

УДК 621.891:546.26

НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ

© Михаил Михайлович Хрущов¹, Елена Алексеевна Марченко¹,
Иван Сергеевич Левин^{1,2}, Анна Александровна Дубравина¹,
Сергей Сергеевич Букалов³, Юрий Андреевич Тарелкин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук

²Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
michel_x@mail.ru

Аннотация. *Описаны результаты комплексного исследования структуры, фазового и химического состава, микротвердости, наномеханических и трибологических свойств легированных хромом покрытий гидрогенизированного аморфного углерода a-C:H:Cr:N, полученных реактивным магнетронным распылением хрома при различных содержаниях азота и ацетилена в активной атмосфере, представляющей собой смесь Ar+C₂H₂+N₂. Показано, что углерод в полученных покрытиях представляет собой неупорядоченную смесь областей с тетраэдрической (sp³) и гексагональной (sp²) координацией углеродных атомов, в которой при определенных условиях осаждения возможно также образование малых областей с наноалмазной структурой. При этом легирующий металл в покрытии представлен наноразмерными включениями металлического хрома и его карбидных и нитридных фаз. Впервые обнаружено, что дополнительное легирование покрытий a-C:H:Cr азотом, позволяет улучшить их микромеханические и трибологические характеристики.*

Ключевые слова: *аморфный углерод, легированные алмазоподобные покрытия, вакуумная ионно-плазменная технология (плазменно-ассистированное напыление покрытий в вакууме), реактивное магнетронное распыление, углеводородные активные атмосферы, ацетилен, азот, хром, алмазоподобная структура, наноалмазы, химический состав, коэффициент трения, разрушение при контактном взаимодействии*

NANOCOMPOSITE STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DIAMONDLIKE CARBON COATINGS DOPED WITH CHROME

M.Khrushchov, E.Marchenko, I.Levin, A.Dubravina, S.Bukalov, Yu.Tarelkin

Abstract. *The results of investigations of structure, phase and chemical composition, microhardness, nanomechanical and tribological properties of reactive magnetron sputtered coatings of hydrogenised amorphous carbon doped with chromium a-C:H:Cr by the authors have been presented. Coatings have been deposited by reactive magnetron sputtering in Ar+C₂H₂+N₂ gas mixture with different volume concentrations of nitrogen and acetylene. It was found that the amorphous carbon phase in coatings formed a disordered mixture of domains with tetrahedral (sp³) and hexagonal (sp²) types of carbon atomic bonds coordination, which at certain deposition conditions might contain also small inclusions of nanodiamonds. The doping metal in coatings has been represented by nanosized regions of metallic chrome, chrome carbide and nitride phases. The fact has been discovered that additional doping of a-C:H:Cr coatings with nitrogen leading to chrome nitride formation may improve their micromechanical and tribological properties.*

Key words: *amorphous carbon, alloyed diamond-like carbon (DLC) coatings, doped DLC coatings, plasma-assisted vacuum deposition, reactive magnetron sputtering, hydrocarbon based*

active atmospheres, acetylene, nitrogen, chrome, coating structure, DLC structure, nanodiamonds (NCD), chemical composition, coefficient of friction, contact fracture.

Алмазоподобные углеродные покрытия (АПП) являются перспективным трибологическим материалом, обладающим уникальным сочетанием свойств – высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения при работе в средах различных типов [1,2]. АПП, как не содержащие водорода (а-С), так и «гидрогенизированные» (а-С:Н), помимо высоких механических и трибологических свойств обладают рядом недостатков, к основным из которых относятся низкая адгезия к основе, высокий уровень сжимающих остаточных напряжений и высокая вероятность деградации алмазоподобной структуры и свойств при длительном хранении в условиях окружающей среды. В этой связи ведутся исследования по улучшению свойств АПП, например, путем легирования покрытий металлами и неметаллическими элементами. Анализ работ по структуре и трибологическому поведению легированных АПП и нанокompозитных покрытий на их основе, приведенных в обзоре [3], дает основание сделать вывод, что перспективными легирующими материалами для создания триботехнических АПП с нанокompозитной структурой являются карбидообразующие переходные металлы. В частности, высокими противозносными и антифрикционными свойствами, обусловленными особенностями их строения на микро- и наноуровне, могут обладать покрытия на базе хрома. Учитывая данные по трибологическому материаловедению АПП [1-3], в том числе, покрытий аморфного углерода, легированных хромом, которые относительно мало исследованы [4], нами было проведено комплексное изучение их структуры, трибологических и механических характеристик. Впервые показано, что легирование покрытий а-С:Н:Cr азотом положительно влияет их свойства.

