

# Recubrimientos decorativos de Ti, TiN y TiO<sub>2</sub> sobre vidrio, depositados en vacío mediante pulverización por arco eléctrico

A. CANTARERO<sup>1</sup>, C. FERRER<sup>2</sup>, A. SÁNCHEZ BOLINCHES<sup>2</sup>, B. STRAUMAL<sup>3</sup>, N. VERSHININ<sup>3</sup>, E. RABKIN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Valencia, 46071 Valencia

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia.

<sup>3</sup>I.V.T. Ltd. (Institute for Vacuum Technology), 109180 Moscow, Russia,

<sup>4</sup>Technion - Israel Institute of Technology, Department of Materials Engineering, Haifa 32000, Israel

La técnica de pulverización por arco eléctrico en vacío permite un control eficaz del proceso de deposición, ya que la temperatura del sustrato permanece baja durante dicho proceso. Además, mediante esta técnica pueden llevarse a cabo recubrimientos sobre superficies no conductoras y resulta posible la utilización de máscaras de plástico, colocadas entre la fuente y el sustrato a recubrir. En este trabajo se han llevado a cabo recubrimientos de Ti, TiN y TiO<sub>2</sub> sobre vidrio arquitectónico. Los recubrimientos se han realizado con y sin dibujos, aplicados a través de máscaras. Se han estudiado algunas características de estos recubrimientos, como son la rugosidad, composición y resistencia contra la corrosión. Los análisis se han llevado a cabo mediante técnicas de microscopía de fuerza atómica, espectroscopía Auger y ensayos electroquímicos. Finalmente, se ha realizado un análisis comparativo con resultados obtenidos mediante otras técnicas de deposición.

*Palabras clave: deposición con arco en vacío, nitruro de titanio, óxido de titanio, vidrio.*

## Vacuum arc deposition of Ti, TiN and TiO<sub>2</sub> decorative coatings on glass

In a vacuum arc discharge, highly ionised species are formed, which permits an effective control of the deposition process and, particularly, to deposit Ti, TiN and TiO<sub>2</sub> coatings on non-conducting materials like glass. Moreover, this technique allows us to position a mask between the substrates and the sheets to be coated. Another advantage of the vacuum arc technology is the low substrate temperature during the deposition. Data on the roughness, composition and corrosion resistance in architectural glass mask-coated with titanium nitride and oxide are presented and analysed in this work. A comparative analysis is made with reactive direct current sputtering and plasma enhanced chemical vapour deposition techniques.

*Keywords: Vacuum arc deposition, titanium nitride, titanium dioxide, glass*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos decorativos y funcionales sobre vidrio tienen una importancia creciente, al mejorar la calidad del vidrio, aumentar el número de sus posibles aplicaciones y disminuir su deterioro [1, 2]. En principio, hay varias técnicas de deposición que pueden aplicarse a los recubrimientos sobre vidrio [1, 3-6]. Entre las técnicas que se utilizan para fabricar los recubrimientos decorativos sobre vidrio arquitectónico, la técnica de pulverización por arco en vacío es una de las más eficaces y ecológicamente limpias [7]. Otra ventaja de especial relevancia de esta técnica es la posibilidad de producir recubrimientos con dibujos así como recubrimientos interferenciales de cualquier color (como rojo, púrpura, verde, amarillo etc.) sobre áreas extensas de vidrio. Esto permite, en particular, obtener unas imágenes de color resistentes contra arañazos y contra el desgaste para aplicaciones decorativas y de señalización o disponer de una amplia gama de colores para acristalamiento [7].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Equipo y procedimiento de deposición de los recubrimientos

El procedimiento de aplicación de recubrimientos decorativos sobre vidrio consta de tres pasos. En primer lugar, antes de ser colocados en el equipo de vacío, las láminas de vidrio se lavan con agua destilada caliente. Las láminas de vidrio colocadas a pares, adosadas por sus caras traseras, se montan en marcos. Cada marco se instala en una guía dentro de la cámara de vacío, formando la batería de marcos de entrada. El paso siguiente es el de la limpieza por erosión iónica dentro de la cámara. El tercer y último paso, el de aplicación del recubrimiento, que se realiza inmediatamente después de la limpieza, evitando de este modo la posible contaminación de la superficie.

