

RECUBRIMIENTOS DE NITRUROS METÁLICOS DEPOSITADOS CON UBM: TECNOLOGÍA EFICIENTE Y AMBIENTALMENTE LIMPIA

METAL NITRIDE COATINGS DEPOSITED BY UBM: EFFICIENT AND ENVIRONMENTALLY CLEAN TECHNOLOGY

JHON OLAYA

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, jjolayaf@unal.edu.co

DIANA MARULANDA

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia

SANDRA RODIL

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

Recibido para revisar Febrero 19 de 2009, aceptado Septiembre 7 de 2009, versión final Octubre 6 de 2009

RESUMEN: El objetivo de esta investigación es estudiar la influencia de la configuración del campo magnético sobre los parámetros del plasma y algunas propiedades de recubrimientos de TaN, TiN, NbN, ZrN y CrN producidos con un sistema de sputtering con magnetron desbalanceado (UBM). Este sistema permite modificar la densidad de corriente iónica y la energía de los iones que llegan al sustrato por medio de la variación en la configuración del campo magnético sin modificar otras condiciones del depósito. Las diferentes configuraciones del campo magnético se cuantificaron a través del coeficiente de desbalance, K_G , el cual es proporcional a la posición del punto de campo cero del magnetron. El efecto más importante del aumento del bombardeo iónico al variar la configuración del campo magnético se observó en la microestructura de las películas, particularmente en la orientación preferencial. Usando la configuración $K_G = 1.3$, se observó la orientación preferencial [200] en todos los recubrimientos. Sin embargo, cuando $K_G = 0.85$ la respuesta fue diferente para cada material. Otra consecuencia del aumento del bombardeo iónico fue el aumento de los esfuerzos residuales de compresión que resultó mayor para las películas de TaN, mientras que en las películas de CrN se obtuvo la menor concentración de esfuerzos. Las durezas más altas se observaron en las películas de TaN, NbN y ZrN, la mejor resistencia a la corrosión en las películas de ZrN y la mejor resistencia al desgaste en las películas de NbN.

PALABRAS CLAVE: Sputtering con magnetron desbalanceado, UBM, nitruros metálicos, recubrimientos duros.

ABSTRACT: The aim of this research is to study the influence of the magnetic field configuration on the plasma parameters and other TaN, TiN, NbN, ZrN and CrN coating properties produced by the Unbalanced Magnetron Sputtering system (UBM). This system allows modifying the ionic current density and the energy of the ions that arrive at the substrate, through the variation in the magnetic field configuration without modifying other deposition conditions. The different configurations of the magnetic field were quantified through the unbalance coefficient, K_G , which is proportional to the position in the magnetron zero field. The most important effect of the increase of the ionic bombardment when varying the magnetic field configuration was observed on film microstructure, particularly on preferred orientation. [200] preferred orientation was observed in all coatings when using $K_G = 1.3$ configuration. However, for $K_G = 0.85$ the answer was different for each material. Another consequence of increasing ionic bombardment was the compressive residual stress increase which resulted higher for TaN films as CrN films presented the lower stress concentration. Higher hardness was observed for TaN, NbN and ZrN films, ZrN films had higher corrosion resistance, and NbN films presented higher wear resistance.

KEYWORDS: Unbalanced Magnetron Sputtering, UBM, metal nitrides, hard coatings.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de nitruros metálicos de transición (NMT) son empleados ampliamente en la industria porque han demostrado su utilidad al mejorar las propiedades tribológicas de los aceros, permitiéndoles así ser competitivos con las nuevas exigencias del mercado. Además, presentan bajos coeficientes de fricción, elevada dureza, resistencia a la corrosión y la abrasión, adecuada adherencia, y permiten dar tonalidades de colores brillantes y decorativos [1-3]. Por ello, son ampliamente usados en la industria de alimentos, metalmecánica, aeronáutica, electrónica, petroquímica y biomaterial, entre otros. A pesar del incremento comercial de los recubrimientos duros, y un gran volumen de literatura científica disponible, existe aún un pobre entendimiento de la relación entre los parámetros de depósito de la película y la microquímica y microestructura de las películas. Esto se debe a la complejidad de los procesos de depósito y en muchos de los casos a una pobre caracterización de las películas.

