

*Лариса ЩЕРБАКОВА, Александр ПОРАДА, Андрей КОЗАК,  
Владимир ИВАЩЕНКО, Олег ХИЖУН, Анатолий САМЕЛЮК*

## **КОРРОЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ТВЕРДЫХ ПЛЕНОК Si-C-N, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ**

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, 03680, г. Киев. E-mail: larisa\_c@ukr.net*

*Larisa SHCHERBAKOVA, Oleksander PORADA, Andrii KOZAK,  
Volodymyr IVASHCHENKO, Oleg KHYZHUN, Anatoly SAMELYUK*

## **CORROSIVE CHARACTERISTICS OF THIN SOLID Si-C-N FILMS DECLINED BY THE PECVD METHOD**

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine,  
3, Krzhyzhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine. E-mail: larisa\_c@ukr.net*

### **ABSTRACT**

Solid-thin Si-C-N films were deposited on steel substrates using a plasmochemical method and hexamethyldisilazane as a precursor. Depending on the deposition parameters, the films possess a thickness of 540 to 940 nm, but all of them were amorphous with hardness 5 times higher than the hardness of the steel substrate. According to IR spectra, all studied films are characterized by the existence of three basic types of bonds, namely Si-C, Si-N and Si-O, with their quantitative relation depending on the preparation parameters. The results of studies using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicate that irrespective of the conditions of the film preparation, in addition to the three principal chemical elements (Si, C, N), they contain oxygen as well. The presence of iron in the investigated films was not detected by XPS. Studies of the corrosion process and anodic dissolution of the coatings in water and 3% NaCl solution indicate that the corrosion potentials ( $E_{cor}$ ) of steel samples with Si-C-N coatings are shifted to a region of more positive values compared with steel samples: by 0.12-0.18 V in NaCl solution and by 0.30-0.40 in water. Corrosion currents calculated from polarization curves for samples with the coatings are 5-7 times smaller in NaCl solution, while they are by one order of magnitude are lower as compared with those of steel samples. Depending on the thickness of the protective coating, the dissolution rate of the samples in NaCl solution was 10-30 times higher than that in water. It has been established that dissolution of a coated steel substrate occurs locally on various defects of the Si-C-N protective films arisen during their formation. Explanation is given taking into account differences in the nature of dissolution of the samples with coatings depending on the composition of the aggressive medium.

**KEY WORDS:** *Si-C-N films, plasma-chemical method, corrosion potential and current, corrosion resistance.*

Необходимость повышения износостойкости и коррозионной стойкости изделий из стали и железа стимулировала разработки различных вариантов плазменных технологий модификации поверхности, в частности, плазмохимическое осаждение из паровой фазы (PCVD). Особый интерес вызывает такое покрытие, как SiCN, поскольку его нанесение на стальную поверхность способствует улучшению износостойкости и действует как протектор от окисления [1].

Определяющим при создании пленок Si-C-N с заданными характеристиками являются условия их осаждения. Несмотря на большое количество разных методов осаждения пленок Si-C-N, очень важно было исследовать, как влияют параметры осаждения PCVD на характеристики пленок, в частности, на коррозионно-защитные. Коррозионные характеристики пленок аморфного карбонитрида кремния ( $\alpha$ -SiCN) изучено ранее в работе [2].

Целью настоящей работы было изучение влияния условий осаждения покрытия SiCN на стальную подложку на структуру, твердость и эффективность защиты от коррозии в воде и 3 %-ном растворе NaCl.

## ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытие на основе Si–C–N осаждали из гексаметилдисилазана (HDMS, C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>NSi<sub>2</sub>) на лабораторной плазмохимической установке (ПХУ), смонтированной на базе вакуумного универсального поста ВУП-5. Более подробно конструкция установки, принцип ее работы и базовый режим осаждения описаны в работе [3]. Кроме прекурсора (гексаметилдисилазана), в молекуле которого есть все элементы будущей пленки, в реактор дополнительно вводили протоком водород (F<sub>H</sub>) и азот (F<sub>N</sub>) [4]. Подложки перед загрузкой в реактор подвергались обезжириванию в ультразвуковом диспергаторе. Непосредственно в реакторе перед началом осаждения проводили финишную ионную доочистку подложки в водородной плазме или азотирование поверхности ионной бомбардировкой поля смещения в азото-водородной плазме (табл. 1). Продолжительность осаждения для всех режимов была одинаковая – 60 min.