Para la fabricación de los recubrimientos se ha utilizado un equipo industrial original "Nikolai" destinado a la deposición

de recubrimientos sobre áreas extensas de vidrio arquitectónico. Las características técnicas de este equipo son las siguientes: dimensiones: 6000x3000x3000 mm<sup>3</sup>; masa: 15500 kg; potencia máxima consumible: 75 kW; límite de vacío: 5x10<sup>-4</sup> Pa; dimensiones máximas de las láminas de vidrio a recubrir: 2100x1300x8 mm. La capacidad de producción para láminas de vidrio de dimensiones 2100x1300x5 mm es de 30 láminas en un ciclo de trabajo de 8 horas, lo que permite la obtención de hasta 1000 m<sup>2</sup>/mes.

La cámara de vacío de la instalación "Nikolai" está equipada con dos dispositivos para la limpieza por erosión iónica, colocados uno frente al otro. Al lado de estos dispositivos se encuentran las fuentes de pulverización por arco en vacío, situadas de la misma forma: una enfrente de la otra. Entre los dispositivos de limpieza y, después de éstos, entre las fuentes de pulverización, pasan 15 guías paralelas para los marcos que contienen las láminas de vidrio a recubrir. Las láminas, montadas en dichos marcos individualmente o en pares e instaladas en sus guías correspondientes, constituyen la carga de un ciclo de trabajo.

Durante el tratamiento, los marcos con las láminas salen de la batería de entrada, pasan uno a uno, deslizándose en sus guías, entre dos dispositivos de limpieza e inmediatamente después entre los dos dispositivos de deposición y se colocan en la batería de salida. La rapidez del cambio de limpieza a deposición garantiza el perfecto estado de las superficies antes llevarse a cabo el recubrimiento. Pueden ser tratadas simultáneamente las dos caras de la misma lámina o las dos caras exteriores de dos láminas, adosadas por una cara e instaladas en el mismo marco.

Con este tipo de montaje, cuando cada marco viaja entre los dispositivos de limpieza iónica y de deposición por su propia guía, se aprovecha mejor el espacio dentro de la cámara y ésta se puede hacer más compacta. En otros tipos de montaje todos los marcos, al salir de la batería de entrada, deben pasar por una guía única entre los dispositivos de limpieza y deposición y, después de eso, volver a colocarse en la batería de salida al otro lado de la cámara. En tal caso es necesario disponer de un espacio entre las pilas y dispositivos de tratamiento para manejar el marco: llevarlo de la batería a esta guía única y quitarlo y colocarlo de nuevo en la batería. El diseño empleado resultó factible gracias a una característica propia del proceso de deposición con arco en vacío establecida anteriormente para el Mo [8, 9] y Ti [10]: la velocidad de deposición para este proceso prácticamente no depende ni de la distancia entre el sustrato y la fuente ni de la orientación relativa de estos. Por esta razón, aunque cada marco pasa delante de la fuente a una distancia diferente, la velocidad de deposición y, por tanto, el espesor de la capa depositada siguen siendo los mismos para todos los marcos y para ambas caras de vidrio en cada marco.

La limpieza de láminas de vidrio dentro de la cámara se efectúa por eliminación de la capa superficial por bombardeo iónico. Como dispositivos de limpieza se utilizan los aceleradores de corriente Hall de larga apertura descritos anteriormente [11]. La alta potencia de cada acelerador asegura la calidad de la limpieza en cualquier tipo de vidrio.

Como se ha mencionado anteriormente, la cámara de vacío contiene dos dispositivos de pulverización o fuentes, situadas en los lados opuestos de la cámara. Cada fuente dispone de tres blancos circulares de 200 mm de diámetro. Todos los blancos pueden utilizarse simultáneamente, pero en el proceso industrial no suelen utilizarse más de dos. El gas de trabajo, oxígeno para los recubrimientos de óxido, o nitrógeno para los de TiN, se inyecta en la cámara hasta una presión de 0,05 Pa. El arco

