

# ELEKTROKEMIJSKE IN POVRŠINSKO ANALITIČNE RAZISKAVE TRDIH NITRIDNIH PREVLEK

Ingrid Milošev, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1001 Ljubljana

## Electrochemical and surface analytical investigations on hard nitride coatings

### SUMMARY

Generally, transition metal nitrides exhibit high hardness, high melting point, good electrical and thermal conductivity, as well as chemical stability. Within the last decade the transition metal nitride coatings have been increasingly used for wear protection of various tools and machine components. Among these materials the industrial use of TiN has been widely accepted, although recently interesting properties of other nitride coatings have become recognized, e.g. CrN, TiCrN, TiAlN. In the present work the corrosion resistance of several nitrides has been investigated in aqueous solutions, as well as at elevated temperatures. Several selected studies carried out by electrochemical methods in conjunction with surface analysis techniques (XPS, AES, EDS, SEM, AFM) are presented.

### POVZETEK

V zadnjem desetletju so postale trde prevleke, izdelane iz nitridov prehodnih kovin, nenadomestljiv način zaščite pomembnih strojnih delov in orodij. Izmed teh materialov najpogosteje uporabljamo prevleke TiN, ki se odlikujejo z izrednimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi in privlačno zlato barvo. Čedalje večje zahteve posebnih industrijskih aplikacij so pripeljale do potrebe po novih materialih. Danes so se že uveljavile prevleke, izdelane iz nitridov drugih prehodnih kovin (CrN, ZrN, AlN) ali njihovih kombinacij (TiZrN, TiAlN). Čeprav se trde prevleke najbolj pogosto uporabljajo v tribologiji, njihove izredne lastnosti, ki vključujejo visoko trdoto, dobro električno in toplotno prevodnost ter kemijsko stabilnost, jim ponujajo možnosti uporabe tudi v druge namene.

V članku bom predstavila nekaj izbranih primerov raziskav korozije trdih prevlek v vodnih raztopinah in pri povišanih temperaturah. Posebno pozornost bom posvetila kombinaciji elektrokemijskih metod in metod površinske analize.

## 1 Uvod

Trajnost različnih orodij in strojnih delov je izredno odvisna od obrabe. Ker je danes čedalje več procesov avtomatiziranih in medsebojno povezanih, je nujno nemoteno delovanje vsakega posameznega sestavnega dela. Dolga obstojnost in zanesljivost le-teh sta pomembni, ne samo zaradi tehnoloških razlogov ampak tudi ekonomskih. Večina orodij za serijsko proizvodnjo, kot npr. svedri, navojna frezala, žage, skobelni noži itd., je izdelana iz hitroreznega jekla. Da bi zmanjšali stroške dela in povečali produktivnost, se za zaščito orodij že nekaj desetletij uporabljajo različni postopki "oplemenitja površin". Dobro je znano trdo kromanje, nitriranje v reaktivni atmosferi, anodno oksidiranje, nitriranje v plazmi, boriranje, itd. Pomanjkljivost vseh teh procesov, ki so osnovani bodisi na kemijskih in difuzijskih reakcijah je, da pri reakciji površine z reagentom prihaja do sprememb sestave ter mehanskih in triboloških lastnosti osnovnega materiala (podlage). Tem nezaželenim posledicam se lahko izognemo s fizikalnim nanašanjem iz parne faze (PVD)<sup>a</sup> /1/. Ti procesi omogočajo zaščito površine s trdo prevleko, katere specifične lastnosti se bistveno razlikujejo od tistih za osnovni material. Pod imenom trde prevleke razumemo tanke (3-5 μm) prevleke me-

hanično odpornih materialov. V ta namen najpogosteje uporabljamo nitride, karbide in boride prehodnih kovin (TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, CrN, ZrN, HfN, VC, BN). Le-ti dajejo izredno trdo in toplotno žilavo površino in imajo nizek koeficient trenja, odlično adhezijo ter relativno visoko električno in termično prevodnost. Nenazadnje, zaradi svojega atraktivnega videza, ki obsega cel spekter barv, jih uporabljamo tudi v dekorativne namene.

V številnih aplikacijah so trde prevleke izpostavljene agresivnemu okolju, npr. korozivnemu mediju, povišani temperaturi, napetostim, obrabi, itd. V takih razmerah prihaja do različnih sprememb na njihovi površini, pri čemer se spremenijo njihove lastnosti, s tem pa tudi njihova zaščitna sposobnost. Zato je korozijska odpornost, poleg trdote in mehanskih karakteristik, ena izmed pomembnih lastnosti teh materialov. Nitridi prehodnih kovin so relativno kemijsko inertni in stabilni materiali. Torej bi morali biti idealna zaščita podlag, na katerih so nanese. Ker je bila korozijska odpornost teh materialov zelo slabo raziskana, smo v zadnjih nekaj letih intenzivno študirali korozijsko vedenje različnih binarnih in ternarnih trdih prevlek v odvisnosti od njihove sestave, debeline, podlage itd. /2-6/. Zanimali so nas procesi, ki se odvijajo med korozijo v različnih korozijskih medijih in pri povišanih temperaturah. Pri študiju korozije navadno uporabljamo elektrokemijske metode. Naše raziskave smo obogatili še s površinsko-analitičnimi tehnikami: rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS)<sup>b</sup>, Augerjevo elektronsko spektroskopijo (AES)<sup>c</sup>, spektroskopijo energijske porazdelitve rentgenskih žarkov (EDS)<sup>d</sup>, vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM)<sup>e</sup> ter mikroskopijo na atomsko silo (AFM)<sup>f</sup>. V nadaljnjem besedilu bom predstavila nekaj izbranih primerov, ki predstavljajo presek naših raziskav korozije trdih prevlek.

