

## Влияние особенностей структуры вакуумных алмазоподобных покрытий, легированных металлами VIa группы, на их свойства

И. С. Левин<sup>1,2,\*</sup>, М. М. Хрущов<sup>2</sup>, В. М. Авдюхина<sup>1</sup>, С. А. Шальнов<sup>1,2</sup>, Е. А. Марченко<sup>2</sup>, М. И. Петрижик<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра физики твердого тела  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Институт машиноведения имени А. А. Благонравова РАН  
Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4

(Статья поступила 25.04.2016; Подписана в печать 05.05.2016)

Представлены результаты комплексного исследования структуры, фазового и химического состава, а также трибологических свойств гидрогенизированных углеродных покрытий, легированных металлами VIa группы (хромом, молибденом и вольфрамом). Покрытия, легированные хромом, наносились методом реактивного магнетронного распыления в смесях реактивных газов с различными концентрациями ацетилена и азота. Покрытие, легированное вольфрамом, было нанесено методом неактивного магнетронного распыления. Покрытие, легированное молибденом, наносилось методом плазмохимического осаждения из паровой фазы.

Было обнаружено, что тип легирующей металлической добавки оказывает существенное влияние не только на химический и фазовый состав алмазоподобных покрытий, но и на такие их свойства, как коэффициент трения и поведение при высоких контактных давлениях. Нанокompозитные покрытия, легированные хромом, содержавшие значительную концентрацию атомов азота, обладали наиболее оптимальной комбинацией трибологических свойств.

PACS: 68.55.-a, 68.60.Bs, 81.05.uj, 81.07.Bc, 81.15.lj

УДК: 621.891:546.26

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, аморфный углерод, легирование, рентгеновская дифракция, нанокompозитная структура, фазовый состав, трибологические свойства.

В настоящее время вопрос создания технологий получения функциональных покрытий для машиностроения, обладающих высокой работоспособностью, сопротивлением усталости, коррозионной стойкостью и не оказывающих отрицательного воздействия на окружающую среду является весьма актуальным. Вакуумная ионно-плазменная технология напыления в полной мере отвечает сформулированным выше требованиям и является одной из наиболее перспективных методик, используемых для поверхностного упрочнения конструкционных материалов.

Алмазоподобные покрытия (АПП) на основе аморфного углерода (a-C) характеризуются высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, но из-за особенностей технологии их нанесения в большинстве случаев имеют небольшую толщину, что не гарантирует их длительную работоспособность при трении в условиях тяжело нагруженного контакта. В настоящее время ведутся активные работы по повышению износостойкости подобных покрытий за счет их легирования металлическими и металлоидными компонентами и создания на этой основе алмазоподобных нанокompозитных структур. В этой связи в данной работе изучались структуры полученных по различной технологии алмазоподобных покрытий, легированных хромом, молибденом и вольфрамом, и их физико-

механические и трибологические характеристики при трении в условиях больших контактных давлений.

Были проведены исследования атомно-кристаллической структуры, фазового состава и трибологических свойств алмазоподобных углеродных покрытий, полученных методами плазмохимического осаждения в присутствии газообразных кремнийорганических прекурсоров (a-C:H:Mo:Si), магнетронного реактивного распыления в атмосферах различного состава (a-C:H:Cr) [1] и магнетронного ионного распыления «мозаичной» мишени (a-C:H:W).

Образцы АПП и исходные заготовки исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA с вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье на медном K $\alpha$ -излучении. С использованием растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA определялся элементный состав исследованных покрытий. Трибологические испытания полученных покрытий проводились при помощи шарикового трибометра в условиях сухого трения при нагрузках от 0.02 до 0.2 Н по схеме шарик-плоскость. В качестве контртела использовался нитрид кремния. Состояние углерода в покрытиях изучалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния [2].

Дифрактограммы обрабатывались по методике, описанной в [3], позволяющей получать дифракционную картину только от покрытий.

