

УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ МЕТАЛЛАМИ

Д.Г. Пилипцов¹, А.В. Рогачев¹, А.С. Руденков¹, Джанг Сянь Хун², Н.Н. Федосенко¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Нанкинский университет науки и технологии

MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON COATINGS, DOPED BY CARBIDE-FORMING METALS

D.G. Pilipstov¹, A.V. Rogachev¹, A.S. Rudenkov¹, Xiaohong Jiang², N.N. Fedosenko¹

¹F. Scorina Gomel State University

²Nanjing University of Science and Technology

Определены микротвердость, модуль упругости, внутренние механические напряжения, триботехнические свойства легированных хромом и титаном углеродных покрытий. Показано, что легирование карбидообразующими металлами углеродных покрытий позволяет сохранить высокую микротвердость, приводит к снижению в 1,2 ... 3,2 раза внутренних напряжений, обеспечивает высокие значения прочности адгезионного соединения (ее максимальное значение регистрируется при легировании хромом) и снижает более чем в 2 раза коэффициент трения в сравнении с однокомпонентными углеродными покрытиями.

Ключевые слова: углеродные покрытия, легирование, хром, титан, микротвердость, внутренние напряжения, коэффициент трения.

Microhardness, modulus of elasticity, internal mechanical stresses, tribotechnical properties of chromium and titanium-doped carbon coatings are determined. It is shown that doping with carbide-forming metals of carbon coatings allows preserving high microhardness, leads to a decrease in internal stresses in 1.2 ... 3.2 times, decays high strengths of the adhesive compound (its maximum value is recorded with chromium alloying) and reduces in more than 2 times Coefficient of friction in comparison with single-component carbon coatings.

Keywords: carbon coatings, doped, titanium, chromium, microhardness, internal stress, coefficient of friction.

Введение

Углеродные алмазоподобные покрытия, легированные металлами, характеризуются особенностями фазового и структурного состояний: в зависимости от природы металла происходит возрастание либо уменьшение содержания sp^3 гибридных атомов углерода, изменяется степень упорядоченности sp^2 кластеров [1]–[3]. При введении в объем углеродного слоя карбидообразующих металлов помимо карбидов возможно образование однофазных систем – твердых растворов, а при высокой концентрации металла – их наночастиц [3]–[5]. Данные фазовые изменения оказывают влияние на свойства покрытий. Известно, что при легировании имеет место разрыхление структуры, что снижает внутренние механические напряжения [2], [5], [6], формирующиеся твердые фазы из карбида металла способствуют сохранению высокой твердости покрытия и, что особенно важно, повышают их термостойкость.

Более сложные процессы протекают при трении легированных углеродных слоев. В [7] показано, что в зоне фактического контакта при трении однокомпонентных углеродных покрытий происходит графитизация поверхности, что и определяет в значительной степени низкие значения

коэффициента трения и относительно высокий износ при температуре контактной зоны выше 600 К в окислительной среде. При трении легированных пленочных систем на основе углерода на процессы контактного взаимодействия оказывают влияние образующиеся термостойкие твердые карбидные наночастицы, наночастицы металла, которые при определенных условиях и режимах контактного взаимодействия могут формировать на поверхности трения пленки переноса, определяющие параметры трения. При этом не исключается каталитическое или ингибирующее воздействие атомов наполнителя на протекающие в зоне контакта трибохимические процессы [8].

Основной целью настоящей работы является определение закономерностей влияния легирования углеродных покрытий хромом и титаном на их механические, триботехнические свойства.

1 Методика эксперимента

Нанесение углеродной компоненты покрытия осуществляли из плазмы, формируемой методом импульсного распыления графитового катода (чистотой 99,9 %) искровым разрядом с напряжением 350 В и током в импульсе около 3500 А с помощью установки вакуумного напыления по методике, приведенной в [1]. Легирование

углеродных покрытий металлами осуществляли путем их электродугового испарения (ток дуги 60–100 А, напряжение 50 В) в процессе нанесения углеродного слоя. В качестве подложек для нанесения покрытий использовали полированную нержавеющую сталь и пластины монокристалла кремния с предварительно нанесенным слоем титана, хрома и без них. Толщину покрытия определяли по величине ступеньки с помощью профилограф-профилометра Ambios Tech. XP-2.