eléctrico se puede describir como continuo y aleatorio. Esto significa, que el arco, una vez cebado, arde ininterrumpidamente produciendo unas cuantas (hasta doce) manchas calientes en la superficie del cátodo, que se mueven caóticamente, desgastando la superficie uniformemente. Este desgaste uniforme del blanco permite evitar las operaciones de rectificación de su superficie. Como el ángulo entre la dirección de proyección de las microgotas y la superficie del blanco es pequeño [12], aparece el efecto de pantalla que permite aumentar la parte de partículas cargadas en el haz. El espesor de la capa depositada, al igual que el espesor de la capa pulverizada en el proceso de limpieza, está definido por la velocidad de movimiento del marco delante de la fuente. Los recubrimientos de Ti, TiN, TiO<sub>2</sub> y de la multicapa TiN/TiO<sub>2</sub> se aplican con el mismo éxito sobre láminas de metal, vidrio y plástico. Para producir recubrimientos con dibujos se utilizan máscaras fabricadas con tela de nylon. La variedad de colores se consigue cambiando el tipo de gas de trabajo y los parámetros del proceso de deposición [7, 14].

En el presente trabajo las muestras de recubrimientos de Ti, TiN, TiO<sub>2</sub>, TiN/TiO<sub>2</sub> sobre vidrio silicato fueron recortadas de las láminas de vidrio con recubrimiento y analizadas desde los puntos de vista de su morfología superficial, composición y resistencia contra la corrosión.

## 2.2 Estudio de la morfología de la superficie de los recubrimientos

En el análisis de las superficies de los recubrimientos se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) "Autoprobe CPAFM" de "Park Scientific Instruments". El microscopio funcionaba en modo de contacto, con el micropalpador puntiagudo recubierto de oro y con un radio de curvatura de la punta menor de 20 nm.

## 2.3. Investigación de la composición química de los recubrimientos

Para determinar la composición química de los recubrimientos de TiN/TiO<sub>2</sub> sobre vidrio silicato se estudiaron los perfiles de distribución de los elementos en función de la profundidad. Los perfiles se obtuvieron por espectroscopía electrónica Auger (AES). El espectro Auger se midió con un espectrómetro PHI-551 con analizador de doble paso y espejo cilíndrico. La presión base de la cámara era menor de 2x10<sup>-8</sup> Pa. Las muestras se montan en las secciones del portamuestras de revólver del microscopio y se llevan a la posición de ensayo girando el mismo. Los espectros se registraron durante la erosión de la superficie por bombardeo con iones de argón. El haz de iones Ar<sup>+</sup> tenía una energía de 5 keV y su ángulo de incidencia era de 70°. Para evitar la formación de cráteres de erosión, el haz iónico se desplazaba, barriendo la superficie de la muestra. La velocidad de erosión era considerablemente más alta que la velocidad de adsorción de los gases residuales activos. Para SiO<sub>2</sub>, la velocidad de erosión fue estimada como 25 nm/min. La presión de argón durante la erosión era de 3x10<sup>-3</sup> Pa. Como la superficie que deja este procedimiento de erosión resulta ser suficientemente limpia, no hubo necesidad de calentamiento del sistema del espectrómetro. La excitación del espectro se conseguía mediante un haz de electrones con incidencia normal a la superficie de la muestra con energía de 3 keV y con una intensidad de corriente a través de la muestra de 8 mA.

## 2.4. Ensayos de resistencia contra la corrosión

### 2.4.1. ENSAYOS DE CORROSIÓN EN ATMÓSFERAS AGRESIVAS Y EN UNA SOLUCIÓN DE 3,5 % DE NaCl

Para caracterizar la resistencia contra la corrosión de los recubrimientos en cuestión fueron realizados ensayos acelerados de corrosión atmosférica según las normas rusas RST 9.012, 9.017 y 9.020. De acuerdo con estos estándares fueron utilizadas las atmósferas con cloruros, amoníaco y  $\text{SO}_2$  a la temperatura de 22-25°C y humedad 96-98% sin llegar a condensación de agua. También fueron realizados ensayos acelerados en la solución 3,5% NaCl a 22-25°C con inmersión total y parcial.

