

УДК 546.26;539.23

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ КАТОДНОЙ ПЛАЗМЫ

Д.Г. Пилипцов, А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, Р.В. Бекаревич

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

MECHANICAL PROPERTIES OF THE COPPER ALLOYED CARBON COATINGS DEPOSITED FROM CATHODIC PULSE PLASMA

D.G. Pilipstov, A.V. Rogachev, N.N. Fedosenko, R.V. Bekarevich

F. Scorina Gomel State University, Gomel

Определены особенности влияния легирования медью однокомпонентных и титансодержащих алмазоподобных покрытий, получаемых из катодной импульсной плазмы, на их микротвердость, внутренние механические напряжения и морфологию. Показано, что медьсодержащие углеродные покрытия имеют неоднородную структуру, характеризуются более низкой микротвердостью, сохраняют высокие триботехнические свойства. При отжиге покрытий, содержащих углерод, титан, медь, микротвердость возрастает. Введение в покрытие меди приводит к снижению внутренних механических напряжений, изменению их характера; при высокой концентрации меди они становятся сжимающими.

Ключевые слова: углеродные покрытия, механические свойства, трение, легирование, медь, титан, морфология.

In the present paper the copper alloying of single-component and titanium-containing diamond-like coatings obtained from cathodic pulse plasma is examined. The peculiarities of the influence of the copper alloying of such coatings on their microhardness, internal mechanical stresses and morphology have been defined. It is shown, that copper-containing carbon coatings have non-uniform structure, they are characterised by lower microhardness and they keep high tribotechnical properties. Microhardness increases after annealing the coatings containing carbon, titanium and copper. Copper implantation into the coating leads to decrease of internal mechanical stresses and changes their character; at high copper concentration they become compressing.

Keywords: carbon coatings, mechanical properties, friction, alloying, copper, titanium, morphology.

Введение

Углеродные алмазоподобные покрытия (АПП) обладают комплексом ценных физико-механических свойств и находят широкое практическое применение, в том числе в качестве антифрикционных, коррозионностойких, биосовместимых слоев [1], [2]. Вместе с тем, область их использования ограничена из-за низкой термостойкости (на воздухе эксплуатация АПП рекомендуется при температуре не выше 350 °С), наличия в слое значительных внутренних механических напряжений, низкой адгезии [1]. Отмечено, что при температуре нагрева выше 400 °С в покрытии происходит снижение концентрации sp^3 -связей и соответствующее возрастание числа sp^2 -связей, что приводит к снижению твердости и прочности. Такие температуры могут быть достигнуты в зоне фактического контакта при трении и вызывают интенсивный износ покрытия [3].

Существенным недостатком АПП является их склонность к расслоению и шелушению, когда их толщина превышает определенное значение. Основная причина такого поведения АПП – высокий уровень остаточных внутренних напряжений [4]. В качестве эффективного метода их снижения предлагается формирование композиционных пленочных систем. Так как АПП обладают высокой твердостью и

низким коэффициентом трения, а металлы, в частности, характеризуются пластичностью, то их введение в АПП, а также формирование многослойных систем на их основе может существенно повлиять на релаксацию механических напряжений и, в целом, на механические свойства покрытий данного типа.

Экспериментально установлено [2], [5], что значительное повышение механических свойств покрытий на основе углерода может быть достигнуто оптимальным легированием их металлами, природа которых устанавливается с учетом протекающих на стадии формирования и эксплуатации химических процессов. Отметим, что в большинстве работ акцент сделан на легирование АПП карбидообразующими материалами [3]–[5], образующих в слое на стадии синтеза или же при термообработке в вакууме высокодисперсные фазы внедрения соответствующих соединений. Системы Me-АПП в сравнении с однокомпонентными АПП в ряде случаев показывают снижение износостойкости, хотя и обладают достаточной твердостью, более низким значением внутренних напряжений и лучшей адгезией к подложкам, например, стальным [2]. По-видимому, образующиеся в объеме покрытия твердые карбидные частицы при трении практически не деформируются и могут выкрашиваться из слоя.

