УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УГЛЕРОД-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

А.С. Руденков

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

INFLUENCE OF METAL CONCENTRATION ON THE PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARBON-METAL COATING

A.S. Rudenkov

F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

Определены морфологические особенности, фазовый состав, микротвердость и триботехнические свойства композиционных углеродных покрытий, сформированных совместным осаждением углеродных плазменных потоков из импульсного катодно-дугового разряда и потоков атомов, ионов металла (Cr, Ti, Cu), генерируемых магнетронным распылением, их зависимость от мощности источника распыления. Показано, что такие слои характеризуются высокой плотностью и упорядоченностью sp^2-кластеров, низкой шероховатостью. При увеличении мощности магнетронного разряда установлено повышение твердости и снижение интенсивности изнашивания контртела.

Ключевые слова: *углеродные покрытия, sp^2-кластеры, легирование, магнетрон, фазовый состав, морфология, шероховатость, твердость, трение, износ.*

The morphological features, phase composition, microhardness and tribological properties of composite carbon coatings formed by co-precipitation of carbon plasma streams of pulsed cathodic arc discharge and flows of atoms of the metal ions (Cr, Ti, Cu) generated by magnetron sputtering, and their dependence on the power source sputtering are determined. It is shown that such layers are characterized by high density and order of sp^2-clusters and low roughness. The hardness increases and the wear rate of counterbody decreases with increasing the power of magnetron.

Keywords: *carbon coatings, sp^2-clusters, alloying, magnetron, phase composition, morphology, roughness, hardness, friction, wear.*

Введение

Легированные углеродные покрытия являются сложными объектами, физико-химические и механические свойства которых определяются условиями осаждения, природой отдельных ингредиентов, характером распределения фаз в объеме матрицы [1]–[4]. Известно, что при формировании нанокомпозиционных углеродных покрытий из импульсной плазмы протекают сложные, как правило, нестационарные процессы, оказывающие влияние на химический состав, структуру и свойства формируемых слоев [5]–[7]. Детальное рассмотрение процессов генерации таких потоков является необходимым условием при определении наиболее эффективных приемов управления свойствами осаждаемых систем. В случае формирования легированных металлами углеродных покрытий важными факторами, влияющими на фазовое, структурное состояние углеродной матрицы, химический состав межфазных слоев и, соответственно, свойства покрытий, являются химическая активность металла по отношению к углероду, энергия атомарных частиц, дисперсность генерируемых металлических частиц, которые в свою очередь зависят от метода испарения или распыления, его режимов.

Отметим, что особенности легирования углеродных покрытий металлами достаточно подробно рассмотрены при использовании электродугового и электроискрового испарения металлов, характеризующихся присутствием в потоке испаренных частиц капельной фазы, которая оказывает влияние на морфологию покрытий, их структуру и свойства [2]. В связи с этим интерес представляет изучение закономерностей осаждения, структуры и свойств металл-углеродных покрытий, при формировании которых используются предельно диспергированные потоки атомов, ионов металла. Такие условия достигаются при генерации летучих частиц металла магнетронным распылением.

Основной целью настоящей работы является определение особенностей влияния условий и режима магнетронного распыления металла на структуру и свойства формируемых композиционных металлосодержащих углеродных покрытий.

1 Методика эксперимента

Синтез легированных ионами и атомами металлов углеродных покрытий осуществлялся путем одновременного нанесения углерода из источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с графитовым катодом и металла из потока генерируемого магнетронной распылительной системы. Покрытия осаждали на кремниевые подложки. В качестве легирующих металлов

© Руденков А.С., 2015

использовались Cr, Ti, Cu, отличающиеся химической активностью по отношению к углероду.

Формирование покрытий производили путем последовательного выполнения следующих основных операций: очистка и нагрев подложки с помощью ионного источника «Радикал» (рабочий газ – аргон, $P_{Ar}=10^{-1}$ Па, ток – 0,2 А, ускоряющее напряжение 2 кВ, ток соленоида – 3 А, время обработки 15 минут); осаждение легированных углеродных покрытий из потока частиц, генерируемых импульсным катодно-дуговым источником углеродной плазмы (5000 импульсов; частота следования импульсов – 20 Гц, напряжение разряда 350 В) и магнетронным распылением металла (рабочий газ – аргон; остаточное давление – 10^{-1} Па; мощность разряда – 40, 120, 200, 280 и 400 Вт; энергия ионов аргона ~300 эВ). Концентрацию легирующих элементов в углеродном покрытии регулировали путем изменения мощности разряда магнетрона.

