

УДК 621.793.182

**КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ: РОЛЬ ПЛАЗМЕННОГО
АССИСТИРОВАНИЯ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ**

Д.В. Сиделёв, В.А. Грудинин, К.А. Алкенова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sidelevdv@tpu.ru

**CORROSION PROPERTIES OF CHROMIUM COATINGS: EFFECT OF PLASMA ASSISTANCE
FOR MAGNETRON SPUTTERING**

D.V. Sidelev, V.A. Grudinin, K.A. Alkenova

Scientific Supervisor: Assistant Professor, PhD D.V. Sidelev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: sidelevdv@tpu.ru

***Abstract.** This paper describes an effect of plasma assistance on corrosion properties of chromium coatings obtained by magnetron sputtering. It was found that plasma assistance results in 2-5 times increase in polarization resistance depending on the type of sputtering target. The most pronounced effect of plasma assistance is observed for high-rate coating deposition using magnetron sputtering with a "hot" target.*

Введение. Широко распространённым методом осаждения защитных хромовых покрытий является химическая технология (хромирование), однако, постепенно происходит отказ от технологий хромирования изделий из-за чрезвычайной высокой токсичности участвующих в процессе осаждения соединений [1]. Одним из наиболее перспективных альтернативных методов осаждения хромовых покрытий является магнетронное распыление. Преимуществами данного метода является экологичность, высокие плотность покрытий и адгезионная прочность. Однако, в сравнении с химической технологией, магнетронное распыление значительно уступает в производительности процесса осаждения. Одним из подходов, позволяющих значительно увеличить (вплоть до одного порядка величины) скорость осаждения покрытий, является использование сублимирующей («горячей») хромовой мишени. В таком случае, дополнительно к процессу распыления мишени происходит сублимация её поверхности. Перспективность такого подхода в целях увеличения производительности осаждения уже была показана в ряде публикаций [2-4]. Однако, применение «горячей» Cr мишени, как правило, приводит к ухудшению функциональных свойств покрытий, в том числе и к коррозионной стойкости. Основная причина снижения параметров свойств покрытий состоит в том, что дополнительный поток атомов за счёт сублимации имеет низкую кинетическую энергий (менее 0,3 эВ) в сравнении с распылёнными атомами. Возможным решением может быть применение плазменного ассистирования процессу магнетронного распыления дополнительным внешним источником, которое позволяет увеличить плотность ионного тока, поступающего на подложку, и, таким образом, регулировать свойства покрытий [5-7]. Например,

применение высокочастотного источника индуктивно-связанной плазмы в процессе магнетронного распыления [7].

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния плазменного ассистирования на коррозионную стойкость хромовых покрытий, полученных при помощи магнетронного распыления.

Экспериментальная часть. В качестве подложек для исследования коррозионной стойкости хромовых покрытий использовалась сталь марки 12x18н10т. Схема осаждения покрытий подробно рассматривается в работе [8]. В эксперименте использовались две конструкции магнетронной распылительной системы (МРС): с «горячей» и охлаждаемой мишенью. Остаточное давление в вакуумной камере составляло $5 \cdot 10^{-3}$ Па, а рабочее давление – $3 \cdot 10^{-1}$ Па. Плотность мощности при осаждении покрытий была равна $15,7$ Вт/см² и была подобрана таким образом, чтобы плотность потока сублимированных частиц в случае распыления «горячей» мишени была соразмерна распылённому потоку. Время осаждения покрытий при распылении «горячей» мишени – 60 мин, охлаждаемой - 120 мин. Толщина полученных покрытий была равна $2,4 \pm 0,2$ мкм. В качестве дополнительного внешнего плазменного источника использовался радиочастотный плазменный генератор РПГ-128 (ООО «Лаборатория плазменных технологий плюс», г. Зеленоград, Россия), подключенный к источнику питания COMDEL CX1250 с частотой 13,56 МГц. Мощность РПГ-128 во всех экспериментах - 500 Вт.