Es posible depositar los NMT por una gran variedad de técnicas de fase vapor, PVD (Physical Vapor Deposition-Deposición Física en Fase de Vapor). El proceso PVD está basado en la vaporización o pulverización de un blanco, es decir, el material del recubrimiento, por técnicas térmicas y no térmicas. Actualmente se investiga tanto a nivel básico como de desarrollo industrial una gran diversidad de técnicas y equipos de PVD asistidos por plasma para mejorar la calidad de los recubrimientos y generar nuevas estequiometrías. Uno de los avances más importantes es la introducción del sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado, con el cual se han logrado avances importantes para obtener estructuras más densas y equiaxiales en películas metálicas. Este sistema se fundamenta en el incremento del campo magnético en los imanes externos del magnetrón, tal que algunas de sus líneas magnéticas se dirijan hacia el sustrato y un cierto número de electrones sigan las líneas de campo magnético en dirección al sustrato [4]. Estos electrones a su vez, arrastran iones del blanco hacia el sustrato por la atracción coulombiana, logrando así una mayor densidad de corriente

iónica sobre el sustrato. Este mayor bombardeo iónico ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad.

Existen dos formas para variar el campo magnético en el magnetrón o desbalancear el magnetrón. La primera configuración se conoce como UBM (por sus siglas en inglés, UnBalanced Magnetron), y se basa en el refuerzo del campo magnético de los imanes permanentes externos con respecto al imán del centro del magnetrón. Dado que el polo externo es mucho más fuerte que el polo interno, existen líneas del campo magnético que sirven de guías para los electrones y los iones hacia el sustrato (ver figura 1a). Esta geometría es la que se empleará para depositar los recubrimientos en esta investigación. En el segundo caso (ver figura 1b), una bobina colocada externamente al magnetrón genera un campo magnético uniforme en la región del sustrato, este sistema se conoce como el sistema MAC (por sus siglas en inglés, Magnetron with Adicional Electromagnetic Coils) [5].

En un sistema UBM con campos magnéticos variables se puede estimar cuantitativamente el grado de desbalance de las líneas del campo magnético mediante el coeficiente de desbalance geométrico K_G . K_G determina el nivel de desbalance de un magnetrón por medio de la siguiente relación [5]:

$$K_G = \frac{B_{z=0}}{2R} \quad (1)$$

Donde R es el radio promedio de la zona erosionada y $B_{z=0}$ que se le conoce como el punto de campo cero en un magnetrón, es la distancia donde la componente B_z toma el valor de cero, el cual es determinado midiendo desde la superficie del blanco y en el eje central del mismo. K_G está directamente relacionada con el punto de campo cero del magnetrón, es decir, el magnetrón adquiere una configuración menos desbalanceada cuando mayor es el valor K_G .

En resumen el sistema catódico con magnetrón desbalanceado ofrece las siguientes ventajas [6-7]:

- Es un proceso no tóxico y produce mínima contaminación ambiental.
- Existe mejor control de las propiedades superficiales en cuanto a la profundidad y la composición del recubrimiento, mediante una combinación apropiada de las variables del proceso.
- Permite recubrimientos de alta pureza, uniformes y de gran adherencia en sustratos de gran área
- Se pueden obtener películas de alta densidad a bajas temperaturas normalizadas.
- Aumenta la reactividad del plasma

Actualmente este proceso es una alternativa limpia ambientalmente para reemplazar recubrimientos decorativos duros y de adecuada resistencia a la corrosión obtenidos por procesos electroquímicos. El desarrollo de tecnologías “limpias” en los procesos de manufactura es hoy una tarea esencial requerida por las leyes y programas de los países industrializados.

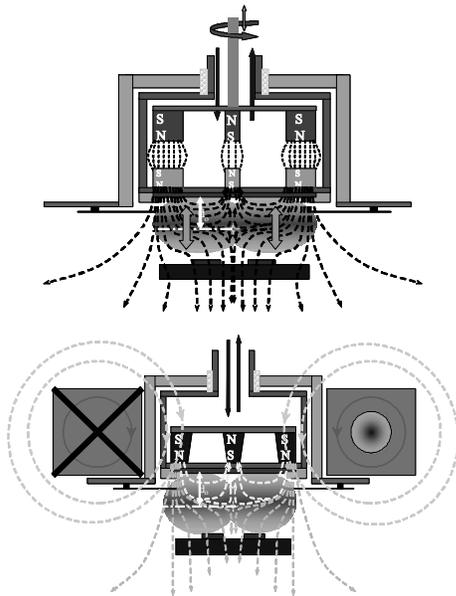


Figura 1. Representación esquemática del magnetrón desbalanceado (a) reforzando magnéticamente los imanes permanentes del magnetrón y (b) colocando una bobina alrededor de un magnetrón convencional

Figure 1. Schematic representation of an unbalanced magnetron (a) with external magnets reinforced magnetically, and (b) by having a coil around a conventional magnetron

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del bombardeo iónico en el crecimiento de recubrimientos de nitruros metálicos (TiN, TaN, NbN, CrN y TiN). Para ello, se utilizó un sistema UBM el cual permitió variar sistemáticamente la energía y la densidad del plasma, para luego poder relacionar el efecto del parámetro de energía sobre algunas propiedades de los recubrimientos producidos.

