_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ____ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.17+546.27+546.82+54-32

КОРРОЗИЯ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ті–в–n, полученных методом реактивного магнетронного напыления

© 2020 г. И. И. Коробов¹, Г. В. Калинников^{1,} *, А. В. Иванов¹, Н. Н. Дремова¹, А. А. Бельмесов¹, С. П. Шилкин¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: kgv@icp.ac.ru Поступила в редакцию 03.07.2019 г. После доработки 09.11.2019 г. Принята к публикации 15.11.2019 г.

Исследовано взаимодействие тонких пленок Ti–B–N, полученных методом магнетронного реактивного распыления мишени TiB₂ в атмосфере газовой аргон–азотной смеси (85 об. % Ar + 15 об. % N₂), с минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃). Установлено, что образующийся в процессе напыления, наряду с нитридом титана, гексагональный нитрид бора образует стойкую защитную пленку, предохраняющую основную массу (~85%) пленки от коррозии.

Ключевые слова: диборид титана, тонкие пленки, коррозия, кислота **DOI:** 10.31857/S0044185620040166

ВВЕДЕНИЕ

Композитные покрытия состава Ті-В-N вызывают большой практический интерес благодаря высокой твердости [1-3], термической стабильности [4, 5], износоустойчивости [6]. В отличие от покрытий из диборида титана и нитрида титана, коррозионная устойчивость которых в растворах минеральных кислот изучена достаточно подробно [7–9], сведения о химической коррозии покрытий Ti-B-N в литературе практически отсутствуют. В работе [10] приводятся результаты исследования электрохимической коррозии пленок состава $Ti-B-N \ge 0.1$ н растворе H_2SO_4 , полученные методом снятия анодных поляризационных кривых, в сопоставлении с пленками нитрида титана. На основании сравнения плотности анодных токов на потенциостатических поляризационных кривых авторами делается вывод о более высокой коррозионной устойчивости пленок Ti-B-N по сравнению с пленками TiN.

Целью настоящей работы является исследование химической коррозии в растворах минеральных кислот: HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO₃ тонких пленок, содержащих титан, бор, азот, полученных методом реактивного магнетронного распыления мишени TiB₂ в атмосфере аргон—азот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы

Изучение коррозионной устойчивости композитных покрытий Ti—B—N в растворах минеральных кислот проводили на тонкопленочных образцах, нанесенных на подложки из монокристаллического кремния.

Перед осаждением подложки очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне и дистиллированной воде. Пленки Ti-B-N толщиной ~1 мкм были получены методом реактивного магнетронного напыления в режиме постоянного тока (мощность 150 ватт) с использованием горячепрессованной мишени из диборида титана диаметром 70 мм в атмосфере газовой аргон-азотной смеси. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 100 мм. Скорость потока аргона составляла 40 см³/мин, а скорость потока азота – 6 см³/мин, что соответствует составу газовой смеси 85 об. % Аг + + 15 об. % N₂. Напыление осуществлялось при давлении в реакционной камере 0.4 Па, температуре подложки 350°С и отрицательном потенциале смещения на подложке -50 V. Геометрическая площадь поверхности напыленных пленок составляла 100-150 мм², масса пленок 0.5-2.0 мг.

Аттестацию исходных и образцов после исследования коррозионной устойчивости проводили с использованием методов рентгенофазового, электронно-микроскопического и рентгеновско-



Рис. 1. ИК-спектры: 1 - исходная пленка Ti-B-N; 2 - пленка Ti-B-N после коррозии; 3 - пленка TiB₂; 4 - пленка BN; 5 - пленка TiN.

го энергодисперсионного анализов, ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии.

Методы исследования

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре АДП-2 с использованием монохроматического Си*К*α излучения.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ (EDAX) проводили на комплексе, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight.

Инфракрасные спектры тонкопленочных образцов Ti-B-N регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 v в диапазоне от 500 до 3500 см⁻¹.

Исследование рельефа и шероховатости поверхности пленок Ti–B–N проводили на универсальном автоматизированном атомно-силовом микроскопе NT – МДТ СОЛВЕР ОПЕН.