Se estudiaron los recubrimientos de TiN continuos y depositados a través de las máscaras. La necesidad de estos dos ensayos radica en el hecho de que en los bordes de las áreas de TiN depositadas a través de las máscaras, la interfase entre TiN y el vidrio está expuesta al ataque por el medio agresivo.

### 2.4.2. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS Y POTENCIODINÁMICOS

Los ensayos potencioestáticos y potenciodinámicos de polarización de los recubrimientos de TiN y  $\text{TiO}_2$  se realizaron con un potencióstato PI-50-1/PR8. Como el electrodo de referencia se utilizó el de Ag/AgCl con un potencial estándar de -200 mV en la escala de hidrógeno. La velocidad de barrido era de 1 mV/s. La polarización cambiaba entre -0,8 y +1,5 V. Antes del ensayo potenciodinámico el potencial de corrosión  $E_c$  se estabilizaba durante 0,5 h. Las medidas se realizaron en soluciones de 3% de NaCl y de 3%NaCl + 3% $\text{NH}_4\text{Cl}$  con pH = 6. La corrección del pH de las soluciones se realizaba por adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,05 molar a las soluciones con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y por adición de NaOH 0,05 molar a las soluciones sin  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . El pH de las soluciones se controlaba con un pH-metro "pH-121". Las soluciones se preparaban a base de los componentes de grado de reactivos químicos y de agua destilada. El área expuesta a la solución era de 1  $\text{cm}^2$  y el resto de la superficie se protegía con una capa de barniz. La temperatura durante el ensayo era de 22-25°C.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Morfología de la superficie de los recubrimientos

Las imágenes AFM de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio silicato se muestran en las Figs. 1 y 2. Sobre la superficie lisa del recubrimiento, formado por reacción entre los iones individuales de Ti y de O, se ven unas diminutas partículas de Ti, procedentes de las gotas líquidas (Fig. 1). Estas gotas son propias al método en cuestión. Como ya hemos mencionado, la pulverización del material se realiza por erosión uniforme de la superficie del blanco cuando el arco salta caóticamente de un punto de la superficie a otro. Sin embargo, en cada instante esta erosión es muy local y viene acompañada por la formación de un microcráter. La velocidad de este microproceso es tan alta que a cierta parte del material, fundido en el fondo del cráter, no le da el tiempo a evaporarse e ionizarse. Esta parte del material fundido sale disparada a lo largo de los paredes del cráter bajo la presión de gas y de plasma que se forman simultáneamente. [13]. Lo importante es que la presencia de estas gotas no afecta al aspecto ni las propiedades del recubrimiento, es decir,

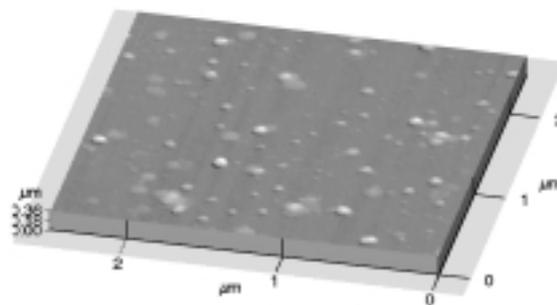


Figura 1. Imagen, obtenida por el AFM, de la superficie de la capa de  $\text{TiO}_2$  que muestra la presencia de gotas de Ti.

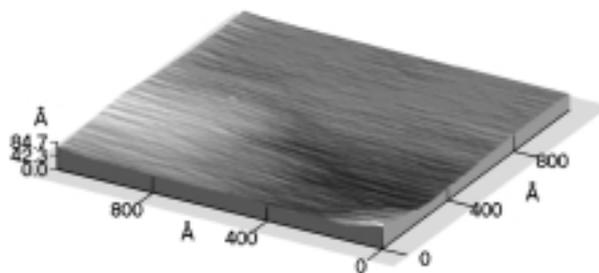


Figura 2. Imagen, obtenida por el AFM, de la superficie de la capa de  $\text{TiO}_2$  entre las gotas de Ti (alta resolución).

no perjudican su calidad. La Fig. 2 nos muestra el detalle de la superficie entre gotas.