2. DETALLE EXPERIMENTAL

Las películas de TiN, CrN, NbN, ZrN y TaN se depositaron con un sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado bajo dos configuraciones del campo magnético, $K_G = 1.3$ y 0.825 . Se escogieron estos dos valores, ya que en la caracterización previa del campo magnético y de las propiedades del plasma se observaron los mayores cambios. Las condiciones para cada depósito fueron optimizadas hasta obtener la fase cristalina FCC, con elevada dureza y bien adheridos sobre los sustratos. En la tabla 1 se resume las condiciones de depósito y los parámetros del plasma.

Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente en aceros inoxidable 304, aceros rápidos M2 y silicio (111). El silicio fue utilizado para determinar la morfología transversal del recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), el acero inoxidable para hacer las mediciones con difracción de rayos x (XRD) y espectroscopia de fotoelectrones (XPS), y los aceros rápidos se usaron para hacer las mediciones de microdureza. En todos los casos se depositó una película de Ti entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. El tiempo de depósito fue ajustado para que el espesor fuera de $\sim 1.8 \mu\text{m}$.

Los parámetros del plasma fueron medidos con sondas electrostáticas planas y cilíndricas. La temperatura electrónica T_e , la densidad del plasma n y el potencial del plasma V_p fueron determinados de la curva característica usando la sonda cilíndrica [8], mientras que la densidad de corriente iónica J_i fue medida con una sonda plana con un radio de 0.125mm^2 .

La identificación de las fases cristalinas y la orientación cristalina fue determinada con XRD usando un sistema Siemens D500 en el modo Bragg-Brentano con radiación de un monocromador $\text{CuK}\alpha$. La composición química superficial de las películas fue medida con XPS usando un Thermo-Scientific Multilab, empleando Radiación de $\text{MgK}\alpha$ y operado a un presión de

3×10^{-9} mbar. La morfología transversal se determinó con un SEM marca Jeol JSM-5900LV. Un perfilómetro tipo DEKTAK II fue usado para determinar el espesor del recubrimiento. La dureza fue determinada con un microdurometro tipo tester MXTBO-UL con una carga de 0.025N.

Tabla 1. Resumen de los nitruros metálicos y parámetros del plasma para los valores de K_G de 0.85 y 1.3 utilizando el sistema UBM. Donde N_2/Ar es la razón de flujos, W es la potencia de descarga, P la presión, R es la tasa de depósito, J_i/J_a es la razón de iones a átomos, E_i es la energía de los iones y E_p es el parámetro de energía. Los parámetros del plasma corresponden a las mediciones en $r=0$ y $z=5$

Table 1. Summary of the metal nitrides and plasma parameters for $K_G=0.85$ and 1.3 using the UBM system. N_2/Ar is the flow rate, W is the power discharge, P is the pressure, R is the deposit rate, J_i/J_a is the ion/atom rate, E_i is the ion energy and E_p is the energy parameter. These plasma parameters were measured at $r=0$ and $z=5$

Muestra	K_G	N_2/Ar r	P (mtorr)	W (Watts)	R (μ/min)	E_i (eV)	J_i/J_a	E_p (eV/atom)
TiN-0V	1.3	1.8	7	265	0.0186	8.3	5.3	44.1
TiN-4V	0.85	1.8	7	265	0.0189	11.3	7.2	81
TaN-0V	1.3	0.14	9	130	0.0435	5.3	1.1	5.8
TaN-4V	0.85	0.14	9	130	0.0447	12.3	1.8	22.1
CrN-0V	1.3	1	4	170	0.0515	9.2	1.1	10.4
CrN-4V	0.85	1	4	170	0.0517	9.5	1.6	15.1
ZrN-0V	1.3	0.14	7	130	0.0212	9	2.6	24
ZrN-4V	0.85	0.14	7	130	0.0211	10.1	5.3	53.5
NbN-0V	1.3	0.14	7	200	0.05	10.4	1.67	17.5
NbN-4V	0.85	1.14	7	200	0.052	11.1	2.4	26.5

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron ensayos de polarización. Para ello, se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, y como contraelectrodo se usó grafito. El área de exposición de la muestra fue de 0.15 cm^2 , los barridos se llevaron a cabo a una velocidad de 20 mV/min después de 1 hora de inmersión en un electrolito de $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{M KSCN}$. Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments.

