

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.5/33>**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Пінчук Н.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Волощук В.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ НА ЇХ МІКРОТВЕРДІСТЬ

Перспективним є захист металевих виробів багатошаровими покриттями з нанорозмірним періодом, які в оптимальних умовах забезпечують високу зносостійкість, корозійну стійкість, надтвердість, низький коефіцієнт тертя та інші. Сфера їх застосування надзвичайно широка: машинобудування (інструментальна галузь), атомна енергетика, оптоелектроніка, оптика, медицина й аерокосмічне обладнання, а також верстатобудування. Стаття присвячена дослідженню впливу умов осадження багатошарових покриттів на основі сплавів мідь-олово різного складу й багатошарових покриттів на основі нітридів титану й цирконію на їх мікротвердість. Багатошарові покриття $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ отримували в полілігандному пірофосфатно-трилонатному електроліті двоімпульсним потенціостатичним методом із використанням потенціостату Elins P-45X. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначали на мікротвердомірі ПМТ-3. Елементний склад зразків визначали рентгенофлуоресцентним методом за допомогою спектрометру СПРУТ. Багатошарові нітридні покриття TiN/ZrN осаджувалися вакуумно-дуговим методом в атмосфері азоту на установці «Булат-6М», яка додатково забезпечена генератором високовольтних імпульсів. Мікроіндентування проводили в режимі активного навантаження із застосуванням піраміди Берковича (установка згідно з ISO 14577) за навантаженням у межах 20 Г з автоматичним навантаженням і розвантаженням протягом 30 с. Виявлено, що підвищенню мікротвердості покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ з 277 HV до 511 HV (що значно перевищує значення мікротвердості дрібнокристалевих одношарових покриттів сплавом Cu-Sn) сприяє збільшення концентрації мездрового клею в електроліті до $0,3 \text{ г/дм}^3$ і зменшення товщини бішару від 55,1 нм до 20 нм. Показано, що високовольтна стимуляція позитивно впливає на мікротвердість багатошарових нітридних покриттів TiN/ZrN , осаджених вакуумно-дуговим методом. Під час використання імпульсного потенціалу зміщення U_i амплітудою -2000 В зі збільшенням кількості бішарів до 267 (і, відповідно, зі зменшенням товщини бішарів у ряді 1500, 750, 200, 100, 50 нм) спостерігається збільшення мікротвердості від 26 ГПа до 37 ГПа при $U_c = -200 \text{ В}$ і до 45 ГПа при $U_c = -140 \text{ В}$.

Ключові слова: багатошарові покриття, мікротвердість, нітридні покриття, TiN/ZrN , вакуумно-дуговий метод, електроосадження, сплав мідь-олово, пірофосфатно-трилонатний електроліт.

Постановка проблеми. Найчастіше конструкційні метали і сплави не можуть забезпечити необхідної надійності і довговічності виробів в умовах експлуатації при високих робочих навантаженнях та температурах, в агресивних середовищах. Ефективним рішенням даних проблем є нанесення захисних покриттів, що дозволяє істотно розширити сферу застосування виробів і підвищити їх ресурс при експлуатації.

Технології осадження покриттів впроваджуються в такі важливі галузі виробництва як машинобудування (інструментальна галузь), атомна енергетика, оптоелектроніка, оптика, медицина, і аерокосмічне обладнання, а також верстатобуду-

вання [1–3]. Відповідно, існує велика різноманітність методів осадження покриттів, від електроосадження як дешевого, зручного до керування методом, до методу фізичного осадження з парової фази (PVD), що найбільше використовується для отримання покриттів з унікальними заданими властивостями на різних підкладках.

