УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

= ФИЗИКА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАРБИДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЛЕГИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.С. Руденков¹, А.В. Рогачев¹, Д.Г. Пилипцов¹, Сянь Хун Джанг², Н.Н. Федосенко¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины ²Нанкинский университет науки и технологии

INFLUENCE OF CARBIDE-FORMING METALS NATURE ON THE PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ALLOYED CARBON COATINGS

A.S. Rudenkov¹, A.V. Rogachev¹, D.G. Piliptsov¹, Xiaohong Jiang², N.N. Fedosenko¹

¹*F. Scorina Gomel State University* ²*Nanjing University of Science and Technology*

Определены структурно-фазовые особенности осаждаемых из импульсной катодной плазмы углеродных покрытий, легированных титаном, хромом. Установлено, что при электродуговом испарении металлов в объеме аморфной углеродной матрицы формируются металлсодержащие образования со средним размером 40..90 нм. Введение хрома в углеродную матрицу, приводит к росту содержания атомов углерода sp³ фазы, легирование же углеродного покрытия титаном способствует снижению количества атомов с sp³ гибридизацией, увеличению размера и упорядоченности Csp² кластеров.

Ключевые слова: углеродные покрытия, легирование, хром, титан, фазовый состав, морфология.

Structural-phase features of carbon coatings deposited from impulse cathode plasma doped with titanium and chromium are determined. It is established that metal-containing formations with an average size of 40..90 nm are formed in the volume of an amorphous carbon matrix during electric arc evaporation of metals. The introduction of chromium into the carbon matrix leads to an increase in the content of carbon atoms in the sp³ state, doping the same carbon coating with titanium helps reduce the number of atoms with sp³ hybridization, increase in the size and ordering of Csp² clusters.

Keywords: carbon coatings, alloyed, titanium, chromium, phase composition, morphology.

Введение

Покрытия из аморфного углерода (а-С) обладают высокими механическими свойствами и находят применение при решении различных технических проблем [1]-[3]. Вместе с тем актуальной является разработка технологических методов снижения в них уровня внутренних механических напряжений, повышения термостойкости, прочности адгезионного соединения с подложкой. В числе наиболее эффективных приемов отмечают легирование покрытий металлами [2], [4], азотом [5], [6], фтором и другими элементами [3], [7], [8], активационную обработка поверхности подложки, включающую, в частности, нанесение промежуточных адгезионно активных слоев [9], формирование на основе а-С покрытий многослойных систем [10], [11].

При введении в углеродную матрицу карбидообразующих металлов формируются в значительной степени более гетерогенные слои, образование карбидов металла сопровождается изменением соотношения sp² и sp³ гибридизированных атомов углерода. Образующиеся карбидные нанофазы разрыхляют матрицу, способствуют релаксации внутренних напряжений и при трении формируют на поверхности слои, определяющие в ряде случаев снижение коэффициента трения, повышение износостойкости [7], [8]. При этом характер влияния металлов на структуру и свойства покрытий определяется в значительной степени их каталитическим влиянием на фазовый состав углеродной матрицы, их химической активностью по отношению к углероду, условиями и режимом формирования легированных слоев. Важным является и учет фазового состава таких систем: соотношения sp^2 и sp^3 фаз углерода, наличия легирующего металла в составе твердого раствора, соответствующего карбида или же в виде отдельных наночастиц. Так, при имплантации ионов титана в углеродные слои в сравнение с нелегированными покрытиями возрастает доля sp² фазы, снижаются внутренние напряжения, шероховатость поверхности, коэффициент трения, что объясняется содержанием титана в покрытии преимущественно в виде карбида [12], [13]. При допировании углеродных покрытий хромом увеличиваются твердость и износостойкость

покрытия вследствие образования в нём нанокристаллов карбида хрома Cr₃C₂ [14].

Значительное влияние на свойства тонких покрытий оказывают процессы адгезионного взаимодействия, зависящие от природы материала подложки [9]–[11]. Установленное в [11] повышение прочности адгезионного соединения покрытия с подложкой, содержащей промежуточный слой титана или нитрида титана, также объясняется протеканием на границе раздела фаз диффузионных и химических процессов, приводящих к образованию карбидов титана. Вместе с тем открытым остается вопрос о характере влияния природы подложки на структурно-морфологические параметры покрытий, степени каталитического влияния на их фазовый состав.