La resistencia al desgaste fue determinada con un sistema de cráter por bola. Las pruebas se realizaron con esfera de acero para herramientas cromado (con un diámetro de 30 mm), la cual se hizo girar a 100 r.p.m por un tiempo de ensayo

de 5 min. Se utilizó una solución abrasiva de diamante con tamaño de partículas de 1/4 de pulgada. Los resultados obtenidos para cada recubrimiento se presentaron en función del coeficiente de desgaste, es decir el volumen desgastado en mm^3 , por la longitud del ensayo (47 m) y la carga del ensayo (1 N).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los nitruros metálicos de transición que se fabricaron con la técnica UBM se caracterizaron por presentar la fase FCC del NaCl (figura 2). En la configuración $K_G = 1.3$, predominó la orientación preferencial [200], mientras que en la configuración $K_G = 0.85$ los resultados son variables. Las películas de ZrN y TiN no se vieron afectadas y se obtuvo la misma

orientación [200], mientras que en los recubrimientos de CrN, TaN y NbN la orientación cambió de manera total o parcial hacia la dirección [111]. Estos resultados muestran que la variación del valor de K_G no es un parámetro universal para controlar la orientación preferencial. De acuerdo a los resultados de este trabajo, el cambio en la dirección de crecimiento dependerá de la combinación de varios parámetros que logran alterar la reactividad del plasma y los esfuerzos residuales en la película.

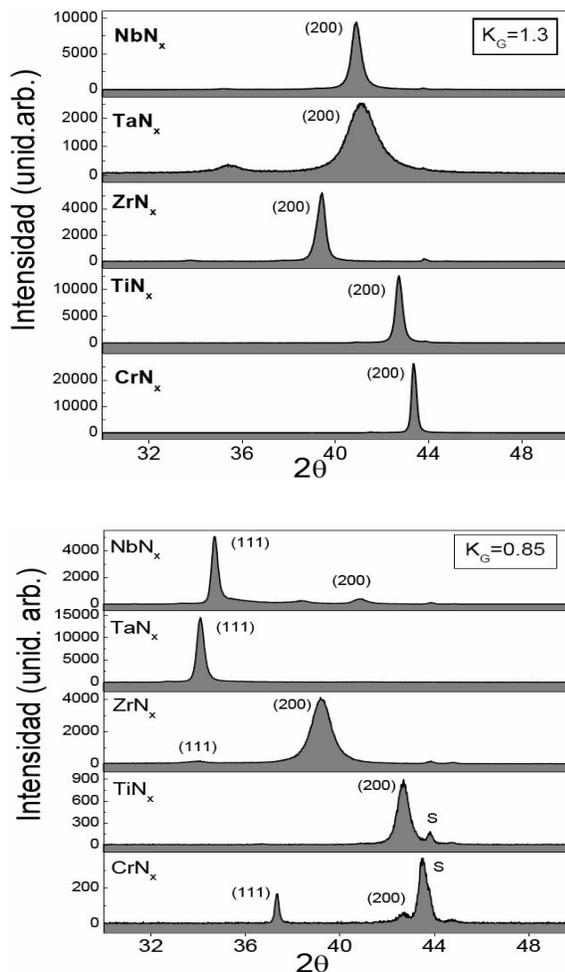


Figura 2. Espectros de difracción de rayos x para los NMT depositados con (a) $K_G = 1.3$ y (b) $K_G = 0.85$

Figure 2. X-Ray diffraction spectra for NMT deposited at (a) $K_G = 1.3$ and (b) $K_G = 0.85$

En los espectros de XPS no se observaron cambios en la energía de enlace de las señales del N_{1s} y el metal de transición (MT) que forman

el nitruro, (ver figura 3). Los valores de energía de enlace experimentales de los NMT concuerdan muy bien con los reportados en la literatura y sugieren la formación de un nitruro metálico muy parecido al material en bulto [9]. Con la variación de K_G no se observó ninguna tendencia en la composición química, lo cual indica que la influencia principal del bombardeo iónico está en la microestructura.

Por otro lado, los resultados sugieren que el papel de K_G es similar y de igual importancia que otros parámetros de depósito, tales como la presión, polarización, temperatura o la potencia. Parámetros para los que se ha demostrado extensamente que controlan las propiedades microestructurales, mecánicas y químicas de los recubrimientos.

Los resultados del presente estudio agregan a K_G dentro de esta lista de parámetros de depósito y al igual que ellos hay que encontrar el valor óptimo de K_G para promover las propiedades deseadas. Estas propiedades dependen a su vez del área de aplicación industrial del recubrimiento, por ejemplo, la resistencia a la corrosión o al desgaste.

La fuerte influencia que K_G presentó en los parámetros del plasma, permitió relacionar las características del plasma con las propiedades de las películas NMT. La figura 4 presenta un aumento gradual en los parámetros E_p , J_i/J_a y V_p con la disminución de K_G . Es decir, K_G es capaz de controlar sistemáticamente la energía y el flujo de los iones que llegan a la superficie de crecimiento. Sin embargo, el valor absoluto y el rango de variación de cada parámetro del plasma dependerán de las propiedades físicas de cada recubrimiento y de las condiciones de depósito, como la potencia de descarga, la presión, los flujos, etc.

