# ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.3'781:539.538

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Cu, Cu–C И DLC

© 2019 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев<sup>*a*, \*</sup>, А. В. Бондарев<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия \*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru Поступила в релакцию 30.05.2018 г.

После доработки 16.10.2018 г. Принята к публикации 03.12.2018 г.

Методом магнетронного напыления получены покрытия в системе Cu–C с различным содержанием углерода, а также однокомпонентные покрытия Cu и C. Структура покрытий исследована с использованием растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Механические и трибологические свойства определены с помощью наноиндентирования и испытаний по схеме "стержень–диск". Установлено, что при введении углерода в состав покрытий на основе меди наблюдается уплотнение структуры, уменьшение размера кристаллитов с 35 до 21 нм. Обнаружено, что по характеристикам покрытия Cu–C превосходили покрытия Cu. Полученные по лучшим режимам покрытия Cu–C обладали твердостью >1.5 ГПа и коэффициентом трения ~0.19.

*Ключевые слова:* покрытия, пленки, медь, Cu–C, DLC, механические и трибологические свойства **DOI:** 10.1134/S0015323019050085

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из задач современного материаловедения является получение антифрикционных покрытий, обладающих сочетанием высокой твердости и износостойкости с низким коэффициентом трения, для использования в различных узлах трения [1]. В последние годы значительное внимание уделяется получению покрытий на основе меди [2, 3], что связано с ее относительно низким коэффициентом трения и высокой теплопроводностью, необходимой для эффективного отвода тепла из зоны трения. Кроме того, медь обладает высоким коэффициентом распыления, благодаря чему растет скорость осаждения покрытий, и уменьшаются затраты при их нанесении [4]. Повышения трибологических характеристик меди можно добиться путем введения в нее слоистой твердой смазки, например, графита. Для композиционных покрытий на основе латуни и бронзы с ростом содержания графита было установлено монотонное уменьшение коэффициента трения и увеличение приведенного износа [2, 3]. Ранее исследованные покрытия Cu-C были получены с применением методов катодно-дугового испарения [5], химического осаждения с активацией электронно-циклотронным резонансным разрядом [6], термоионного вакуумного дугового испарения [7], магнетронного распыления [4, 8, 9].

Метод магнетронного распыления наиболее перспективен, поскольку обеспечивает минимальную шероховатость и дефектность [10], высокую плотность и адгезию покрытий [10, 11], позволяет минимизировать нагрев подложки [12], а также легко управлять характеристиками осаждаемого материала [13, 14]. В настоящей работе покрытия в системе Cu-C были получены методом магнетронного распыления одинарной мозаичной мишени при дистанции, обеспечивающей равномерность атомарного потока [15]. Расположение сегментов варьировалось по аналогии с работой [16], посвященной покрытиям Си-В. Цель данной работы – исследование структуры и свойств антифрикционных покрытий Си-С, а также образцов однокомпонентных покрытий, нанесенных из С-и Си-мишеней.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия Cu–C наносились методом магнетронного напыления. В качестве катода использовали литую медную мишень М-1 (покрытия Cu), мишень из углерода марки МПГ-6 (покрытия DLC), а также мозаичные мишени (покрытия Cu–C). Мозаичные мишени состояли из спеченных порошковых сегментов Cu и сегментов C, вырезанных из заготовки МПГ-6. Использова-

Покрытие	Мишень	<i>Р</i> , Па	<i>U</i> , B	<i>I</i> , A	<i>t</i> , мин	С, ат. %
1	Cu	0.2	400	1.0	30	0
2	9C/16Cu	0.1	500	0.4	30	1
3	13C/12Cu	0.2	500	0.5	30	7
4	13C/12Cu	0.2	550	0.4	45	4
5	15C/10Cu	0.1	500	0.3	30	6
6	15C/10Cu	0.1	700	0.6	45	11
7	15C/10Cu	0.2	600	0.3	45	10
8	С	0.2	650	0.9	60	100

Таблица 1. Параметры осаждения и содержание углерода в покрытиях

лись следующие наборы сегментов 9С/16Си, 13С/12Си и 15С/10Си по аналогии с [16] (табл. 1).