Возможность легирования АПП металлами, не образующими карбиды, изучена недостаточно. Наиболее перспективным металлом из-за своих механических и химических свойств является медь. По данным авторов [6], легирование АПП, синтезированных из ацетиленовой плазмы, медью позволяет снизить уровень остаточных напряжений до 0,7 ГПа. Сведения о влиянии пластичных металлов на свойства АПП, полученных другими методами, в частности из катодной импульсной плазмы, отсутствуют.

Основной целью настоящей работы является изучение морфологических особенностей и механических свойств легированных медью однокомпонентных и композиционных углеродных покрытий, сформированных из импульсной катодной плазмы.

1 Методика исследования

Основными объектами исследования явились легированные медью алмазоподобные покрытия и композиционные системы на основе углерода, меди, титана. Выбранные наполнители характеризуются различной активностью по отношению углерода, и их комплексное введение в состав АПП представляет научный и практический интерес.

Для получения легированных углеродных покрытий использовалась установка вакуумного напыления УВНИПА-1-001, содержащая газовый ионный источник, с помощью которого производится очистка и нагрев подложек, источник плазмы стационарного катодно-дугового разряда с металлическим (титановым) катодом, источник плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом из графита, используемым для нанесения углеродных покрытий. Углеродные покрытия наносились при напряжении разряда 250–300 В и частоте импульсов от 1 до 35 Гц. Данные режимы выбирались согласно полученным ранее рекомендациям [5].

Для очистки и нагрева подложек применялась обработка их поверхности ионами металла с энергией 1,5–2,5 КэВ или ионами азота (аргона) с энергией ≤ 4 КэВ и плотностью ионного тока ≈ 25 А/м². Нанесение покрытия производилось при давлении в камере $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец ≈ 110 В.

Легирование медью углеродного покрытия проводили из плазмы импульсного катодно-дугового разряда, при создании которого использовался составной катод из графита и легирующего металла. Изменение содержания меди в покрытии достигалось путем изменения площади медных вставок на поверхности испаряемого графитового катода. Введение титана в покрытие осуществлялось с помощью

отдельного электродугового испарителя. Для определения концентрации легирующих элементов использовался рентгеноспектральный микронзондовый анализ.

В качестве основных характеристик, определяющих механические свойства покрытий, были выбраны значения микротвердости, уровень внутренних механических напряжений, коэффициент трения.

Испытания покрытий на микротвердость проводились при постоянной нагрузке на индентор для всех образцов 10 г при длительности нагружения 7 секунд на микротвердомере Leica VMHT MOT (Кноор).

Для оценки напряжений в пленке на кремниевой подложке использовался рентгеновский дифракционный анализ [7]. Метод основан на регистрации рентгеновского излучения, отраженного двумя разными точками кристалла. Под углом Вульфа-Брегга. Отражение в двух точках кристалла без изменения его углового положения можно получить только на идеально прямых кристаллах. На изогнутых кристаллах при переходе регистрации излучения из одной точки в другую необходим поворот кристалла до положения, подчиняющегося закону Вульфа-Брегга. Величина деформации кристалла, по которой рассчитывались напряжения, определялась по изменению угла поворота при переходе из одной точки в другую. При расчете напряжений в покрытии, осажденном на кремниевую подложку, модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ принимались равными $1,1 \cdot 10^3$ ГПа и 0,07 соответственно.

Триботехнические испытания проводили на микротрибометре ММТ по схеме сфера – плоскость (шарик радиусом 3 мм из закаленной стали ШХ15, подложка – сталь 12Х18Н10Т). Режим трения: нагрузка 1,50 Н, средняя скорость перемещения 0,04 м/сек. Особенности определения коэффициента трения и износостойкости с помощью микротрибометра ММТ приведены в [8].

Изучение морфологии легированных АПП проводилось методом растровой электронной микроскопии (ESEM Quanta 200F) и атомно-силовой микроскопии в режимах измерения топографии и фазового контраста с помощью прибора Solver Pro производства NT-MDT (Москва, Россия). Применение полуконтактного метода позволяет с достаточной точностью исследовать морфологические и относительные механические характеристики поверхностей различной физической природы.