La energía de los iones (V_p) varía en el rango de 8 hasta ~ 11 eV en TiN, ZrN, NbN y CrN, pero el gran cambio se presentó en TaN con una variación de 5 hasta 12.5 eV. La razón J_i/J_a y E_p presentan tendencias similares con K_G en los cinco recubrimientos. Los valores más altos se presentaron en los nitruros compuestos por el MT del grupo IVB (Ti y Zr) y valores más

pequeños se presentan en los nitruros del grupo VB (Nb y Ta). CrN también presenta valores

pequeños en la razón J_i/J_a y E_p y además tiene la mínima variación con el cambio de K_G .

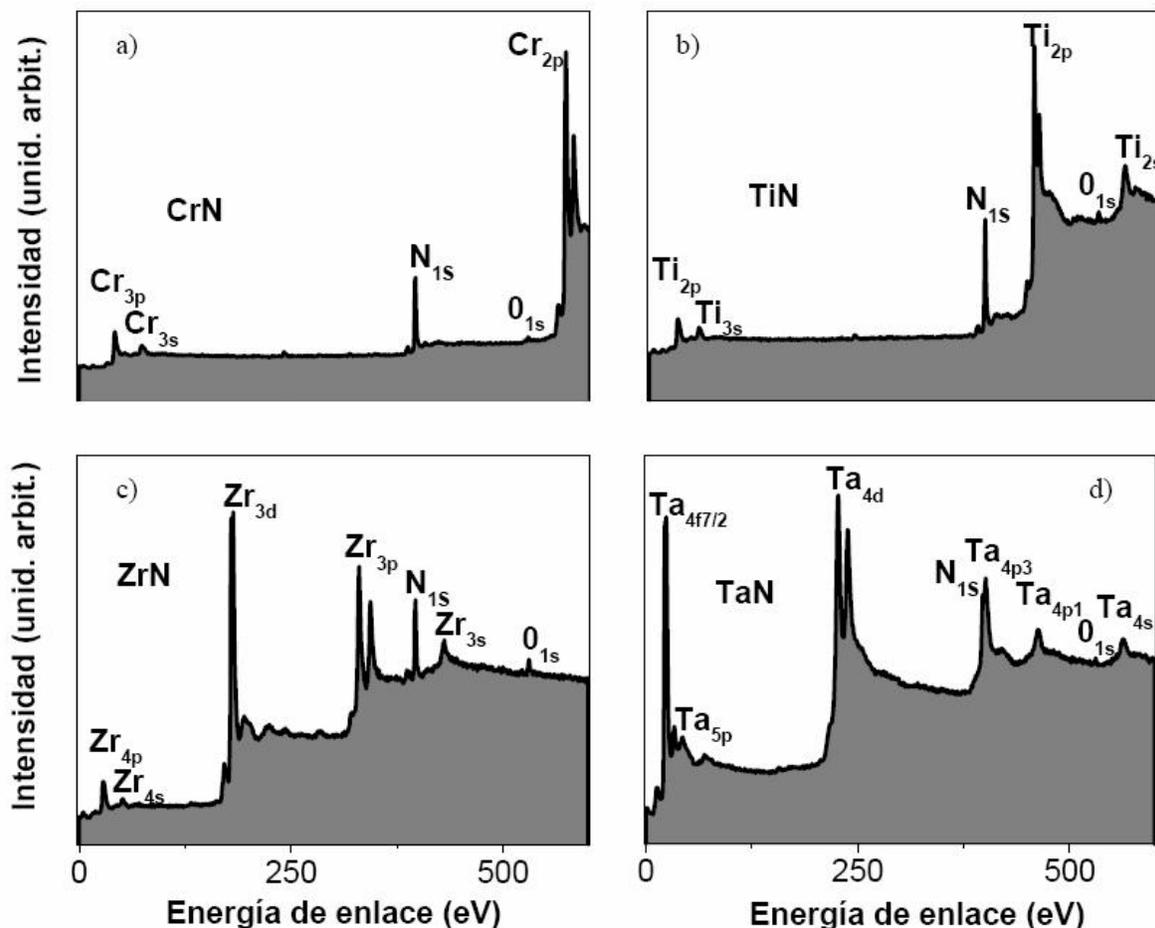


Figura 3. Espectros completos de XPS para los recubrimientos de (a) CrN, (b) ZrN, (c) TiN y (d) TaN depositados con $K_G = 1.3$

Figure 3. XPS wide spectra for (a) CrN, (b) ZrN, (c) TiN and (d) TaN coatings deposited at $K_G = 1.3$