Для получения формовок Си сегментов использовался гидравлический пресс марки 2ПГ-125. Прессование велось в квадратной стальной пресс-форме с линейными размерами 23 × 23 мм при давлении 2 т/см<sup>2</sup>. Затем проводилось спекание полученных формовок в графитовой засыпке (ГОСТ 7657-84) в муфельной печи сопротивления SNOL-7.2/1200. Спекание проходило при температуре 850°С в течение 1 ч.

В качестве подложек для осаждения покрытий использовали диски из стали 12X18H10T и пластины монокристаллического кремния КЭФ-4.5 (100). Подложки подвергали ультразвуковой очистке в среде изопропанола в течение 3 мин. Очистку подложек в вакууме осуществляли путем их нагрева до температуры 300°C и травления ионами Ar+ с энергией 1.5–2 кэВ в течение 5 мин. Параметры осаждения покрытий представлены в табл. 1.

При нанесении покрытий давление рабочего газа (Ar) в рабочей камере составляло 0.1–0.2 Па. Напыление проводили при токе от 0.3 до 1 А и напряжении 0.4–0.7 кВ. Дистанция от мишени до подложки – 80 мм. Время осаждения составляло 30–60 мин и выбиралось, исходя из скорости распыления так, чтобы получить близкие по толщине покрытия. Температура подложек поддерживалась на уровне 300°С.

Химический состав покрытий определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (OЭСТР) [17] с использованием установки PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon). Структуру покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400. Съемку проводили во вторичных электронах при различных ускоряющих напряжениях. Фазовый состав покрытий определяли с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 с монохроматизированным Си*К*α-излучением. Углеродсодержащие образцы исследовались методом Рамановской спектроскопии на приборе LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon) с использованием лазера с длиной волны 514 нм. Механические свойства покрытий определяли с помощью прецизионного нанотвердомера Nano-Hardness Tester (CSM Instruments). Испытания на износостойкость покрытий проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments), работающей по схеме "стержень-диск". Испытания проводили с использованием в качестве контртела шарика из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 6 мм, нагрузка составляла 1H, линейная скорость 10 см/с. Канавки износа исследовали с помощью оптического профилометра Wyko-1100NT фирмы Veeco.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный профиль распределения химических элементов по глубине в покрытиях Cu–C представлен на рис. 1. Результаты ОЭСТР показали, что основные компоненты в покрытиях распределены равномерно по толщине, а увеличение содержания С в мишени приводит к росту его концентрации в покрытиях.

В табл. 1 представлены результаты определения концентрации углерода, полученные путем усреднения его концентрации по толщине по-



**Рис. 1.** Профиль распределения химических элементов по глубине для покрытия 7 (Cu-10C).

765



Рис. 2. СЭМ-изображения покрытий 1 (Cu) (a), 4 (Cu–4C) (б), 5 (Cu–6C) (в), 8 (DLC) (г).

крытий. Стоит отметить повышенное содержание кислорода в некоторых покрытиях. Это может быть связано с несколькими причинами. Присутствие примеси кислорода в DLC связано с тем, что углеродная мишень имеет низкий коэффициент распыления, в результате происходит накапливание в покрытии остаточного кислорода из вакуумной камеры установки. С этим же эффектом связано более высокое содержание О во всех углеродсодержащих покрытиях. Также возможно проникновение его атомов из материала сегментов, полученных порошковой технологией.

Микрофотографии покрытий Cu, Cu–C и DLC представлены на рис. 2. Видно, что Cu-покрытие имеет рыхлую пористую структуру. Формирование рыхлой высокодефектной структуры в Cuпокрытиях может быть связано с перегревом поверхностных слоев мишени и формированием капельной фазы в потоке осаждаемого вещества.

Плотность покрытий Си при введении углерода значительно возросла. Это может быть обусловлено уменьшением доли капельной и осколочной фазы в потоке осаждаемого вещества. Кроме того, углерод, который не имеет растворимости в меди, препятствует формированию крупных кристаллитов Cu, осаждаясь по границам зерен меди и препятствуя их коалесценции. Наиболее плотной структурой без видимых дефектов обладает покрытие DLC.