На сьогоднішній день найбільш перспективними є багатошарові покриття з нанорозмірним періодом, які в оптимальних умовах забезпечують комплекс унікальних властивостей, а саме: високу зносостійкість, корозійну стійкість, надтвердість, низький коефіцієнт тертя та ін. Виходячи з цього, з'являється все більший інтерес до особливостей

формування багат шарових покриттів з різними комбінаціями складу шарів в залежності від умов осадження. Тобто, змінюючи параметри осадження, можна в широких діапазонах впливати на властивості осаджених покриттів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Багат шарові структури, що містять мідь і олово, електроосаджують як методом двох ванн [4], так і методом моно-ванни [5]. У [6; 7] показано переваги застосування імпульсного режиму. Однак, вкрай мало наведено даних щодо механічних властивостей цих багат шарових покриттів. В свою чергу, відомо, що у багат шарових покриттів сплавами, що осаджують двоімпульсним методом, наприклад, Zn-Ni [8], Cu-Sn [9] найвищі показники мікротвердості та корозійної стійкості спостерігались при товщині складових шарів до 100 нм. Тому інтерес представляє оптимізація умов електрохімічного формування мультишарових покриттів з тонких, до 100 нм, шарів сплавів Cu-Sn для підвищення їх мікротвердості.

Нітрид титану має високу твердість та корозійну стійкість [10] і широко використовується як покриття для ріжучого інструменту та ін., але останнім часом плівки нітриду цирконію все більше привертають увагу завдяки кращій корозійній стійкості та зносостійкості, ніж TiN [11]. У праці [12] показано, що багат шарові покриття TiN/ZrN мають більш високу твердість ніж однокомпонентні покриття TiN і ZrN. Покриття, отримані при додатковій імпульсній стимуляції, є досить новим і перспективним напрямком для досліджень. Однак великий обсяг наукових праць в цій галузі зосереджений на вузькому інтервалі постійних та імпульсних потенціалів зміщення.

Багат шарові покриття характеризуються унікально високими механічними властивостями, які пов'язані з відносно великим вмістом границь розділу фаз. Тому встановлення закономірностей формування нан шарових $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$, які отримані електроосадженням, та TiN/ZrN-покриттів, які отримані методом вакуумно-дугового осадження, представляють як науковий, так і практичний інтерес.

Постановка завдання. Метою досліджень було визначення впливу умов осадження багат шарових покриттів на основі нанорозмірних шарів сплавів Cu-Sn та нітридів TiN і ZrN на їх мікротвердість.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Хроноамперограми формування багат шарових покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ двоімпульсним потенціостатичним методом

одержані з використанням потенціостатуу Elins P-45X у триелектродній комірці. Використовували насичений хлорид-срібний електрод порівняння, з'єднаний з робочим електролітом за допомогою сольового мостику. Всі потенціали наведені відносно цього електроду порівняння. Покриття осаджували на зразки зі сталі марки Ст3, поверхню яких зачищали карбідсіліконовим папером почергово 500, 1 500, 2 000 grit, знежирували у розчині Лабоміду, активували у HCl та промивали. Склад пірофосфатно-трилонатного електроліту для нанесення покриттів, моль / дм^3 : $\text{Cu}^{2+} - 0,15$; $\text{Sn}^{2+} - 0,3$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 1,0$; трилон Б – 0,25; гідроксидон – 10 г / дм^3 ; рН 8,5. Мікротвердість покриттів за Віккерсом визначали за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3, хімічний склад – рентгенофлуоресцентним методом за допомогою спектрометру СПРУТ.

Осадження багат шарових нітридних покриттів TiN/ZrN вакуумно-дуговим методом проводилось на неорієнтованих підкладках в атмосфері азоту на установці «Булат-6М», яка додатково забезпечена генератором високовольтних імпульсів. Поліровані підкладки з нержавіючої сталі 12X18H9T з розмірами 20 x 20 x 3 мм попередньо промивали лужним розчином в ультразвукової ванні і потім у нефрасі С2-80/120. Після відкачування вакуумної камери до тиску 0,001 Па на підкладки подавали негативний потенціал 1 000 В і при струмі дуги 100 А, проводили очищення і активацію їх поверхні бомбардуванням іонами титану протягом 3...4 хв. Мікроіндентування проводили в режимі активного навантаження із застосуванням піраміди Берковича (установка згідно з ISO 14577) при навантаженні в межах 20 Г з автоматичним навантаженням та розвантаженням протягом 30 с.

Результати досліджень.

Вплив умов електроосадження багат шарових покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ на їх мікротвердість.