Покрытия осаждали на пластины углеродистой стали размером 15x15 mm. Конечную обработку их рабочей поверхности производили алмазной пастой АСМ 7/5ПОМД. Образцы для снятия инфракрасных спектров получали на монокремниевых пластинах с двухсторонней полировкой. Было получено четыре серии пленок. Режимы предварительной ионной обработки и осаждения пленок, некоторые их характеристики представлены в табл. 1

Таблица 1. Режимы осаждения пленок Si–C–N на стальную подложку  
Table 1. The deposition of Si–C–N films on the steel cover

Серия	Параметры осаждения				Толщина на стали, nm	H <sub>k</sub> , GPa	
	T <sub>s</sub> , °C	F <sub>H+HDMS</sub> , cm <sup>3</sup> /min	F <sub>N</sub> , cm <sup>3</sup> /min	Ионная обработка		на Si	на стали
ОР-43	400	12	2	2 min, F <sub>H</sub> =12 cm <sup>3</sup> /min	840	24.8	15.1
ОР-44	200	12	2	2 min, F <sub>H</sub> =12 cm <sup>3</sup> /min	940	13.9	13.9
ОР-45	200	12	2	20 min, F <sub>N</sub> =8 cm <sup>3</sup> /min и F <sub>H</sub> =12 cm <sup>3</sup> /min	760	10.8	10.6
ОР-46	200	0	8(F <sub>N+HDMS</sub> )	2 min, F <sub>H</sub> =12 cm <sup>3</sup> /min	517	12.5	11.7

Два режима нагрева держателя стальной подложки (T<sub>s</sub>=200°C и T<sub>s</sub>=400°C) выбраны для сравнения осажденных пленок на пористость и проникновение железа из подложки в пленку.

Толщину пленок определяли на оптическом интерференционном профилометре “Микрон-альфа”. Для исследования твердости осажденных пленок использовали микротвердомер Microhardness Tester Micromet 2103 BUEHLER LTD (USA) при нагружении на индентор 10 g в течении 20 sec. Структурные исследования пленки проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М методом на отражение в Cu<sub>Kα</sub>-излучении. Характерные межатомные химические связи в пленках Si–C–N определяли по инфракрасными (ИК) спектрам поглощения, полученным при комнатной температуре в пределах волновых чисел 400...4000 cm<sup>-1</sup> на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1202 ООО “Инфраспек”.

Химическое состояние поверхности пленок (на глубине до 50 Å) и их элементный состав, а также степень окисления элементов покрытия изучали методом рентгеновской электронной спектроскопии с использованием прибора UHV-ANALYSIS-System, SPECS (Германия).

Основными методами исследования коррозионно-электрохимических характеристик образцов сплавов были электрохимические методы (вольтамперометрический, хронопотенциометрический). Электрохимические исследования проводили с использованием компьютеризированного потенциостата-гальваностата PGSTAT 4-10 в 3-х электродной электрохимической ячейке. Испытания проводили в перемешиваемых аэрированных дистиллированной воде и 3%-ном NaCl при температурах 20...25°C. Поляризационные кривые снимали в режиме линейного изменения потенциала со скоростью 1 mV/sec. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения и приведены в тексте без пересчета на стандартный водородный электрод. Результаты обрабатывали статистически с ошибкой ±5 %.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что на всех режимах осаждения пленки имели толщину менее 1 μm (табл. 1). Твердость всех исследованных пленок была не менее, чем в 5 раз выше твердости стальной подложки (2 GPa).

Исследование структуры и фазового состава показало, что все исследованные пленки рентгеноаморфны. Инфракрасные спектры пленок, полученных образцов, характеризуются интенсивной широкой полосой пропускания в интервале  $550...1150\text{ cm}^{-1}$ , которая является суперпозицией трех основных типов связей Si-C ( $830\text{ cm}^{-1}$ ), Si-N ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) и Si-O ( $993\text{ cm}^{-1}$ ) [5]. Соотношение типов связей в пленке существенно зависит от природы транспортирующего газа (азот, водород). При использовании азота увеличивается количество Si-N связей в пленках. Понижение температуры подложки при осаждении пленок и использование водовода способствует гидрогенизации образующихся пленок. Влияние условий осаждения, в частности, температуры подложки, проявляется в формировании пленки с различной плотностью, так как от температуры подложки зависит подвижность и состав комплексов (особенно водородо-содержащих) формирующих пленку.

