

УДК 621.793.1:546.26:533.92

МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ УГЛЕРОД-ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

А.С. Руденков, А.В. Рогачёв, Д.Г. Пилипцов

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF SILICON-DOPED TITANIUM CARBON COATINGS

A.S. Rudenkov, A.V. Rogachev, D.G. Piliptsov

Francisk Skorina Gomel State University

Рассмотрены морфологические особенности и фазовый состав углеродных покрытий, легированных кремнием и титаном. Показано, что легирование кремнием углерод-титановых покрытий приводит к снижению содержания sp^2 -гибридизированных кластеров, свободных атомов графита за счет образования Si-C связей, росту шероховатости и некоторому улучшению гидрофобных свойств поверхности.

Ключевые слова: углеродные покрытия, кремний, титан, морфология, фазовый состав, поверхностная энергия.

The morphological features and phase composition of carbon coatings doped with silicon and titanium are considered. It is shown that silicon doping of carbon-titanium coatings leads to a decrease in the content of sp^2 -hybridized clusters, free graphite atoms due to the formation of Si-C bonds, an increase in roughness, and some improvement in the hydrophobic properties of the surface.

Keywords: carbon coatings, silicon, titanium, morphology, phase composition, surface energy.

Введение

Углеродные покрытия благодаря высоким микротвердости и износостойкости, низкому коэффициенту трения и высокой химической инертности нашли применение в различных сферах производства, от производства биоимплантов до аэрокосмических технологий [1]–[9].

Однако углеродные покрытия обладают и рядом недостатков, в первую очередь низкой термостойкостью и высоким уровнем внутренних механических напряжений [1]–[7]. Известно, что термообработка покрытия свыше 350°C вызывает существенное снижение содержания sp^3 -гибридизированных атомов углерода и приводит к ухудшению микротвердости и износостойкости углеродных покрытий [2]–[5]. Так, авторами [6] показано, что графитизация покрытия вследствие термообработки является причиной снижения микротвердости с 45 ГПа до 36 ГПа.

Одним из эффективных способов функционального модифицирования свойств покрытий на основе углерода является их легирование. Известно, что легирование углеродных покрытий кремнием способствует увеличению термостойкости углеродных покрытий до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ [7], в то время как легирование тугоплавкими металлами до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ [8]. Однако механические свойства кремний-углеродных покрытий несколько хуже, чем свойства металл-углеродных покрытий [4], а именно: более низкая твердость, абразивное воздействие покрытия на поверхность контртела в процессе трения.

По нашему мнению существенными перспективами с точки зрения разработки технологических приемов, способствующих одновременному повышению термостойкости и механических свойств углеродных покрытий, обладают технические решения, использующие многокомпонентное наполнение ингредиентами, оказывающими различное влияние на фазовый состав углеродной матрицы и, соответственно, свойства покрытий. Так, основным механизмом снижения внутренних механических напряжений углеродных покрытий при их легировании титаном при сохранении высокой твердости является образование карбидных фаз. При легировании кремнием помимо карбида регистрируется повышение доли sp^3 -гибридизированных атомов углерода, что является следствием более активного участия графитоподобного углерода в процессах химического взаимодействия с кремнием [9]. При этом в [10] установлено, что при бинарном легировании кремнием и карбидообразующими металлами Cr и Mo не происходят фазовые изменения при увеличении температуры до 800°C .

Целью настоящей работы является определение особенностей морфологии и фазового состава углеродных покрытий, легированных титаном и кремнием.

1 Методика эксперимента

Формирование углеродных покрытий, легированных кремнием и титаном, осуществлялось

