

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.793

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ХРОМУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2019 г. М. М. Хрущов^{а, *}, Е. А. Марченко^а, И. С. Левин^а, В. М. Авдюхина^б,
М. Д. Рэйляну^б, Е. А. Образцова^с, М. В. Атаманов^д

^аИнститут машиноведения им. А.А. Благонравова РАН,
101990 Россия, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический ф-т,
119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

^сИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38

^дООО «ИНАКОТЕК Центр», 117325 Россия, Москва, ул. Бардина, 4

*e-mail: michel_x@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Проведены комплексное исследование и сравнительный анализ структурно-фазового состояния, тонкой атомной структуры, механических и трибологических характеристик вакуумных ионно-плазменных хромуглеродных покрытий двух различных типов: легированных хромом алмазоподобных покрытий, полученных реактивным магнетронным распылением хрома в аргоне и смесях ацетилена с азотом, и покрытий, полученных распылением в аргоне мишени, изготовленной спеканием смеси хромового порошка и наноалмазов детонационного синтеза. Показано, что особенности трибологического поведения исследованных покрытий при трении в условиях высоких контактных нагрузок могут быть объяснены характером распределения углерода и отличиями в его структурном состоянии.

Ключевые слова: покрытия хром–углерод, алмазоподобные углеродные покрытия, магнетронное распыление, дифракция рентгеновских лучей, нанокompозитная структура, графитоподобная структура, комбинационное рассеяние, нанотвердость, трибологические свойства

DOI: 10.1134/S0015323019020086

ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные углеродные покрытия (АПП), получаемые вакуумными ионно-плазменными (ВИП) методами, являются перспективными материалами, способными увеличить работоспособность тяжело нагруженных трибосопряжений [1]. Для улучшения их свойств достаточно широко используют легирование различными химическими элементами [1, 2]. В [3] нами были изучены АПП, легированные хромом (a -C:H:Cr). Было установлено, что такое легирование может существенно повысить функциональные характеристики этих покрытий.

Наноалмазы детонационного синтеза (НАДС) являются перспективным новым типом наноструктурированных углеродных материалов [4]. НАДС – искусственные наноалмазы (НА), получаемые при утилизации твердых взрывчатых веществ. Они представляют собой протяженные пространственные структуры неправильной фор-

мы, состоящие из 9–10 кластеров, каждый из которых включает в себя 4–5 кристаллитов с кристаллической решеткой алмаза. Структура НАДС состоит из остова (размер 4–6 нм) с искаженной алмазной структурой, окруженного неупорядоченной (аморфной) графитовой оболочкой (0.4–1 нм), в которую входят связанные атомы углерода, находящиеся в sp^2 - и sp^3 -гибридизованном состоянии. Кроме того, имеется поверхностный слой, содержащий, помимо углерода, гетероатомы (N, H, O), способные образовывать широкий спектр разнообразных функциональных групп.

В настоящее время НА используются в качестве добавок, повышающих эксплуатационные свойства самых различных материалов (износостойких, смазочных, абразивных и т.д.). Распространение получили композитные металл-наноалмазные (Me–НА) покрытия, получаемые методом электролитического осаждения ультрадисперсных алмазов и наноалмазов с металлами. Эти покрытия могут иметь повышенную износостойкость и мик-

Таблица 1. Условия нанесения, химический и фазовый состав покрытий, размеры областей когерентного рассеяния хрома (D_{Cr}), нанотвердость, минимальное значение коэффициента трения ($f_{мин}$) и числа циклов до разрушения (N) для покрытий, испытанных на трение при максимальной нагрузке $P_{макс} = 0.2$ Н

№ обр.	Мишень	Условия напыления	[C], ат. %	Фазовый состав	D_{Cr} , нм	H , ГПа	$f_{мин}$	$N(P_{макс})$
Cr-DLC								
1	Cr	Ar + C ₂ H ₂	80.4	Cr + Cr ₂₃ C ₆ + a-C:H	8.1	10	0.15	3500
2	Cr	Ar + C ₂ H ₂ + N ₂ (80:20)	64.3	Cr + Cr ₂₃ C ₆ + a-C:H	8.7	12.9	0.08	2400
3	Cr	Ar + C ₂ H ₂ + N ₂ (20 : 80)	27.4	Cr + Cr ₇ C ₃ + CrN + a-C:H	13.4	29.1	0.12	1000
Cr-NA								
4	Cr + NA	Ar	40.6	Cr + Cr ₇ C ₃	13	29.6	0.29	4100