Изучение морфологии легированных углеродных покрытий проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с помощью прибора Solver Pro производства NT-MDT (Москва, Россия).

Определение фазового состава углеродных покрытий осуществлялось посредством анализа спектров комбинационного рассеяния, полученных на спектрометре Senterra с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 10 мВт. Регистрируемые спектры были разложены на D- (~1400 $см^{-1}$) и G-пики (~1550 $см^{-1}$) по методу Гаусса. Химический состав и структура углеродных связей определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились посредством прибора PHI Quantera при возбуждении вещества Kα-излучением алюминия с энергией кванта 1486,6 эВ и суммарной мощностью 250 Вт.

Для измерения микротвердости по Кнуппу в проведенных исследованиях применялся микротвердомер DM-8 (AFFRI, Италия). Нагрузка на алмазную пирамиду равнялась 245 мН, продолжительность вдавливания пирамиды – 10 с.

Триботехнические испытания проводили по схеме «сфера – плоскость» (шарик радиусом 5 мм из закаленной стали ШХ15, покрытие наносили на кремниевую подложку). Нагрузка составляла 0,98 Н, средняя скорость перемещения – 0,0087 м/с. После проведения истирания определялся диаметр пятна контакта, объем изношенного металла и выполнялся расчёт объёмного коэффициента изнашивания по формуле:

$$j = V / F\,L\ [м^3/(Н{\cdot}м)], \qquad (1.1)$$

где F – нагрузка (Н); L – путь трения (м); V – объем шарового сегмента изношенного материала ($м^3$).

2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что дисперсность структурных углеродных образований покрытий, легированных металлами, по сравнению с однокомпонентными увеличивается (рисунок 2.1).

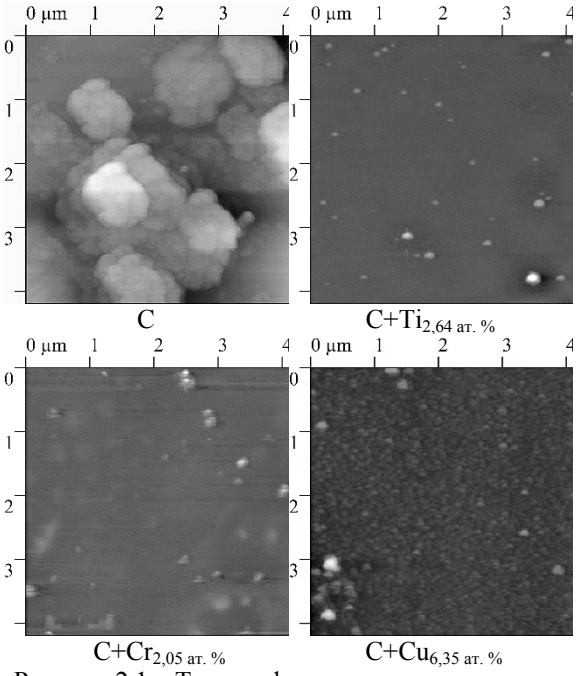


Рисунок 2.1 – Топография однокомпонентных и легированных металлом углеродных покрытий

При введении в покрытие хрома значения субшероховатости легированных углеродных покрытий снижается более чем в 6 раз, меди – 11 раз, титана – в 13 раз в сравнении с нелегированными углеродными слоями. Плотность отдельных структурных образований (далее зерен) не проявляет выраженную зависимость от концентрации металла, однако их латеральный размер и высота уменьшается (таблица 2.1).

Из анализа КР-спектров следует, что легирование металлами углеродных покрытий методом магнетронного распыления приводит к сужению ширины G-пика, увеличению соотношения I_D / I_G, смещению G- и D-пика в сторону меньших волновых чисел. Установлено, что рост соотношения I_D / I_G и уменьшение ширины G пика, а значит, увеличение числа и степени упорядоченности sp^2 кластеров, связан с увеличением мощности магнетрона и концентрации легирующего элемента (рисунок 2.2).