Покрытия толщиной 3 мкм наносили реактивным магнетронным распылением на подложки из стали ХН35ВТ. Технология магнетронного распыления в активной атмосфере состава $Ar+C_2H_2+N_2$, конструктивные особенности пылительной установки и другие детали эксперимента описаны в [5]. В работе изучали структуру, тип химических связей, микро- и наномеханические свойства, коэффициент трения и работоспособность покрытий в условиях тяжело нагруженного фрикционного несмазанного контакта.

Исследование структуры покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре с детектором Пельтье и вертикальным гониометром на $Cu\ K\alpha$ -излучении. Дальнейшую обработку измеренной интенсивности проводили по методике [6,7], основанной на исключении рассеяния подложкой. На выходе получали интенсивность рассеяния полубесконечным образцом материала покрытия. Анализ обработанных таким образом дифрактограмм позволил изучить как структурные особенности наблюдаемых в покрытиях фаз, так и проследить эволюцию структуры ультрадисперсных включений хрома, карбидных и нитридных фаз на его основе. Размеры ОКР (субзерен) D в покрытиях определяли по Шерреру-Селякову на основе данных по уширению дифракционных линий.

Аллотропное состояние аморфного углерода в покрытиях было изучено методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Для исследования микроструктуры и химического состава использовали растровую электронную микроскопию и энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ. Возможным наличием в образцах покрытий водорода пренебрегали.

Для измерений механических свойств использовали метод кинетического индентирования на нанотвердомере ННТ (CSM, Швейцария) по стандартной методике Оливера-Фарра [8]. Оценку трибологических характеристик при трении скольжения в условиях сухого трения проводили на одношариковом трибометре по схеме «неподвижный сферический индентор – вращающийся образец» [9]. Кроме коэффициента трения f , по методике [10] были построены кривые фрикционной усталости, т.е. результаты эксперимента представлены в координатах «контактное давление – число циклов до разрушения» N , за начало которого принимался момент резкого увеличения f . Испытания

проводили в паре со сферическим индентором из нитрида кремния диаметром 6 мм на воздухе, без смазки, при частоте вращения образца 100 мин^{-1} в течение часа.

Структура покрытий a-C:H:Cr:N. Дифрактограммы покрытий, снятые на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении, после их обработки с целью удаления вклада подложки показаны на рис. 1. Для АПП, полученных в атмосфере чистого ацетилена, присутствуют области рентгеноаморфной карбидной фазы со структурой, близкой Cr_{23}C_6 (диффузное гало), и металлического хрома (относительно узкий диффузный пик 110_{Cr}). С ростом содержания азота в смеси происходит перераспределение интенсивности диффузного фона и появление новых максимумов,