ротвердость, пониженный коэффициент трения, высокую коррозионную стойкость и адгезию, низкую пористость [4]. Рост содержания НА в покрытиях ведет к возрастанию их износостойкости (срок службы увеличивается от 2-х до 10-ти раз [4]). Как уже отмечалось, наиболее распространены Me-NA покрытия, получаемые электролитическим осаждением. Однако такие покрытия, в частности, хром-наноалмазные (Cr-NA) пытались получать также и вакуумным ионно-плазменным напылением. При этом авторы [5] предположили, что такие покрытия должны обладать нанокompозитной структурой, содержащей наноразмерные включения “алмазной” фазы.

В данной работе ставилась задача сравнительного изучения и оценки влияния особенностей структурно-фазового состояния легированных хромом АПП и покрытий, полученных магнетронным распылением Cr-NA-мишеней, на их функциональные свойства (коэффициент трения и длительность стабильной работы фрикционного контакта с покрытием в условиях высоких контактных давлений, механические свойства).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Технология и условия получения покрытий a-C:H:Cr описаны нами ранее в работе [3], покрытий на основе Cr-NA-мишеней – в [6], где исследовали оптимальную технологию их получения магнетронным распылением. В частности, в [6] хромуглеродные покрытия наносили при разных технологических режимах, используя составные (мозаичные) Cr-NA и полученные методами порошковой металлургии мишени. Было показано, что покрытия, нанесенные распылением в аргоне мишеней второго типа, полученных спеканием хромового и NA порошков, обладали наиболее высокими функциональными показателями. Они имели нанотвердость ~30 ГПа; коэффициент сухого трения на уровне 0.3; длительность стабильной работы пары трения при испытаниях в усло-

виях высоких (до ~450 МПа) контактных давлений на уровне 4000 циклов.

Покрытия a-C:H:Cr и покрытия, полученные распылением Cr-NA-мишеней, подвергали комплексному исследованию структурных, механических и трибологических характеристик (использованные методики и режимы испытаний подробно описаны в [3, 6]). Полученные рентгеновские дифрактограммы покрытий обрабатывались по методике, описанной в [7]. Помимо фазового состава покрытий определяли размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для наблюдаемых фаз. В большинстве случаев для этого использовали метод Шеррера–Семякова. В случае, если на дифрактограммах присутствовали два порядка отражений дифракционных линий, использовали методику Вильямсона–Холла [8].

Трибологические испытания на воздухе в условиях сухого трения проводили на шариковом трибометре для испытаний на фрикционную усталость, конструкция которого описана в [9]. В качестве контртела использовали шарик из нитрида кремния диаметром 6 мм. Исследования твердости и механических свойств проводили на нанотвердомере ННТ фирмы CSM International (Швейцария). Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с использованием спектрометра Horiba LabRam (возбуждающее излучение 532 нм).

Данные по составу изученных покрытий и результаты их микромеханических и трибологических испытаний приведены в табл. 1.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ

Согласно [5], используя метод сканирующей зондовой микроскопии, было установлено, что ВИП покрытия Cr-NA имели нанокompозитную структуру с размером субзерна ~30–70 нм, в которой частицы наноалмазов образуют сетку по границам металлических субзерен. В результате наших исследований [6] было показано, что Cr-NA-

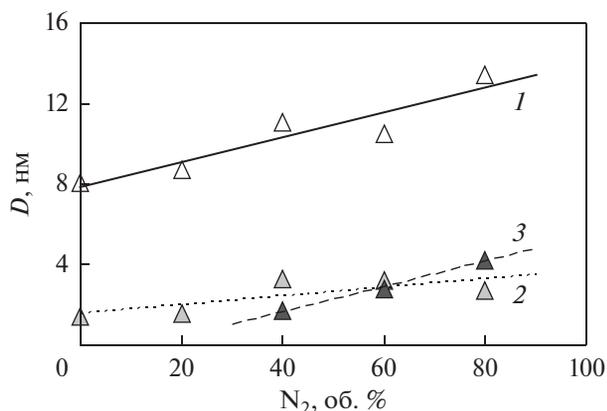


Рис. 1. Зависимость размера областей когерентного рассеяния (субзерен) металлической (1), карбидной (2) и нитридной (3) фаз хрома в АПП от объемного содержания азота в смеси ацетилен-азот по данным работы [3].

