивость к общей коррозии в 3,5% растворе NaCl при полном и частичном погружении при 22-25 °С. Испытанию подвергались образцы, как с равномерными, так и с трафаретными покрытиями (TiN). Образцы были также подвергнуты ускоренным испытаниям на устойчивость к общей коррозии при воздействии электрохимической поляризации при полном погружении в 3,5% растворе NaCl при pH = 3 и pH = 7 и 22-25 °С. Поляризацию задавали потенциодинамически (1 мВ/с) при помощи потенциостатического комплекса ПИ-50-1/ПР8. Потенциалы измеряли относительно насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения ($E_{Ag/AgCl} = 0$ соответствует – 200 мВ относительно водородного электрода). Диапазон поляризации от - 0.8 В до + 1.5 В. До начала потенциодинамических измерений определялся потенциал коррозии E_e (в течение 1,5 час). Корректировку величины pH солевого раствора проводили добавлением 0,001 м HCl. Величину pH контролировали pH-метром «pH-121».

За восемь месяцев испытаний в условиях воздействия агрессивной атмосферы изменений в массе и внешнем виде образцов не обнаружено, что свидетельствует о

высокой коррозионной стойкости покрытий TiN и TiO₂ к воздействию атмосферы, состав которой соответствует наиболее жесткому типу промышленных атмосфер. Испытания, проведенные в растворе NaCl, также показали невосприимчивость покрытий к общей коррозии за время испытаний (7 месяцев), как при полном погружении, так и в зоне ватерлинии при частичной погружении. Такая высокая коррозионная стойкость характерна и для покрытий TiN, нанесенных вакуумно-дуговым напылением на стальные и латунные детали [4]. У TiN покрытий, нанесенных через трафарет, не обнаружено признаков ускоренной коррозии по границам между напыленными и ненапыленными участками стекла.

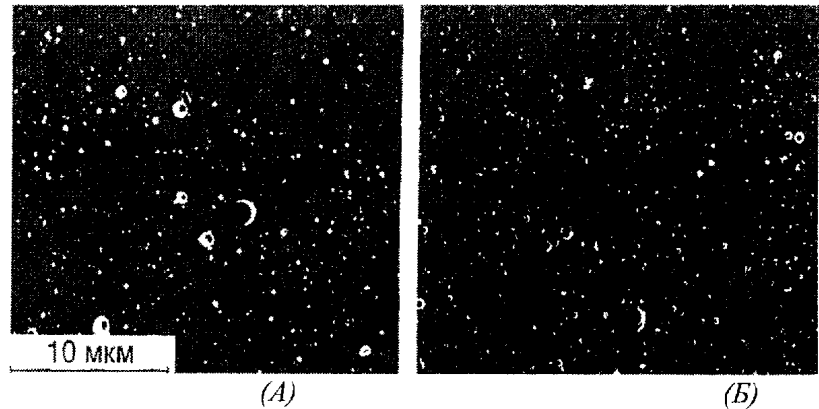
На рис. 2 и 4 показаны микроструктуры покрытий TiN и TiO₂ до и после электрохимических коррозионных испытаний. Характерной особенностью покрытий является наличие микрокапель Ti, не прореагировавших при напылении с азотом или кислородом. Как видно из рис. 4, в случае TiO₂ эти микрокапли отделяются от покрытия, а на их месте развиваются коррозионные повреждения. Такие повреждения возникают уже при малых E . Коррозия TiN происходит иначе: при малых E пленка устойчива против коррозии и не содержит видимых дефектов, а, начиная с некоторого значения E , почти одновременно по всей поверхности образуются характерные пятна (см. рис. 3, б), где покрытие разрывается и отслаивается от подложки.

Рис. 3. Зависимость тока коррозии от приложенного напряжения для пленки TiN на стеклянной подложке в 3,5 % растворе NaCl при pH = 3 и pH = 7.



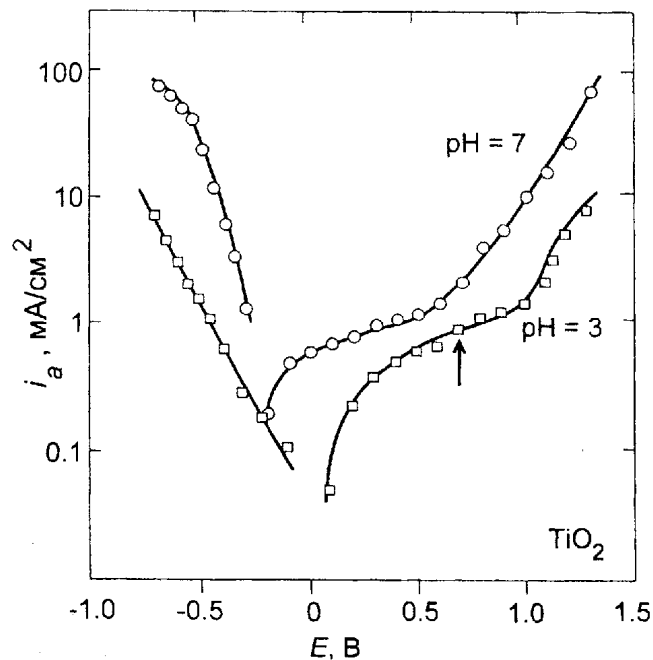
Данные электрохимических испытаний приведены на рис. 3 и 5. Как для TiN, так и для TiO₂ не обнаружено активных пиков, и покрытия находятся в состоянии самопассивации. Потенциалы коррозии при pH = 7 равны соответственно $E_c(\text{TiN}) = +0,12$ В и $E_c(\text{TiO}_2) = +0,25$ В. Таким образом, в нейтральном растворе потенциал коррозии TiN ниже, чем у TiO₂. Тем не менее, из рис. 3 и 5 следует, что катодный и анодный процессы протекают на поверхности TiN с большим торможением, чем на поверхности TiO₂. Кроме того, если для TiN характерна практически нулевая плотность анодного тока вплоть до +0,5 В, то при анодной поляризации TiO₂ величина тока становится заметной уже при +0,1 В. Это означает, что, несмотря на достаточно положительную величину E_c поверхность TiO₂ может активироваться и подвергнуться местной коррозии.