На рис.1 приведены фотоэлектронные спектры покрытий, из которых следует, что независимо от условий нанесения все они, кроме основных 3-х элементов покрытия (Si-C-N), содержат кислород. Железо во всех исследованных пленках не обнаружено.

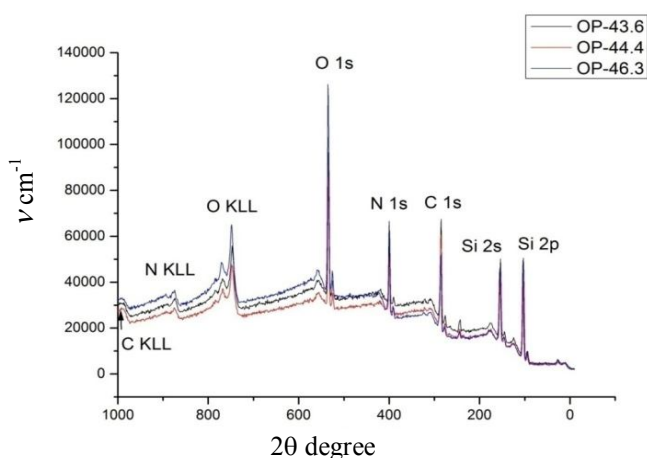


Рис. 1. РФЭС спектры, полученные с поверхности покрытий Si-C-N различной толщины.

Fig. 1. XPS spectra obtained from the surface of Si-C-N coatings of various thicknesses.

На следующем этапе работы решали задачу определения коррозионных характеристик образцов стали с различной толщиной покрытия в дистиллированной воде и 3 %-ном растворе NaCl. Начальный потенциал стальных образцов в обеих средах отрицательнее, чем у образцов с покрытиями. В процессе коррозии образцов стали в воде и растворе NaCl значения установившихся потенциалов  $E_{\text{сог}}$  отличались всего на  $0,04...0,05\text{ V}$  (табл. 2), что свидетельствует об ее активном растворении в обеих средах.

Таблица 2. Коррозионные характеристики образцов стали без и с покрытиями Si-C-N различной толщины в воде и в 3 %-ном растворе NaCl

Table 2. Corrosion characteristics of steel samples without and with Si-C-N coatings of different thickness in water and in 3% NaCl solution

Образец	Толщина пленок, nm	$E_{\text{сог}}$ , V в среде			Ток коррозии, $i_{\text{сог}}$ , mA/cm <sup>2</sup>		Скорость коррозии, g/m <sup>2</sup> h	
		H <sub>2</sub> O	NaCl	$\Delta E_{\text{сог}}$	H <sub>2</sub> O	NaCl	H <sub>2</sub> O	NaCl
Сталь3	-	-0.58	-0.62	0.04	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.0208	0.1870
Si-C-N 200°C	515	-0.16	-0.45	0.29	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0.0014	0.0360
	760	-0.11	-0.47	0.36	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	0.0013	0.0520
	940	-0.19	-0.54	0.35	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	0.0013	0.0130
Si-C-N 400°C	840	-0,21	-0.52	0.31	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.0011	0.0062

Для образцов с пленками характер зависимостей  $E_{\text{сог}}-\tau$ , полученных в воде и растворе натрия хлорида, существенно отличаются как между собой, так и от полученных на стальных образцах. На образцах с покрытием устойчивое значение  $E_{\text{сог}}$  в растворе NaCl достигается за короткое время (до 3...5 min) и в зависимости от толщины покрытия имеет значения от  $-0,45\text{ V}$  до  $-0,53\text{ V}$ . При экспозиции в воде в течение первых 10...15 min наблюдается смещение

потенциала образцов с покрытием на 0,3...0,4 V в область более положительных значений по сравнению со стальными образцами (табл. 2).

Из зависимости  $E_{\text{corr}}$  образцов от толщины покрытия Si-C-N видно, что в 3 %-ном растворе NaCl величина  $E_{\text{corr}}$  слабо зависит от толщины покрытия, и в большей степени эта зависимость проявляется при экспозиции в воде (рис. 2).

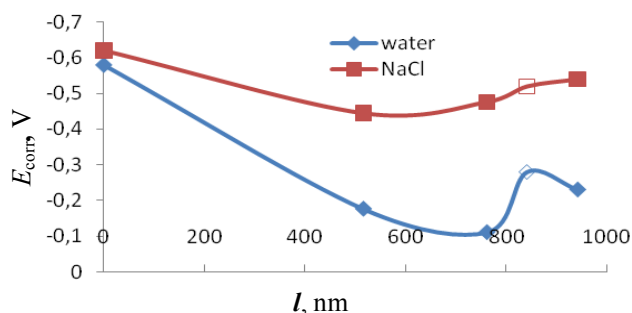


Рис. 2. Зависимость  $E_{\text{corr}}$  образцов стали с покрытиями Si-C-N от толщины покрытия при экспозиции в воде (2) и в 3 %-ном растворе NaCl (1).