покрытия имеют двухфазную структуру, в которой субзерна (ОКР) хрома и карбида $\text{Cr} + \text{Cr}_7\text{C}_3$ имеют одинаковый размер $\sim 13\text{--}14$ нм. На дифрактограммах линий, соответствующих алмазной структуре, при этом мы не наблюдали, что, по-видимому, говорит о малом ее содержании. Также было установлено, что микроструктура Cr –НА-покрытий отличается от наблюдаемой в нанокompозитных АПП $a\text{-C}:\text{Cr}$ и $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$, в которой включения хрома и его фаз внедрения размером $\sim 2\text{--}15$ нм (рис. 1) хаотически были распределены в аморфной матрице на основе аморфного углерода $a\text{-C}$ или твердых углеводородов [2, 3].

Стоит отметить, что эти данные по размеру включений согласуются с результатами исследования магнетронных хромсодержащих АПП (далее Cr –DLC) методом просвечивающей электронной микроскопии [10]. Кроме того, в [10] был также подтвержден аморфный характер углеродной матрицы покрытий.

Возможное строение легированных хромом покрытий $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$ показано на рис. 2.

Таким образом, можно заключить, что в случае легированных хромом аморфных углеродных покрытий и хром-наноалмазных покрытий речь, фактически, идет о разных типах наноструктурированных металл-углеродных покрытий. Поскольку строение покрытий может значительно влиять на функциональные свойства, изучение микромеханических, прочностных и трибологических свойств металл-углеродных наносистем представляет значительный интерес, как в плане возможного практического использования, так и с точки зрения разработки научных основ материаловедения подобных нанокompозитных систем и физических механизмов их микромеханического поведения и прочности.

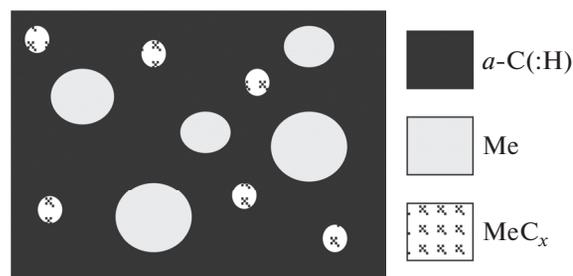


Рис. 2. Схематическое изображение возможной структуры металл-углеродных нанокompозитных покрытий $a\text{-C}:\text{H}:\text{Me}$ [2, 3, 10]. Обозначения: $a\text{-C}(:\text{H})$ – фаза аморфного углерода ($a\text{-C}$ или $a\text{-C}:\text{H}$); Me – металлическая фаза; MeC_x – включения карбидов (или других фаз внедрения при сложном составе реактивной атмосферы).