Багат шарові покриття $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ осаджували двоімпульсним потенціостатичним методом з різною тривалістю імпульсів: більш збагачені оловом шари $(\text{Cu-Sn})_1$ – при потенціалі $-1,15$ В відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння, більш збагачені міддю шари $(\text{Cu-Sn})_2$ – при потенціалі $-0,9$ В.

При збільшенні товщини шарів $(\text{Cu-Sn})_1$ вдвічі в початковій період густина струму їх осадження збільшується, але густина струму осадження шарів $(\text{Cu-Sn})_2$ знижується (рис. 1). За тривалого електролізу форма хроноамперограм в обох випадках

вирівнюється, а мікротвердість покриттів практично не змінюється: мікротвердість покриття з товщиною шарів $h_1/h_2 = 18,7 \text{ нм} / 36,4 \text{ нм}$ (кр. 1) і з товщиною шарів $h_1/h_2 = 38,6 \text{ нм} / 37,2 \text{ нм}$ (кр. 2) дорівнює 277 HV.

Зменшення товщини бішару k (кр. 1 рис. 2), за рахунок меншої амплітуди струму осадження шарів $(\text{Cu-Sn})_1$ при низькій концентрації мездрового клею в електроліті, призводить до збільшення мікротвердості покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ з 277 HV (кр. 2, $H = 55,1 \text{ нм}$) до 319 HV (кр. 1, $k = 20,9 \text{ нм}$).

Додавання мездрового клею стабілізує частки хроноамперограм осадження шарів $(\text{Cu-Sn})_2$ (кр. 2 рис. 3), що сприяє підвищенню мікротвердості покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ з 277 HV до 386 HV.

Ще більше зменшення товщини бішару k в електроліті з більшою концентрацією мездрового клею (рис. 4) призводить до підвищення мікротвердості покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ від 386 HV (кр. 2, $H = 39 \text{ нм}$) до 511 HV (кр. 1, $k = 20 \text{ нм}$) при зменшенні вмісту в них загального олова (рис. 4, б).

Вплив потенціалу зміщення на мікротвердість багатшарових покриттів TiN/ZrN з різною товщиною шарів

Для осадження багатшарових нітридних покриттів TiN/ZrN на сталеву підкладку поряд з постійним потенціалом зміщення U_c подавали імпульсний потенціал зміщення U_i амплітудою -2000 В , тривалістю 7 мкс і частотою пульсації 7 кГц . Загальна товщина покриттів $13\text{--}18 \text{ мкм}$, орієнтовна швидкість осадження шарів $5 \text{ нм} / \text{с}$.

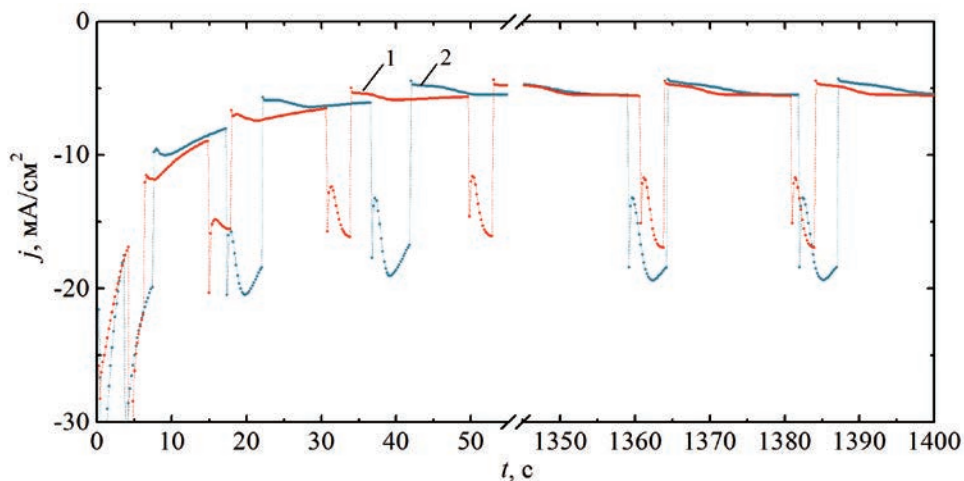


Рис. 1. Хроноамперограми осадження на сталь Ст3 покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ з пірофосфатно-трилонатного електроліту в режимі $(-1,15 \text{ В до } 0,044 \text{ Кл} / \text{см}^2) / (-0,9 \text{ В до } 0,088 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ (1) і $(-1,15 \text{ В до } 0,088 \text{ Кл} / \text{см}^2) / (-0,9 \text{ В до } 0,088 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ (2)