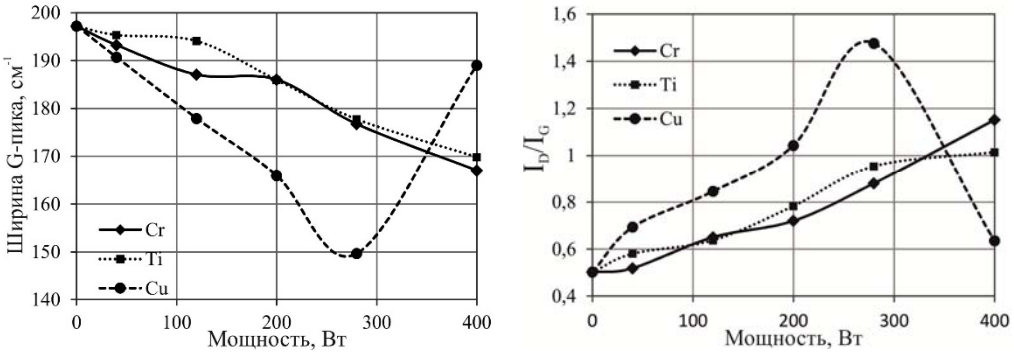
Известно [8], что увеличение соотношения I_D / I_G и смещение соответствующих пиков в низкочастотную область объясняется увеличением содержания sp^2-гибридизированных атомов углерода. Кроме того, согласно [9] уменьшение размеров sp^2-кластеров также приводит к увеличению соотношения I_D / I_G.

$$I_D / I_G = c(\lambda) / L_a, \qquad (2.1)$$

где I_D и I_G – интенсивности соответствующих пиков, $c(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны возбуждающего излучения, L_a – размер зерен графита (нм).

Таблица 2.1 – Статистическая обработка результатов АСМ

Покрытие	Мощность магнетрона, Вт	Концентрация легирующего элемента, ат. %	Средняя высота, нм	R_{ms}, нм	Плотность зерен	Средний диаметр зерен, нм
C	–	–	81,4	22,8	54	163,8
C+Cr	40	0,19	14,9	6,1	41	107,2
	120	0,30	32,5	13,6	32	119,7
	200	1,81	34,2	9,1	58	88,0
	280	2,44	13,4	3,6	77	82,2
	400	2,05	19,7	7,7	49	92,5
C+Cu	40	1,02	13,7	5,0	64	103,5
	120	1,43	6,4	2,0	84	67,0
	200	2,24	17,9	5,0	98	86,5
	280	4,74	14,5	4,4	108	66,0
	400	6,35	41,1	11,5	42	77,0
C+Ti	40	0,55	16,6	4,3	65	71,7
	120	0,35	12,8	4,0	46	70,7
	200	2,11	9,5	2,9	47	82,2
	280	2,41	4,4	1,7	38	61,2
	400	2,64	10,7	2,4	44	67,7



а) б)

Рисунок 2.2 – Влияние мощности магнетрона на ширину G пика (а) и соотношение I_D / I_G (б) КР-спектров легированных углеродных покрытий

Данный факт подтверждается результатами атомно-силовой микроскопии, свидетельствующими об уменьшении латеральных размеров структурных углеродных образований на поверхности углеродных покрытий. Сужение ширины G-пика, в свою очередь, объясняется увеличением степени упорядоченности sp^2-кластеров [10].

Наибольшим значением соотношения I_D / I_G (1,47) и наименьшей шириной G-пика (149 $см^{-1}$) характеризуются легированные углеродные покрытия с содержанием меди 4,74 ат. %, сформированные при мощности магнетрона 280 Вт. В то время как для нелегированных покрытий соотношение I_D / I_G не превышает 0,5, а ширина G пика – не менее 197 $см^{-1}$. Данный факт объясняется тем, что медь способствует процессу графитизации углеродных покрытий. При дальнейшем увеличении концентрации до 6,35 ат. % и мощности до 400 Вт соотношение I_D / I_G падает, что может объясняться увеличением числа sp^2- кластеров с размером менее 2 нм, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии. В таком случае вместо формулы 2.1 действует формула 2.2:

$$I_D / I_G = c(\lambda) \cdot L_a^2 , \qquad (2.2)$$

Кроме того, медь обладает наибольшей скоростью распыления среди выбранных легирующих элементов, что подтверждается ее наибольшей концентрацией в покрытии. Таким образом, при легировании медью при мощности 400 Вт в процессе роста углеродные покрытия подвергаются бомбардировке максимальным количеством ионов и атомов металла, что может приводить к снижению размеров углеродных кластеров. Также при мощности 400 Вт увеличивается ширина G пика, что может объясняться снижением упорядоченности структуры, вызванным лавинным ростом числа радиационных дефектов вследствие ионной бомбардировки при высокой плотности потока металлической плазмы.