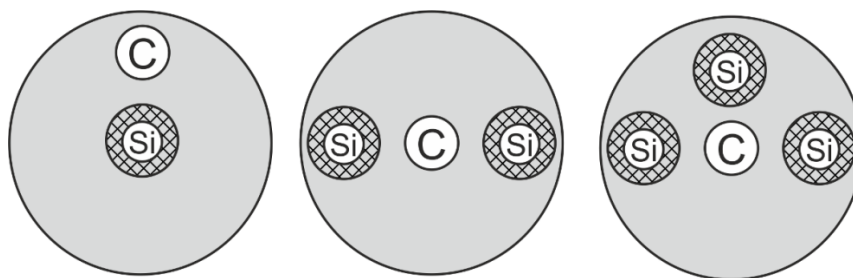


Рисунок 1.1 – Составной катод импульсного катодно-дугового источника

путем одновременного испарения составного графитового катода с различным количеством кремниевых вставок (рисунок 1.1) при помощи импульсного катодно-дугового источника (5000 импульсов, частота следования импульсов 10 Гц, напряжение разряда 350 В) и титана при помощи стационарного электродугового источника (ток дуги 80 А).

Химический состав покрытий определялся средствами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились при помощи прибора PHI Quantera при возбуждении вещества $K\alpha$ -излучением алюминия с энергией кванта 1486,6 эВ и суммарной мощностью 250 Вт. Погрешность определения концентрации элементов составляла ± 1 ат. %.

Установлено, что концентрация кремния возрастает пропорционально количеству кремниевых вставок с одновременным уменьшением содержания углерода (таблица 1.1). Концентрация титана с увеличением числа кремниевых вставок изменяется нелинейно, что, по всей видимости, обусловлено сепарацией потока металлической плазмы и его взаимодействием с потоком, генерируемым импульсным катодно-дуговым источником из составного кремний-углеродного катода.

Таблица 1.1 – Химический состав углеродных покрытий, легированных кремнием и титаном

Образец	Концентрация элементов, ат. %		
	C	Ti	Si
C+Ti	50,3	44,6	–
C+Ti+Si (1 вставка)	46,9	42,1	6,2
C+Ti+Si (2 вставки)	45,4	44,9	7,6
C+Ti+Si (3 вставки)	42,4	41,5	10,9

Морфология поверхности полученных композиционных покрытий изучалась при помощи атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Москва, Россия) в полуконтактном режиме. Статистическая обработка полученных результатов осуществлялась средствами аналитической программы Gwyddion, позволяющей

определить такие характеристики поверхности, как субшероховатость R_a – среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки, R_{ms} – параметр оценки рельефа поверхности, определяемый как корень квадратный из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии; количество; среднюю высоту неровностей и диаметр образований (зерен), распределение зерен по размеру.

Анализ фазового состава углеродных покрытий, легированных кремнием и титаном, осуществлялся методами спектроскопии комбинационного рассеяния средствами спектрометра Senterra (Bruker, Германия) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 5 мВт.

Поверхностная энергия покрытий рассчитывалась на основе измерений краевых углов смачивания поверхности образцов двумя различными жидкостями: глицерином и дистиллированной водой фиксированного объема (5 мкл). Захват и распознавание изображения лежащей капли жидкости проводился с помощью специально разработанной программно-аппаратной системы «Капля-2» на базе микроскопа МБС-6 с частотой 1 Гц в течение 1,5 мин.

2 Результаты и их обсуждение

Методом АСМ установлено, что наибольшей плотностью и диаметром отдельных структурных образований (зерен) из рассматриваемых образцов характеризуются композиционные покрытия с наибольшей концентрацией кремния (рисунок 2.1, таблица 2.1), что по всей видимости обусловлено наличием в плазменном потоке большего числа микрочастиц кремния и углерода.

Для спектров комбинационного рассеяния (КР) покрытий на основе углерода характерно наличие широкого пика между 1000 см^{-1} и 1800 см^{-1} [12], [13]. Данный пик обычно раскладывается на две гауссианы – D - и G -пик. D -пик соотносится с матрицей, состоящей из sp^2 -гибридизированных атомов углерода с включениями из sp^3 -гибридизированных атомов, и расположен между 1350 см^{-1} и 1450 см^{-1} [14]. G -пик соответствует sp^2 -гибридизированным атомам углерода и детектируется около $1560\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ [13], [14].