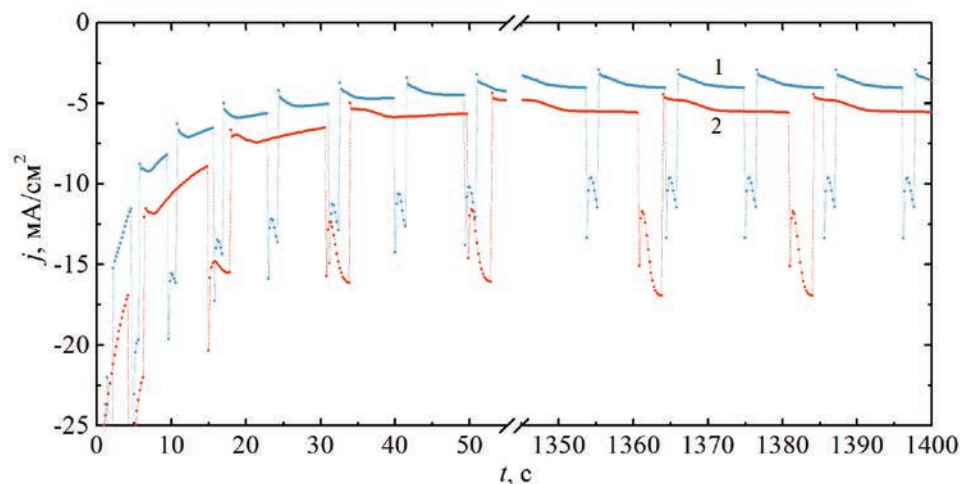


Рис. 2. Хроноамперограми осадження на сталь Ст3 покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ з пірофосфатно-трилонатного електроліту, що містить $0,15 \text{ г} / \text{дм}^3$ мездрового клею, в режимі $(-1,15 \text{ В} - 0,017 \text{ Кл} / \text{см}^2) / (-0,9 \text{ В} - 0,034 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ (1) і $(-1,15 \text{ В} - 0,044 \text{ Кл} / \text{см}^2) / (-0,9 \text{ В} - 0,088 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ (2)

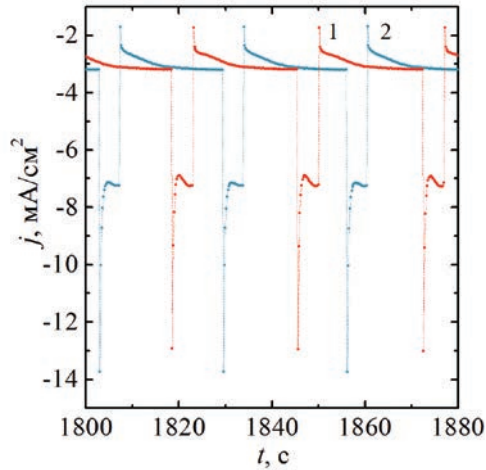


Рис. 3. Хроноамперограми осадження на сталь Ст3 покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ в режимі $(-1,15 \text{ В} - 0,044 \text{ Кл} / \text{см}^2)/(-0,9 \text{ В} - 0,088 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ із пірофосфатно-трилонатного електроліту з додаванням $0,15 \text{ г} / \text{дм}^3$ (1) і $0,3 \text{ г} / \text{дм}^3$ (2) мездрового клею

Розглянуто вплив постійних потенціалів змінення величиною -200 В і -140 В на мікротвердість покриттів з урахуванням різної кількості бішарів (кількість бішарів $k = n/2$, де n – число шарів).