Рост содержания sp^2-связей при легировании металлом углеродных покрытий подтверждается также анализом данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

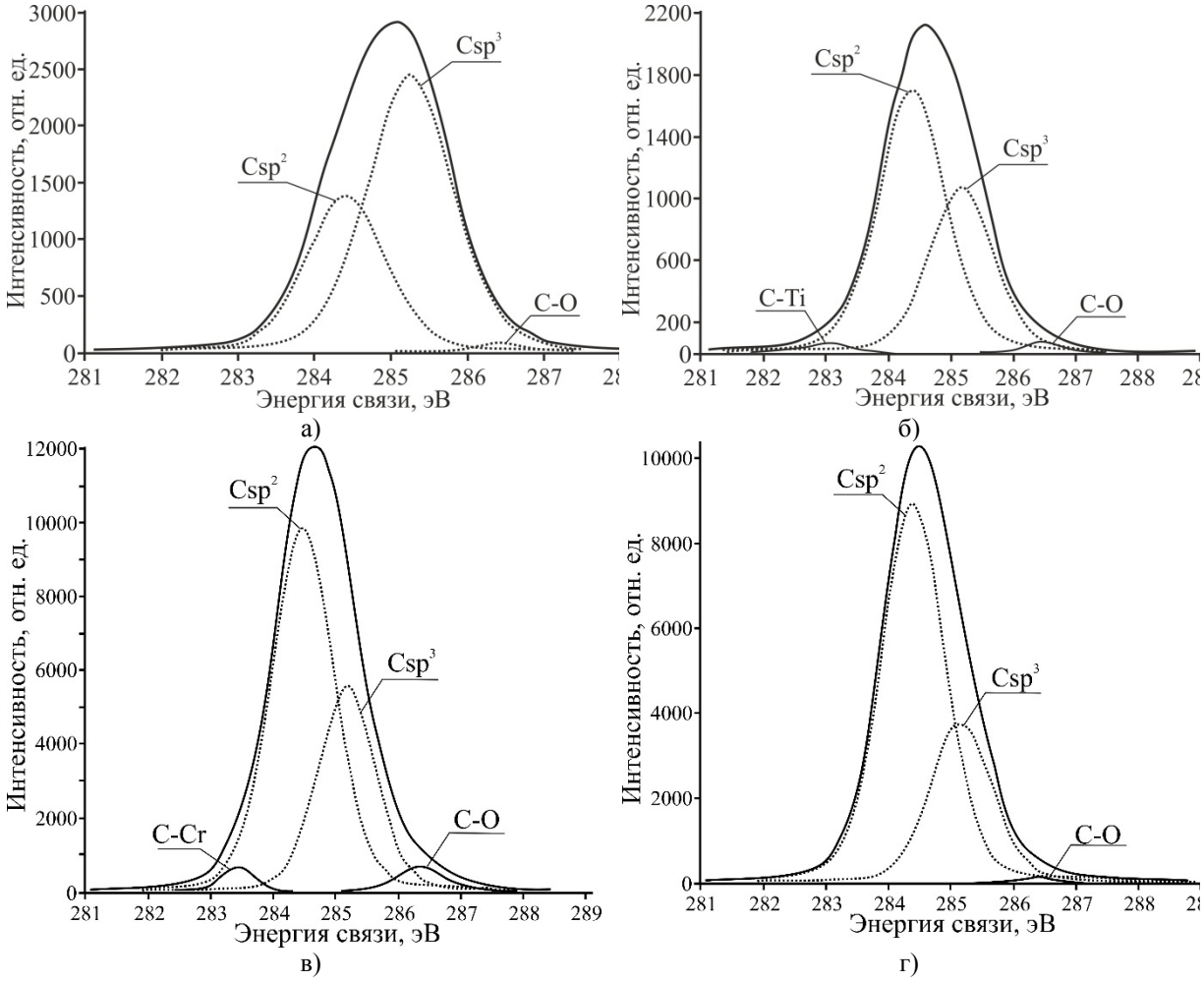


Рисунок 2.3 – C1s пик РФЭС углеродных покрытий (а) и углеродных покрытий легированных титаном (б), хромом (в) и медью (г)

C1s пик РФЭС углеродных покрытий раскладывается при помощи функции Лоренца-Гаусса на следующие компоненты: Csp^2 с энергией связи ~284,4 эВ, Csp^3 с энергией связи ~285,2 эВ, Me–C с энергией связи ~283,2 эВ и C–O ~286,5 эВ [8], [11], [12].