### 3.2. Composición química de los recubrimientos

Las curvas de concentración para los recubrimientos de Ti y  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio silicato, obtenidos de los espectros de electrones Auger, están representados en las Figs. 3 y 4 respectivamente. Se analizaron los picos característicos de Ti, O, C y Si. Después de unos 3 min de erosión desaparecen del espectro los signos de contaminación superficial con carbono y oxígeno.

El incremento en la concentración de Si marca la transición entre el recubrimiento y el sustrato. Al mismo tiempo, en la intercara recubrimiento/vidrio el contenido en O crece, mientras que el contenido en Ti decrece lentamente.

La concentración del oxígeno a través de la capa de Ti aumenta hacia el sustrato. Este efecto es debido a la capacidad del Ti de actuar como geter, absorbiendo el oxígeno de un sustrato a base de óxidos, como es el vidrio.

El contenido en O en  $\text{TiO}_2$  se mantiene constante en todo el espesor de recubrimiento, excepto una capa fina adyacente al sustrato de vidrio, enriquecida en Ti. El análisis cuantitativo demuestra que la relación Ti/O en el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  se encuentra en el nivel de 1.95, muy próximo al estequiométrico.

La concentración de C se mantiene constante en todo el espesor del recubrimiento y resulta ser cero para el caso de  $\text{TiO}_2$  y algo menos de 20% para el Ti.

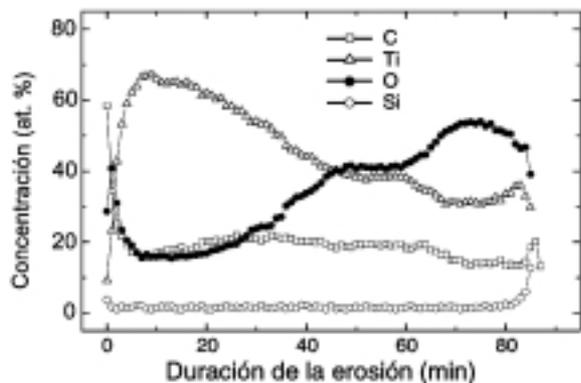


Figura 3. Distribución de los elementos en el espesor del recubrimiento de Ti sobre vidrio silicato. Espectro Auger (AES).

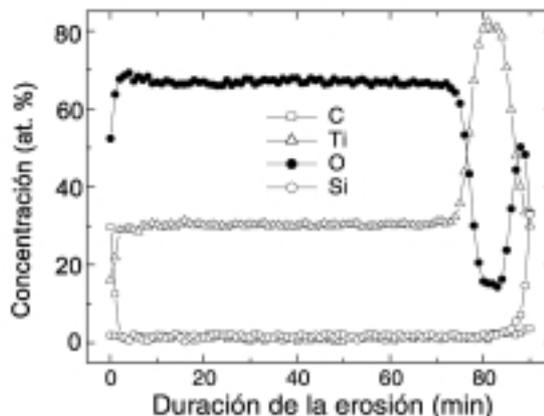


Figura 4. Distribución de los elementos en el espesor del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio silicato. Espectro Auger (AES).

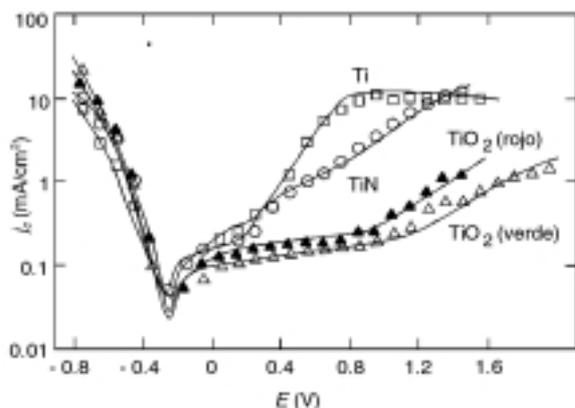


Figura 5. Curvas de polarización de los recubrimientos de Ti, TiN y TiO<sub>2</sub> en una solución de 3.0 at. % de NaCl, pH=6. Electrodo de referencia - Ag/AgCl.