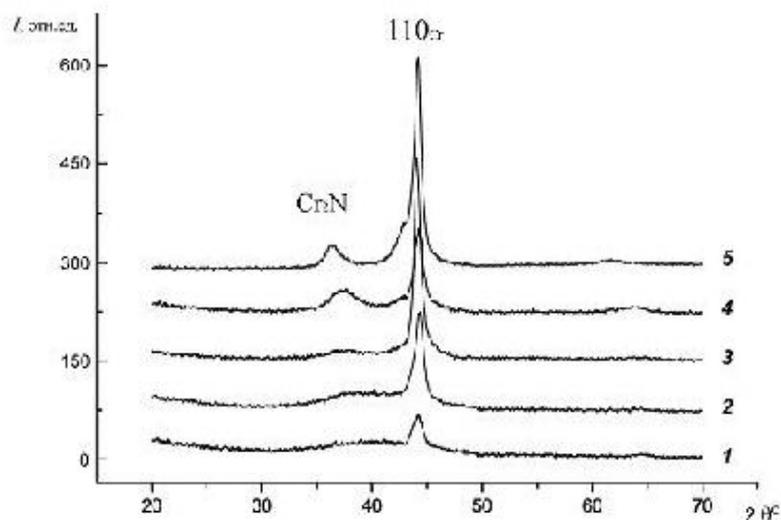
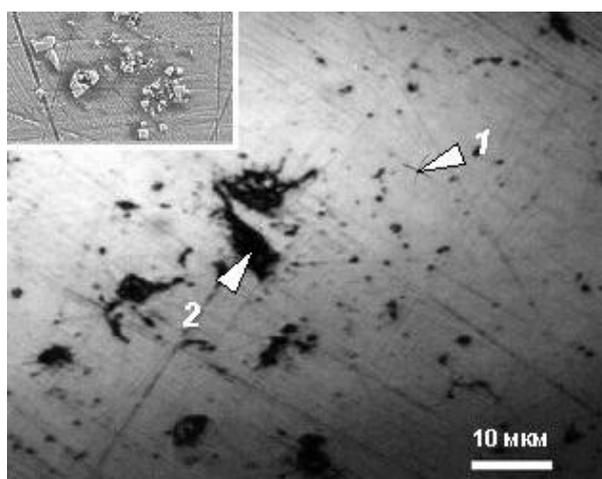
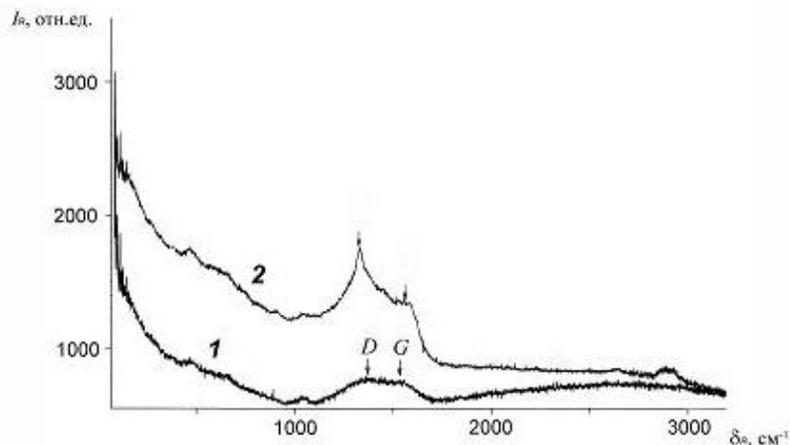


Рис.1. Дифрактограммы легированных хромом алмазоподобных покрытий, полученных при различном содержании ацетилена в смеси ацетилен-азот: (1 – 100; 2 – 80; 3 – 60; 4 – 40; 5 – 20об. % C_2H_2); снято на $\text{Cu K}\alpha$ излучении, обработано по методике, описанной в [7].



a)



б)

Рис. 2. Микроостровки с наноалмазной структурой в покрытии а-C:H:Cr:N, полученном при 20 об. % C₂H₂: (а) – оптическая и растровая электронная (на врезке) микрофотографии поверхности покрытия, снятые в одинаковом масштабе (1 – участок с неупорядоченной алмазоподобной структурой; 2 – островок) и (б) – спектры комбинационного рассеяния для участков, обозначенных цифрами 1 и 2.

связанных с образованием карбидных и нитридных фаз. Данные о зависимости фазового состава покрытий от состава активной атмосферы приведены в таблице, где NCD – наноалмазная микроостровковая структура (рис. 2).

По мере уменьшения содержания ацетилена в активной смеси в покрытиях наблюдается убывание количества аморфной компоненты (интенсивность диффузного гало на рис. 1 уменьшается) и рост степени кристалличности структуры покрытий (размеры ОКР увеличиваются, и происходит некоторое сужение дифракционных линий), что сопровождается ростом числа включений хрома, появлением и постепенным увеличением присутствия нитридных фаз. Качественно это согласуется с поведением химического состава покрытий при изменениях концентрации активных газов [5].