Fig. 2. Dependence of the  $E_{\text{corr}}$  of steel samples with Si-C-N coatings on the coating thickness when exposed in water and in 3% NaCl solution.

Были сняты катодные и анодные поляризационные кривые на образцах с различной толщиной покрытия и для сравнения на образцах стальной подложки. На рис. 3 а представлены начальные участки поляризационных кривых, полученные на образцах стали. Видно, что в обеих коррозионных средах процессы протекают в области близких потенциалов, однако в растворе NaCl скорости как катодного, так и, особенно, анодного процессов возрастают на порядок.

Из представленных на рис. 3 б начальных участков катодных и анодных кривых, полученных на образцах с покрытиями, видно, что характер протекания обоих процессов определяется, в основном, составом среды, и в меньшей степени толщиной покрытия Si-C-N. Рассчитанные из начальных линейных участков поляризационных кривых скорости коррозии образцов с различной толщиной покрытия и для стали представлены в табл. 2. Токи коррозии также пересчитаны к скорости коррозии в весовых единицах [6]).

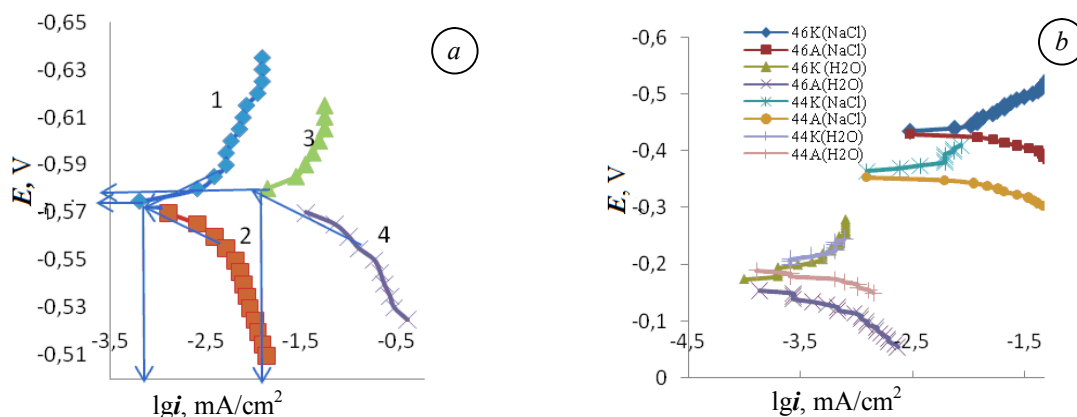


Рис. 3. Начальные участки анодных и катодных поляризационных кривых, полученные: а) на образце стальной подложки в воде (1, 2) и 3 %-ном растворе NaCl (3, 4); б) на образцах с толщиной покрытия 515 нм (OP46) и 940 нм (OR44) в воде и 3 %-ном растворе NaCl.

Fig. 3. The initial sections of the anode and cathodic polarization curves, obtained: a) on a sample of the steel substrate in water (1, 2) and 3% NaCl solution (3, 4); b) on samples with a coating thickness of 515 nm (OP46) and 940 nm (OR44) in water and 3% NaCl solution.

Из полученных данных следует, что скорость коррозии в воде образцов с различной толщиной покрытия практически одинаковая и составляет  $<1,5 \cdot 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, в то время как в растворе NaCl с ростом толщины покрытия она уменьшилась (табл. 2). Скорости коррозии образцов с различной толщиной покрытия Si-C-N в воде и растворе NaCl отличались в 10–30 раз.

Исследование состояния поверхности покрытия Si-C-N (940 nm) (аналогичный характер растворения наблюдался на всех исследованных покрытиях) после коррозионного растворения в зависимости от состава коррозионной среды показало, что происходит локальное растворение стальной подложки по разного рода дефектам, образующихся в защитных пленках SiCN при их формировании, само покрытие не растворяется (рис. 4).