Рентгеновские дифрактограммы покрытий 1 (Cu) и 4 (Cu–4C) представлены на рис. 3. Для обоих образцов были обнаружены линии, соответствующие ГЦК-фазе Cu и кремниевой подложке. В случае Cu–C присутствовал также пик в положении  $2\Theta = 22$  град, который соответствует аморфным прослойкам на основе углерода.

Из рис. 3 видно, что введение С приводит к уширению дифракционных линий, что является следствием уменьшения размера кристаллитов. Периоды решетки a и размеры кристаллитов D, рассчитанные по данным РФА, представлены в табл. 2. Близость значений периодов решетки покрытий 1 (Cu) и 4 (Cu–4C), а также их незначительное отличие от периода решетки объемной

№ образца	Величина	Cu (111)	Cu (200)	Cu (220)	Cu (311)
1 (Cu)	<i>а</i> , нм	0.3619	0.3614	0.3619	0.3616
	<i>D</i> . нм	35	24	22	19
4 (Cu–4C)	а, нм	0.3611	0.3628	0.3619	0.3619
	<i>D</i> , нм	21	11	12	7

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа



**Рис. 3.** Дифрактограммы покрытий 1 (Cu) – а и 4 (Cu–4C) – б.

меди (0.3615 нм), свидетельствует о том, что атомы углерода формируют отдельную аморфную фазу. Средний размер кристаллитов, определенный по уширению линии (111) с помощью формулы Шеррера, в Си-покрытии составил 35 нм, а в Си–4С – 21 нм. Это подтверждает тот факт, что измельчение структуры покрытий связано с прерыванием роста зерен меди аморфными прослойками углерода.

Наиболее эффективным методом изучения структуры углеродсодержащих материалов является Рамановская спектроскопия. Спектры покрытий 8 (DLC) и 3 (Cu–7C) представлены на рис. 4. Полученные спектры являются типичными для углерода. В них наблюдаются 2 полосы: G с частотой максимума 1560–1600 см<sup>-1</sup> и D с частотой максимума 1350–1420 см<sup>-1</sup>. Обе полосы обусловлены углеродными *sp*<sup>2</sup>-связями.



**Рис. 4.** Рамановские спектры покрытий 8 (DLC) (а) и 3 (Cu-7C) (б, в).

В табл. 3 приведены частоты максимумов полос D и G, а также отношение интенсивностей в максимумах. Положение максимумов полос было определено с помощью разложения экспериментального рамановского спектра на гауссовы компоненты.



**Рис. 5.** Коэффициенты трения покрытий 1 (Cu) – а; 2 (Cu–1C) – 6; 3 (Cu–7C) – в; 4 (Cu–4C) – г; 7 (Cu–10C) – д; 6 (Cu–11C) – е; 8 (DLC) – ж при пробеге 50 м.

Сравнение части рамановского спектра образца 3 (Cu–7C) в низкочастотной области со спектрами CuO и Cu<sub>2</sub>O показало, что оба оксида присутствуют в покрытии. Сложность идентификации оксидных фаз методом рентгенофазового анализа, скорее всего, связана с их малой долей в покрытии и малым размером зерен. Кроме того, высокая химическая активность меди может приводить к формированию оксидов на поверхности покрытий в результате длительного нахождения на воздухе. Таким образом, в покрытиях Cu–C формируется нанокомпозиционная структура, состоящая из нанокристаллитов Cu,  $\alpha$ -C и оксидных фаз CuO и Cu<sub>2</sub>O.