Из представленных в табл. 1 данных следует, что покрытия $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$, полученные реактивным распылением хрома в богатой ацетиленом атмосфере, т.е. с высоким содержанием углерода (обозначены в табл. 1 номерами 1–2), и покрытия, полученные распылением спеченных Cr –НА-мишеней (обозначен номером 4), при испытаниях на трение в сходных условиях демонстрируют примерно одинаковую работоспособность. В то же время покрытие $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$, напыленное при большом содержании азота, обозначенное, как 3, и обладающее высокой нанотвердостью, при максимальной нагрузке 0.2 Н демонстрирует существенно более низкое значение числа циклов до разрушения ($N \sim 1000$). При этом структурное состояние покрытий с номерами 1–2 и 3 существенно отличается [3]. Действительно, в покрытиях 1 и 2, полученных в атмосфере богатой ацетиленом, присутствуют наноразмерные включения хрома размером ~ 10 нм и включения фазы Cr_{23}C_6 , размером менее 2 нм (рис. 1). Дополнительное легирование азотом приводит к образованию наноразмерных фаз Cr_7C_3 и CrN . Нанотвердость покрытий при этом растет от 10 до 29 ГПа. По своей твердости покрытие $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$ (3) и покрытие 4, полученное распылением Cr –НА мишени, практически не отличаются. В то же время значение коэффициента трения Cr –НА-покрытия 4 существенно выше ($f \sim 0.3$), чем f всех покрытий $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$. Период стабильной работы фрикционного сопряжения при испытаниях для покрытия 4 существенно выше, чем для покрытия 3, что делает его, несмотря на высокое трение, сопоставимым по числу циклов до разрушения при максимальном давлении ($p_{\text{макс}} \approx 450$ МПа) с покрытием 1, полученным магнетронным распылением в чистом ацетилене. Проведенное методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследование [3] показало, что углеродная фаза покрытий $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cr}$ имеет неупорядоченную алмазоподобную структуру.

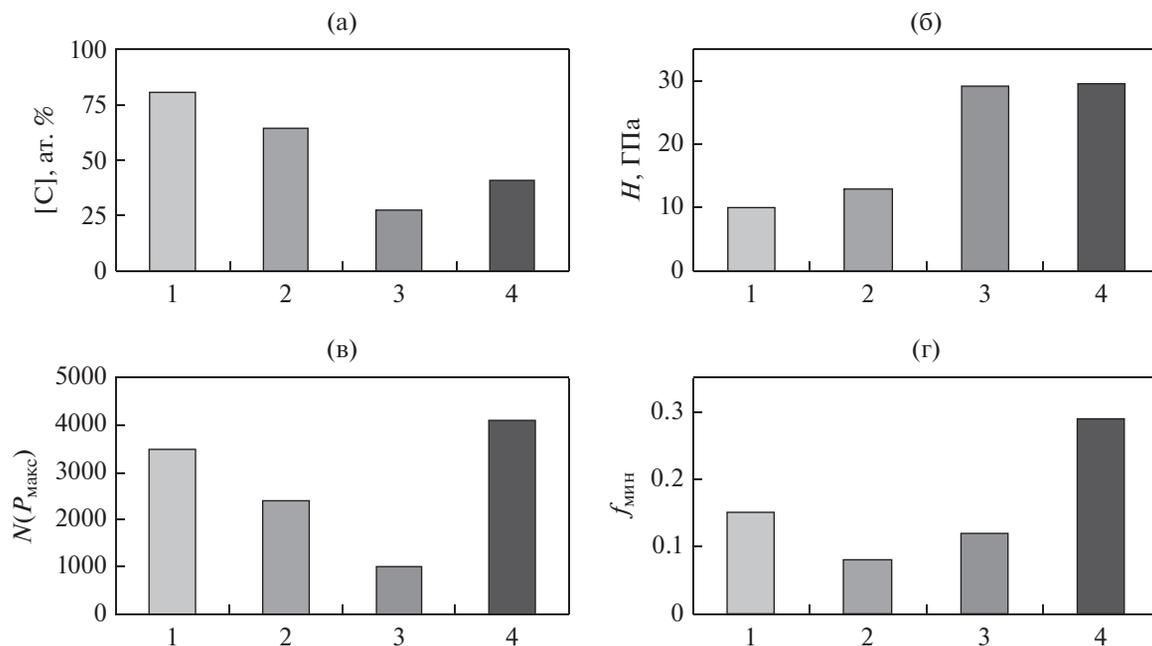


Рис. 3. Сравнение функциональных свойств покрытий *a*-C:H:Cr и Cr-НА: (а) – содержание углерода; (б) – нанотвердость; (в) – число циклов N , предшествующих возникновению нестабильности силы трения, при максимальном контактом давлении 450 МПа; (г) – коэффициент трения f для различных образцов (обозначения образцов – см. в табл. 1).