Las propiedades de las películas en función del parámetro de energía se pueden organizar de acuerdo al grupo de la tabla periódica del metal de transición. Por ejemplo, en la figura 5a se observa que la pendiente de los resultados de esfuerzos residuales en función del parámetro de energía es diferente para cada grupo de nitruros. Los nitruros del grupo IVB presentan una pendiente suave, mientras que aquellos del grupo VB tienen una pendiente más inclinada. El valor mismo de la pendiente no es lo importante, sino cómo se agrupan, lo cual podría ser relacionado con el tipo y porcentaje de enlaces. Ahora bien, los esfuerzos de compresión aumentan como consecuencia del incremento del bombardeo

iónico, es decir, con el aumento de E_i y J_i . El mayor aumento de los esfuerzos residuales se obtuvo para las películas de TaN, para las que también se observó un incremento considerable en la energía de los iones.

En la figura 5b se observa el efecto directo del aumento de la dureza compuesta con el incremento del parámetro de energía. Además, el aumento de la dureza coincide con el aumento de las variaciones de los esfuerzos residuales en la película. Es decir, aumentando el bombardeo iónico en la superficie de crecimiento, se consigue aumentar las tasas de formación de defectos, los cuales deforman la estructura y en

consecuencia aumentan la dureza. Los resultados de dureza mostraron que la masa atómica del MT influye en el incremento de la dureza cuando se aumenta el bombardeo iónico.

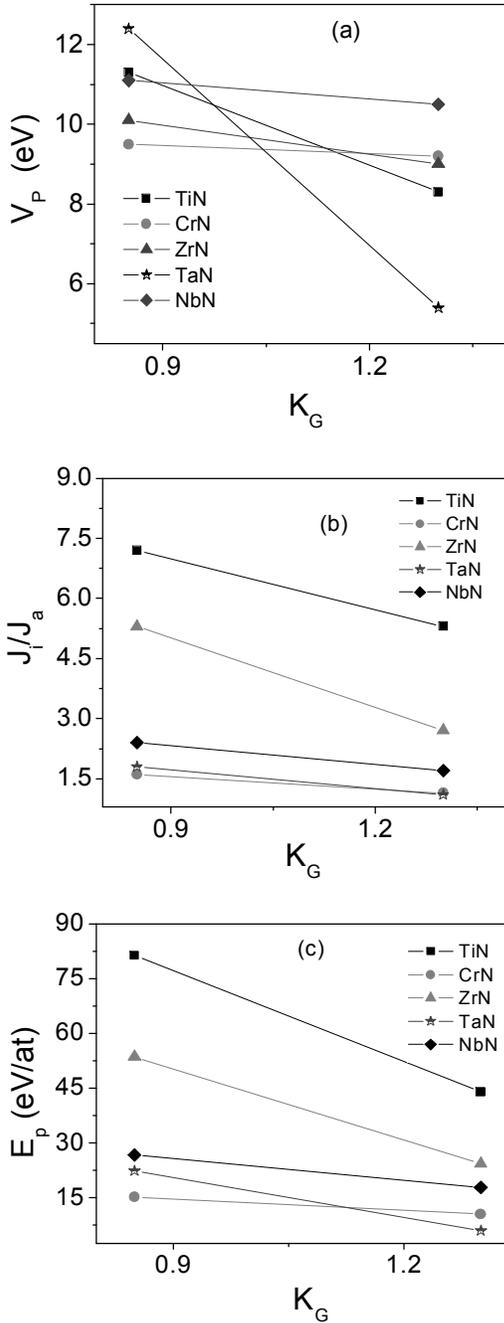


Figura 4. Influencia de K_G en (a) la energía de los iones (V_p), (b) la razón J_i/J_a y (c) el parámetro de energía (E_p)

Figure 4. Influence of K_G on (a) ion energy (V_p), (b) J_i/J_a relation and (c) energy parameter (E_p)

El mayor incremento de dureza se presenta en los nitruros que tienen el valor más alto de la masa atómica (NbN y ZrN), mientras que se observó un incremento pequeño de dureza en las películas más ligeras (TiN y CrN).