Методика эксперимента

Для изучения коррозионной устойчивости образец пленки Ti–B–N помещали в 10 мл раствора кислоты (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃) заданной концентрации при температуре 25°С. Для определения скорости коррозии через заданные временные интервалы микробюреткой объемом 0.1 мл отбирали пробы для определения количество перешедшего в раствор титана. Содержание титана определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр МГА–915) на резонансной линии Ti – 364.3 нм с использованием дейтериевого корректора фона, рабочий ток накала лампы с полым катодом – 10 мА. Относительная погрешность определения титана составляла ±10%.

Количество растворившейся пленки Ti–B–N определяли взвешиванием по разности веса исходной пленки и ее веса после проведения коррозионных исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа на рентгенограммах как исходных пленок Ti–B–N, так и пленок после коррозионных исследований, по-видимому, вследствие их высокой степени аморфности, наблюдаются слабовыраженные размытые пики, относящиеся к нитриду титана и гексагональному нитриду бора при отсутствии рефлексов диборида титана.

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование пленок Ti-B-N позволило получить полную и достоверную картину их фазового состава. На рис. 1 приведены ИК-спектры исходных пленок Ti-B-N и пленок после коррозионных исследований. Для сравнения при интерпретации ИК-спектров пленок Ti-B-N были сняты и приводятся (рис. 1) ИК-спектры диборида титана, нитрида титана и гексагонального нитрида бора.

Как следует из полученных результатов, на ИК-спектрах пленок Ti-B-N отсутствуют полосы поглощения, относящиеся к TiB_2 (сравнить рис. 1а и рис. 1в), но наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к гексагональному нитриду бора (рис. 1г) и нитриду титана (рис. 1д).

На основании проведенного сопоставительного анализа ИК-спектров можно сделать вывод о том, пленки Ti–B–N состоят из двух фаз: нитрид титана и гексагональный нитрид бора. Этот факт также подтверждается результатами рентгеновского энергодисперсионного анализа. Соотношение основных компонентов как в исходных Ti–B–N пленках, так пленок после коррозионных исследований, практически одинаковы в пределах погрешности определения данного метода: титан – 6.0-8.0 ат. %, бор – 38.0-43.0 ат. %, азот – 44.0-48.0 ат. %, что соответствует фазовому составу пленок TiN + BN.

По результатам атомно-силовой микроскопии (рис. 2) рельеф поверхности пленок Ti–B–N (рис. 2а) характеризуется среднеквадратичной ве-

личиной пиков R_{RMS} , равной 0.47 нм, что меньше, чем для пленок TiB₂, полученных в атмосфере чистого аргона – 0.57 нм (рис. 2б) [8].

В табл. 1 приведены скорости коррозии пленок Ti-B-N в различных минеральных кислотах разной концентрации и значения потери веса пленок после проведения коррозионных исследований.

Скорость коррозии рассчитывали как отношение количества перешедшего в раствор титана к геометрической площади поверхности пленки и времени продолжительности опыта. Установлено, что процесс коррозии пленок Ti-B-N во всех исследованных минеральных кислотах протекает по линейному закону в зависимости от времени и практически прекращается через 80–120 ч в зависимости от состава и концентрации кислоты, размера и массы тонкопленочного образца.

Весовой процент растворившейся пленки (табл. 1) во всех кислотах составляет в среднем 15%. При этом наибольшая скорость коррозии пленок Ti—B—N наблюдается в растворах азотной кислоты по сравнению с остальными исследованными минеральными кислотами.

Аналогичная картина наблюдалась нами ранее при изучении коррозии пленок диборида титана в растворах таких же минеральных кислот [7]. Авторами в работе [9] также было показано, что наибольшая скорость коррозии TiN наблюдается в растворах азотной кислоты по сравнению с HCl и H₂SO₄.