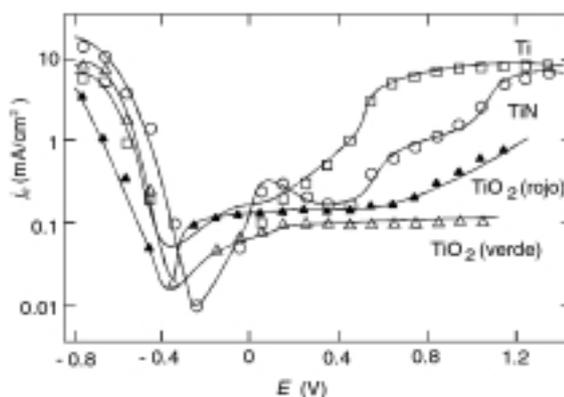


Figura 6. Curvas de polarización de los recubrimientos de Ti, TiN y TiO<sub>2</sub> en una solución de 3.0 at. % de NaCl+3.0 at. % NH<sub>4</sub>Cl, pH=6. Electrodo de referencia - Ag/AgCl.

### 3.3. Resistencia contra la corrosión

#### 3.3.1. RESISTENCIA EN ATMÓSFERAS AGRESIVAS Y EN LA SOLUCIÓN 3,5 % NaCl

Después de estar expuestas a condiciones atmosféricas semejantes a las de los ambientes industriales más agresivos, las probetas de recubrimientos de TiN y TiO<sub>2</sub> sobre el vidrio silicato no mostraron ningún cambio en sus masas. Esto demuestra el alto nivel de resistencia contra la corrosión atmosférica de los recubrimientos de TiN y de TiO<sub>2</sub> sobre el vidrio.

Las probetas, sumergidas total o parcialmente en la solución de NaCl durante 12 meses, tampoco dieron indicios de cambio ni en sus masas ni en el aspecto del recubrimiento, incluyendo la línea de contacto solución-aire. Este alto nivel de resistencia es comparable con la de los recubrimientos de TiN depositados en vacío con arco eléctrico sobre sustratos de acero y de bronce [4]. Los recubrimientos de TiN, depositados a través de las máscaras no mostraron ningún signo de aceleración de la corrosión en el borde entre el vidrio cubierto y desnudo.

#### 3.3.2. Propiedades electroquímicas de los recubrimientos

Los resultados de los ensayos electroquímicos en soluciones con pH = 6 se presentan en la Fig. 5 para una solución de NaCl y en la Fig. 6 para una solución de NaCl+NH<sub>4</sub>Cl. Se registraron las curvas de polarización de los recubrimientos de Ti, TiN y de dos recubrimientos de TiO<sub>2</sub> de espesores correspondientes a los colores rojo y verde.

El TiN, al igual que el TiO<sub>2</sub> no muestran presencia de picos de actividad, los recubrimientos se encuentran en el estado autopasivado.

Fueron medidos los potenciales de corrosión de estos recubrimientos en la solución de NaCl. Sus valores son los siguientes: E<sub>c</sub> (Ti) = -0,22 V, E<sub>c</sub> (TiN) = 0,05 V, E<sub>c</sub> (TiO<sub>2</sub>, rojo) = -0,1V, E<sub>c</sub> (TiO<sub>2</sub>, verde) = -0,14 V.

Los valores de potenciales de corrosión y las curvas de polarización indican que en ambas soluciones estudiadas la resistencia contra la corrosión del TiN es mucho más alta que la de Ti y de TiO<sub>2</sub>. En su lugar la resistencia del TiO<sub>2</sub> resulta más alta que la de Ti. En todos los casos el valor de E<sub>c</sub> se mantiene más positivo que el valor de potencial de reducción de hidrógeno. Esto significa que el proceso de corrosión de estos recubri-

mientos puede avanzar solo con depolarización de oxígeno. Se puede ver (Figs. 5 y 6) que ambos procesos, el catódico y el anódico, son menos notables en la superficie del  $\text{TiO}_2$  que de TiN. En presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la intensidad de la corriente  $i_a$  para el TiN decrece comparando con la solución de NaCl. La intensidad  $i_a$  para los Ti y  $\text{TiO}_2$  se mantiene en el mismo nivel, pero la diferencia para los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  de distintos espesores aumenta.