2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что легированные медью углеродные покрытия, формирование которых осуществлялось испарением составного катода, имеют ряд морфологических особенностей

(рисунок 1). В частности, установлено, что медь в углеродном покрытии находится в виде отдельных вкраплений размером до 150 нм. При этом микрочастицы меди равномерно распределены по поверхности и имеют практически одинаковую форму, что является следствием проявления капельного механизма генерации потока при импульсном катодном испарении металла. При увеличении концентрации меди покрытие становится пористым, характеризуется высокой структурной неоднородностью, шероховатостью (рисунок 1, б).

Высокодисперсную структуру имеют углеродные покрытия, содержащие титан и медь (рисунок 1, в, г), медь и азот (рисунок 1, е). Размер твердых фаз внедрения, образовавшихся в результате химического взаимодействия титана

с углеродом [5], (на изображении фазового контраста (рисунок 1, в) они являются светлыми) составляет 20-50 нм. При возрастании концентрации меди высокая однородность покрытия нарушается; на поверхности регистрируются относительно равномерно распределенные частицы меди, разделенные областями высокой твердости (рисунок 1, г). Отметим, что при легировании АПП только титаном покрытие имеет более крупные структурные образования, значительно отличающиеся твердостью (рисунок 1, д).

Содержание меди в углеродном покрытии оказывает существенное влияние на их механические свойства. В частности, с увеличением содержания меди нанотвердость и модуль упругости покрытия уменьшаются (таблица 1).