## 2 Korozijsko vedenje trdih prevlek

### 2.1 Elektrokemijske meritve v kombinaciji z mikroskopijo in mikroanalizo (SEM in EDS)

Spošno obstajata dva tipa prevlek. Tiste, katerih korozijski potencial je bolj negativen glede na potencial podlage, npr. Zn ali Cd prevleke na železu, poznamo pod imenom "žrtvovane" prevleke. V tem primeru prevleka enakomerno korodira z določeno hitrostjo. Če ji zagotovimo zadostno debelino, bo tak način zaščite izredno uspešen. Poročnost pri tem nima pomembne vloge, saj kažejo pore v prevleki bolj pozitiven potencial glede na tistega, ki ga ima sama prevleka. Nasprotno vedenje pa izkazujejo prevleke, katerih potencial je bolj pozitiven glede na potencial podlage, npr. prevleke

<sup>a</sup> Physical Vapour Deposition (PVD)

<sup>b</sup> X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

<sup>c</sup> Auger Electron Spectroscopy (AES)

<sup>d</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

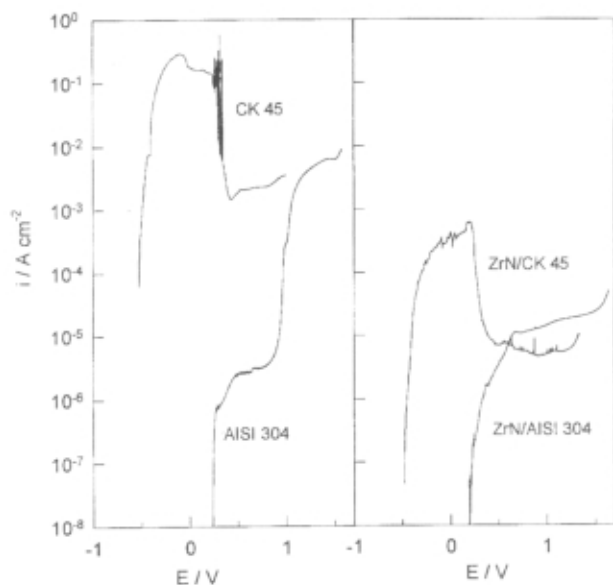
<sup>e</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>f</sup> Atomic Force Microscopy (AFM)

kroma na železu. V slednjo skupino sodijo tudi vse nitridne prevleke, ki so elektrokemijsko vedno bolj plemenite kot podlage, na katere so nanese (navadno jekla ali nerjavna jekla). V takih sistemih ima poroznost prevleke pomembno vlogo, saj pore v njej kažejo bolj negativen potencial, kot je tisti, ki jo ima sama prevleka. Skozi pore bo torej prišlo do raztapljanja osnovnega materiala (železa) in do lokalnega korozijskega napada. Tako vrsto korozije poznamo pod imenom jamičasta korozija (pitting). Ker lokalni korozijski napad lahko v relativno kratkem času pripelje do resnih poškodb funkcionalnih površin, so raziskave poroznosti plemenitih nitridnih prevlek izredno pomembne.

Za oceno poroznosti prevlek sem uporabila elektrokemijsko metodo potenciodinamske polarizacije. Kot bo razloženo v nadaljnjem besedilu, nam ta metoda omogoča pridobivanje tudi druge vrste podatkov. Če je prevleka porozna in v porah prihaja do raztapljanja materiala - navadno je to železo - iz podlage, lahko to zaznamo na tokovni krivulji, saj je metoda izredno občutljiva za spremembe koncentracije elektroaktivnih zvrsti. Čim večja je gostota anodnega toka, tem večje je raztapljanje železa skozi pore v prevleki. Oglejmo si naslednji zgled.

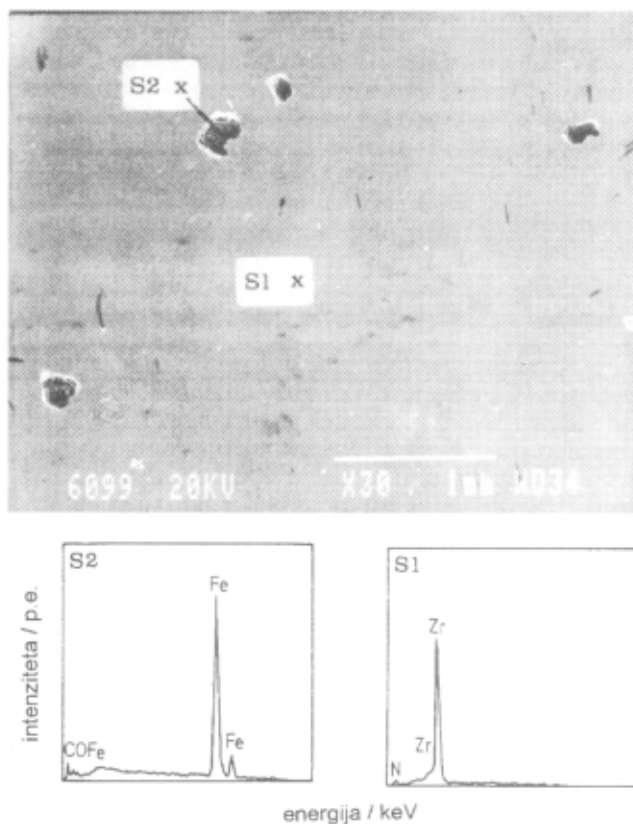
Prevleki ZrN sta nanese na dve elektrokemijski popolnoma različni podlagi: nerjavno jeklo (AISI 304) in nizkooglično jeklo (CK 45). Slika 1 prikazuje polarizacijske krivulje, izmerjene v žvepleni kislini za neprekruti in prekriti podlagi s prevleko ZrN /2,3/. Na potencialih, ki so bolj pozitivni od korozijskega, gostota toka, izmerjena na jeklu CK 45, hitro narašča in doseže vrednosti do  $10^{-1}$  A cm<sup>-2</sup>. To je območje aktivnega raztapljanja železa v obliki ionov Fe<sup>2+</sup>. Med 0 V do približno 0,6 V se pojavi nasičenje, kjer je gostota toka pod kontrolo difuzije ionov s površine. Nadaljnje povečanje potenciala povzroča močne oscilacije, ki mu sledi zmanjšanje gostote toka. Nerjavno jeklo je korozijsko bolj



