

УДК 539.231

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА, ОСАЖДЕННЫХ НА Ti–C СЛОИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2022 г. С. А. Плотников^{a, *}, А. П. Рубштейн^a, А. Б. Владимиров^a

^aИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: sp555555@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 18.07.2021 г.

Принята к публикации 25.07.2021 г.

Исследована износостойкость алмазоподобных а-С:Н-покрытий, нанесенных на подложки из стали марки Р6М5 через промежуточные слои Ti–C с концентрацией титана от 10 до 90%. Покрытия а-С:Н толщиной 1500 нм получали методом деструкции ацетилена в плазме несамостоятельного разряда, генерируемой электронным пучком в смеси ацетилена и аргона. Слои Ti–C, толщиной ~100 нм, получали дуговым распылением титанового катода марки ВТ-1-0 в атмосфере ацетилен-аргоновой плазмы несамостоятельного разряда. Парциальное давление аргона поддерживали постоянным (0.03 Па), ацетилена – варьировали от 0.01 до 1 Па. Увеличение давления ацетилена сопровождалось снижением концентрации титана в Ti–C. Тестирование покрытий в струе частиц карбида кремния со средним размером 100 мкм, падающих нормально к поверхности со скоростью 10 м/с, показало, что состав и структура промежуточных слоев оказывает существенное влияние на стойкость а-С:Н-покрытий. Повышение содержания углерода в Ti–C сопровождается уменьшением размера кристаллических включений в аморфной матрице, что увеличивает вероятность образования межфазных границ, которые тормозят движение и генерацию дислокаций (источника зарождения трещин), продвижение которых разрушает твердое покрытие. Наличие аморфного углерода в Ti–C способствует хорошей межслоевой адгезии. При осаждении а-С:Н на Ti–C происходит когезионное сцепление между одинаковыми фазами (углеродными) и адгезионное сцепление между разными фазами (углеродной и карбидом титана).

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, адгезия, несамостоятельный разряд, ацетилен, износостойкость, промежуточные TiC-слои.

DOI: 10.31857/S1028096022040112

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия из алмазоподобного углерода являются технологически перспективным материалом для снижения изнашивания поверхности различных изделий. Такие покрытия обладают высокой износостойкостью. Но их стойкость ограничена вследствие высоких внутренних напряжений, которые приводят к разрушению покрытий из-за растрескивания и постепенного отслаивания отдельных фрагментов от подложки.

Осаждение алмазоподобного углерода из аргон-ацетиленовой плазмы несамостоятельного разряда (а-С:Н) требует особого внимания, в частности, к теплоотводу от подложки и вакуумным условиям в рабочей камере. Охлаждение деталей до комнатной температуры после осаждения покрытия создает дополнительные напряжения на границе покрытие–подложка, так как

коэффициент термического расширения алмаза $(1-2) \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в 5–10 раз ниже, чем у металлов. Это ослабляет адгезию покрытия и зачастую приводит к самопроизвольному отслоению. При плохих вакуумных условиях (низкий вакуум, грязные стенки камеры и держатель) возрастает вероятность образования на границе покрытие–подложка нитридных и оксидных включений, что также приводит к значительному ослаблению адгезии. Поэтому, как правило, между покрытием из алмазоподобного углерода и изделием осаждают промежуточный адгезионный слой из карбидообразующего металла. Структуры на основе титана и углерода обладают высокой твердостью, низким коэффициентом трения, химической стойкостью, относительно невысокими внутренними напряжениями и стойкостью к износу [1, 2]. Для реализации максимальных механических свойств таких покрытий (твердость и прочность)

кристаллиты карбида титана (TiC) в аморфной алмазоподобной матрице толщиной 1–2 атомных слоя должны иметь размер 3–6 нм, правильную структуру с минимальным числом нарушений [3].

Разрушение твердых монофазных покрытий происходит в результате возникновения, ветвления и распространения трещин. Для повышения стойкости применяют многофазные покрытия, поскольку в них возможно торможение трещин на границах между разными фазами. Ранее было установлено, что в покрытиях системы титан–углерод (Ti–C), получаемых одновременным осаждением титана и углерода из плазмы титановой дуги в аргон-ацетиленовой плазме несамостоятельного разряда, образуются как твердые, так и пластичные фазы [4]. При низких концентрациях углерода < 50 ат. % Ti–C-покрытия состоят из смеси аморфного Ti и частиц карбида титана TiC. При концентрациях углерода более 50 ат. % покрытия состоят из аморфного углерода а-С:Н с включениями TiC [5, 6].