Для исследования коррозионной стойкости покрытий применялся метод потенциодинамической поляризации в растворе 3,5 масс.% NaCl, упрощённо имитирующий условия морской воды. Испытания осуществлялись при использовании потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, г. Черноголовка, Россия) в классической трёхэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения использовался Ag/AgCl электрод. Противоеlectродом выступал графитовый стержень. Перед проведением основного испытания поверхность испытуемого образца выдерживалась в электролите при потенциале разомкнутой цепи в течение 2000 секунд для компенсации зарядов.

Результаты исследований. На рисунке 1 представлены результаты проведения коррозионных испытаний для хромовых покрытий, полученных при магнетронном распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней в присутствии/отсутствии ассистирования РПГ-128.

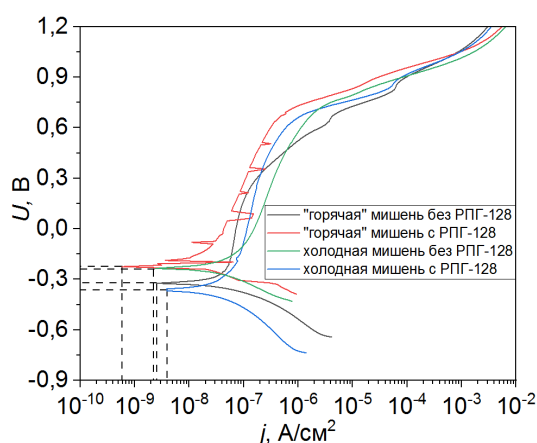


Рис. 1. Потенциодинамические кривые, полученных для Cr покрытий в зависимости от конфигурации мишени и плазменного ассистирования

Полученные потенциодинамические кривые были проанализированы методом Штерна-Гири, исходя из которых, получены значения сопротивления поляризации полученных покрытий (таблица 1).

Таблица 1

Электрохимические параметры полученных покрытий

Образец	$U, В$	$j, \cdot 10^{-9} А/см^2$	$R_p, МОм \cdot см^2$
«горячая» + РПГ-128	-223,5	3,6	10,7
холодная + РПГ-128	-358,9	17,7	11,1
«горячая» без РПГ-128	-324,9	24,5	2,3
холодная без РПГ-128	-233,8	27,5	5,9

Таким образом, покрытия, полученные в условиях плазменного ассистирования, показали наилучшее сопротивление коррозии, как в случае распыления «горячей», так и охлаждаемой мишени. Без плазменного ассистирования наблюдается значительная разница в сопротивлении поляризации для хромовых покрытий (в 2,6 раз), что указывает на значимую роль применения РПГ-128 для модификации коррозионных свойств осаждаемых покрытий.

Заключение. Выявлено, что плазменное ассистирование приводит к увеличению сопротивления поляризации в 2-5 раз в зависимости от типа применяемой мишени. Более значимый эффект наблюдается в случае «горячей» мишени, когда скорость осаждения выше. Было выявлено, что наиболее высокую коррозионную стойкость в растворе 3,5 масс.% NaCl имеют именно такие покрытия, что подтверждает перспективность и применимость данного подхода для компенсации ухудшения функциональных характеристик покрытий, полученных при магнетронном распылении «горячей» мишени.

Исследование выполнено в рамках выполнения гранта Президента РФ (проект № МК-3570.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miretzky P. et al. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 180, iss 1-5. – pp. 1-19.
2. Sidelev D.V. et al. High-rate magnetron sputtering with hot target // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 308. – pp. 168-173.
3. Mercs D. et al. Hot target sputtering: a new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 301. – pp. 2276-2281.
4. Billard A. et al. Influence of the target temperature on a reactive sputtering process // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116-119. – pp. 721-726.
5. Voevodin A.A. et al. Wear resistant composite coatings deposited by electron enhanced closed field unbalanced magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 73. – pp. 185-197.
6. Zhen He et al. Effect of bias on structure mechanical properties and corrosion resistance of TiN_x films prepared by ion source assisted magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 676. – pp. 60-67.
7. V. Stranak et al. Highly ionized physical vapor deposition plasma source working at very low pressure // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – article number 141604.
8. Grudin V.A. et al. Hot target magnetron sputtering enhanced by RF-ICP source for CrN_x coatings deposition // Vacuum. – 2021. – Vol. 191. – article number 110400.