Таблица

C ₂ H ₂ : N ₂	Фазовый состав
100 : 0	Cr ₂₃ C ₆ + Cr + а-C:H
80 : 20	Cr ₇ C ₃ + Cr + а-C:H
60 : 40	Cr ₇ C ₃ + CrN + Cr + а-C:H
40 : 60	Cr ₃ C ₂ + Cr ₂ N + Cr + а-C:H
20 : 80	Cr ₃ C + Cr ₂ N (искаж.) + Cr + а-C:H + NCD-островки

Зависимость интегральной ширины β_{110} и интенсивности I_{110} линии 110_{Cr} (рис. 3) даёт в первом приближении представление о зависимости содержания хромовых включений в матрице АПП от состава активной атмосферы. Размер ОКР D составляет, в зависимости от состава активной атмосферы, от 30 до 15 нм; максимальным D обладают покрытия, синтезированные в чистом ацетиле. По мере снижения концентрации ацетилена и увеличения доли азота ширина β_{110} растёт, а D уменьшается. Наблюдается также общее увеличение числа включений хрома, на что указывает подъем I_{110} . Рост I_{110} продолжается, пока содержание азота в активной атмосфере не достигнет 40 об. %. Снижение I_{110} при 60 об.

% N₂ можно объяснить усилением процессов образования нитридов хрома и возникающей конкуренцией нитридных и карбидных фаз, а её рост при 80 об. % N₂ – вероятно, дальнейшим развитием этих процессов. Характер изменений атомной концентрации компонентов АПП [5] подтверждает высказанное предположение.

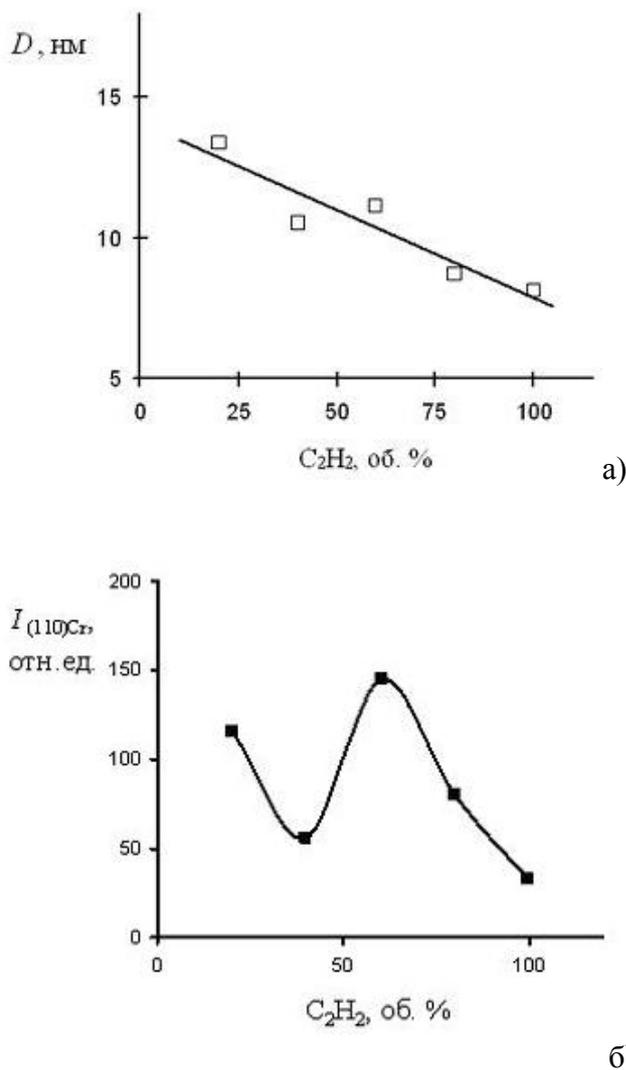


Рис. 3. Зависимость размера блоков (ОКР) D (а) и интегральной интенсивности линии 110 хрома (б) от содержания ацетилена в активной атмосфере при синтезе покрытий.

Содержание углерода во всех покрытиях было значительным, от ~ 60 до 27...30 ат. % [5]. Аллотропное состояние этого гидрогенизированного, поскольку использовали C₂H₂, «свободного» углерода было изучено методом СКР. Спектры КР большинства покрытий соответствовали характерным для неупорядоченной алмазоподобной структуры [11]. Покрытия, напыленные при 20 % C₂H₂ в смеси, содержали, кроме того, отдельные микроостровки с наноалмазной (NCD) структурой (рис. 2). Согласно [11], широкий двойной пик от взаимно налагающихся D- и G-спектральных полос в центре спектра КР от основы покрытия (кривая 1 на рис. 2,б) однозначно указывает, что углеродная фаза представляет собой неупорядоченную смесь областей с тетраэдрической (sp³) и гексагональной (sp²) координацией неупорядоченных углеродных атомов. При этом достаточно большое количество sp³ связей позволяет говорить об алмазоподобной структуре. Аналогично, форма спектра КР островковых образований на поверхности (кривая 2) говорит [11] о присутствии нанокристаллических алмазов. Таким образом, полученные реактивным магнетронным распылением хрома в смеси C₂H₂+N₂ покрытия – алмазоподобные и должны обладать высокими механическими и трибологическими характеристиками.