Slika 1: Anodne polarizacijske krivulje, izmerjene v 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za jeklo (CK 45), nerjavno jeklo (AISI 304) in prevleke ZrN, debeline 3 μm, nanese na te podlage. dE/dt = 0,3 mV s<sup>-1</sup>. Potencial je podan glede na nasičeno kalomelovo elektrodo.

odporno od CK 45. Gostota toka je zelo nizka v celotnem potencialnem območju. Znano je, da korozijska odpornost nerjavnega jekla temelji na tvorbi pasivne plasti, ki je obogatena s kromovim oksidom. Oblika polarizacijske krivulje, izmerjene na jekleni podlagi, prekriti s prevleko ZrN, je zelo podobna tisti za neprekruto podlago. Gostote toka so nižje za tri velikostne razrede. Ker pa je gostota toka merilo korozijske odpornosti, nam to potrjuje, da nanos trde prevleke izboljšuje korozijske lastnosti podlage, na katero so nanese. V območju od -0,25 V do 0,25 V se pojavi izrazit vrh anodnega toka, ki označuje raztapljanje železa skozi pore. Mikroskopska analiza površine dokazuje, da se na posameznih mestih pojavljajo jamice (slika 2), čeprav je večji del površine ostal sijajen in nekorodiran. Metoda EDS nam omogoča analizo izredno majhne površine (<1 μm) na vzorcu in jo zato lahko uporabimo za analizo lokalnih sprememb koncentracije na površini. Slika 2 prikazuje, kako se znotraj por tvori železov oksid, kar potrjuje elektrokemijske meritve (slika 1). Na nekorodirani površini smo izmerili le signala cirkonija in dušika (slika 2). Za razliko od prevleke ZrN na jeklu pa na nerjavnem jeklu ni podvržena jamičasti koroziji.

Korozijska odpornost je odvisna od tipa podlage in tudi od številnih drugih dejavnikov, kot so npr. debelina in sestava prevleke, temperatura podlage med nanašanjem, vmesna kovinska plast, itd. /6/. Z optimizacijo vseh navedenih parametrov lahko izdelamo prevleke, ki izkazujejo dobro korozijsko odpornost.

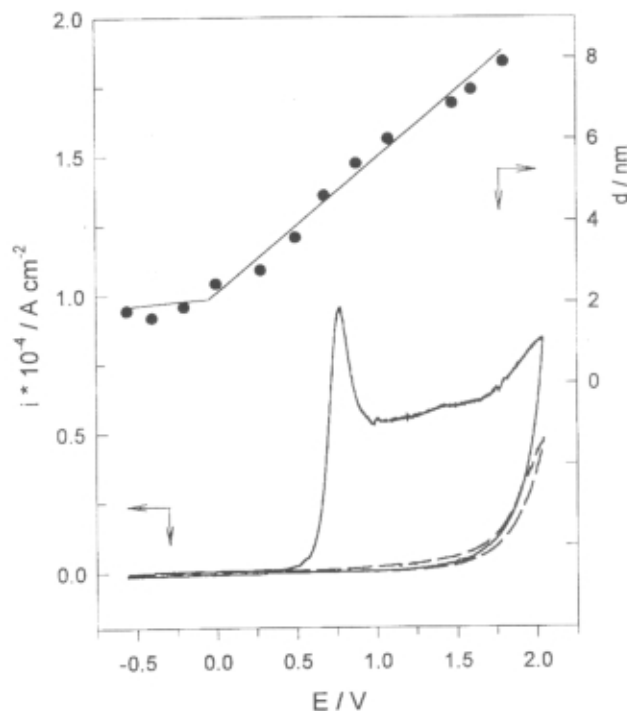


Slika 2: Posamezne jamice na površini ZrN prevleke na jeklu (CK 45) po polarizacijskem ciklu (slika 1). Spektri EDS, ki so bili posneti na lokalnih mestih na površini, potrjujejo, da se v jamicah tvori železov oksid, medtem ko ostane površina prevleke ZrN nespremenjena.