Основные результаты проведенных нами исследований показаны на рис. 3. Они указывают на возможное существование корреляции между содержанием в исследованных покрытиях углерода, числом циклов, предшествующих обычно связываемому с фрикционно-усталостным разрушением материала резкому возрастанию коэффициента трения, и характеристиками адгезионной прочности. В то же время показанная для покрытий отчетливая связь между составом и механическими свойствами, а также корреляция между высокими механическими свойствами, низкой работоспособностью и низким трением, обнаруженная в [3], в случае Cr-НА-покрытия отсутствует.

Действительно, самую высокую работоспособность в ходе трибологических испытаний имело покрытие системы Cr-НА с высокой (~30 ГПа) нанотвердостью, причем коэффициент трения ($f \sim 0.3$) в отличие от *a*-C:H:Cr, в покрытиях Cr-НА, как было показано в работе [6], практически не зависел от состава, твердости и модуля упругости.

Приближенная оценка, основанная на знании химического состава и результатах количественного рентгенофазового анализа хромуглеродных покрытий, полученных с использованием наноалмазов, показывает, что в них порядка 10–15 ат. % углерода должно находиться в несвязанном состоянии. Поскольку природа этого свободного углерода представляет значительный интерес, нами было проведено исследование спектров КР

Cr-НА-покрытий, которое показало, что характер распределения в них углерода существенно отличается от наблюдаемого в АПП, легированных хромом, где аморфный углерод выступает в роли матрицы, в которой распределены “армирующие” ее наноразмерные включения хрома и его фаз [3].

Полученные нами результаты позволяют предположить, что матрица хромуглеродного композита, получаемого распылением хром-наноалмазных мишеней, представляет структуру, в которой отдельные зерна имеют многослойную структуру, состоящую из чередующихся наноразмерных слоев хрома и его карбида. Подобная двух- или трехмерная упорядоченная многофазная структура должна быть характерна, вообще говоря, для многих материалов и покрытий, получаемых конденсацией в сильно неравновесных условиях. В качестве одного из примеров такой структуры можно упомянуть вакуумные ионно-плазменные многофазные покрытия системы титан-азот, которые изучали в [11, 12]. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии, проведенное этими авторами, выявило наличие у отдельных зерен покрытия характерного “полосатого” контраста, связанного с чередованием имеющих различный фазовый состав наноразмерных слоев.

В отличие от хрома и его фаз нанометровых размеров, твердый углерод в Cr-НА покрытиях, согласно данным спектроскопии КР имеет вид

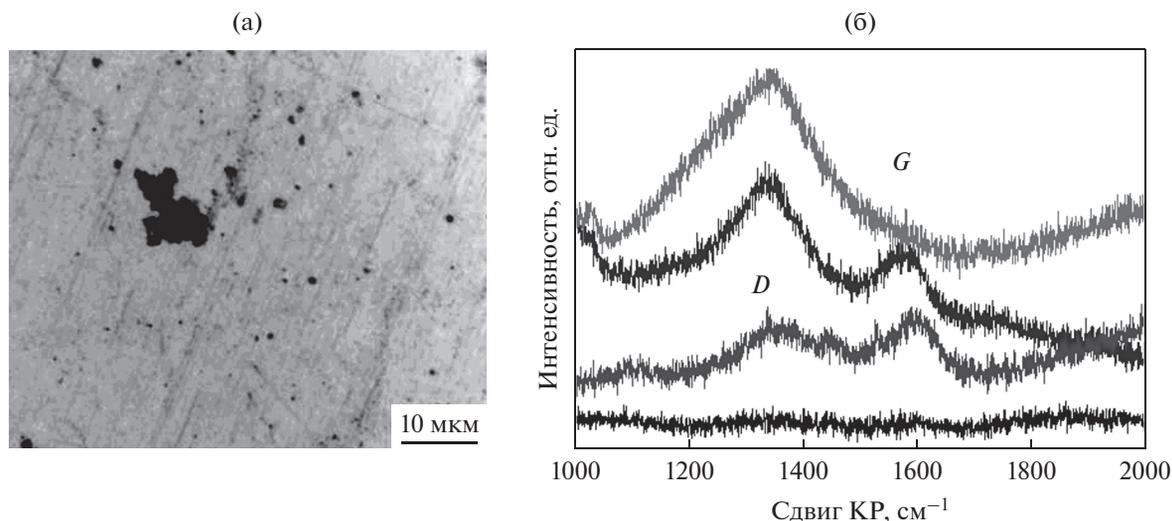


Рис. 4. Типичный вид поверхности Cr–NA-покрытия с углеродными агломератами, состоящими из частиц сферической формы (а) и спектры КР, полученные от разных агломератов одного покрытия (б).