Зі збільшенням кількості бішарів (і відповідно зі зменшенням товщини бішарів λ в ряді 1 500, 750, 200, 100, 50 нм) спостерігається збільшення мікротвердості, особливо в разі переходу від найменшої кількості бішарів з найбільшою товщиною бішару (близько 1,5 мкм) (рис. 5, кр. 2). Надалі зі зростанням k значення твердості збільшується повільніше.

Аналіз результатів вимірювання мікротвердості багатшарових покриттів TiN/ZrN в разі меншого за величиною $U_c = -140 \text{ В}$ (як і для розглянутого вище $U_c = -200 \text{ В}$) показує, що збільшення числа шарів k до 267, і відповідно зменшення при цьому товщини бішарів λ , приводить до зростання мікротвердості (рис. 5, кр. 1). Також можна відзначити, що в разі меншого

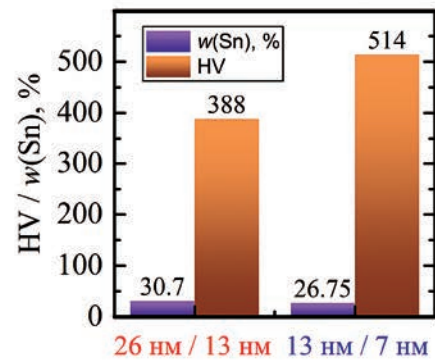
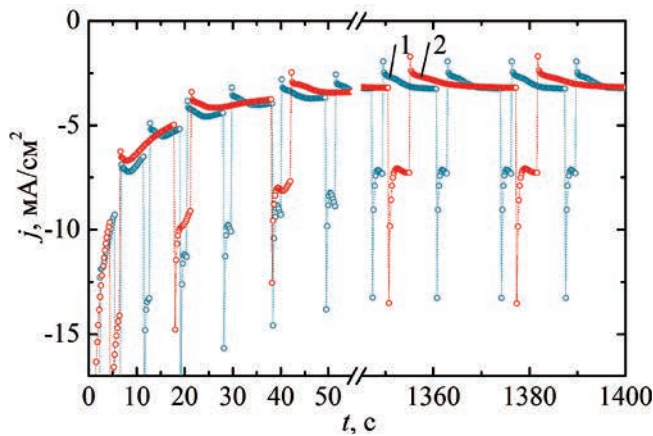


Рис. 4. Хроноамперограми (а) осадження на сталь Ст3 покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ із пірофосфатно-трилонатного електроліту, що містить $0,3 \text{ г} / \text{дм}^3$ мездрового клею, в режимі $(-1,15 \text{ В} - 0,017 \text{ Кл} / \text{см}^2)/(-0,9 \text{ В} - 0,034 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ (1) і $(-1,15 \text{ В} - 0,0446 \text{ Кл} / \text{см}^2)/(-0,9 \text{ В} - 0,088 \text{ Кл} / \text{см}^2)$ (2) та діаграма мікротвердості і вмісту олова в покриттях (б)

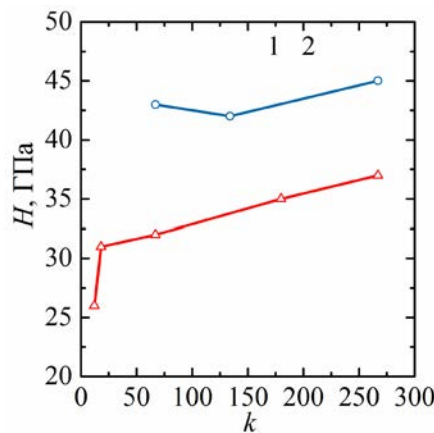


Рис. 5. Залежність мікротвердості (H , ГПа) покриттів TiN/ZrN , отриманих при $U_c = -140 \text{ В}$ (1) і $U_c = -200 \text{ В}$ (2), $p_N = 0,4 \text{ Па}$, від кількості бішарів k

$U_c = -140$ В значення твердості вище за абсолютною величиною.