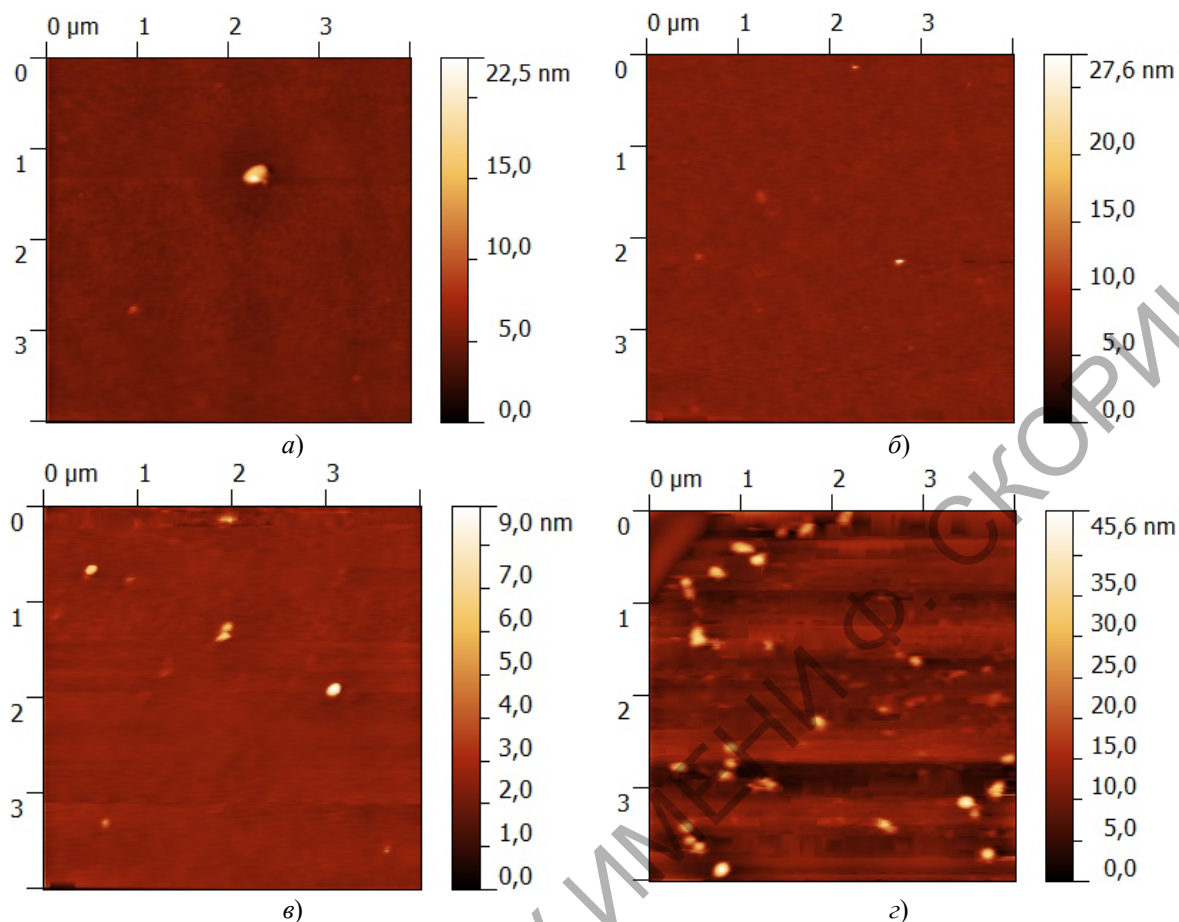


Рисунок 2.1 – АСМ изображения углеродных покрытий, легированных кремнием и титаном: а) $C_{50,3\%} + Ti_{44,6\%}$ б) $C_{46,9\%} + Ti_{42,1\%} + Si_{6,2\%}$ в) $C_{45,4\%} + Ti_{44,9\%} + Si_{7,6\%}$ г) $C_{42,6\%} + Ti_{41,5\%} + Si_{10,9\%}$

Таблица 2.1 – Параметры морфологии легированных покрытий

Образец	Средняя высота, нм	R_a , нм	R_{ms} , нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
$C_{50,3\%} + Ti_{44,6\%}$	6,7	0,3	0,5	30	56
$C_{46,9\%} + Ti_{42,1\%} + Si_{6,2\%}$	7,2	0,2	0,4	26	48
$C_{45,4\%} + Ti_{44,9\%} + Si_{7,6\%}$	3,0	0,1	0,3	74	49
$C_{42,6\%} + Ti_{41,5\%} + Si_{10,9\%}$	10,8	2,4	3,6	81	83