Морфологию поверхности покрытий исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме, размер поля сканирования составлял 10×10 мкм и скорость сканирования 1,0 мкм/с.

Микротвердость определяли методом Кнупа (AFFRI DM-8) при нагрузке на индентор 491 мН в течение 10 с. В связи с тем, что толщина покрытий не превышает 500 мкм, измеренная микротвердость рассматривается как параметр, характеризующий систему «пленка – подложка».

Внутренние напряжения в покрытиях определяли по изменению радиуса кривизны кремниевой подложки до и после осаждения покрытий в соответствии с методикой, приведенной в [9]–[11].

Адгезионная прочность соединения покрытия с подложкой оценивалась методом склерометрии (WS-2005, Китай) при динамической нагрузке на индентор, лежащей в диапазоне от 0 до 30 Н со скоростью изменения 1 Н/с. Длина траектории разрушения составляла 3 мм. Морфологию царапины после проведения склерометрических исследований регистрировали оптическим методом с помощью металлографического микроскопа 4ХСЕ (Китай).

Модуль упругости покрытий определяли методом наноиндентирования (G200, Agilent) с зондом марки ТБ22192ISO при нагрузке 0,3 мН. Результат измерения устанавливался на основании значений десяти независимых испытаний.

Триботехнические испытания проводили по схеме «сфера-плоскость» (UMT 2-ЕС, Bruker). В качестве контртела использовали шарик из Si₃N₄ диаметром 5/32". Трение осуществляли при нагрузке 0,5 Н и скорости скольжения 0,1 м/с в воздушной среде при относительной влажности 42 ÷ 45% и температуре 22 °С. После проведения триботехнических испытаний профиль дорожки трения исследовали методами профилометрии.

2 Результаты и их обсуждение

Как следствие фазовых и структурных изменений, связанных с введением в состав углеродного слоя хрома и титана, следует рассматривать приведенные в таблице 2.1 данные определения шероховатости покрытий и их внутренних напряжений. Как видно из таблицы, легирование покрытий металлами сопровождается повышением для некоторых слоев более чем в 2 раза шерохо-

ватости, однако при этом внутренние механические напряжения значительно, в 1,2...3,2 раза снижаются. Наиболее высокий уровень напряжений сохраняется при легировании покрытия титаном. При этом для слоев с толщиной ~300 нм проявляется явно выраженная зависимость напряжений от природы материала подложки. Наиболее высокие напряжения формируются при осаждении покрытия на поверхности кремния, имеющего кристаллографическую структуру, значительно отличающуюся от структуры покрытия.

В [12]–[14] показано, что в однокомпонентных углеродных покрытиях повышение концентрации Csp³ связей способствует возрастанию уровня внутренних напряжений. В случае легированных слоев данное влияние, как показывают данные таблицы 2.1, не является доминирующим. Так, в соответствии с [1] хром и титан оказывают различное влияние на фазовый состав покрытия: введение хрома в углеродную матрицу приводит к росту содержания атомов углерода с sp³ гибридизацией, легирование же титаном способствует снижению количества атомов углерода sp³ фазы, увеличению размера и упорядоченности Csp² кластеров. Вместе с тем при введении данных металлов, особенно при легировании хромом, наблюдается снижение внутренних напряжений. По-видимому, на процессы дефектообразования в углеродной матрице и, соответственно, внутренние напряжения определяющее влияние оказывают высокодисперсные фазы карбида металлов.