\*E-mail: [is.levin@physics.msu.ru](mailto:is.levin@physics.msu.ru)

Таблица I:

Тип покрытия	Химический состав, ат.%								Фазовый состав
	C	N	O	Ar	Si	Mo	W	Cr	
a-C:H:Si:Mo	40.4	-	8.1	-	35.6	15.8	-	-	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Mo <sub>3</sub> Si + MoC + Mo <sub>2</sub> C + Mo
a-C:H:W	75.3	-	2.0	0.9	-	-	17.2	-	W+WC+W <sub>2</sub> C
a-C:H:Cr (100% ацетилена)	80.4	4.3	-	-	-	-	-	15.0	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> + Cr
a-C:H:Cr (40 % ацетилена/60% азота)	27.4	29.3	-	-	-	-	-	42.8	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> N+Cr
a-C:H:Cr (20 % ацетилена/80 % воздуха)	-	12.4	42.5	-	-	-	-	44.8	CrO + CrN

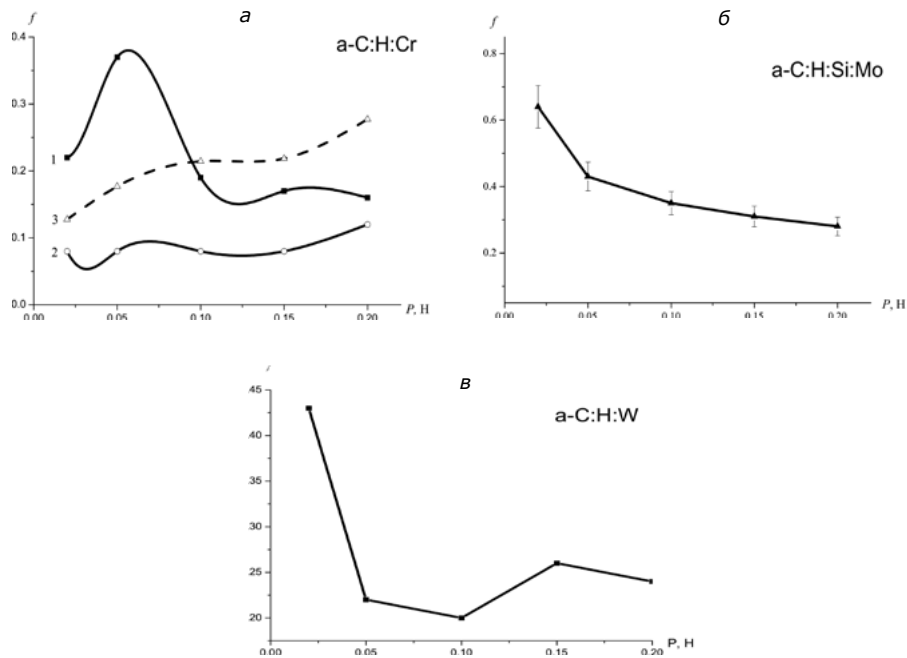


Рис. 1: Зависимость величины коэффициента трения от нагрузки для исследованных покрытий (для покрытий a-C:H:Cr указаны данные для разных составов активной атмосферы, при которой проводили напыление: а — в атмосфере 100% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; б — 40% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+60% N<sub>2</sub>; в — 20% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+80 % воздуха)

В работе использовалась база дифракционных данных PDF-2 и программы «Match!», с помощью которых находили фазовый состав покрытий, результаты определения которых представлены в табл. 1.

Для покрытий a-C:H:Si:Mo было обнаружено образование ультрадисперсных включений, содержащих смесь карбидных или силицидных фаз молибдена. В покрытиях, легированных вольфрамом, формируется нанокompозитная структура на основе вольфрама и его карбидных фаз. В покрытиях a-C:H:Cr при напылении в смеси ацетилен-азот установлено образование сложной структуры на основе наноразмерных (~ 10 нм) включений хрома, а также различных карбидных и нитридных фаз.

Было установлено, что покрытие a-C:H:Si:Mo имеет высокий коэффициент трения и низкую фрикционно-усталостную долговечность. Легирование АПП вольфрамом дало возможность существенно улучшить работоспособность, однако, как было установлено, вели-

чина коэффициента трения при этом сохранялась на достаточно высоких значениях ( $f \sim 0.2 \div 0.4$ ).

Результаты измерений коэффициента трения, полученные на одношариковом трибометре в геометрии «диск-сфера», представлены на рис. 1.

Проведенный анализ показал, что наиболее высокими трибологическими характеристиками из всех исследованных обладали покрытия, легированные хромом, нанесенные в атмосфере, не содержащей кислород. Было установлено, что у покрытий, легированных хромом, нанесенных в атмосфере чистого ацетилена, коэффициент трения оставался высоким ( $f \sim 0.2 \div 0.35$ ), а добавление в атмосферу напыления азота (например, 40 об.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 60 об.% N<sub>2</sub>) приводило к его существенному уменьшению (до величины  $f = 0.1$  и ниже).