## 2.2 Elektrokemijske meritve v kombinaciji z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS)

V prejšnjem poglavju smo primerjali polarizacijske krivulje, izmerjene za prekrte in neprekrte podlage. Čeprav sedaj vemo, da nanos trde prevleke na podlago izboljša njeno korozijsko odpornost, še vedno ne poznamo procesov, ki se odvijajo na površini same prevleke med elektrokemijsko polarizacijo. Ali prihaja do spremembe sestave na njeni površini, kakšna plast se tvori, kakšna je njena debelina in struktura? Povezava metode elektrokemijske polarizacije z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) nam ponuja odgovor na ta vprašanja /2-6/. Oglejmo si zgled take študije na prevlekah ZrN. Na sliki 3 je podana polarizacijska krivulja, izmerjena na prevleki ZrN v ftalatnem pufru, pH=5,0. Anodni tokovni vrh se pojavlja pri 0,7 V, čemur sledi padec gostote toka. Nadaljnje povečanje elektrodnega potenciala ne vpliva na velikost gostote toka. Le-ta začne ponovno naraščati pri 2,0 V, kjer se začne izločanje kisika.

Da bi pojasnila posamezna področja na polarizacijski krivulji, sem prevleke potenciostatsko oksidirala pri različnih potencialih v območju od -0,6 V do 1,8 V. Oksidacijo sem izvedla v posebni komori, ki je bila povezana z analizno komoro spektrometra. Na ta način vzorec po oksidaciji ni prišel v stik z zunanjo atmosfero (kvazi *in situ* analiza) /7/. Oksidaciji je sledila analiza XPS.

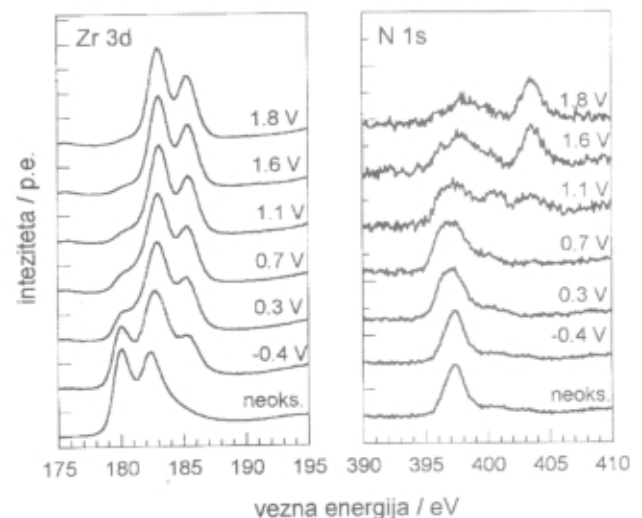


Slika 3: Ciklični voltamogrami (- 1. cikel, - - 2. cikel), izmerjeni v ftalatnem pufru, pH=5,0, na prevleki ZrN debeline 3 μm.  $dE/dt = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; Potencial je podan glede na standardno vodikovo elektrodo. Zgornji del slike prikazuje odvisnost debeline nastale oksidne plasti od potenciala. Debelina je izračunana na podlagi XPS analize spektrov (glej sliko 4).

Zaradi pojava kemijskega premika nam analiza XPS ponuja podatke o kemijski sestavi na površini, kot tudi o oksidacijskem stanju posameznih elementov /8/. Na sliki 4 so podani spektri Zr 3d in N 1s, ki sem jih izmerila po oksidaciji prevlek ZrN pri različnih potencialih. Za primerjavo sem podala tudi spektre, ki sem jih posnela pri neoksidiranem vzorcu. V tem primeru se je vrh Zr 3d<sub>5/2</sub> pojavil pri 180 eV. Oksidacija povzroča postopno zmanjšanje intenzitete vrha in premik vezne energije vrha v območje od 182 do 182,5 eV. Ta pojav sem pripisala tvorbi oksinitridne plasti, Zr(N,O). Po oksidaciji pri potencialih, bolj pozitivnih od 0,7 V, se je vrh Zr 3d<sub>5/2</sub> pojavil pri 183 eV, kar odgovarja tvorbi ZrO<sub>2</sub> /5/. Spremembe, ki jih istočasno opazimo pri signalu dušika, so tudi podane na sliki 4. Vrh N 1s se pri neoksidiranem vzorcu nahaja pri 397,3 eV. Oksidacija povzroča postopno razširitev vrha proti nižjim oziroma višjim energijam. Ta pojav označuje tvorbo oksinitridnih vrst /5/. Ko potencial oksidacije preseže 0,7 V, se vezna energija vrha N 1s premakne proti višjim vrednostim, 403-404 eV, kar odgovarja tvorbi molekularnega dušika, N<sub>2</sub>. Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo, na kakšen način se odvija oksidacija prevleke ZrN. Čeprav na potencialih, nižjih od 0,5 V, ne opazimo na polarizacijski krivulji nobenih posebnosti, spektri XPS nakazujejo, da se na površini tvori tanka plast cirkonovega oksinitrida, Zr(N,O). V območju anodnega tokovnega vrha se začne tvorba ZrO<sub>2</sub>, ki postopoma prekrije površino ZrN in se izloča kot posebna plast na površini. S tem se na površini vzpostavi pasivno stanje (slika 3). Reakcija poteka takole:



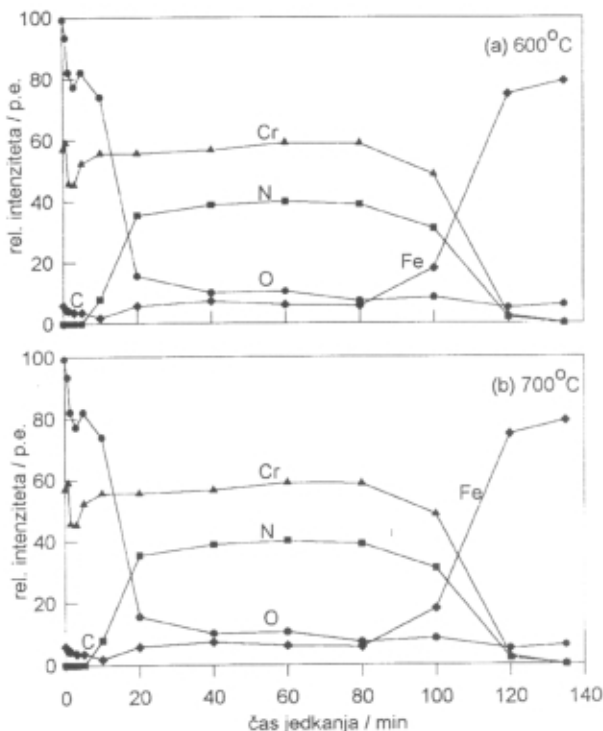
Molekularni dušik, ki se pri tem sprošča, se delno izloča v raztopino, delno pa se vgrajuje v plast ZrO<sub>2</sub>, kar dokazuje pojav vrha pri 404 eV (slika 4). Analiza izmjernih spektrov XPS s pripravljenimi standardi nam omogoča izračun sestave in debeline plasti, nastale pri oksidaciji /5/. V zgornjem delu slike 3 je podana odvisnost debeline te plasti od potenciala oksidacije. Pri potencialih, bolj pozitivnih od 0 V, debelina plasti linearno narašča in je po oksidaciji pri 1,8 V približno 8 nm.



Slika 4: Spektri XPS Zr 3d in N 1s, izmerjeni na površini prevleke ZrN po oksidaciji na različnih potencialih v ftalatnem pufru, pH=5,0. Med oksidacijo in analizo XPS vzorec ni prišel v stik z zunanjo atmosfero (kvazi *in situ*).

### 2.3 Visokotemperaturna oksidacija v kombinaciji s tehnikami XPS, AES, EDS in AFM

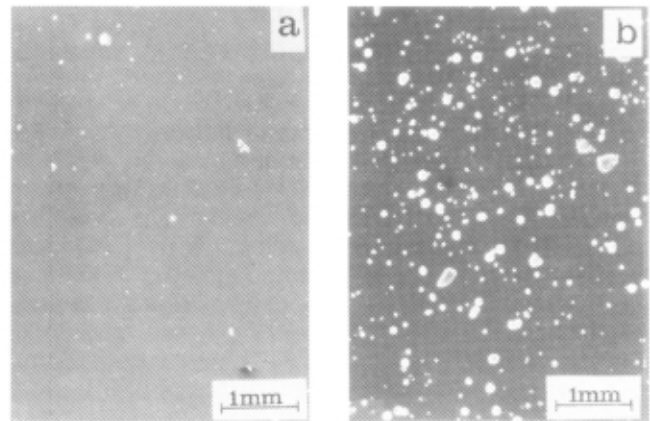
Pri študiju oksidacije zelo tanke prevleke ( $0,34 \mu\text{m}$ ) CrN, nanasene na jeklo, sem spremljala sestavo oksidne in nitridne faze ter na fazni meji prevleka/podlaga /6/. Prevleke sem oksidirala 90 minut pri  $450$  do  $750^\circ\text{C}$  v atmosferi kisika. Nastale plasti sem analizirala s tremi tehnikami, ki se odlikujejo z visoko prostorsko ločljivostjo: SAXPS<sup>g</sup>, točkovno AES<sup>h</sup> ter analizo EDS. Morfološke spremembe na površini vzorca smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Oksidacija pri  $450^\circ\text{C}$  povzroča tvorbo le zelo tanke ( $1-2 \text{ nm}$ ) oksinitridne plasti na površini nitridne prevleke. Notranjost prevleke, kot tudi fazna meja prevleka/podlaga, ostanejo nespremenjene. Na sliki 5 so podani globinski profili XPS, ki sem jih posnela po oksidaciji pri  $600^\circ$  in  $700^\circ\text{C}$  (analizirana površina vzorca je bila približno  $1 \text{ cm}^2$ ). Pri  $600^\circ\text{C}$  se na površini izloča oksidna plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , katere debelina doseže približno  $60 \text{ nm}$  (slika 5a). Poleg signala kroma in kisika lahko zaznamo tudi slaboten signal železa. Čeprav je struktura neoksidiranega dela prevleke še vedno nespremenjena, se znotraj te faze pojavlja železo. Nadaljnje povečanje temperature povzroča povečanje debeline oksidne plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Istočasno se čedalje več železa pojavlja v prevleki kot tudi na njeni površini (slika 5b). Vrh železa je pri  $709,5 \text{ eV}$ , kar dokazuje, da je le-to v obliki  $\text{FeO}$  /6/.



Slika 5: Globinska profila plasti, ki se tvorita pri oksidaciji prevleke CrN, debeline  $0,34 \mu\text{m}$  na jeklu pri (a)  $600$  in (b)  $700^\circ\text{C}$ . Profila sta izmerjena s kombinacijo analize XPS in ionskega jedkanja. Hitrost jedkanja, določena s  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  standardom, je bila  $4,4 \text{ nm min}^{-1}$ .