Hay que mencionar que con el aumento de los voltajes de polarización anódica de  $\text{TiO}_2$  aparecen las oscilaciones de  $i_a$ . Estas oscilaciones significan que se realiza el ataque repetitivo de la superficie del recubrimiento y que la superficie se activa de forma repetitiva. Es decir, a estos voltajes de polarización, durante el crecimiento de la capa pasivada se almacenan las tensiones mecánicas que acaban rompiendo la capa, volviendo a recuperar su continuidad hasta la próxima rotura. Hay numerosas publicaciones sobre las propiedades electroquímicas de TiN depositado sobre las superficies metálicas, como la de acero para herramientas [14 - 20]. El proceso de corrosión de TiN/acero es bastante complejo e incluye, junto con corrosión de TiN, la corrosión de sustrato de acero. Este proceso está controlado por la penetración de los agentes corrosivos a lo largo de la intercara entre el recubrimiento y el sustrato y a través de los defectos del recubrimiento. Para una discusión correcta de nuestros resultados utilicemos los datos sobre las propiedades electroquímicas de TiN depositado sobre vidrio por la técnica de pulverización reactiva con corriente directa (Reactive Direct Current Sputtering - RDC) [20] y sobre sustrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por la técnica de deposición en fase vapor asistida por plasma (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition - PACVD) [16]. Como ambos sustratos, el vidrio y la alúmina, son inertes desde el punto de vista de la corrosión, los datos presentes caracterizan, más bien, a las propiedades intrínsecas del TiN que a la combinación de propiedades del sustrato y del recubrimiento.

Los valores de la densidad de la corriente de corrosión, tomada como la densidad de la corriente en la curva de polarización a  $E_c$  publicados en [15, 20] son del mismo orden que los obtenidos por nosotros. El potencial de corrosión  $E_c$  del TiN en solución de NaCl con pH = 6 encontrado en nuestro trabajo es 0,09 mV más positivo que el  $E_c$  publicado en [19] para las condiciones electroquímicas semejantes a las nuestras. El trabajo [16] contiene los datos para pH = 1 ( $E_c = -0,23$  V respecto al electrodo de Ag/Ag Cl) y para pH = 12 ( $E_c = -0,33$  V) que resultan algo más bajos que los obtenidos en nuestro trabajo. Todas las curvas potenciodinámicas, publicadas en [20] muestran presencia de un notable pico anódico. En el trabajo presente el recubrimiento se encuentra en el estado autopasivado.

De este modo, la resistencia contra la corrosión del TiN, depositado con el proceso con arco en vacío resulta ser significativamente más alta que de los recubrimientos de TiN depositados sobre el vidrio silicato por técnica de RDC [14] y sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por técnica de PACVD [16].

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado la validez del proceso de deposición física en vacío con arco eléctrico como de una técnica industrial para fabricación de una amplia gama de recubrimientos en sustratos de áreas extensas. La baja temperatura del sustrato y alta eficacia recubridora de este proceso hacen posibles los

recubrimientos sobre plásticos o el uso de éstos como material de máscaras para la obtención de dibujos. El Ti, atractivo por sus propiedades, puede depositarse sólo o en presencia de los gases activos (nitrógeno, oxígeno), obteniéndose recubrimientos de varios colores. Se investigaron los recubrimientos de TiN,  $\text{TiO}_2$  y de TiN/ $\text{TiO}_2$  sobre vidrio silicato. Fueron medidos sus potenciales de corrosión y obtenidas las curvas de polarización catódica. El TiN y el  $\text{TiO}_2$  mostraron una alta resistencia contra la corrosión. El TiN, obtenido con el método de deposición con arco eléctrico, resultó más resistente contra la corrosión que el obtenido con otros métodos y más resistente que el  $\text{TiO}_2$ . Cuando el TiN se deposita en forma de dibujo, la presencia del borde de recubrimiento sobre el vidrio no afecta su resistencia contra la corrosión.