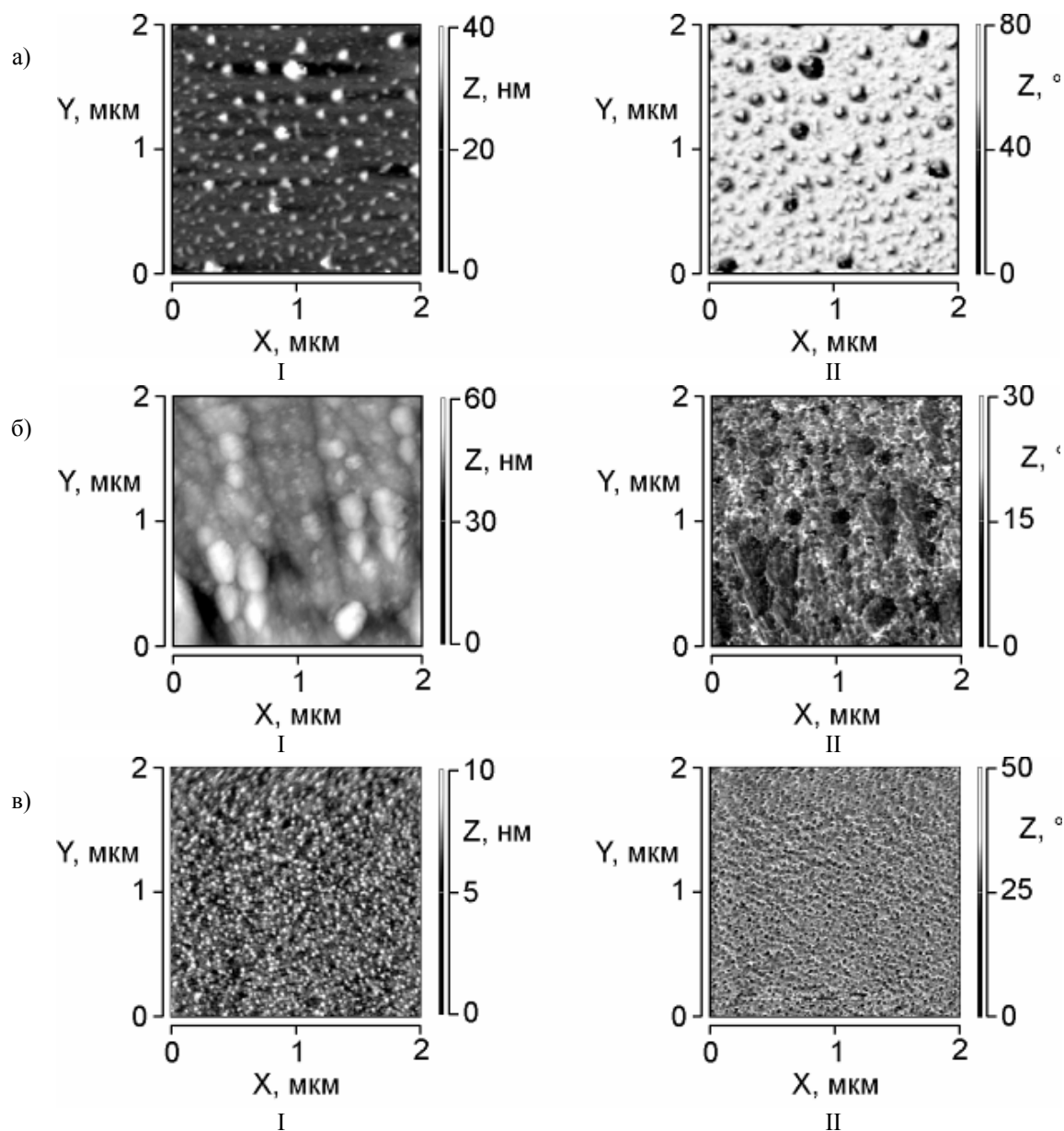


Рисунок 1 – АСМ изображение поверхности углеродного легированного покрытия медью с концентрацией 3,6% (а) и 4,2% (б), медью (1,8%) и титаном (38,6%) (в): I – топология; II – фазовый контраст