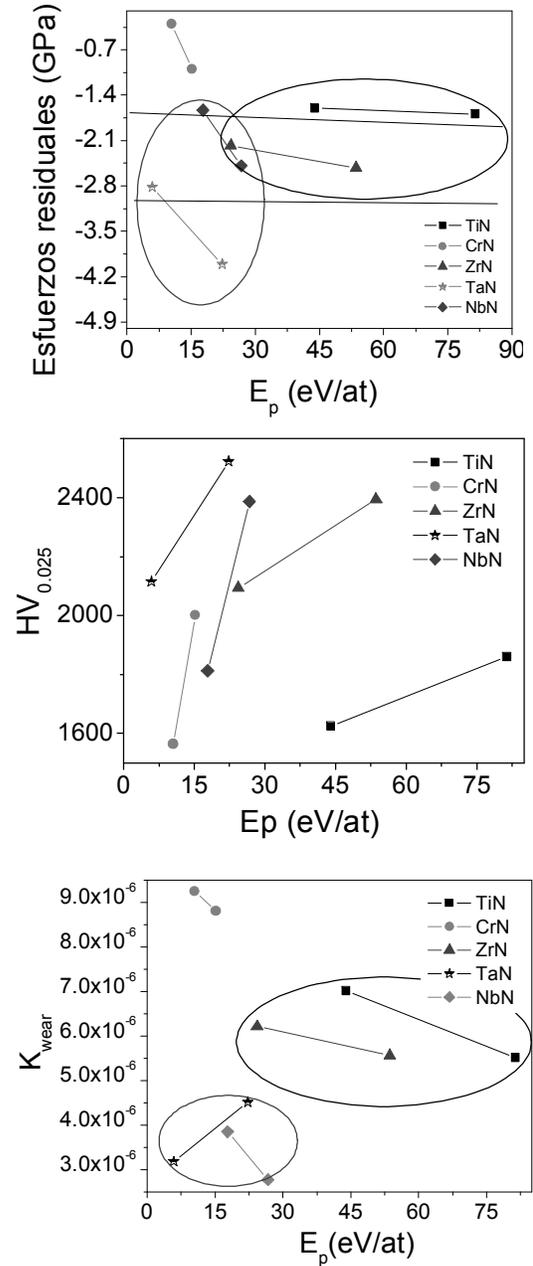


Figura 5. Influencia del parámetro de energía en (a) los esfuerzos residuales, (b) la microdureza, (c) la tasa de desgaste

Figure 5. Influence of the energy parameter on (a) residual stress, (b) microhardness and (c) wear rate

En la figura 5c se observa la variación de la tasa de desgaste con la variación del parámetro de energía. La mayor resistencia al desgaste microabrasivo se relaciona con las películas que tienen valores más altos de esfuerzos residuales y dureza (TaN y NbN). Para cada recubrimiento hay un aumento de la resistencia al desgaste con el incremento de E_p , a excepción de la película de TaN donde se invierte esta tendencia. Esto es debido a una reducción de adherencia en la película de TaN ocasionada por el alto valor de los esfuerzos residuales y que se generaron por aumento en la energía de los iones dentro del rango de valores de E_p .

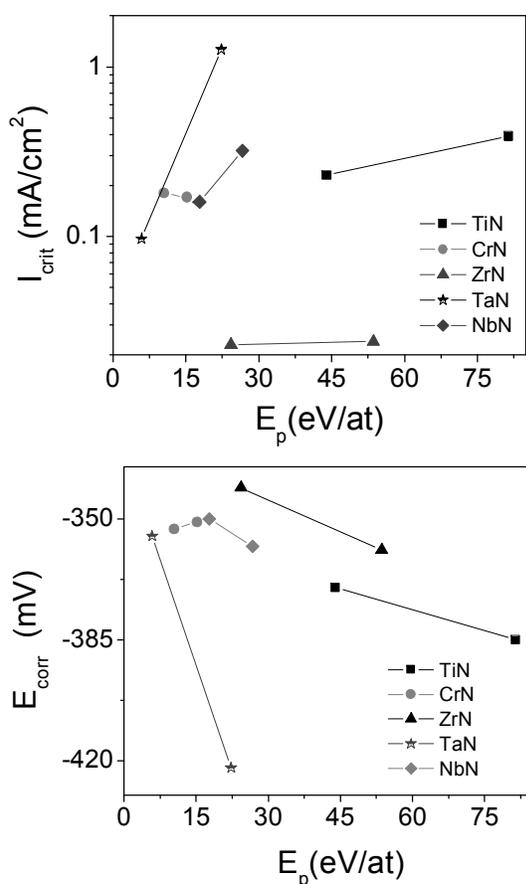


Figura 6. Influencia del parámetro de energía en (a) la densidad de corriente crítica y (b) el potencial de corrosión

Figure 6. Influence of the energy parameter on (a) extreme current density and (b) corrosion potential

La figura 6 muestra la influencia del parámetro de energía sobre la resistencia a la corrosión. A

excepción del CrN, los valores de I_{crit} decrecen y los de E_{corr} son más positivos con la disminución del parámetro de energía, es decir, hay un incremento de resistencia a la corrosión cuando disminuye el bombardeo de iones.