Микромеханические и трибологические свойства. Наличие высоких механических свойств было подтверждено при испытаниях методом наноиндентирования. Зависимость нанотвердости от состава активной атмосферы близка линейной, а её значения, от 10 (в чистом ацетилене) до 29 ГПа [5], типичны для АПП [3]. Данные испытаний показали наличие у покрытий а-C:H:Cr:N высоких триботехнических свойств.

У покрытий, нанесенных в атмосфере ацетилена, коэффициент трения, $\sim 0,2 \dots 0,35$, оказался близок, значениям, полученным для нанокompозитных покрытий, содержащих наноструктурированный карбид Cr_3C_2 [12]. При этом изменение f с нагрузкой носит немонотонный характер – для покрытий, нанесенных в чистом ацетилене, на начальном этапе наблюдается рост коэффициента трения до максимального значения при нагрузке 0,05 Н (рис. 4,а), затем f монотонно снижается до $\sim 0,15$. С увеличением количества азота в активной атмосфере f , в целом, имеет тенденцию к понижению. Уже при 20 % N_2 , f с ростом нагрузки плавно меняется от $\sim 0,15$ до 0,1, а ниже 80 об. % C_2H_2 поведение $f(P)$ становится ещё более монотонным. Так, при содержаниях ацетилена 40 и 20 об. % коэффициент трения незначительно колеблется вблизи 0,1. При этом в газовой смеси состава 20 об. % C_2H_2 – 80 об. % N_2 коэффициент трения оставался практически неизменным, $\sim 0,08$, во всем диапазоне нагрузок. Небольшое увеличение f до 0,12 при $P = 0,2$ Н связано, видимо, с начинающимся процессом разрушения покрытия.

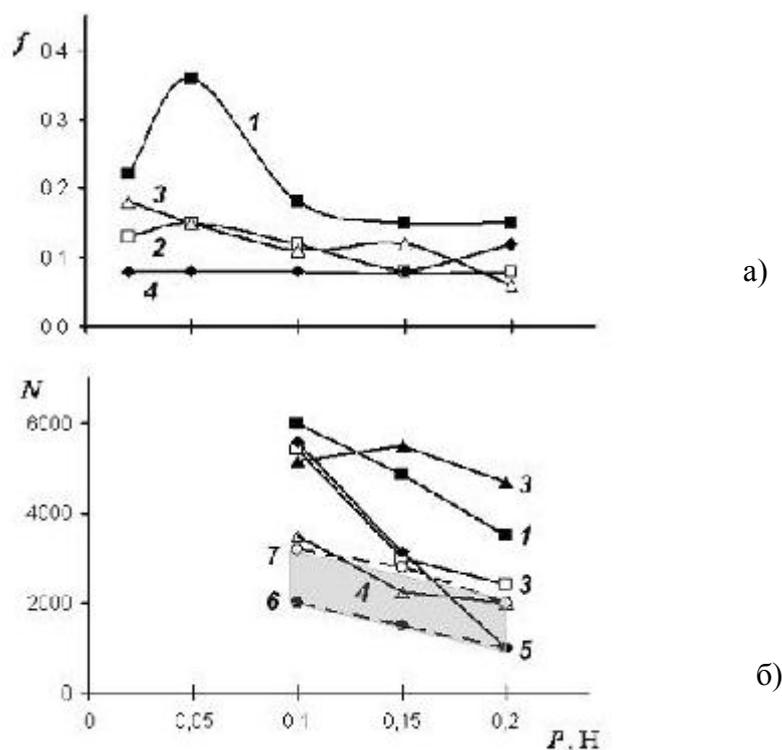


Рис. 4. Зависимости трибологических свойств покрытий а-C:H:Cr:N на стали ХН35ВТ, коэффициента трения f (1 – 100; 2 – 80; 3 – 40; 4 – 20 об. % C_2H_2) и числа циклов N до момента появления неустойчивости коэффициента трения (1 – 100; 2 – 80; 3 – 60; 4 – 40; 5 – 20 об. % C_2H_2 ; 6 – ХН35ВТ; 7 – ШХ15; серым выделена область между линиями 6 и 7), от нагрузки.