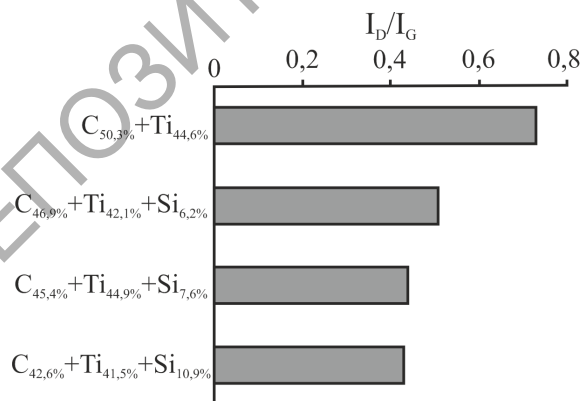


Рисунок 2.2 – Влияние химического состава композиционных углеродных покрытий на соотношение I_D / I_G КР-спектров

В [15] показано, что соотношение интенсивностей D - и G -пиков I_D / I_G обратно пропорционально размеру кластеров графита при размерах кластеров более 2 нм. Анализ результатов КР-спектроскопии (рисунок 2.2) подтверждает данные атомно-силовой микроскопии, и также свидетельствует об увеличении размеров отдельных кластеров с ростом концентрации кремния.

По сравнению с углеродными покрытиями, легированными титаном, при разложении КР-спектров покрытий, легированных и титаном, и кремнием, наблюдается смещение положения G -пика в сторону более низких волновых чисел, уменьшение интенсивности D -пика, а значит и отношения I_D / I_G с одновременным снижением полуширины обоих пиков (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Параметры КР спектров легированных покрытий

Образец	D-пик		G-пик		I_D / I_G
	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	
C _{50,3%} + Ti _{44,6%}	1393	249	1561	191	0,73
C _{46,9%} + Ti _{42,1%} + Si _{6,2%}	1409	246	1553	194	0,51
C _{45,4%} + Ti _{44,9%} + Si _{7,6%}	1428	209	1546	171	0,44
C _{42,6%} + Ti _{41,5%} + Si _{10,9%}	1411	221	1545	182	0,43

Таблица 2.3 – Значения краевого угла смачивания и поверхностной энергии и ее составляющих

Образец	Угол смачивания (глицерин), градусы	Угол смачивания (вода), градусы	Дисперсионная составляющая, мДж/м ²	Полярная составляющая, мДж/м ²	Поверхностная энергия, мДж/м ²
C _{50,3%} + Ti _{44,6%}	63	82	50,3	0,1	50,4
C _{46,9%} + Ti _{42,1%} + Si _{6,2%}	65	90	48,0	0,3	48,3
C _{45,4%} + Ti _{44,9%} + Si _{7,6%}	71	92	37,1	0,9	38,0
C _{42,6%} + Ti _{41,5%} + Si _{10,9%}	72	86	26,9	4,2	31,1

Согласно [16] такие изменения в спектре комбинационного рассеяния связаны с разрушением кластеров sp²-гибридизированных атомов. Смещение же D-пика в область более высоких волновых чисел может быть обусловлено образованием Si-C связей, ассоциируемых с пиком вблизи 1450 см⁻¹.

Результаты определения поверхностной энергии по краевому углу смачивания (таблица 2.3) косвенно подтверждают данные КР-спектроскопии и свидетельствуют о снижении содержания свободных sp²-гибридизированных атомов. Установлено, что при увеличении концентрации кремния в составе композиционных углеродных покрытий наблюдается уменьшение поверхностной энергии за счет уменьшения ее дисперсионной составляющей. При этом полярная составляющая наоборот растет.

Увеличение значения полярной составляющей может быть связано с образованием химических соединений с сильно полярными связями: Si – O, Si – C [18]. Наименьшей поверхностной энергией из рассматриваемых образцов характеризуются углеродные покрытия с наибольшим содержанием кремния.