Таблица 2.1 – Параметры шероховатости и внутренние напряжения в покрытиях

Покрытие	Толщина покрытия, нм	R _{MS} , нм	Внутреннее напряжение, ГПа
Si/a-C	305	17,7	0,73
Cr/a-C	312	21,7	0,32
Si /a-C:Cr	302	28,7	0,48
Cr/a-C:Cr	315	27,1	0,23
Si /a-C:Ti	322	38,4	0,61
Ti/a-C:Ti	303	33,5	0,28

Важным параметром, определяющим в значительной степени функциональные свойства покрытий, является прочность адгезионного соединения. Склерометрические испытания (морфология зоны разрушения представлена на рисунке 2.1) показали, что образование и развитие микротрещин, радиально направленных относительно перемещения индентора, происходит при нагрузке намного меньшей нагрузки разрушения покрытия.

Значения адгезионной прочности сцепления покрытия и подложки, оцениваемые по критической нагрузке L_c, при которой начинается отрыв

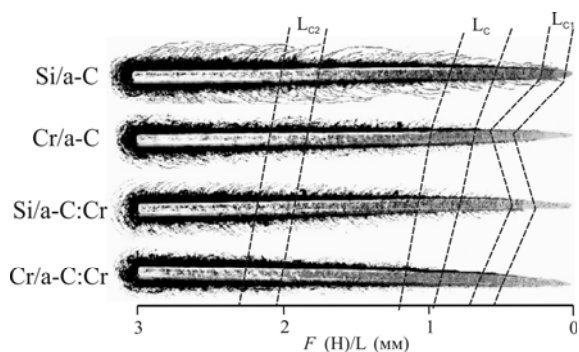


Рисунок 2.1 – Морфология царапин после проведения склерометрии: F – нагрузка (N), L – расстояние ($\times 10^{-1}$ мм)

покрытия от подложки [15], для Si/a-C, Cr/a-C, Si/a-C:Cr, Cr/a-C:Cr покрытий составляют 6,8 Н, 9,0 Н, 10,5 Н и 11,1 Н, соответственно. Способность покрытия образовывать трещины может быть оценена по минимальному значению нагрузки L_{c1} , при которой происходит зарождение и рост трещины [16]: чем выше L_{c1} , тем труднее инициировать развитие трещины в покрытии. Для оценки механических свойств покрытия в [16], [17] используется параметр СРЦ (сопротивление распространению царапины), значение которого определяется соотношением

$$СРЦ = L_c(L_{c2} - L_{c1}), \quad (2.1)$$

где L_{c2} – значение нагрузки, при которой происходит полное отслоение покрытия от подложки.

Расчет значений СРЦ для различных типов покрытий показал, что самое высокое значение характерно для покрытий Cr/a-C:Cr и составляет 88,5. Из-за высоких остаточных напряжений и хрупкости а-C покрытий, после проведения склерометрических испытаний, в области царапины наблюдается большое количество микротрещин (рисунок 2.2), которые характеризуют низкую адгезию Fe/a-C покрытия к подложке из нержавеющей стали.

Для покрытий Si/a-C:Cr и Cr/a-C характерно уменьшение длины и количества трещин, наличие

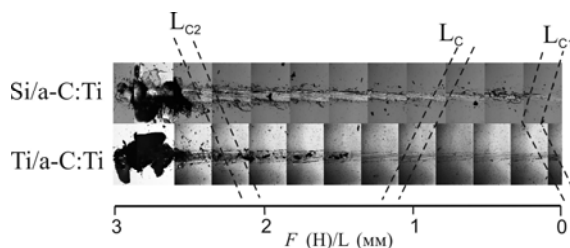


Рисунок 2.2 – Морфология царапин после проведения склерометрии: F – нагрузка (N), L – расстояние ($\times 10^{-1}$ мм)

легирующих элементов и подслоя приводит к увеличению адгезии и прочности соединения системы покрытие – подложка. Для покрытия Cr/a-C:Cr характерно отсутствие отдельных трещин, сочетаются особенности, установленные для а-C:Cr и Cr/a-C покрытий.

Для покрытий, содержащих подслои титана, характерно высокое значение СРЦ (порядка 76), но при этом происходит быстрое разрушение покрытия при достижении нагрузки некоторого критического значения.