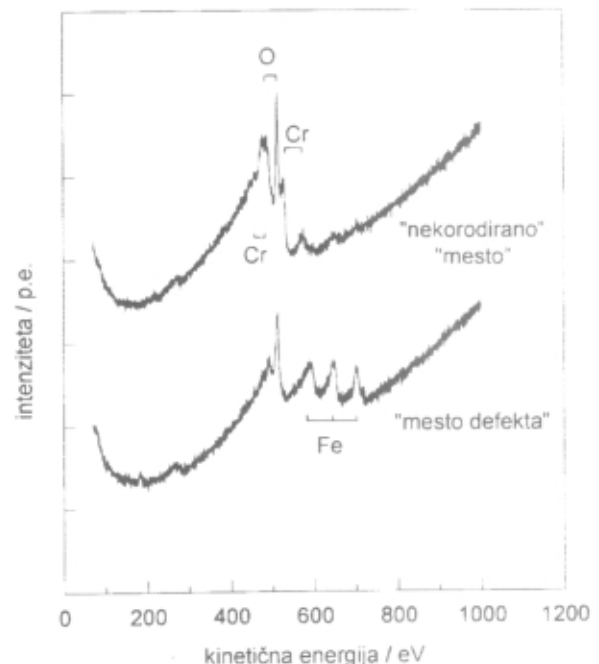
<sup>g</sup> Small Area X-ray Photoelectron Spectroscopy (SAXPS)

<sup>h</sup> Point Auger Electron Spectroscopy (PAES)



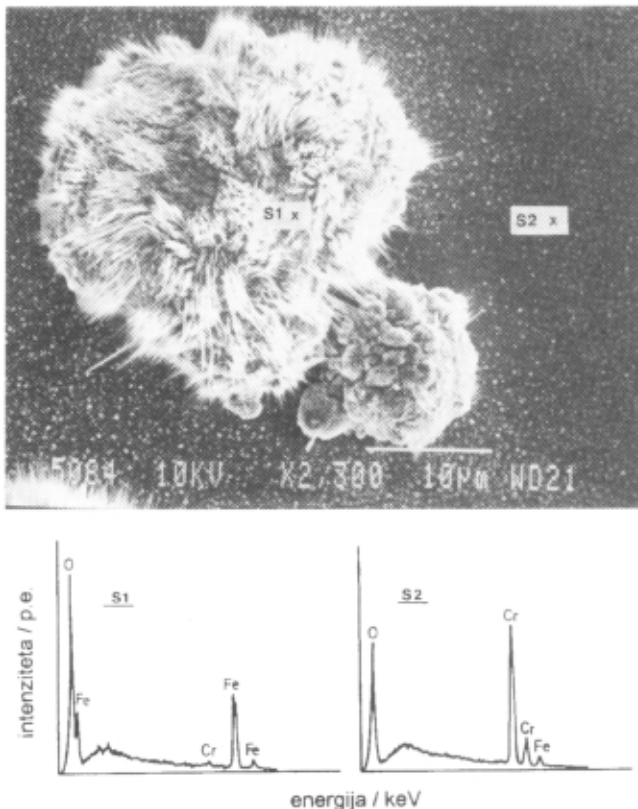
Slika 6: Površina vzorca CrN po oksidaciji pri (a)  $600$  in (b)  $700^\circ\text{C}$ .

Po oksidaciji pri  $750^\circ\text{C}$  je nitridna prevleka popolnoma oksidirala in se na površini tvori mešanica kromovih in železnih oksidov. Pri povečani temperaturi se na površini prevleke pojavlja čedalje več defektov (slika 6). Da bi lahko analizirali lokalne spremembe sestave v njih ter na okolni površini, smo uporabili površinske analitične tehnike z visoko prostorsko ločljivostjo. Namesto analize XPS, pri kateri je premer analizirane površine približno  $1 \text{ cm}$ , le-to lahko zmanjšamo na  $600 \mu\text{m}$  (SAXPS). Isti instrument (ESCALAB 200-X) nam omogoča še bolj detajlno analizo, in sicer z uporabo točkaste AES analize, pri kateri je ločljivost manjša od  $5 \mu\text{m}$ . Površino vzorca lahko opazujemo s sekundarnim elektronskim detektorjem z elektronsko puško (SED) in tako točno določimo mesto, na katerem želimo narediti analizo. Slika 7 prikazuje primer AES analize na "defektu" in "nekorodirani" površini. Čeprav že z



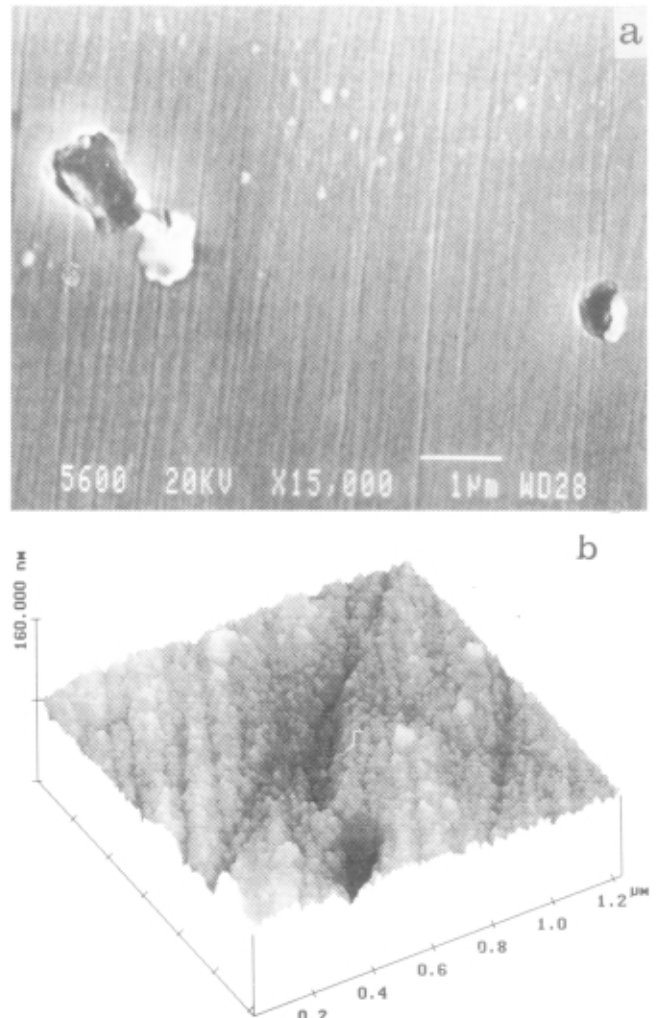
Slika 7: Točkasta analiza AES posameznih mest na oksidirani površini prevleke CrN na jeklu. "Defekti" so mesta, na katerih se tvori  $\text{FeO}$ . Preostala površina je prekrita s plastjo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ki je produkt oksidacije CrN. Morfologija "defekta" je podana na sliki 8.