Основной целью работы является установление особенностей влияния природы карбидообразующих металлов (титана, хрома), использующихся в качестве легирующих элементов, материала подложки, на фазовый состав и структуру углеродных покрытий.

1 Методика эксперимента

Нанесение углеродной компоненты покрытия осуществляли из плазмы, формируемой методом импульсного испарения графитового катода (чистотой 99,9 %) искровым разрядом с напряжением 350 В, частотой следования импульса 15 Гц, током в импульсе около 3500 А с помощью установки вакуумного напыления, схе-ма которой представлена на рисунке 1.1.

Легирование углеродных покрытий металлами осуществляли путем их электродугового испарения (ток дуги 60–100 А, напряжение 40 В) в процессе нанесения углеродного слоя. В качестве подложек для нанесения покрытий использовали пластины монокристалла кремния с предварительно нанесенным слоем титана, хрома и без них. С целью удаления поверхностных углеводородных и гидроксильных загрязнений, абсорбирующихся при контакте с воздушной атмосферой, углеродные покрытия перед их анализом подвергались травлению потоком ионов аргона с энергией 5 кэВ. Установлено, что содержание кислорода в покрытиях после обработки не превышает 0,5 ат.%.

Толщину покрытия определяли по величине ступеньки с помощью профилографа-профилометра Ambios Tech. XP-2.

Концентрацию элементов в покрытии устанавливали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4800, оснащенного анализатором Energy Dispersion Spectrosсору (EDS). Определение концентрации проводили в 5 различных точках на поверхности образца.

Морфологию поверхности покрытий исследовали методами атомно-силовой микроскопии (ACM) в полуконтактном режиме, размер поля сканирования составлял 10×10 мкм, скорость сканирования – 1,0 мкм/с. Для изучения объемной структуры использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2010.

Фазовый состав, дисперсность и относительное содержание sp^3 и sp^2 кластеров оценивались методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Спектры комбинационного рассеивания возбуждали излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт (Senterra, Bruker).

Химический состав и энергию связей в покрытиях устанавливали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью РНІ Quanta (Japan). Полученный спектр калибровали по линии C1s с энергией связи 284,6 эВ. Математическую обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения Origin 7.0. Разложение спектров было выполнено с использованием функций Гаусса.



Рисунок 1.1 – Схема вакуумной установки для получения металлсодержащих углеродных покрытий

2 Результаты и их обсуждение

Однокомпонентные углеродные покрытия, как показали результаты просвечивающей электронной микроскопии, являются достаточно однородными, аморфными, содержащими образования размеров около 1 нм (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Электронно-микроскопическое изображение углеродного покрытия толщиной 150 нм

При легировании a-C покрытий металлами структурная однородность нарушается, в его объеме регистрируются частицы неправильной формы, представляющие собой скопление легирующих атомов или же продуктов взаимодействия металла с углеродом (рисунок 2.2).

Средний размер этих частиц составляет в зависимости от значения тока электродугового испарителя 10–100 нм, что согласуется с данными, приведенными в [15]. При этом средний размер структурных образований, содержащихся в покрытиях а-C:Cr, несколько больший в сравнение с размером кластеров а-C:Ті покрытий. При увеличении тока дуги с 60 до 90А размер частиц возрастает с 10 до 100 нм (для Ti/a-C:Тi покрытий) и с 40 до 100 нм (для Cr/a-C:Cr покрытий) (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Средний размер структурных неоднородностей при различных значениях тока электродугового испарителя

Характер зависимости размера наночастиц от тока дуги дает основание считать, что их образование, в основном, связано с особенностями генерации металлической плазмы при электродуговом испарении, наличием в потоке наночастиц металлов. Отметим, что с увеличением тока дуги возрастает скорость испарения и, соответственно, концентрация металла в покрытии, что, в свою очередь, может также влиять на размер образований.

Морфология поверхности покрытий, поверхностное распределение зерен представлены на рисунке 2.4. Данные атомно-силовой микроскопии показывают, что покрытия имеют гладкую поверхность и характеризуются наличием на ней небольшого количества зерен разных размеров. В зависимости от структуры покрытия (наличия легирующего элемента или подслоя), зерна могут состоять из металлических кластеров и карбида с углеродом, который является типичным для покрытий типа Ti/a-C:Ti, Si/a-C:Ti, Cr/а-C:Cr и Si/a-C:Cr, и только графитовых кластеров, что характерно для покрытий типа Ti/a-C и Cr/a-C.