Механические свойства покрытий, такие как твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (R) и показатель пластичности

Таблица 3. Результаты Рамановской спектроскопии покрытий DLC и Cu-C

Покрытие	$G, см^{-1}$	D, см <sup>-1</sup>	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$
8 (DLC)	1376	1579	1.25
3 (Cu-7C)	1391	1583	0.91

Таблица 4. Результаты наноиндентирования

(H/E), определенные методом наноиндентирования, представлены в табл. 4. Важность механических свойств помимо прочего обусловлена их влиянием на трибологические характеристики. Обычно, износостойкость материала определяется его твердостью. Однако в ряде случаев, в том числе для углеродсодержащих материалов, износостойкость наиболее полно характеризуется величиной H/E [18], также важным параметром, описывающим стойкость к пластической деформации, является соотношение  $H^3/E^2$  [19, 20].

Медные покрытия с рыхлой структурой и относительно большими размерами кристаллитов показали самые низкие механические свойства. Введение С в покрытия позволило увеличить твердость примерно в 4 раза, модуль упругости – в 2 раза и показатель пластичности – в 2–3 раза. Данный эффект связан с формированием нанокомпозиционной структуры. Углерод способствует измельчению зерен ГЦК-фазы и препятствует межзеренному проскальзыванию.

Зависимости коэффициента трения (*f*) полученных в работе покрытий от пробега представлены на рис. 5. Введение С положительно сказывается на трибологических свойствах Си-покрытий.

Коэффициенты трения всех (за исключением покрытия 2 (Си-1С)) углеродсодержащих образцов ниже, чем у Си. Высокая концентрация графитовых связей в покрытиях приводит к формированию твердой смазки на поверхности образцов и, как следствие, уменьшению коэффициента трения. Оптимального результата удалось добиться для покрытия 6 (Cu–11C), с максимальным содержанием углерода, коэффициент трения которого составил 0.19. В целом, результаты демонстрируют, что концентрация С неоднозначно влияет на коэффициент трения покрытий, хотя возможно на них также оказывает влияние оксиды меди, формирующиеся из-за повышенной концентрации О в покрытиях. Так, в образце 2 (Си–1С) положительный эффект углерода нивелировался за счет повышения содержания кислорода в покрытии вследствие перехода от объемной литой мишени Си к мозаичной 9С/16Си, содержащей порошковые сегменты. Тем не менее при оптимальных условиях удалось получить покрытия с коэффициентом трения более, чем в 2 раза мень-

Покрытие	<i>Н</i> , ГПа	<i>Е</i> , ГПа	$H/E \times 10^2$	$H^3/E^2 \times 10^3$ , ГПа	<i>R</i> , %	f	$V_{\rm w} \times 10^6$ , мм <sup>3</sup> /(Н м)
1 (Cu)	0.4	38	1.1	0.04	6	0.40	82.7
2 (Cu–1C)	0.7	29	2.4	0.41	13	0.43	7.5
4 (Cu–4C)	1.6	70	2.3	0.84	15	0.33	6.8
6 (Cu-11C)	1.8	62	2.9	1.52	18	0.19	4.1
8 (DLC)	21	159	13.2	366.32	75	0.16	0





**Рис. 6.** 3D – а и 2D – б изображения бороздки износа образца 5 (Cu–6C).

шим, чем f для Cu-пленок и близком к результатам, полученным для DLC. Износостойкость покрытий была определена из данных оптической профилометрии (рис. 6).

Покрытие Си имело приведенную скорость износа ( $V_w$ ), равную 82.7 × 10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/(H м). Покрытия Си–С с низким содержанием углерода демонстрировали значения (6.8–7.5) × 10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/(H м), повышение концентрации С приводило к снижению скорости износа до 4.1 × 10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/(H м). В случае покрытия DLC видимых следов износа на поверхности образца не было.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода магнетронного распыления мозаичных мишеней были получены покрытия в системе Cu–C с содержанием углерода от 1 до 11 ат. %, а также однокомпонентные покрытия Cu и C. Покрытия Cu–C обладали более плотной и мелкозернистой структурой по сравнению с базовым покрытием Cu и содержали зерна ГЦК-фазы на основе меди размером ~20 нм, а также прослойки из  $sp^2/sp^3$  связанного углерода.