uporabo SAXPS opažamo razlike sestave /6/, šele analiza AES podaja točne podatke o lokalnih spremembah sestave na površini (slika 7). Na nekorodiranem mestu zaznamo le signala kroma in kisika, ki odgovarjata plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . V defektu je sestava popolnoma drugačna. Namesto signala kroma zaznamo karakteristične signale železa. Analizo AES potrjuje tudi kasneje narejena EDS (slika 8). Spekter, ki je posnet na oksidni površini, ne kaže defektov, in vsebuje le signala kroma in kisika, medtem ko se v področju defekta pojavljata signala železa in kisika. Očitno je torej, da se z oksidacijo prevleke CrN tvori plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , v kateri se na posameznih mestih pojavljajo "otočki" ali "defekti", ki so iz železovega(II) oksida, FeO.



Slika 8: Posnetek SEM značilne morfologije "defektov". Analiza EDS potrjuje tvorbo FeO in s tem tudi meritve AES, podane na sliki 7.

Kako prihaja do tvorbe FeO na površini plasti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ? Da bi lahko odgovorili na to vprašanje, smo izkoristili tehnike za študij morfologije in topografije površine. Analiza SEM dokazuje, da je površina neoksidiranih prevlek izredno homogena in gladka. Kljub temu se na posameznih mestih pojavljajo jamičasti defekti (pore) premera od 0,5 do 1  $\mu\text{m}$  (slika 9a). Moram poudariti, da je število takih defektov zelo majhno ( $\sim 10$  na  $1\text{cm}^2$ ). Mikroskopsko analizo smo potrdili z AFM, ki omogoča študiranje topografije površine na atomskem nivoju (slika 9b). Fina, gosta struktura je prekinjena z linearnimi defekti, ki so posledica priprave površine. Poleg teh opazimo tudi jamičaste defekte, katerih oblika in velikost ustrezajo tistim, ki smo jih našli že z mikroskopsko analizo (SEM) (slika 9a). Ti defekti so obkroženi s fino gosto strukturo, v kateri velikost zrn doseže približno 40-50 nm.



Slika 9: (a) SEM posnetek in (b) AFM posnetek posameznih jamičastih defektov v prevleki CrN. Prevleka sicer kaže gsto in homogeno strukturo.

Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo /6/, da se z oksidacijo CrN pri temperaturah, višjih od  $450^\circ\text{C}$ , na površini nitridne prevleke tvori plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ki se izloča kot posebna faza. S povečanjem temperature debelina oksidne plasti narašča. Istočasno s procesom oksidacije CrN poteka tudi oksidacija železa iz podlage. Železo difundira skozi prevleko CrN in plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Na zunanji fazni meji se potem tvori FeO. Te "otočke" FeO obkroža plast  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Difuzija železa se verjetno začne v porah na fazni meji prevleka/podlaga. Pri višjih temperaturah se ta mehanizem spremeni, kar lahko sklepamo na osnovi dejstva, da je jamičastih defektov (por) v neoksidiranih prevlekah zelo malo in da torej ne morejo pojasniti tvorbe tako velikega števila "otočkov" FeO pri višjih temperaturah. Zato domnevamo, da se defektna mesta pojavljajo zaradi razlike temperaturnih razteznostnih koeficientov ( $\alpha$ ) jekla in CrN. Vrednost  $\alpha$  za jeklo je  $11,1-13,9 (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ , medtem ko je za CrN le  $0,7 (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ . Velik temperaturni razteznostni koeficient železa ima za posledico veliko spremembo volumna, pri čemer nastajajo napetosti, ki porušijo adhezijo na notranji fazni meji prevleka/podlaga. Končna posledica tega je difuzija in penetracija železa skozi prevleko.

Kot sem že razložila pri elektrokemijski koroziji (poglavje 2.1), igra debelina prevleke ključno vlogo pri določanju odpornosti sistema kot celote. Moram poudariti, da je prikazana študija zamišljena kot modelna študija. Prevleke CrN z večjo debelino, 3  $\mu\text{m}$ , se uspešno uporabljajo pri povišanih temperaturah.

### 3 Sklep

Proces korozije trdih prevlek je odvisen od vrste različnih dejavnikov: tipa prevleke, njene debeline, sestave, mikrostrukture, tipa podlage, vrste korozijskega medija, prisotnosti agresivnih ionov, temperature, mehanskih napetosti, itd. Navedeni zgledi dokazujejo, da nam šele kombinacija različnih elektrokemijskih in modernih površinsko-analitičnih metod, omogoča razumevanje procesov, ki se odvijajo na površini prevleke in fazni meji prevleka/podlaga.