Результаты оценки работоспособности покрытий а-C:H:Cr:N приведены на рис. 4,б. Для сравнения показаны данные для материала подложки (ХН35ВТ) и инструментальной стали ШХ15. Видно, что нанесение покрытий способствует значительному повышению работоспособности. Показатели долговечности образцов с АПП существенно выше, чем у ХН35ВТ, и, в большинстве случаев, выше, чем у ШХ15. Единственным исключением здесь

оказалось покрытие с 20 об. % C_2H_2 . В нем при высокой контактной нагрузке, ~ 500 МПа, наблюдалось снижение числа циклов N до уровня сопоставимо с долговечностью ХН35ВТ. Возможно, это связано с образованием островков с наноалмазной структурой, которые при больших P могут повреждать поверхность покрытия. Отметим, что в ходе испытаний максимальную работоспособность имели АПП, наносимые при 100 и 60 об. % C_2H_2 . Их долговечность при трении в условиях тяжело нагруженного несмазанного контакта примерно вдвое выше, чем долговечность стали ШХ15.

Полученные результаты свидетельствуют, что использование содержащей азот смешанной атмосферы, фактически, дополнительное легирование азотом, приводящее к образованию нитридов хрома, может позволить создавать легированные хромом алмазоподобные покрытия с достаточно низкими значениями f на уровне до $\sim 0,08 \dots 0,2$ и повышенной работоспособностью. Таким образом, магнетронная технология получения легированных хромом нанокompозитных покрытий, использующая в качестве активной атмосферы углеводороды в газообразном состоянии и смеси на их основе, в частности, смесь ацетилен-азот, представляет значительный интерес с точки зрения её практического использования в узлах трения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-08-00802) и Программы ОЭММПУ РАН «Многоуровневое исследование свойств и поведения перспективных материалов для современных узлов трения» (проект № 12)

Авторы признательны М.В.Атаманову за нанесение покрытий и М.И.Петржику за проведение их наномеханических испытаний.

Список литературы

1. Семенов А.П. Трибологические свойства и вакуумные ионно-плазменные методы получения алмазных и алмазоподобных покрытий // Трение и износ. 2009. Т. 30. № 1. С.83-102.
2. Семенов А.П., Хрущов М.М. Влияние внешней среды и температуры на трибологические свойства алмазных и алмазоподобных покрытий // Трение и износ. 2010. Т. 31. №2. С.195-217.
3. Хрущов М.М. Легированные алмазоподобные покрытия триботехнического назначения // Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин / Под ред. Г.В.Москвитина. М.:УРСС / ЛЕНАНД. 2013. С.78-113.
4. Jansson U., Lewin E. Sputter deposition of transition-metal carbide films: A critical review from a chemical perspective // Thin Solid Films. 2013. V.536. P.1-24.
5. Атаманов М.В., Дубравина А.А., Левин И.С., Марченко Е.А., Хрущов М.М. Состав, структура и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2013. № 3. С.102-105.
6. Хрущов М.М., Свешников С.В. К методике рентгеновского исследования диффузного фона тонких аморфных и наноструктурированных покрытий, конденсированных на подложки // Наноинженерия. 2012. № 8. С.37-41.
7. Хрущов М.М., Левин И.С., Дубравина А.А. Методика рентгеновского исследования наноструктурированных многофазных покрытий // Труды 11-й Межд. конференции «Пленки и покрытия – 2013». СПб.: Изд. Политехн. ун-та. 2013. С.290-292.
8. Петржик М.И., Левашов Е.А. 25. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С.1002-1010.
9. Комбалов В.С. Методы и средства испытаний на трение и износ конструкционных и смазочных материалов. М.: Машиностроение. 2008. 384 с.

10. Методика расчетной оценки износостойкости поверхностей трения деталей машин. М. Изд. стандартов. 1979. 100 с.
11. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Mat. Sci. Eng. R: Reports. 2002. V.37. P.129-281.
12. Хрущов М.М., Семенов А.П. Фазовый состав, микроструктура и трибологические свойства электронно-плазменных покрытий на основе хрома // Трение и износ. 2013. Т.34. № 1. С.72-81.