Вклад интегральной площади компоненты Csp^2 для углеродных покрытий составляет 33,98 %, для покрытий легированных Ti – 58,49 %, Cr – 61,87 % и Cu – 73,88 % при концентрации легирующего элемента 2…2,5 ат. % (рисунок 2.3). Необходимо отметить, что металлы в покрытии находятся преимущественно в виде оксидов. Низкое содержание карбида хрома и карбида титана можно объяснить бомбардировкой покрытия в процессе роста ионами металла и углерода, а также ионами и атомами рабочего газа, что приводит к разрушению Ti–C и Cr–C связей. Кроме того, высокая плотность и неоднородность потоков может препятствовать образованию карбидов в плазме.

Повышение содержания sp^2-фазы в покрытии при увеличении мощности магнетрона, либо с увеличением скорости распыления металла объясняется тем, что увеличивается плотность потока плазмы, что, в свою очередь, ведет к увеличению числа неупругих соударений между частицами металла и углерода, а также отраженными и нейтрализованными атомами рабочего газа. Данный процесс сопровождается снижением энергии ионов углерода в потоке углеродной плазмы за счет рассеивания на атомах и ионах металла и аргона, что в свою очередь снижает вероятность образования sp^3-фазы углерода при осаждении на подложке. Кроме этого, с ростом мощности магнетронного разряда увеличивается количество ионов и атомов, бомбардирующих покрытие в процессе роста. Такая ионная бомбардировка активирует диффузионные процессы в покрытии, что приводит к возникновению sp^2 кластеров меньших размеров, стимулирует фазовые превращения $sp^3 \rightarrow sp^2$, повышает степень упорядоченности sp^2-кластеров.

Установлено, что с ростом мощности магнетрона и концентрации легирующего карбидообразующего металла, микротвердость покрытий на основе углерода монотонно возрастает (рисунок 2.4).

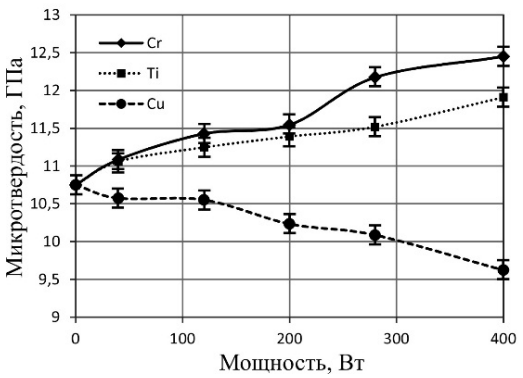


Рисунок 2.4 – Влияние мощности магнетрона на микротвердость легированных углеродных покрытий

Данный эффект согласуется с представленными в работе [13] данными, свидетельствующими об образовании твердых карбидных фаз внедрения, которые и обуславливают возрастание твердости покрытия в целом. Кроме этого, согласно данным атомно-силовой микроскопии и КР-спектроскопии, наблюдается увеличение числа и снижение размеров sp^2-кластеров, что позволяет также объяснить увеличение микротвердости с точки зрения закона Холла-Петча. Данный закон гласит, что уменьшение среднего размера зерна d приводит к росту предела текучести σ, а значит и микротвердости H материала [14]:

$$\sigma = k_1 + k_2 d^{-1/2}, \quad (2.3)$$

$$H = H_0 + k_h d^{-1/2}, \quad (2.4)$$

где k_1 – параметр, характеризующий движение дислокаций в материале (барьер Пайерлса), k_2 (k_h) зависит от сопротивления границ зерна движению дислокаций. В основе этой зависимости лежат дислокационные механизмы пластической деформации: границы зёрен тормозят движение дислокаций.

Снижение микротвердости легированных медью углеродных покрытий при увеличении мощности магнетрона и концентрации меди можно объяснить с точки зрения обратного эффекта Холла-Петча, согласно которому для наноматериалов с размером зерна менее 10 нм предел текучести уменьшается, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии. Кроме этого, такое снижение микротведости можно объяснить тем, что медь не образовывает химических соединений с углеродом и в объеме покрытия представлена в виде отдельной более мягкой фазы.