### Zahvala

Nitridne prevleke so pripravili v Odseku za tanke plasti in površine Instituta "Jožef Stefan". Vodji tega odseka, prof.dr. Borisu Navinšku, in dr. Petru Panjanu se zahvaljujem za pripravo vzorcev in številne diskusije. Vse

analize XPS in AES sem naredila med nekajkratnim strokovnim izpopolnjevanjem v skupini prof.dr. H.-H. Strehblowa z Instituta za fizikalno kemijo in elektrokemijo Univerze v Düsseldorfu, Nemčija. Zoranu Samardžiji, dipl.ing., iz Odseka za keramiko IJS se zahvaljujem za analize SEM in EDS, dr. Igorju Muševiču iz Odseka za fiziko trdne snovi IJS pa za analize AFM.

### 4 Literatura

- /1/ P. Panjan, B. Navinšek, A. Žabkar, Vakuumist, 13/4, 1993, 22
- /2/ I. Milošev, Disertacija, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani, 1993
- /3/ I. Milošev, B. Navinšek, H.-H. Strehblow, Corrosion Properties of Hard PVD Nitride Coatings, Scientific Series, Forschungszentrum Jülich GmbH, ISBN 3-89336-179-0
- /4/ I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Huković, Surf. Inter. Anal., 23, 1995, 529
- /5/ I. Milošev, H.-H. Strehblow, M. Gaberšček, B. Navinšek, Surf. Inter. Anal., 24, 1996, 448
- /6/ I. Milošev, J.-M. Abels, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Huković, J. Vac. Sci. Technol., A14, 1996, 2527
- /7/ S. Haupt, U. Collisi, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, J. Electroanal. Chem., 194, 1985, 179
- /8/ Practical Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs, M.P. Seah (editors), John Wiley & Sons, Chichester, 1983

## Pregled delovanja DVTS in dela I.O. društva v obdobju med občnima zboroma 5.10.95 in 11.12. 97

(iz poročila predsednika društva na občnem zboru 11.12.1997)

IO je imel v tem obdobju 11 sej (95-1, 96-4, 97-6) s povprečno udeležbo 8 članov. Koliko smo bili "živi", je razvidno iz naslednjega spiska opravljenih aktivnosti:

- naša revija Vakuumist je izhajala redno, to je 4-krat vsako leto
- preštudirali smo statut DVTS in vnesli popravke, skladno z novim zakonom
- izvedli oz. soorganizirali smo naslednje konference:
  - 4. srečanje s hrvaškimi kolegi maja 1996 v Zagrebu
  - 4. posvetovanje o materialih in tehnologijah 2.-4. okt. 96 v Portorožu
  - 5. posvetovanje o materialih in tehnol. 1.-3. okt. 97 v Portorožu z dnevom posvečenim jubilanu dr. Gasperiču (predavatelja Dobrozemsky, Segovia)
  - 7. vakuumska konf. sosednjih dežel (JVC-7) letos spomladi v Debrecenu (Madžarska),
  - Posvetovanje o netesnosti 22. 10. 97 v Ljubljani (skupno 41 udeležencev)
- tiskali smo knjige oz. sodelovali pri njihovi izdaji:
  - Osnove vak. tehnike (OVT) za vzdrževalce naprav (jeseni 96), 300 izvodov po 118 strani
  - 100 let Brawnove elektronke (96, skupaj z uredništvom ŽIT, posebni izvod ŽIT)
  - Zbornik predavanj s Posv. o netesnosti (verjetno bo izšel še letos v manjši nakladi),
- organizirali smo obisk in predavanje prof. Robinsa (predsednik IUVESTA), 6.6.97 na IMT v Lj.,
- tečajev je bilo bolj malo; izvedli smo le tri:

- za vzdrževalce naprav, standardno na IEVT, nov. 95 (10 udeležencev)
- za vzdrževalce, posebni tečaj v Gorenju, jesen 96 (33 udel.),
- za sodelavce Saturnusa, Autoopreme, Difuzijske črpalke (20 udeležencev), zima 96
- imeli smo stike z naslednjimi društvi oz. zvezami: IUVESTA, EZS, ZITS, ZSITS, Društvo vzdrževalcev Slovenije, Društvo za neporušne raziskave in Slovensko društvo za materiale (predvsem udeležba na nekaterih njihovih sestankih in srečanjih)
- izvedli smo podporo prof. Vodopivcu pri izvolitvi v državni svet
- naši člani so aktivno sodelovali na številnih znanstv. konferencah v tujini
- dobro je bilo sodelovanje z IUVESTA, kjer je naši predstavnici M. Jenko, odgovorni za problematiko razvoja vak. tehnike v manj razvitih deželah, uspelo pridobiti sredstva v ta namen za naslednje leto,
- organizirali smo strokovno ekskurzijo v podjetje SAES-Getters v Lainate pri Milanu (14.6.96),
- učvrščujejo se stiki z evropskimi vakuumskimi društvi: naš predstavnik (Pregelj) se je udeležil konference in slovesnosti ob 25-letnici švedskega vak. društva (Linkoping, avg. 97),
- za dvig kvalitete predavanj na tečajih in strok. srečanjih smo pridobili: moderen episkop VEGA, dia projektor BRAUN-Paximatmultimag in komplet presojnic IUVESTA z vsebino za predavanja na izobraževalnih tečajih

Mag. Andrej Pregelj, predsednik DVTS