Рисунок 2.2 – Просвечивающая электронная микроскопия Si\a-C:Cr (a) и Si\a-C:Ti (б) покрытий кремниевой подложки

Влияние природы карбидообразующих металлов на фазовый состав и структуру легированных углеродных покрытий



Рисунок 2.4 – АСМ изображения углеродных покрытий (фазовый контраст и распределение зерен по диаметрам (а), топография (б))



Рисунок 2.5 – КР спектры (а) и I_D/I_G отношение и положение G-пик (б) для Si/a-C, Cr/a-C, Si/a-C:Cr, Cr/a-C:Cr покрытий

Видно, что поверхность легированных покрытий имеет все признаки аморфной структуры и содержит некоторое количество крупных, достаточно равномерно распределенных по поверхности частиц. Анализируя изображения фазового контраста, можно сделать вывод о том, что эти частицы являются графитовыми агломератами, образующимися при электродуговой генерации потока испаренных частиц.

Результаты анализа поверхностного распределения зерен показывают, что на поверхности покрытий, легированных титаном, количество зерен больше, чем на поверхности хромсодержащих покрытий. Следует отметить, что шероховатость легированных покрытий практически не зависит от материала подложки и в 1,4–2,0 раза выше шероховатости однокомпонентных а-С слоев (17,7 нм). Наиболее высокая шероховатость регистрируется при легировании углеродных покрытий титаном.

Методом КР спектроскопии определены особенности фазового состояния металлсодержащих

типов покрытий характерно наличие широкого пика с центром вблизи 1520 см⁻¹ (рисунки 2.5, а и 2.6, а). На основании представления этого пика как суперпозиции D и G пиков с центрами при 1370 см⁻¹ и 1580 см⁻¹ соответственно определены значения отношения интенсивности пиков I_D/I_G, характеризующего относительное количество атомов углерода в состояниях с sp^2 и sp^3 конфигурацией, и координаты G-пика, зависящий от концентрации атомов углерода Csp³ фазы (рисунки 2.5, б и 2.6, б) [16], [17]. Из рисунка 2.5, б видно, что найденное отношение интегральных интенсивностей I_D / I_G для углеродных покрытий, содержащих хром, снизилось с 0,63 до 0,19, а положение G-пика сдвинулось к меньшим волновым числам, что указывает на рост количества атомов углерода в состоянии с sp³ гибридизацией. При этом наличие подслоя хрома не оказывает заметного влияния на изменение фазового состава углеродного покрытия.

углеродных покрытий. Для КР спектров всех



Рисунок 2.8 – РФЭ спектр C1s и Ti2p покрытия Ti/a-C:Ti

В отличие от хромсодержащих углеродных покрытий, для а-C:Ті покрытий в сравнении с а-C слоями характерен рост отношения I_D/I_G и G пик смещается в область более высоких волновых чисел, что свидетельствует о снижении количества атомов с sp³ гибридизацией, увеличение размера и упорядоченность Csp² кластеров [11], [18].

Сделанные выводы в полной мере согласуются с результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рисунке 2.7 представлены РФЭ спектры C1s и Cr2p состояний атомов углерода и хрома.

Спектры C1s состояний таких покрытий можно представить в виде суммы пиков при 283,3, 284,3, 285,1, 286.1 и 287.0 эВ, которые соответствуют химическим связям типа C-Cr, Csp², Csp³, C–O, C=O соответственно. В спектре C1s нелегированных а-C и Cr/а-C покрытий наблюдаются пики, характерные для Csp², Csp³, C–O, C=O связей. При этом РФЭ спектр легированных хромом покрытий идентичен спектру а-C:Cr покрытий, осажденных на подслое хрома. Для энергетического спектра Cr2p атомов хрома, определяющего 2P_{3/2} состояние, характерно наличие двух пиков, расположенных при 574,4 эВ и 575,6 эВ, соответствующих связям Cr-C (Cr-Cr), Cr-O. Как установлено в работе [19], анализ данных РФЭС для пика Cr2p не позволяет однозначно дифференцировать различие в химических связях между металлическим хромом (Cr-Cr) и карбидом хрома (C-Cr) (рисунок 2.7). Поэтому для анализа процессов химического взаимодействия, проходящего в покрытии, необходимо комплексно оценивать наличие пиков как в спектре C1s, так и в Cr2p.

На основании полученных данных можно заключить, что химическое взаимодействие хрома осуществляется с углеродом, имеющим преимущественно sp² конфигурацию.