Процесс коррозии пленок Ti–B–N, исходя из их фазового состава: TiN + h-BN, связан с растворением части нитрида титана, не покрытой защитной пленкой гексагонального нитрида бора, практически нерастворимого в минеральных кислотах. Типичное электронно-микроскопическое изображение поверхности пленок Ti–B–N после коррозии в минеральных кислотах (рис. 3а) наглядно отображает соотношение прокорроди-



Рис. 2. АСМ изображение поверхности пленки: (a) Ti-B-N, $R_{RMS} = 0.47$ nm; (б) TiB₂, $R_{RMS} = 0.57$ nm.

рованной части пленки (светлые поля) и устойчивой к коррозии (темное поле). На рис. Зб наблюдаемое светлое поле в форме круга — кремниевая подложка, что подтверждено энергодисперсионным анализом.

Результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 3а) согласуются с полученными гравиметрией соотношениями массы исходной и непрокорродировавшей пленки Ti–B–N и позволяют сделать вывод, что ~85% поверхности

Кислота		Скорость коррозии, мкг Ті (в растворе)/мм ² (пленки) мин	Весовой процент растворившейся пленки
HCl	1.2 M	0.70×10^{-4}	13
	4.0 M	1.22×10^{-4}	16
H ₂ SO ₄	1.0 M	0.68×10^{-4}	15
	4.0 M	1.61×10^{-4}	18
H ₃ PO ₄	1.0 M	0.46×10^{-4}	16
	3.8 M	1.73×10^{-4}	15
HNO ₃	1.0 M	0.85×10^{-4}	16
	4.0 M	3.65×10^{-4}	18

Таблица 1. Результаты изучения коррозии пленок Ti-B-N в растворах минеральных кислот



Рис. 3. Типичное электронно-микроскопическое изображение поверхности пленок Ti-B-N после коррозии в минеральных кислотах ((а) увеличение 300, (б) – увеличение 5500).

всех исследованных пленок устойчива к воздействию использованных в данной работе минеральных кислот.

ИК-спектры пленок Ti-B-N после коррозии во всех исследованных кислотах (рис. 1б) идентичны ИК-спектру исходной пленки Ti-B-N (рис. 1а). Это связано с тем, что защитное покрытие гексагонального нитрида бора предохраняет от коррозии основную массу TiN, находящегося в пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода реактивного магнетронного распыления мишени TiB_2 в атмосфере аргон-азотной смеси позволило получить композитные тонкие пленки, состоящие из нитрида титана и гексагонального нитрида бора. Впервые для определения фазового состава полученных пленок нами был использован метод инфракрасной спектроскопии. Исследование коррозионной устойчивости полученных пленок показало, что образующийся в процессе реактивного магнетронного напыления гексагональный нитрид бора создает стойкое защитное покрытие, предохраняющее ~85% поверхности пленок от коррозии в минеральных кислотах.

Возможно, в дальнейшем, варьирование режимов напыления (потенциал смещения на подложке, давление в реакционной камере, состав аргон-азотной смеси) позволит получить пленки Ti-B-N, поверхность которых будет полностью устойчива к коррозии.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007, Государственная регистрация № АААА-А19-119061890019-5 от 18.06.2019 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Andrievski R.A., Kalinnikov G.V.* // Surf. Goat. Technol. 2001. V. 142–144. P. 573.
- 2. *Lu Y.H., Shen Y.G., Li K.Y. et al.* // Surf. Goat. Technol. 2006. V. 201. P. 1228.
- Neidhardt J., Czigani Z., Sartori B. et al. // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 4193.
- 4. *Андриевский Р.А., Калинников Г.В., Облезов А.Е. и др. //* Доклады АН. 2002. Т. 384. № 1. С. 36.
- Mayrhofer P.H., Mitterer C., Wen J.G. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 53. P. 044301.
- Mayrhofer P.H., Stoiber M., Mitterer C. // Scr. Mater. 2005. V. 53. P. 241.
- 7. Коробов И.И., Калинников Г.В., Иванов А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 382.
- 8. *Коробов И.И., Калинников Г.В., Иванов А.В. и др. //* Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 1.
- 9. Жиляев В.А., Швейкин Г.П., Штин А.П. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1264.
- Tamura M., Kubo H. // Surf. Goat. Technol. 1992. V. 54/55. P. 255.