Високовольтна стимуляція позитивно впливає на механічні властивості багат шарових покриттів TiN/ZrN. Так, залежність мікротвердості від постійного потенціалу зміщення при імпульсному впливі має такий характер: при зміні постійного потенціалу зміщення U_c від діапазону $-5 \dots -8$ В до -20 В і -230 В мікротвердість покриттів TiN/ZrN, отриманих при $U_i = -2000$ В ($\tau = 7$ мкс), $k = 267$, $p_N = 0,66$ Па, змінюється від 26 ГПа до 20 ГПа і 44 ГПа відповідно. Такий характер зміни мікротвердості при різній U_c можна пояснити різним рівнем радіаційного впливу на процеси перемішування на міжфазних границях при осадженні кожного з шарів. Дійсно, якщо вважати, що при збільшенні середньої енергії з підвищенням U_c підвищується щільність дефектів на міжфазній границі шару, а це сприяє перемішуванню і утворення твердого розчину в міжшаровій області товщиною до 2 нм, тому збільшення k приводить до збільшення кількості таких міжшарових областей, які в свою чергу підвищують мікротвердість.

Висновки.

При товщині збагачених оловом шарів (Cu-Sn)₁ вище за 18,7 нм і більшої вдвічі товщині (навколо 37 нм) шарів (Cu-Sn)₂, збагачених міддю, мікротвердість багат шарових покриттів (Cu-Sn)₁/(Cu-Sn)₂ знаходиться на рівні мікротвердості дрібнокристалевих одношарових покриттів сплавом Cu-Sn. Зменшення товщини бішару k від 55,1 нм до 20,9 нм при низькій концентрації мездрового клею

(0,15 г / дм³) в електроліті приводить до підвищення мікротвердості від 277 HV до 319 HV, а його додавання в концентрації 0,3 г/дм³ сприяє підвищенню мікротвердості покриттів до 386 HV. При цій концентрації зменшення товщини бішару k до 20 нм призведе до підвищення мікротвердості покриттів (Cu-Sn)₁/(Cu-Sn)₂ до 511 HV, що значно перевищує мікротвердість дрібнокристалевих одношарових покриттів сплавом Cu-Sn.

Мікроіндентування в режимі активного навантаження із застосуванням піраміди Берковича багат шарових нітридних покриттів TiN/ZrN, осаджених вакуумно-дуговим методом в атмосфері азоту на неорієнтуючу підкладку з нержавіючої сталі, показало, що високовольтна стимуляція позитивно впливає на мікротвердість покриттів. При використанні імпульсного потенціалу зміщення U_i амплітудою -2000 В значення мікротвердості вище за абсолютною величиною при постійному потенціалі зміщення $U_c = -140$ В ніж при $U_c = -200$ В, а зі збільшенням кількості бішарів до 267 (і відповідно зі зменшенням товщини бішарів в ряді 1 500, 750, 200, 100, 50 нм) спостерігається збільшення мікротвердості від 26 ГПа до 37 ГПа при $U_c = -200$ В і до 45 ГПа при $U_c = -140$ В. Мікротвердість збільшується за рахунок збільшення кількості міжшарових областей з більшої щільністю дефектів при перемішуванні і утворенні твердого розчину в міжшаровій області товщиною до 2 нм в умовах збільшення середньої енергії з підвищенням U_c .

Список літератури:

1. Bobzin K. High-performance coatings for cutting tools. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. 2017. Vol. 18. P. 1–9.
2. Giles C., Lamont-Friedrich C.J., Michl T.D., Griesser H.J., Coad B.R. The importance of fungal pathogens and antifungal coatings in medical device infections. *Biotechnology Advances*. 2018. Vol. 36. Is. 1. P. 264–280.
3. Geyao L., Yang D., Wanglin C., Chengyong W. Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review. *Procedia CIRP*. 2020. Vol. 89. P. 250–262.
4. Walsh F.C., Low C.T.J. Composite, multilayer and three-dimensional substrate supported tin-based electrodeposits from methanesulphonic acid. *Transactions of the IMF*. 2016. Vol. 94 (3). P. 152–158.
5. Рева О.В., Воробьєва Т.Н., Свиридов В.В. Осаждение наноструктурированных композиционно модифицированных покрытий Cu-Sn и Cu-Zn в условиях периодического изменения плотности тока. *Электрохимия*. 1999. Т. 35. № 9. С. 1070–1075.
6. Wu L., Graves, J.E., Copley A.J. Mechanism for the development of Sn-Cu alloy coatings produced by pulsed current electrodeposition. *Materials letters*. 2018. Vol. 217. P. 120–123.
7. Wu L., Copley A.J. Investigation into the effects of magnetic agitation and pulsed current on the development of SnCu alloy electrodeposits. *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 683. P. 118–127.
8. Майзеліс А.О. Вплив умов формування мультишарових покриттів (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂ на їх механічну та корозійну стійкість. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Том 30 (69). № 4. Ч. 2. С. 61–66.
9. Майзеліс А.О. Електроосадження мультишарових покриттів (Cu-Sn)₁/(Cu-Sn)₂ з пірофосфатно-трилонатного електроліту. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Том 30 (69). № 5. Ч. 2. С. 69–75.

10. Akkaya S.S., Vasyliiev V.V., Reshetnyak E.N., Kazmanl K., Solak N., Strel'nitskij V.E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 236. P. 332–340.

11. Heinrich S., Schirmer S., Hirsch D., Gerlach J.W., Manova D., Assmann W., Mändl S.. Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation & deposition. *Surface & Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 2310–2313.

12. Tokarev O.A., Demchyshyn A.V., Avtonomov G.A. The structure and mechanical properties of multilayer nanocrystalline TiN/ZrN coatings obtained by vacuum-arc deposition. *Processing and Application of Ceramics*. 2007. Vol. 1. P. 43–47.

Maizelis A.O., Pinchuk N.V., Voloshchuk V.V. INFLUENCE OF CONDITIONS OF DEPOSITION OF MULTILAYER COATINGS ON THEIR MICROHARDNESS

Protection of metal products by multilayer coatings with a nanoscale period providing high wear resistance, corrosion resistance, superhardness, low coefficient of friction, etc in optimal conditions is promising. Their scope is extremely wide: mechanical engineering (tool industry), nuclear energy, optoelectronics, optics, medicine, and aerospace equipment, as well as machine tool construction. The work is devoted to the study of the influence of deposition conditions of multilayer coatings based on copper-tin alloys of different composition and multilayer coatings based on titanium and zirconium nitrides on their microhardness. Multilayer $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ coatings were obtained in a polyligand pyrophosphate-trilonate electrolyte by two-pulse potentiostatic method using a potentiostat Elins P-45X. The Vickers microhardness of coatings was determined using PMT-3 microhardness tool. The elemental composition of the samples was determined by XRF. Multilayer nitride TiN/ZrN coatings were deposited by vacuum-arc method in a nitrogen atmosphere using "Bulat-6M" tool additionally equipped with a high-voltage pulse generator. Microindentation was performed in the active load mode using Berkovich pyramid (according to ISO 14577) at a load within 20 g_F with automatic loading and unloading for 30 s. It was found that increasing in microhardness of $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ coatings from 277 HV to 511 HV (which significantly exceeds the value of microhardness of fine-crystalline single-layer coatings with Cu-Sn alloy) leads to increase in concentration of glue in the electrolyte to 0.3 g / dm³ and to reduce in the thickness of the bilayer from 55.1 nm to 20 nm. It is shown that high-voltage stimulation has a positive effect on the microhardness of multilayer nitride TiN/ZrN coatings deposited by vacuum-arc method. When using pulse bias potential U_i with an amplitude of -2 000 V increase in the number of bilayers to 267 (and respectively decrease in the thickness of the bilayers in the range of 1500, 750, 200, 100, 50 nm) leads to increase in microhardness from 26 GPa to 37 GPa at $U_c = -200$ V and up to 45 GPa at $U_c = -140$ V is observed.

Key words: multilayer coatings, microhardness, nitride coatings, TiN/ZrN, vacuum-arc method, electrodeposition, copper-tin alloy, pyrophosphate-trilonate electrolyte.