РФЭ спектр C1s, характерный для Ti/a-C:Ti покрытий, может быть представлен как сумма четырех спектральных полос, максимумы которых локализованы при 284,4 эВ (Csp²), 285,3 эВ (Csp³), 286,6 эВ (С-О), 283,2 эВ (С-Ті) (рисунок 2.8). Его анализ показывает, что для Ті/а-С:Ті покрытий заметно небольшое смещение пика C1s в направлении более низкой энергии связи, в сравнении с C1s пиком для а-С покрытия (рисунок 2.7), что обусловлено наличием Ті-подслоя, и объясняется изменением относительной доли межатомных связей углерод-углерод и углеродтитан. Эти результаты являются признаком того, что подслои Ті ограничивают связывание атома титана с углеродом sp³-гибридизации, что может быть следствием перегруппировки атомов в а-С:Ті-покрытии в результате диффузии и реакции между слоями Ті и а-С:Ті.

Выводы

Определены закономерности влияния природы карбидообразующих металлов (титана, хрома), использующихся в качестве легирующих элементов, материала подложки, на фазовый состав, структуру углеродных покрытий, осаждаемых из импульсной катодной плазмы. Показано, что легированные покрытия представляют собой аморфную структурную матрицу, в которой формируются металлсодержащие образования с размером 40..90 нм, значение которого возрастает при увеличении тока дуги электродугового испарителя. Введение хрома в углеродную матрицу, приводит к росту содержания атомов углерода в sp^3 состоянии, легирование же покрытия титаном вызывает снижение количества атомов с sp³ гибридизацией, увеличение размера и упорядоченности Csp² кластеров. Влияние природы подложки на фазовый состав покрытий проявляется при легировании их титаном и заключается в усилении графитизации углеродной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bewilogua*, *Kl.* History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications / Kl. Bewilogua, D. Hofmann // Surface

and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 214–225.

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

4. Mechanical properties and performance of magnetron-sputtered graded diamond-like carbon films with and without metal additions / C. Bauer [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 1139–1142.

5. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering / E. Broitman [et al.] // Wear. – 2001. – Vol. 248. – P. 55–64.

6. Microstructure, mechanical, and tribological properties of CN_x thinfilms prepared by reactive magnetron sputtering / X. Chen [et al.] // Acta Matallurgic Sinica. – 2014. – Vol. 27. – P. 31–36.

7. *Bull, S.J.* Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond / S.J. Bull // Diamond and Related Materials. – 1995. – Vol. 4. – P. 827–836.

8. Donnet, C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review / C. Donnet // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 100–101. – P. 180–186.

9. *Zhang*, *W*. Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application / W. Zhang, A. Tanaka, B. Xu, Y. Koga // Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1361–1367.

10. 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.

11. Synthesis of diamond-like carbon film on copper and titanium interlayer by vacuum cathode arc evaporation / B. Zhou [et al.] // Applied Mechanics and Materials. – 2012. – Vol. 189. – P. 167–171.

12. Preparation and mechanical properties of composite diamond-like carbon thin films / Q. Wei [et al.] // Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – Vol. 17. – P. 3406–3414.

13. *Jiang*, *X.H.* Structure and mechanical properties of Ti alloyed DLC films / X.H. Jiang [et al.] // Chinese J. Inorg. Mater. – 2002. – Vol. 17. – P. 771–776.

14. Chromium-doped DLC for implants prepared by laser-magnetron deposition / M. Jelinek [et al.] // Materials Science and Engineering C. – 2015. – Vol. 46. – P. 381–386.

15. *Cheng*, *Y.-T.* Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation / Y.-T. Cheng, C.-M. Cheng // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73. – P. 614–616.

16. Dai, W. Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique / W. Dai, P. Ke, A. Wang // Vacuum. – 2011. – Vol. 85. – P. 792–797.

17. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coating / D. Martínez-Martínez [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 1662– 1671.

18. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios / Zh. Xu [et al.] // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 264. – P. 207– 212.

19. *Peng*, *X*. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques /

X. Peng, Z. Barber, T. Clyne // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 138. – P. 23–32.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора Т16КИГ-007 «Модификация поверхности машиностроительных деталей методом нанесения композитных покрытий на основе нанофункционального наполнителя и аморфного углерода, сформированных из вакуумной плазмы», и частично Министерства образования РБ в рамках задания 3.5.01 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Поступила в редакцию 04.04.17.