Рис. 4. РЭМ-микрофотографии поверхности пленки TiO_2 на стеклянной подложке (а) после напыления и (б) после коррозионных испытаний (15 мин) в 3,5 % растворе $NaCl$ при $pH = 3$ и $E = +0,7$ В (соответствующая точка показана стрелкой на рис. 5).



В подкисленном растворе $NaCl$ различие двух покрытий еще больше выражено: $E_e(TiN) = 0,47$ В и $E_e(TiO_2) = 0,17$ В. Иными словами, при $pH = 3$ коррозионный потенциал TiN выше, чем у TiO_2 . Скорости анодного и катодного процессов на поверхности TiN практически не изменились, тогда, как в случае TiO_2 они выросли на порядок величины и выше. Необходимо отметить, что во всем диапазоне анодной поляризации TiO_2 фиксируются отчетливые непрерывные осцилляции тока, что однозначно свидетельствует о локальном множественном нарушении поверхностного слоя покрытия и о периодической активации поверхности. Анализ микроструктуры покрытия (рис. 4, а и 4, б) позволят предположить, что это вызвано постепенным отделением микрочастиц титана от покрытия и образованием на их месте коррозионных дефектов.

Рис. 5. Зависимость тока коррозии от приложенного напряжения для пленки TiO_2 на стеклянной подложке в 3,5 % растворе $NaCl$ при $pH = 3$ и $pH = 7$.



Работа проведена при финансовой поддержке Министерства науки и технологии РФ (программа «Изопресс-Интер»), Федерального министерства образования, науки и технологии ФРГ (программа «TRANSFORM»), программы «Copernicus» Европейского союза и программы «Linkage Grants» Североатлантического союза.

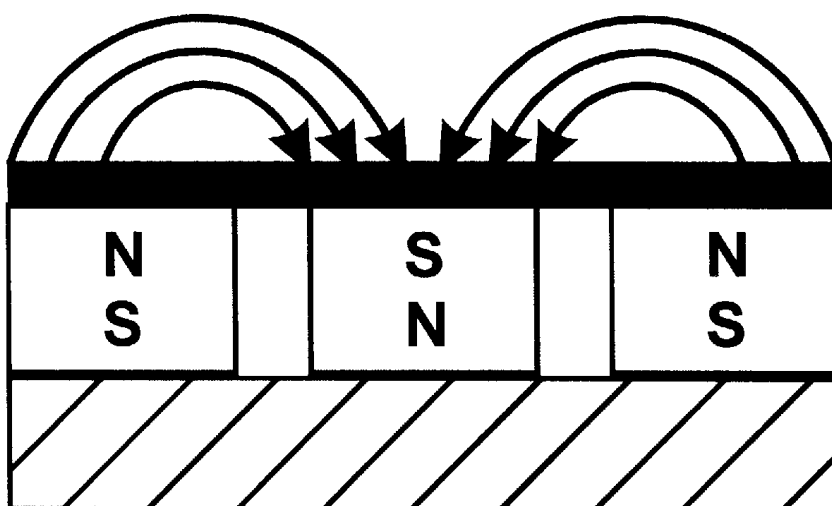
ЛИТЕРАТУРА

1. Aral T., Fujita H, Oguri K. // Thin Solid Films. 1988.
2. Vol. 165. P.139-144.
3. Boxman R. L, Martin P. J.a Sanders D. M. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1995. 550 p.
4. Vershinin N., Straumal B., Filonov K., Gust W., Dimitriou R., Benmalek M. // Thin Solid Films. 1999. В печати.
5. Вершина А. К., Бельчин И. А., Пителько А. А., Изотова С. Д. // Физ. хим. обраб. мат. 1990. Вып. 5. С. 93-96.

Т Р У Д Ы

постоянно действующего научно-технического семинара
“Электровакуумная техника и технология”
(за 1997/98 гг.)

Под редакцией А.В. Горина



Москва,
1999 г.