Выводы

Установлено, что введение кремния (свыше 8 ат. %) в состав углерод-титановых покрытий приводит к росту шероховатости поверхности, числа и размера отдельных структурных образований. Данные КР-спектроскопии косвенно указывают на снижение содержания свободных sp²-гибридизированных атомов углерода, что, по всей видимости, связано с образованием связей типа Si – C.

Образование Si – C связей подтверждается результатами расчетов поверхностной энергии на основании измерения краевого угла смачивания.

При увеличении концентрации кремния в составе композиционных углеродных покрытий наблюдается уменьшение поверхностной энергии за счет снижения ее дисперсионной составляющей. При этом полярная составляющая поверхностной энергии возрастает, что может быть связано с образованием химических соединений Si – O, Si – C с высоким дипольным моментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачёв, А.В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачёв // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–592.
2. Khamnualthong, N. Thermal Stability Evaluation of Diamond-like Carbon for Magnetic Recording Head Application using Raman / N. Khamnualthong, K. Siangchaew, P. Limsuwan // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 32. – P. 888–894.
3. Bewilogua, K. History of diamond-like carbonfilms – From first experiments to worldwide applications / K. Bewilogua, D. Hofmann // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 214–225.
4. Руденков, А.С. Влияние концентрации металла на фазовый состав, структуру и свойства углерод-металлических покрытий / А.С. Руденков // Проблемы физики, математики и техники. – 2015. – № 3 (24). – С. 26–32.
5. Characterization of DLC coatings over nitrided stainless steel with and without nitriding pre-treatment using annealing cycles / E.L. Dalibon [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – P. 1653–1662.
6. Influence of high temperature annealing on the structure, hardness and tribological properties of diamond-like carbon and TiAlSiCN nanocomposite coatings / Z.W. Xie [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258. – P. 1206–1211.

7. *Optical and structural properties of silicon oxynitride deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition* / J. Dupuis [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 519. – P. 1325–1333.

8. *Influence of W content on microstructural, mechanical and tribological properties of sulfurized W-doped diamond-like carbon coatings* / W. Yue [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 218. – P. 47–56.

9. *Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы* / Д.Г. Пилипцов [и др.]; под ред. А.В. Рогачёва. – М.: Радиотехника, 2020. – 283 с.

10. *Thermostable resistors based on diamond-like carbon films deposited by CVD method* / V.K. Dmitriev [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – Vol. 10. – P. 1007–1010.

11. *Mechanical and tribological evaluation of CrSiCN, CrBCN and CrSiBCN coatings* / Q. Wang [et al.] // *Tribology International*. – 2019. – Vol. 130. – P. 146–154.

12. *Raman spectroscopy on amorphous carbon films* / J. Shwan [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 80. – P. 440–447.

13. *Robertson, J.* Electronic and atomic structure of amorphous carbon / J. Robertson, E.P. O'Reilly // *Physical Review B*. – 1987. – Vol. 35. – P. 2946–2957.

14. *Ferrari, A.C.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 4095–4107.

15. *Tuinstra, F.* Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra, J.L. Koenig // *Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.

16. *The effect of vacuum annealing on the structure and properties of the electrically conductive a-CN coating* / A. Poplavsky [et al.] // *Vacuum*. – 2021. – Vol. 184. – Article 109919.

17. *Characteristics and surface energy of silicon-doped diamond-like carbon films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition* / G.I. Wan [et al.] // *Diamond & Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1276–1281.

18. *Characteristics and surface energy of silicon-doped diamond-like carbon films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition* / G.J. Wan [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1276–1281.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка реакционных ионно-плазменных методов формирования и параметризация покрытий на основе силицированного углерода и карбидообразующих металлов с высокими механическими свойствами и повышенной термостойкостью», комплексное задание 3.1.02 «Разработка устройств и процессов комбинированного электронно-ионного нанесения слоев и модифицирования поверхности для формирования функциональных покрытий» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформационные технологии обработки и создания материалов».

Поступила в редакцию 19.07.2021.