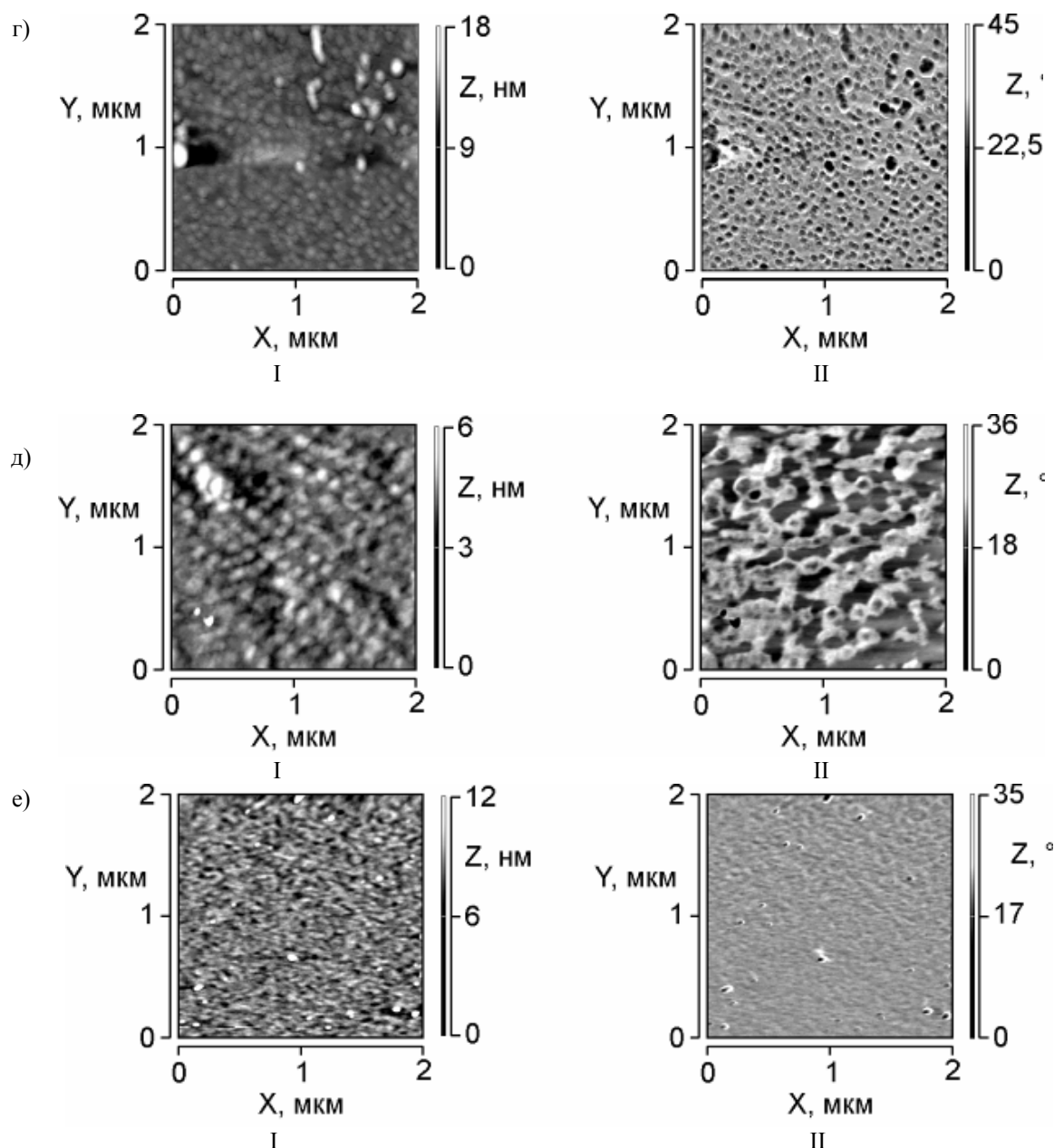


Рисунок 1 – АСМ изображение поверхности углеродного легированного покрытия медью с концентрацией (4,8%) и титаном (41,3%) (г), титаном (56,93%) (д), медью (2,5%) и азотом (5,3%) (е): I – топология; II – фазовый контраст

Таблица 1 – Значения микротвердости (H), модуля упругости (E) и коэффициент трения (f) легированных АПП

Тип покрытия	Содержание, %		H^* , МПа	$E \pm \Delta E$, ГПа	f^*
	Ti	Cu			
АПП+Cu	–	3,6	1341,9/1186,0	–	0,13/0,11
АПП+Cu	–	4,0	1178,7/956,9	–	0,08/0,12
АПП+Cu	–	4,2	1102,8/1001,18	–	0,21/0,25
АПП+Cu+Ti	38,6	1,8	1491,7/1629,6	407±16	0,31/0,27
АПП+Cu+Ti	45,4	4,1	1250,1/1341,4	372±26	0,26/0,24
АПП+Cu+Ti	41,3	4,8	1015,6/1129,7	314±50	0,27/0,27

*)- первое значение характеризует покрытие до отжига, второе – после отжига.

При этом установлено, что поверхностные слои углеродных покрытий, содержащих медь и титан, имеют более высокую твердость (рисунки 2). Установленное снижение нанотвердости покрытия при возрастании величины прикладываемой нагрузки можно рассматривать как следствие высокой структурной неоднородности покрытия. При увеличении нагрузки на индентор в деформирование вовлекается больший объем покрытия, в котором и содержится больше нано-, микрочастиц меди, которые имеют значительно более низкую твердость.

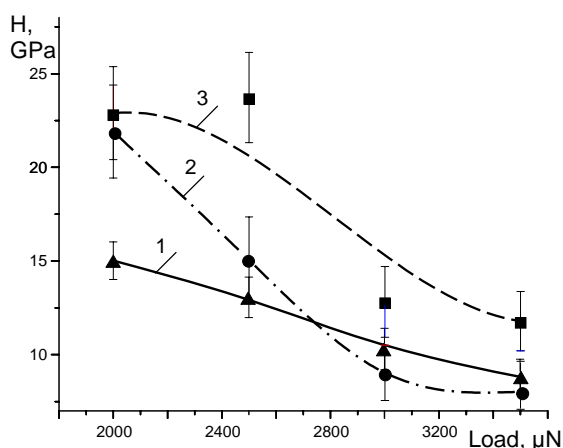


Рисунок 2 – Зависимость от величины прикладываемой нагрузки нанотвердости покрытий АПП+Cu с концентрацией меди 4,8% (1), 4,1% (2), 1,8% (3)