Установлено, что в общем случае коэффициент трения легированных углеродных покрытий увеличивается с ростом концентрации легирующего металла (рисунок 2.5).

Данное наблюдение согласуется с результатами, представленными в работах [4], [5], [15]. Наименьшим коэффициентом трения характеризуются покрытия с содержанием меди 2,24 ат. % (200 Вт). Однако при дальнейшем росте концентрации коэффициент трения также возрастает.

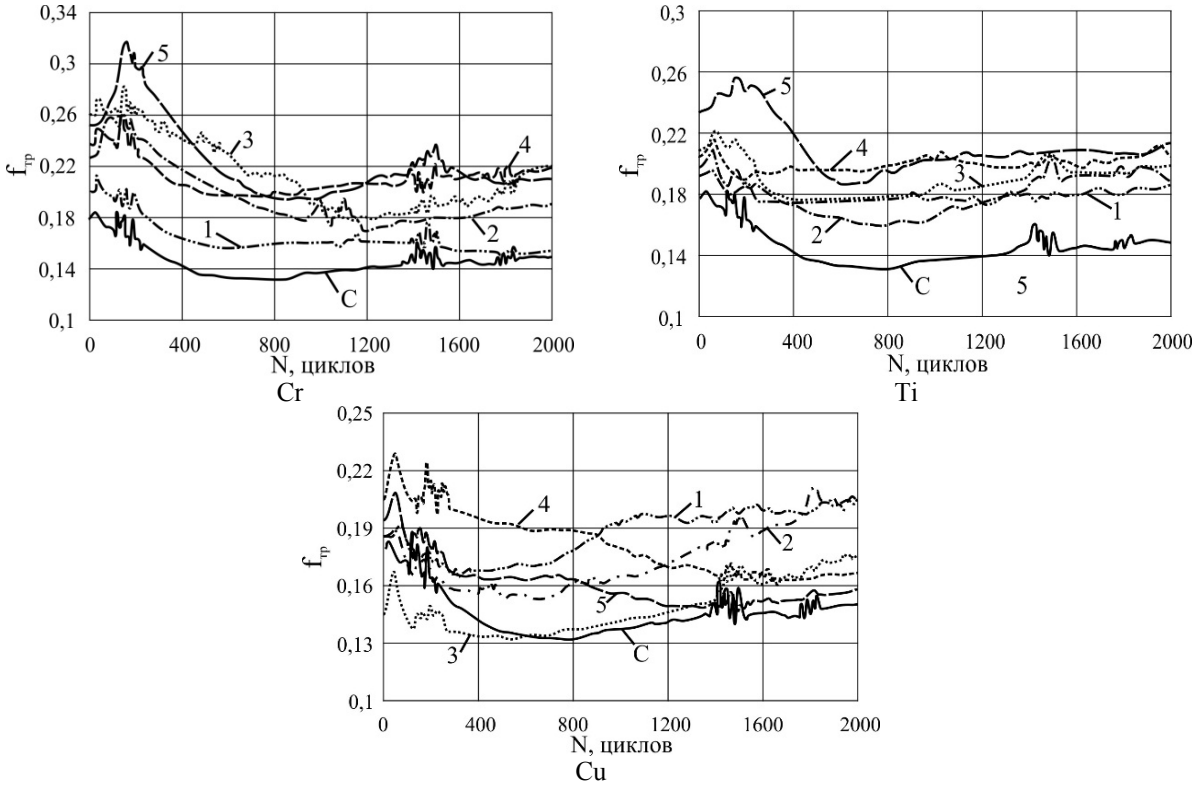


Рисунок 2.5 – Кинетические зависимости коэффициента трения нелегированных (С) и легированных углеродных покрытий, сформированных при различной мощности магнетрона: 1 – 40 Вт, 2 – 120 Вт, 3 – 200 Вт, 4 – 280 Вт, 5 – 400 Вт

Данный факт объясняется тем, что при относительно небольшой концентрации медь в покрытии способна выполнять роль твердой смазки и обеспечивать низкий коэффициент трения [13].

Из рисунка 2.6 видно, что введение металла в состав углеродных покрытий способствует снижению объемного коэффициента изнашивания контртела в 1,5…4 раза по сравнению с нелегированными покрытиями.