La menor resistencia a la corrosión se presenta en la película de TaN en la configuración de mayor E_p . Esto puede producirse en respuesta a la pérdida de adherencia del recubrimiento debido a su alto valor de esfuerzos residuales. El proceso de corrosión en las películas de NMT se produce cuando la solución corrosiva se difunde a través de los defectos del recubrimiento, generándose una corrosión localizada como consecuencia de que la película de NMT tiene un valor de E_{corr} más positivo que el acero. La diferencia de potencial genera un ataque acelerado en la interfase recubrimiento-sustrato y posteriormente la delaminación de la película [10-12].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se lograron producir con éxito los recubrimientos duros de TiN, CrN, NbN, ZrN y TaN utilizando el sistema UBM, y se demostró que la configuración del campo magnético en un sistema UBM influyó en las propiedades del plasma y de las películas. A continuación se presentan las conclusiones que se alcanzaron en esta investigación:

1. Con la disminución de K_G se aumenta el parámetro de energía, es decir, se aumenta el bombardeo de iones, cuya intensidad y nivel de variación dependen de las propiedades físicas del recubrimiento y de las condiciones de depósito.

2. La orientación preferencial y el porcentaje de esfuerzos residuales fueron las características microestructurales mayormente influenciadas por el cambio de la configuración magnética. K_G promovió cambios significativos en la orientación preferencial. La orientación preferencial [200] se desarrolla cuando se combinan valores altos de K_G , mientras que una orientación [111] se produce con la disminución de K_G .

3. El parámetro de energía y la razón J_i/J_a tiene tendencias similares con el cambio de K_G . Ambos parámetros se relacionan y pueden ser utilizados para explicar las variaciones de las propiedades de las películas. El E_p se relaciona muy bien con el cambio de la dureza, los esfuerzos residuales y la resistencia a la corrosión. Con el aumento de E_p se aumentan los esfuerzos residuales debido a un aumento de defectos, que se incorporan y ensanchan la microestructura. Por otro lado con el aumento del parámetro de energía, se aumentó la dureza del recubrimiento debido a la deformación de la estructura.

4. El valor de K_G se relaciona con la resistencia al desgaste y a la corrosión de los nitruros. Disminuyendo K_G se consigue aumentar la dureza en todos los recubrimientos y de esta forma se aumenta la resistencia al desgaste. Las únicas excepciones a esta regla fueron TaN y CrN. Para TaN el resultado es opuesto debido a que la configuración magnética de mayor bombardeo iónico posiblemente disminuye la adherencia del recubrimiento y para CrN no mejora la resistencia al desgaste con respecto al acero. En contraste a estos resultados, la resistencia a la corrosión fue mayor en la configuración de menor dureza o menor bombardeo iónico, lo cual puede ser explicado por el aumento de los esfuerzos residuales y un aumento de defectos que son inherentes a los límites de grano. El valor óptimo de K_G dependerá de las propiedades de las películas más importantes para el área de aplicación industrial, ya sea la resistencia a la corrosión o al desgaste.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico de COLCIENCIAS a través del proyecto CT-206-2006 y de DGAPA-UNAM a través de los proyectos IN100203 y IN100701.

REFERENCIAS

- [1] J.J. OLAYA, G. WEI, S.E. RODIL, S. MUHL, B. BHUSHAN, *Vacuum*, 81, 5 (2007), 610.
- [2] J.J. OLAYA, S.E. RODIL, S. MUHL, *Thin Solid Films*, 516, 2008, 8319.
- [3] J.J. OLAYA, L. HUERTA, S.E. RODIL, R. ESCAMILLA, *Thin Solid Films*, 516, (2008), 8768.
- [4] WINDOW, B., SAVVIDES, N., *J. Vac. Sci. Technology A*. 4(2) (1986) 196.
- [5] SVADKOVSKI, I.V., GOLOSOV, D.A., ZAVATSKIY, S.M., *Vacuum*, 68 (2003) 283.
- [6] NAVINSEK, B., PANJAN, P., MILOSEV, I., *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 476.
- [7] KELLY, P.J., KELLY, ARNELL, R.D., *Vacuum* 56 (2000) 159.
- [8] CAMPS, E., ONDARZA, R., ANGUIANO, G., *Revista Mexicana de Física*, 38-5 (1992) 825
- [9] BERTÓTI, I., *Surf. Coat. Technol* 151-152 (2002) 194.
- [10] LIU, C., BI, Q., LEYLAND, A., MATTEWS, A., *Corros. Sci.*, 45 (2003) 1243.
- [11] LIU, C. BI, Q. LEYLAND, A. Leyland, A. MATTEWS, A., *Corros. Sci.*, 45 (2003) 1257.
- [12] LIU, C., BI, Q., MATTEWS, A., *Matteews, Corros. Sci.*, 43 (2001) 1953.