При легировании АПП медью и титаном микротвердость покрытия в целом выше, чем при легировании только медью. Данный факт требует дополнительного исследования, т. к. при многокомпонентном легировании содержание углеродной фазы в покрытии снижается и возрастание твердости как результат суперпозиционного эффекта невозможно. Высокие значения твердости наблюдаются при легировании углеродного покрытия титаном до значений 49-50%. Это может быть обусловлено образованием в объеме покрытия твердых карбидных фаз внедрения [3], [9]. Вместе с тем твердость этих фаз внедрения ниже твердости однокомпонентного углеродного покрытия.

С целью выравнивания концентрации легирующих элементов по толщине слоя проводился отжиг покрытия в вакууме при температуре 500 °C в течение 30 мин. Как видно из таблицы 1, при нагреве двухкомпонентных покрытий АПП+Cu микротвердость слоев значительно (на 13...23%) снижается. При отжиге же покрытий АПП+Cu+Ti наблюдается ее заметное возрастание. Данный эффект согласуется с представленными в работах [5] данными, свидетельствующими об иницировании процес-

сов образования карбида титана при нагреве и образовании таким образом твердых карбидных фаз внедрения, которые и обуславливают возрастание твердости покрытия в целом.

Особый интерес вызывает определение влияния легирования АПП медью на величину внутренних механических напряжений, величина и характер которых оказывает влияние на эксплуатационные свойства тонкопленочной системы. Результаты исследований покрытий, легированных металлами и азотом, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Внутренние напряжения легированных АПП

Состав покрытия	Концентрация легирующих элементов		Тип напряжений	σ , МПа
	Ti, %	Cu, %		
C	0	0	растяжения	171,5
C+Cu	0	3,6	растяжения	40,0
C+Cu	0	4,2	сжатия	16,0
C+Ti	56,93	0	растяжения	94,3
Ti+C+Cu	38,6	1,8	растяжения	84,3
Ti+C+Cu	41,3	4,8	растяжения	72,2
C+Cu+N ₂	0	2,5	растяжения	54,4
C+Cu+N ₂	0	5,3	растяжения	11,1

Установлено, что введение меди в углеродное покрытие практически всегда приводит к снижению величины внутренних напряжений. Так, легирование углеродного покрытия 2,7% меди уменьшает механические напряжения более чем в два раза. При этом изменяется характер возникающих напряжений; если в однокомпонентном покрытии возникают напряжения растяжения, то при легировании меди – напряжения сжатия. Отметим, что в таких слоях сохраняется достаточно высокая твердость, что в сочетании с относительно низкими внутренними напряжениями определяет высокую перспективность их практического применения.

Представляющим интерес фактом является изменение характера напряжений при введении в покрытие меди и азота. Возникающие в таких системах напряжения растяжения являются весьма значительными (до 55 ГПа) и могут явиться причиной разрушения покрытия. Особенно негативно влияют напряжения растяжения на износостойкость покрытий при трении [10].

При многокомпонентном легировании влияние легирующих элементов на внутренние напряжения не однозначно, и полный анализ процессов, влияющих на механическую напряженность покрытий, возможен при условии анализа природы и кинетики химических изменений, протекающих в таких композиционных материалах.

Трение легированных медью углеродных покрытий также имеет свои особенности. Установлено, что при относительно небольшой концентрации меди в покрытии она способна выполнять роль твердой смазки, и обеспечивает низкий коэффициент трения (таблица 1). Из представленной на рисунке 3 электронной микрофотографии видно, что в зоне трения медьсодержащего углеродного покрытия образуется характерная для меди политузная пленка, которая способствует снижению коэффициента трения и объясняет приведенные в [9] данные, свидетельствующие о стабильной работе узла трения.