На рисунке 2.3 приведены значения микротвердости (H , ГПа) и модуля упругости (E , ГПа) легированных слоев. Установлено, что микротвердость для Cr/a-C:Cr и Si/a-C:Cr покрытий выше, чем у Cr/a-C и для аналогичных покрытий, содержащих в своем составе титан, что согласуется с результатами работы [18], в которой отмечается при легировании хромом более высокое содержание sp^3 фазы. Некоторое снижение твердости покрытия при их осаждении на мягкий подслои хрома или титана согласуется с данными работ [19].

Для анализа упругих свойств тонких покрытий часто используется так называемый индекс пластичности, определяемый как отношение значений твердости и модуля упругости (H/E) [20]. Величина отношения H/E в некоторой степени характеризует износостойкость покрытия. Отметим, что индекс пластичности H/E для всех исследуемых покрытий лежит в диапазоне значений, характерных для эластичных покрытий [21].

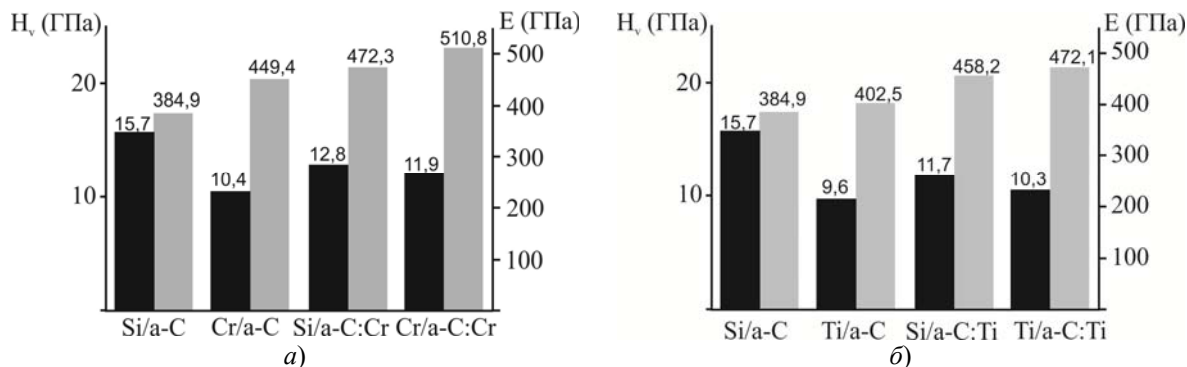


Рисунок 2.3 – Микротвердость и модуль упругости углеродных покрытий, легированных хромом (а) и титаном (б)

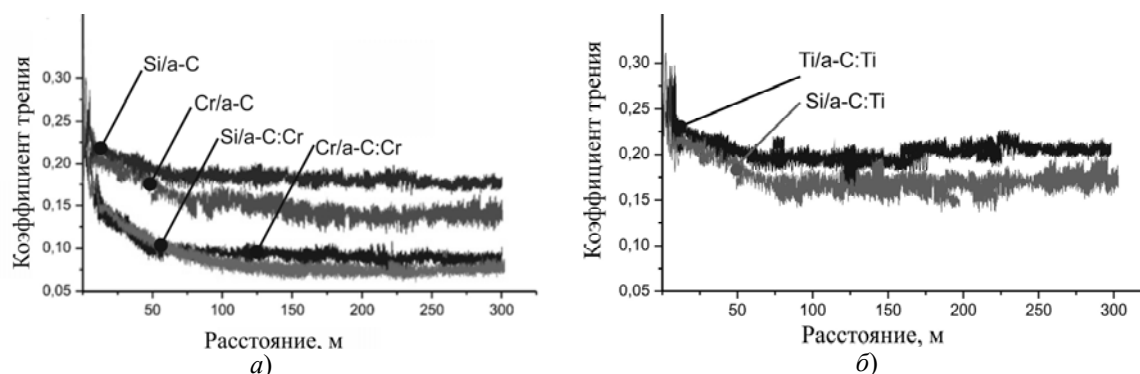


Рисунок 2.4 – Кинетические кривые трения а-С покрытий, содержащих хром (а), титан (б)

Триботехнические испытания показали, что кинетические зависимости коэффициента трения легированных покрытий являются монотонными и их характер практически не зависит от их состава (рисунок 2.4).