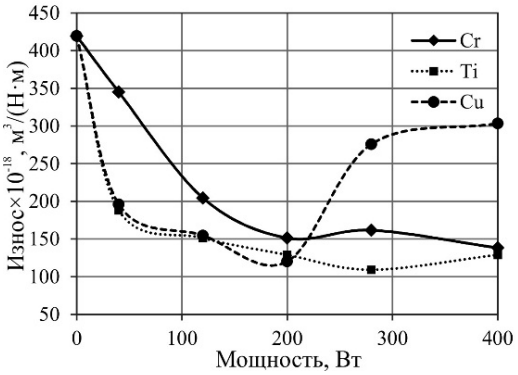


Рисунок 2.6 – Влияние режима легирования углеродных покрытий на объемный коэффициент изнашивания контртела

Данный факт может объясняться тем, что легирование углеродных покрытий металлом способствует увеличению содержания и степени упорядоченности sp^2-кластеров. В процессе трения формируется так называемый слой переноса [5], состоящий в основном из графита, который выступает в роли твердой смазки.

Выводы

Установлены основные закономерности изменения свойств и фазового состава углеродных покрытий, легированных металлами Cr, Ti, Cu из плазмы магнетронного разряда при различных условиях и режимах, а именно:

– увеличение плотности и степени упорядоченности sp^2-кластеров атомов углерода в 1,7–1,8 раза при легировании карбидообразующими металлами при повышении мощности магнетрона и в 2,2 раза – при легировании медью;

– увеличение на 10…20 % микротвердости углеродных покрытий при их легировании Cr, Ti из плазмы магнетронного разряда с ростом мощности разряда магнетрона от 40 Вт до 400 Вт;

– уменьшение шероховатости R_{ms} до 2..3 нм и коэффициента изнашивания контртела в 1,5…4 раза при трении в паре с углеродным покрытием, легированным металлом магнетронным распылением.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Robertson*, *J.* Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Material Science and Engineering: Elsevier Science. – 2002. – Vol. R, № 37. – P. 129–281.

2. *Рогачев*, *А.В.* Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачев // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–592.

3. *Фролов*, *К.В.* Научно-технический прогресс в машиностроении: Современные методы упрочнения поверхностей деталей машин: обзор. информ. / К.В. Фролов. – М., 1991. – Вып. 9. – 187 с.

4. *Diamond-like carbon based functionally gradient coatings for space tribology* / C. Donnet [et al.] // Surface and Coatings Technology: Elsevier Science. – 1999. – Vol. 120. – P. 548–554.

5. *Grill*, *A.* Tribology of diamond-like carbon and related materials: an updated review // Surface and Coatings Technology. – Elsevier Science, 1997. – Vol. 95. – P. 507–513.

6. *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.

7. *Donnet*, *C.* Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p.

8. *Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties* / M. Cloutier [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 48. – P. 65–72.

9. *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.

10. *Detailed Raman study of DLC coating on Si* (*100*) *made by RF-PECVD* / A. Varade [et al.] // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 97. – P. 1452–1456.

11. *Chrcanovic*, *B.R.* Chemical and topographic analysis of treated surfaces of five different commercial dental titanium implants / B.R. Chrcanovic, A.R. Pedrosa, M.D. Martins. – Materials Research. – 2012. – Vol. 15. – P. 372–382.

12. *Structure and characterization of the multilayered Ti-DLC films by FCVA* / Y-H. Lin [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 1034–1039.

13. *Пилипцов*, *Д.Г.* Высоколегированные металлами углеродные покрытия: механические свойства, морфология, влияние природы и концетрации металла / А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов, Н.Н. Федосенко, А.С. Руденков // Материалы, технологии, инструменты. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 26–30.

14. *Зайченко*, *С.Г.* Дислокационный механизм пластической деформации нанокристаллических материалов / С.Г. Зайченко, А.М. Глезер // Физика твердого тела. – 1997. – № 11. – С. 2023–2028.

15. *Effects of Cr concentrations on the microstructure*, *hardness*, *and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings* / C.W. Zou [et al.] // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 286. – P. 137–141.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РБ в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, *наноматериалы»*, *подпрограмма «Материалы в технике»*, *задание* 4.5.01, № *гос/р* 20140966 *«Разработка конструкции*, *состава материала для элементов оснастки*, *использующейся при производстве изделий электроники*, *метода его формирования путем осаждения покрытий*, *их ионного легирования».*

Поступила в редакцию 19.06.15.