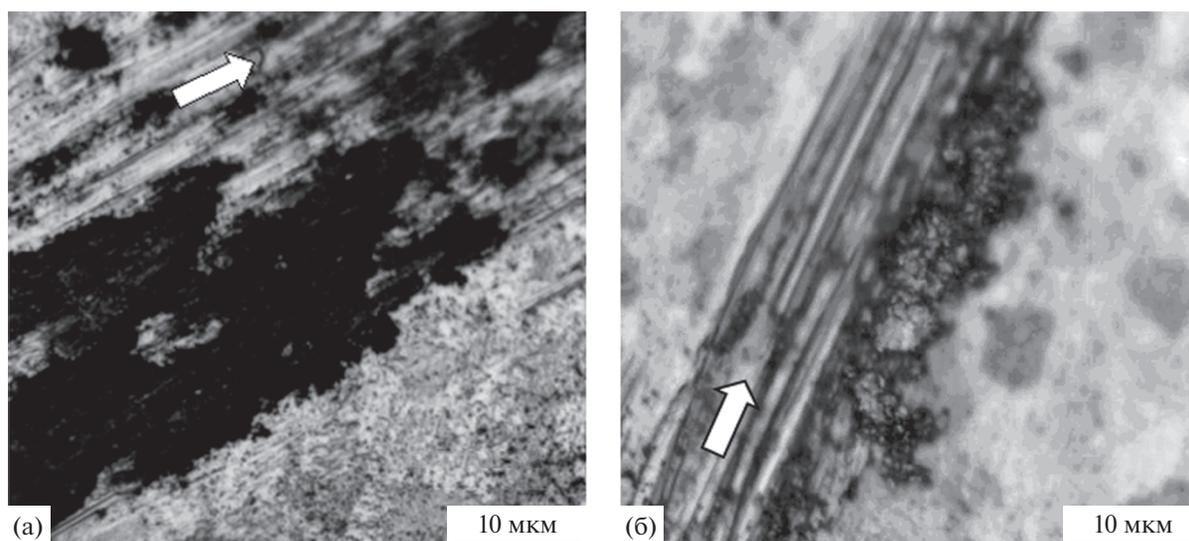


Рис. 5. Участки (а) и (б) двух дорожек трения на поверхности хромуглеродного покрытия, полученного магнетронным распылением Cr–NA мишени, с расположенными на них продуктами износа твердой графитоподобной углеродной фазы. Направление скольжения показано стрелками.

достаточно больших частиц размером 2–10 мкм с разным типом графито- и алмазоподобной структуры, в которых отношение sp^3/sp^2 , определяемое соотношением интенсивностей спектральных линий D и G рамановского спектра, может меняться в очень широких пределах (рис. 4). При этом наличие “наноалмазной” фазы, о которой говорится в [5], данными КР не подтверждается.

Можно предположить, что микронного размера частицы углерода с меняющейся в широких пределах степенью графитизации будут играть роль твердой смазки, слой которой, образовав-

шийся в процессе трения, будет защищать поверхность покрытия и предотвращать его катастрофический износ.

Обоснованием этому может служить то, что при исследовании дорожек трения, образовавшихся в результате трибологических испытаний, методом КР вблизи них наблюдались наиболее интенсивные спектры КР, и присутствовало большее количество углеродного материала (рис. 5). Это свидетельствует о возможных процессах графитизации, возникающих в процессе трения на фрикционном контакте при высоких контактных напряжениях в условиях сложного (“сжатие + сдвиг”) нагружения.

Таким образом, учет особенностей структурно-фазового состояния, характера распределения областей углеродной фазы и их морфологии может позволить судить о возможных механизмах трения и износа вакуумных металл-углеродных покрытий с различным типом нанокompозитной структуры.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в структуре алмазоподобных покрытий, полученных магнетронным распылением в смесях ацетилена и азота, присутствуют наноразмерные включения хрома размером ~ 10 нм, включения карбидов и нитридов хрома размером менее 2 нм, тогда как включения хрома и его карбида в хромуглеродном покрытии обладают практически одинаковым размером ≥ 10 нм.