Видно, что в процессе трения на его начальном этапе регистрируется значительное снижение коэффициента трения, которое, как показано в [2], [4], [5], связано с протеканием графитизации поверхностного слоя, накоплением частиц графита, выполняющих роль смазки. Наличие подслоев хрома и титана оказывает влияние на значение коэффициента трения: Cr/a-C:Cr и Ti/a-C:Ti покрытия показывают самый низкий коэффициент трения.

Выводы

Определены микротвердость, модуль упругости, внутренние механические напряжения, триботехнические свойства легированных хромом и титаном углеродных покрытий, осаждаемых из импульсной катодной плазмы на различные подложки. Установлено, что легирование металлами углеродных покрытий приводит к снижению в 1,2 ... 3,2 раза напряжений, особенно при осаждении на слой хрома. На основании полученных результатов и данных об изменении фазового состава углеродных слоев при легировании сделан вывод об определяющем влиянии на внутренние напряжения высокодисперсной фазы карбида металлов.

Показано, что для хромсодержащих углеродных покрытий наиболее высокие значения прочности адгезионного соединения и стойкости к распространению царапины достигаются при их осаждении на подслоу хрома. Легирование хромом позволяет также сохранить более высокую микротвердость и снизить более чем в 2 раза коэффициент трения в сравнении с однокомпонентными углеродными покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Влияние природы карбидообразующих металлов на фазовый состав и структуру легированных*

углеродных покрытий / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов, Джанг Сянь Хун, Н.Н. Федосенко // Проблемы физики, математики и техники. – 2017. – № 2 (31). – С. 24–31.

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. 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.

4. *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.

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

6. *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.

7. *Влияние природы подложки и термообработки алмазоподобных покрытий на их триботехнические свойства* / Н.И. Саян, А.В. Рогачев, А.Н. Попов, В.П. Казаченко // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 2, С. 182–186.

8. *Characterization of metal-containing amorphous hydrogenated carbon films* / M. Wang [et al.] // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7. – P. 667–675.

9. *Zhang, S. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review* / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 198. – P. 2–8.

10. *Robertson, J. Hard amorphous (diamond-like) carbons* / J. Robertson // Progress in Solid State Chemistry. – 1991. – Vol. 21. – P. 199–333.

11. *Bull, S. Failure modes in scratch adhesion testing* / S. Bull // Surface and Coatings Technology. – 1991. – Vol. 50. – P. 25–32.

12. *Study of mechanical properties and stress of tetrahedral amorphous carbon films prepared by*

pulse biasing / Y.B. Zhang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 195. – P. 338–343.

13. Grill, A. Diamond-like carbon: state of the art / A. Grill // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol. 8. – P. 428–434.

14. *Effect of vacuum arc deposition parameters on the properties of amorphous carbon thin films* / S. Anders [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 1994. – Vol. 68–69. – P. 388–393.

15. Богданович, П.Н. Трение и износ в машинах / П.Н. Богданович, В.Я. Прушак. – Минск: Вышэйшая школа. – 1999. – 256 с.

16. Дубравин, А.М. АСМ анализ дорожек трения на углеродном покрытии / А.М. Дубравин // 4-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: сб. докладов. – Гомель, 2000. – С. 103–106.

17. Wang, A.Y. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique / A.Y. Wang, K.R. Lee, J.P. Ahn, J.H. Han // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 1826–1832.

18. 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.

19. *Influence of Cr content on the microstructural and tribological properties of PLD grown nanocomposite DLC-Cr thin film* / S. Gayathri [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 167. – P. 194–200.

20. Dwivedi, N. Nanoindentation testing on copper/diamond-like carbon bi-layer films / N. Dwivedi, S. Kumar // *Current Applied Physics*. – 2011. – Vol. 12. – P. 247–253.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора № Т16МС-017 «Синтез, структура и свойства многослойных покрытий на основе углерода, содержащих наноразмерные, каталитически активные слои металлов».

Поступила в редакцию 20.07.17.