В [4] было высказано предположение, что дополнительное легирование покрытий a-C:H:Cr кислородом может способствовать улучшению их трибологических свойств за счет образования наноструктуриро-

ванных оксидных фаз хрома. Проведенное нами исследование показало, что замена в составе активной атмосферы азота на воздух приводила к обезуглероживанию покрытий, в которых в этом случае образовывались ультрадисперсные фазы оксида и нитрида хрома. Этот эффект, вероятнее всего, может быть связан с ассоциацией атомов молекул кислорода и углеводорода в молекулы газообразного монооксида углерода, который в процессе напыления покрытий откачивается вакуумной системой.

Высокие трибологические характеристики позволяют считать покрытия а-C:H:Cr, полученные в смеси ацетилен-азот, перспективными для использования их в условиях больших контактных нагрузок. При этом дополнительное легирование этих покрытий кислородом не оказывает положительного эффекта на их трибологические характеристики — значительно повышается коэффициент трения и снижается работоспособность.

- [1] Левин И. С., Хрущов М. М., Марченко Е. А., Авдюхина В. М. Вестн. Моск. ун-та. Физ. Аст-рон. №2. С. 46. (2016).  
 [2] Хрущов М. М., Марченко Е. А., Левин И. С. и др. Вестник научно-технического развития. № 4. С. 24. (2014).

- [3] Хрущов М. М., Свешников С. В. Наноинженерия. № 8. С. 37. (2012).  
 [4] Хрущов М. М., Семенов А. П. Трение и смазка в машинах и механизмах. № 7. С. 3; № 8. С. 13. (2014).

## The influence of the structure features of the vacuum diamond-like coatings doped with group via metals on their properties

I.S. Levin<sup>1,2,a</sup>, M.M. Khrushchov<sup>2</sup>, V.M. Avdyukhina<sup>1</sup>, S.A. Shalnov<sup>1,2</sup>, E.A. Marchenko<sup>2</sup>, M.I. Petrzhik<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Solid State Physics, Faculty of Physics,

M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup>Institute for Machine Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 101990 Russia <sup>3</sup>National Research Technological University «MISiS», Moscow, 119049 Russia

E-mail: <sup>a</sup>is.levin@physics.msu.ru

The results from a comprehensive investigation of the structure, phase and chemical composition, and tribological properties of doped with Via group metals (Cr, Mo and W) coatings of hydrogenised amorphous carbon are presented. The chromium doped coatings are deposited via reactive magnetron sputtering in a reactive gas mixture at various volume concentrations of nitrogen and acetylene. The tungsten doped coating is produced via non-reactive magnetron sputtering. The molybdenum doped coating is deposited via plasma-assisted chemical vapour deposition. It is found that the type of doped metal has a great influence not only on chemical or phase composition of diamond-like coatings, but also on such of their properties as coefficient of friction and high contact pressure performance. The chromium doped coatings containing large amount of nitrogen atoms have most optimal combination of tribological properties.

PACS: 68.55.-a, 68.60.Bs, 81.05.uj, 81.07.Bc, 81.15.lj

Keywords: diamond-like coatings, amorphous carbon, metal doping, X-ray diffraction, nanocomposite structure, phase composition, tribological properties.

Received 25.04.2016.

### Сведения об авторах

1. Левин Иван Сергеевич — мл. науч. сотрудник физического факультета МГУ; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: is.levin@physics.msu.ru.
2. Хрущов Михаил Михайлович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник ИМАШ РАН; тел.: (495) 135-43-29, e-mail: michel\_x@mail.ru.
3. Авдюхина Валентина Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент физического факультета МГУ; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: vm\_avdyukhina@physics.msu.ru.
4. Шальнов Сергей Александрович — инженер-исследователь ИМАШ РАН; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: shalnovsergey@gmail.com.
5. Марченко Елена Алексеевна — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник ИМАШ РАН; тел.: (495) 135-21-34, e-mail: emar40@mail.ru.
6. Петржик Михаил Иванович — канд. физ.-мат. наук, доцент НИТУ «МИСиС»; тел.: (499) 236-55-20, e-mail: petrzhik@shs.misis.ru.