2. Аморфный углерод в алмазоподобных покрытиях выполняет роль матричной фазы, которую “армируют” наноразмерные включения хрома и его фаз внедрения. В случае хромуглеродного покрытия, полученного с использованием хром-наноалмазной мишени, фазовый состав матрицы – хром и его карбид Cr_7C_3 , а углерод присутствует в виде достаточно больших (микронного размера) агломератов и образует при трении защитный слой, играющий роль твердой смазки.

3. В легированных хромом алмазоподобных покрытиях при трении число циклов N , при котором начинается разрушение или нарушаются условия стабильности работы фрикционного контакта, значительно снижается с увеличением содержания азота в смеси ацетилен-азот, тогда как антифрикционные свойства при этом улучшаются.

4. Работоспособность хромуглеродных покрытий, полученных с использованием наноалмазов в условиях фрикционной усталости ($N > 4000$ циклов), выше, чем у легированных хромом алмазоподобных покрытий, полученных в атмосфере с высоким содержанием азота.

5. Коэффициент трения алмазоподобных покрытий, легированных хромом – низкий, на уровне 0.08–0.15, тогда как в хромуглеродном покрытии, полученном с использованием наноалмазов, он существенно выше и составляет ~ 0.3 .

6. Установлено наличие корреляции между содержанием углерода в покрытиях и их работоспособностью в условиях тяжело нагруженного контакта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications* / Ed. by Donnet C., Erdemir A. N.Y.: Springer, 2008. 675 p.
2. Хруцов М.М. Легированные алмазоподобные покрытия триботехнического назначения // Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин / Под ред. Москвитина Г.В. М.: ЛЕНАНД, 2013. С. 78–113.
3. Хруцов М.М., Атаманов М.В., Марченко Е.А., Петржик М.И., Левин И.С. Алмазоподобные нанокompозитные покрытия $a\text{-C:H:Cr}$ – структурное состояние, механические и трибологические свойства // Изв. РАН. Сер. физическая. 2014. Т. 78. № 10. С. 1257–1265.
4. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: Получение, свойства, применение. СПб: Профессинал, 2011. 534 с.
5. Андреев М.А., Чекан В.А., Маркова Л.В. Кузнецова Т.А. Атомносиловая микроскопия, как метод исследования структуры тонких ионно-лучевых покрытий на основе хрома // 4-й Белорусский семинар по СЗМ: Сборник докладов. Гомель: ИММС НАНБ. 2000. С. 60–63.
6. Хруцов М.М., Атаманов М.В., Шевченко Н.В., Марченко Е.А., Левин И.С., Петржик М.И., Мирошниченко В.И., Антонова О.С., Рэйляну М.Д. Хромуглеродные покрытия на основе хрома и детонационных наноалмазов: Получение методом магнетронного распыления, особенности фазового состава и трибологические свойства // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2018. № 2. С. 44–53.
7. Хруцов М.М., Свешников С.В. К методике рентгеновского исследования диффузного фона тонких аморфных и наноструктурированных покрытий, конденсированных на подложки // Наноинженерия. 2012. № 8. С. 37–40.
8. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 631 с.
9. Комбалов В.С. Методы и средства испытаний на трение и износ конструкционных и смазочных материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 2008. 384 с.
10. Gassner G., Patscheider J., Mayerhofer P.H. Hagedus E., Hegedius E., Toth L., Kovacs I., Pécz B., Srot V., Scheu C., Mitterer C. Structure of sputtered nanocomposite $\text{CrC}_x/a\text{-C:H}$ thin films // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24. № 4. P. 1837–1843.
11. Hibbs M.K., Sundgren J.-E., Johansson B.O., Jacobson B.E. The microstructure of reactively sputtered Ti–N films containing the Ti_2N phase // Acta Metal. 1985. V. 33. № 5. P. 797–803.
12. Sundgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings // Thin Solid Films. 1985. V. 128. P. 21–44.