#### AGRADECIMIENTOS

El trabajo presente gozó de apoyo financiero del programa Isopress-Inter Programm del Ministerio de Ciencia y de Tecnología de Rusia, Copernicus Network (contrato ERB IC15 CT98 0812), Generalitat Valenciana y de la Universidad de Valencia.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. R. J. Martín Palma, J. M. Martínez Duart, A. Malats i Riera. «Recubrimientos espectralmente selectivos sobre vidrios arquitectónicos: recubrimientos de baja emisividad». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37, 7-12 (1998).
2. J. I. Alava, J. M. Valero, R. Solozabal and G. Ortiz de Urbina. «Deterioro de las cerámicas y vidrieras del edificio del Ayuntamiento de San Sebastián». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 38, 467-470 (1998).
3. C. Zaldo. «Posibilidades del depósito mediante ablación con láser de óxidos electroópticos y ferroeléctricos». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37, 103-108 (1998).
4. J. Livage. «Optical and electrical properties of vanadium oxide films deposited from alkoxides». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37, 87-92 (1998).
5. F. Ojeda, F. J. Martí and J. M. Albella. «Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37, 447-453 (1998).
6. J. M. Gallardo Amores, V. Sánchez Escribano, G. Busca and F. Milella. «Catalizadores  $\text{MnO}^{\cdot+}\text{-TiO}_2$  para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 38, 215-219 (1999).
7. B. Straumal, N. Vershinin, K. Filonov, R. Dimitriou, W. Gust. «Masked deposition of decorative coatings on large area glass and plastic sheets». Thin Solid Films 351, 186-190 (1999).
8. N. Vershinin, B. Straumal, W. Gust. «Vacuum arc deposition of Mo films». J. Vac. Sci. Technol. A 14, 3252-3255 (1996).
9. N. F. Vershinin, V. G. Glebovsky, B. Straumal, W. Gust, H. Brongersma. «Vacuum arc deposition as complementary technology to laser processing». Appl. Surf. Sci. 109/110, 437-441 (1997).
10. B. Straumal, W. Gust, N. Vershinin, R. Dimitriou, E. Rabkin. «Vacuum arc deposition of Ti coatings». Surf. Coat. Techn. 125, 157-160 (2000).
11. N. Vershinin, B. Straumal, C. Ferrer Giménez, A. Sánchez Bolinches, A. Cantarero. «Limpieza del vidrio por erosión iónica, previa a la deposición del recubrimiento decorativo». Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 39, 625-628 (2000).
12. J. E. Daadler. «Components of cathode erosion in vacuum arcs». J. Phys. D 9, 2379-2395 (1976).
13. B. Straumal, W. Gust, N. F. Vershinin, V. G. Glebovsky, H. Brongersma, R. Faulkner. «Morphology of Mo particles and their incorporation into the growing film during vacuum arc deposition». Nuclear. Instr. & Methods in Physics Res. B 122, 594-597 (1997).
14. A. K. Vershina, I. A. Bel'chin, A. A. Pitel'ko, S. D. Izotova. «Protective and decorative properties of the vacuum arc Ti and TiN coatings deposited in plasma flux». Fiz. Chim. Obr. Mat. 5, 93-96 (1990) (in Russian).
15. B. In, S. P. Kim, Y. I. Kim, W. W. Kim, I. H. Kuk, S. S. Chun, W. J. Lee. «Pitting resistance of TiN deposited on Inconel 600 by plasma-assisted chemical vapour deposition». J. Nucl. Mat. 211, 223-230 (1994).
16. E. Lunarska, J. Michalski. «Corrosion resistance of composite TiN-TiC layers deposited on tool steels by different techniques». J. Mat. Sci. 30, 4125-4132 (1995).
17. W. Brandl, C. Gendig. «Corrosion behaviour of hybrid coatings». Thin Solid Films 290-291, 343-347 (1996).
18. C. B. In, S. P. Kim, J. S. Chun. «Corrosion behaviour of TiN films obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition». J. Mat. Sci. 29, 1818-1824 (1994).
19. E. Lunarska, S. Al Ghanem. «Effect of PACVD TiN on pitting corrosion of high-alloyed tool steel». Phys. Stat. Sol. (a) 145, 587-594 (1994).
20. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, L. Argèze, L. Fedrizzi. «Electrochemical study of titanium nitride films obtained by reactive sputtering». Thin Solid Films 191, 305-316 (1990).

Recibido: 23.08.00

Aceptado: 18.02.01