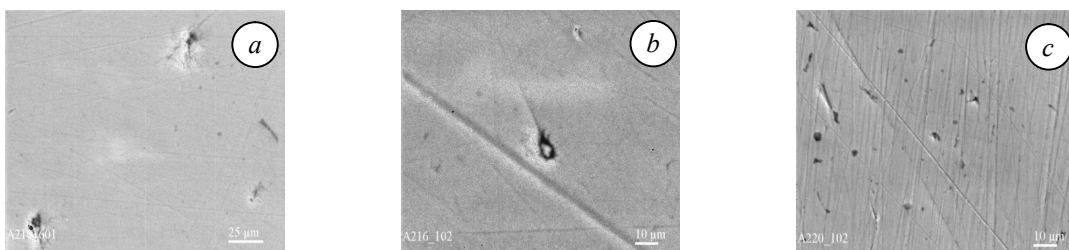


Рис. 4. Изображение поверхности покрытия Si–C–N (940 нм): исходное (a) и после анодного растворения в воде (b) и в 3%-ном растворе NaCl.  
 Fig. 4. The image of the surface of the Si–C–N coating (940 nm): the initial (a) and after the anode dissolution in water (b) and in 3% NaCl solution.

При экспозиции в воде происходит “залечивании” дефектов образующимся  $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и как следствие, наблюдается облагораживание  $E_{\text{сог.}}$ . В 3%-ном растворе NaCl образующийся в процессе растворения стальной подложки  $\text{FeCl}_2$  переходит в раствор [8], что приводит к увеличению размеров и количества дефектов в пленке (рис. 4 c).

### ВЫВОДЫ

В работе показано, что в зависимости от режимов плазмохимического процесса разложения гексаметилдисилазана на стальных пластинках формируются аморфные пленки Si–C–N толщиной 540...940 nm, имеющие твердость в 5 раз выше, чем твердость стальной подложки. Установлено, что для всех пленок характерно наличие 3-х основных типов связей: Si–C, Si–N и Si–O, количественное соотношение которых зависит от режима получения. Железо в исследованных пленках не обнаружено.

Исследование процессов коррозии и анодного растворения покрытий в воде и 3 %-ном растворе NaCl показало, что само покрытие устойчиво в обеих средах. Коррозионная стойкость образцов с покрытием определяется локальным растворением стальной подложки по разного рода дефектам, образующимся в защитных пленках SiCN при их формировании.

При экспозиции в воде происходит “залечивание” дефектов образующимся  $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и как следствие, наблюдается облагораживание  $E_{\text{сог.}}$ , а скорость коррозии образцов практически не зависит от толщины покрытия и составляет  $<1,5\cdot 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>. В 3%-ном растворе NaCl образующийся  $\text{FeCl}_2$  переходит в раствор, что приводит к увеличению размеров и количества дефектов в пленке со временем. С увеличением толщины покрытия скорость коррозии снижается в 5–6 раз. В зависимости от толщины защитного покрытия скорость растворения образцов в растворе NaCl в 10–30 раз выше, чем в воде.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications, ECS / Alain E. Kaloyeros, Fernando A. Jov, Jonathan Goff, Barry Arkles // Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – 6, № 10. – P. 691–714.
2. Formation of a  $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}_z$  thin layer via PCVD deposition of SiCN on a hot steel surface / Vlasova M., Martínez Meza E., Uruchurtu Chavarín J., Márquez Aguilar P.A., Kakazey M., Guardian Tapia R., Porada A., Shcherbakova L. // Ceramics International. – 2015. – Vol. 419. – P. 8849–8855.
3. Порада О.К. Вплив потенціалу зміщення на властивості Si–C–N плівок, отриманих на кремнії плазмохімічним методом із гексаметилдисилазану // Наноструктур. матеріаловед. – 2014. – № 3–4. – С. 3–14.
4. Evaluation of corrosion resistance of SiCN-coated metals deposited on an  $\text{NH}_3$ -radical-treated substrate / Harada T., Nakanishi H., Ogata T., Kadotani Y., Izumi A. // Thin Solid Films. – 2011. – 519. – P. 4487–449.
5. Structural and mechanical properties of amorphous silicon carbonitride films prepared by vapor-transport chemical vapor deposition / Awad Y., El Khakan M.A. i, Aktik C., Mouine J., Camiré N., Lessard M. // Surface & Coatings Technology. – 2009. – 204. – P. 539–545.
6. Клинов И.А. Коррозия химической аппаратуры коррозионностойкие материалы. Москва «Машиностроение», 1967. – С. 58.
7. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Ленинград «Химия», 1989. – С. 99–120.