Обнаружено, что по механическим и трибологическим характеристикам покрытия Cu–C превосходили покрытия Cu, обладая твердостью до 1.8 ГПа (0.4 ГПа у Cu), коэффициентом трения ~0.19 (~0.42 у Cu) и скоростью износа до 4.1 ×  $\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/(H · м), что в 20 раз ниже, чем у Cu.

Авторы выражают благодарность П. Труханову за помощь в проведении исследований и К.А. Купцову за помощь в обработке рамановских спектров. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (Госзадание № 11.7172.2017/8.9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 1032–1114.
- Ghorbani M., Mazaheri M., Afshar A. Wear and friction characteristics of electrodeposited graphite-bronze composite coatings // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 190. P. 32–38.
- Ghorbani M., Mazaheri M., Khangholi K., Kharazi Y. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 148. P. 71–76.
- Musil J., Louda M., Soukup Z., Kubásek M. Relationship between mechanical properties and coefficient of friction of sputtered a-C/Cu composite thin films // Diamond Related Mater. 2008. V. 17. P. 1905–1911.
- Пилипцов Д.Г., Рогачев А.В., Федосенко Н.Н. Свойства медь-углеродных композиционных пленок, полученных в плазме // Материалы международной конференции INTERMATIC. 2011. С. 180–183.
- Lee J.K., Li Y.B., Lee S.W. Effect of Hydrogen Content on Characteristics of Cu/C: H Films Coated on Polyethylene Terephthalate Substrate Prepared by ECR-MOCVD Coupled with a Periodic DC Bias // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 510–511. P. 666–669.
- Lungu C.P., Tudor A., Mustata I., Zaroschi V., Lungu A.M., Pompilian O., Porosnicu C., Chiru P., Vlase M. Low friction C-Cu, C-Sn films prepared by thermionic vacuum arc method // Proceedings of the 7th international conference "The" Coatings in manufacturing engineering. 2008. P. 440–447.
- Fei C., Gao-hui W., Long-tao J., Guo-qin C. Application of Cu–C and Cu–V alloys in barrier-less copper metallization // Vacuum. 2015. V. 122. P. 122–126.
- 9. Javid A., Kumar M., Yoon S., Lee J.H., Han J.G. Sizecontrolled growth and antibacterial mechanism for Cu:C nanocomposite thin films. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 237–244.
- Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moorec J.J. Comparative investigation of Ti–Si–N films magnetron sputtered using Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Ti and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + + TiN targets // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 182. P. 204–214.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 104–111.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 120 № 7 2019

- Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Firestein K.L., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Golberg D., Shtansky D.V. Mechanical properties of decellularized extracellular matrix coated with TiCaPCON film // Biomed. Mater. 2017. V. 12. P. 035014.
- Musil J., Karvánková P., Kasl J. Hard and superhard Zr–Ni–N nanocomposite films // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 139. P. 101–109.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching and impact-loading behavior of hard CrB<sub>2</sub> and Cr-B-N films // Tribol. Lett. 2016. V. 63. P. 1–11.
- Ширяев С.А., Атаманов М.В., Гусева М.И., Мартыненко Ю.В., Митин А.В., Митин В.С., Московкин П.Г. Получение и свойства композиционных покрытий на основе металл-углерод с нанокристаллической структурой // ЖТФ. 2002. Т. 72. С. 99–104.
- 16. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shvyndina N.V., Bondarev A., Levashov E.A. Structure and properties of tri-

bological coatings in Cu–B system // Phys. Met. Metal. 2014. V. 115. P. 716–722.

- Winchester M.R., Payling R. Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review // Spectrochimica Acta Part B 2004. V. 59. P. 607–666.
- Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // Wear. 2000. V. 246. P. 1–11.
- Levashov E.A., Petrzhik M.I., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Valiev R.Z., Gunderov D.V., Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Smolin A.Yu. Nanostructured titanium alloys and multicomponent bioactive films: Mechanical behavior at indentation // Mater. Sci. Eng.: A. 2013. V. 570. P. 51–62.
- Piedrahita W.F., Aperador W., Caicedo J.C., Prieto P. Evolution of physical properties in hafnium carbonitride thin films // J. Alloys Compounds. 2017. V. 690. P. 485–496.