При легировании титаном и медью коэффициент трения заметно возрастает, и регистрируемые значения близки к значениям, характерным для двухкомпонентных покрытий АПП+Ti [3], [9]. При этом отжиг покрытия не оказывает заметного влияния на триботехнические свойства.

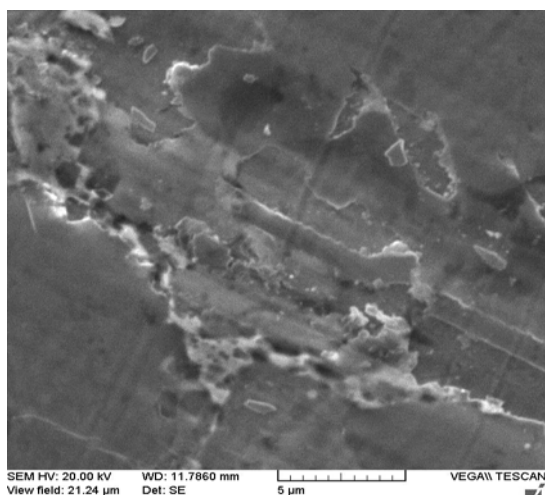


Рисунок 3 – Дорожка трения покрытия АПП+Cu (содержание меди 1,8%)

Выводы

Определены особенности влияния легирования медью однокомпонентных и титаносодержащих алмазоподобных покрытий, получаемых из катодной импульсной плазмы, на их микротвердость, внутренние механические напряжения и морфологию. Показано, что медьсодержащие углеродные покрытия имеют неоднородную структуру, характеризуются более низкой микротвердостью. При отжиге покрытий, содержащих углерод, титан, медь, микротвердость возрастает. Введение в покрытие меди не оказывает заметного влияния на коэффициент трения, приводит к снижению внутренних механических напряжений, которые при высокой концентрации меди становятся сжимающими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев, А.В. Восстановление и повышение износостойкости деталей машин / А.В. Рогачев, С.С. Сидорский. – Гомель : БелГУТ, 2005. – 343 с.
2. *Tribological behavior of hard carbon coatings on steel substrates* / F.E. Kennedy [et al.] // *Wear* : Elsevier Science – 2003. – Vol. 255. – P. 854–858.
3. Попов, А.Н. Улучшение триботехнических характеристик прецизионных узлов трения нанесением вакуумно-плазменных покрытий на основе титана и углерода: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04 / А.Н. Попов – Гомель: ИММС НАНБ, 2002. – 106 с.
4. *Synthesis of superlow friction carbon films from highly hydrogenated methane plasmas* / A. Erdemir [et al.] // *Surface and Coatings Technology*: Elsevier Science – 2000. – Vol. 134. – P. 448–454.
5. *Механические свойства и структура композиционных углеродных покрытий* / А.В. Рогачев [и др.] // *Материалы, технологии, инструмент.* – 2001. – Т. 5, № 2. – С. 77–80.
6. Chen, C. Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles / C. Chen, F. Hong // *Applied surface science* : Elsevier Science. – 2005. – Vol. 232, № 3. – P. 261–269.
7. Рогачев, А.В. Механические свойства многокомпонентно легированных углеродных покрытий / А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, Д.Г. Пилипцов // *Сб. науч. тр. / Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин. Сб. научных трудов 7 МНТК.* – Новополоцк : ПГУ, 2009. – Т. 1. – С. 49–53.
8. *Влияние природы и концентрации легирующих элементов на морфологию зоны трения углеродных покрытий* / А.В. Рогачев [и др.] // *Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины.* – 2009. – № 5 (56). – С. 100–103.
9. Рогачев А.В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачев // *Трение и износ.* – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–592.
10. Богданович, П.Н. Трение и износ в машинах / П.Н. Богданович, В.Я. Прушак. – Минск : «Вышэйшая школа», 1999. – 256 с.

Поступила в редакцию 14.07.10.