Целью настоящей работы было осаждение покрытий а-С:Н на подложки из стали через промежуточный слой Ti–C различного состава и исследование их износостойкости в потоке ускоренных твердых частиц. Выбор Ti–C в качестве промежуточного слоя обусловлен тем, что при осаждении а-С:Н и Ti–C используется генерация углеродной плазмы в несамостоятельном разряде. Для Ti–C одновременно используется генерация титановой плазмы в постоянном дуговом разряде. Таким образом, осаждение а-С:Н и Ti–C проводится в одном вакуумном цикле.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок проводили на установке УВНИПА-1-001, дополнительно укомплектованной источником электронов на основе дугового разряда с самонакаливаемым полым катодом, что дает возможность осаждать углеродные алмазоподобные покрытия путем деструкции углеводородов в плазме пульсирующего (50 кГц) несамостоятельного разряда [7].

Покрытия осаждали на образцы из инструментальной стали марки R6M5 (20 × 20 × 2 мм), прошедшие закалку при 1230°C и трехкратный отпуск при температуре 550–570°C, твердостью до 9.5 ГПа. Образцы стали марки R6M5 шлифовали, затем полировали до средней шероховатости 0.05 мкм. Перед осаждением покрытий образцы промывали в спирте в ультразвуковой ванне. После установки в рабочую камеру напылительной установки образцы дополнительно очищались бомбардировкой ионами аргона с использованием ионного источника “Радикал”. Промежуточные слои Ti–C, толщиной ~100 нм, получали дуговым распылением титанового катода марки

BT-1-0 в атмосфере ацетилен-аргоновой плазмы несамостоятельного разряда. Парциальное давление аргона поддерживалось постоянным (0.03 Па), ацетилена – варьировалось от 0.01 Па до 1 Па. Увеличение давления ацетилена сопровождалось ростом концентрации углерода в Ti–C. Дополнительная ионизация газовой смеси обеспечивалась источником широкого электронного пучка (10 А, 300 эВ), работающего в импульсно-периодическом режиме (10 мкс, 50 кГц) [7]. А-С:Н-покрытия толщиной 1.5 мкм получали методом деструкции ацетилена в смеси ацетилена с аргоном (30% Ar, 70% C₂H₂, P_{смеси} = 0.2 Па.) в плазме несамостоятельного импульсно-периодического разряда (напряжение разряда U = 300 В, ток разряда I = 3 А, напряжение смещения 10 В, частота 50 кГц) [8, 9]. Для исключения влияния толщины и качества покрытия на износостойкость все а-С:Н-покрытия наносили в одном вакуумном процессе на подложки из R6M5 с предварительно осажденными слоями Ti–C разного состава. Толщину покрытия и состав Ti–C слоев определяли при использовании растрового электронного микроскопа QUANTA-200 с приставкой EDAХ. Структуру отдельных слоев исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-200-СХ. Для этого пленки толщиной 50 нм осаждали на медную фольгу [5, 10]. Твердость покрытий измеряли на твердомере ПМТ-3. Для этого использовали зависимость твердости H_v от глубины внедрения индентора d при разных нагрузках. Для определения твердости линейную часть зависимости f = H_v(d) экстраполировали на ось OY. Такой метод позволяет качественно оценивать твердость покрытия [11].

Тестирование покрытий на износостойкость проводили в струе частиц карбида кремния SiC со средним размером 100 мкм, падающих нормально к поверхности со скоростью 10 м/с. Струя частиц создавалась центробежным ускорителем роторного типа. Образцы устанавливали в держатели с диафрагмой, диаметр которой был меньше размера образца. Это исключало вероятность скалывания покрытия на краях образца. Для равномерного изнашивания струю сканировали по поверхности покрытия. Одновременно испытывали до 10 образцов. Контролем служили подложки из стали марки R6M5 без покрытия. После определенной дозы порошка образцы доставали, очищали и взвешивали на аналитических весах. При расходовании одного килограмма порошка на образец падало 1.77 × 10⁶ частиц. Относительная интенсивность изнашивания покрытий рассчитывалась из соотношения I/I₀ = (m/m_п + 1)⁻¹, где I, I₀ – интенсивность изнашивания материала покрытия и подложки соответственно. Параметры: m – разность между потерей веса материала под-

ложки и потерей веса образца с полностью изношенным покрытием при одной и той же дозе абразива и m_c – вес изношенного покрытия определялись экспериментально по кривым изнашивания (рис. 1) [12]. Для количественного описания износостойкости покрытия использовали также величину N_n , равную дозе порошка, необходимой для полного удаления покрытия (частиц/см²).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены зависимости содержания титана в Ti–C от парциального давления ацетилена C₂H₂ в смеси с аргонном. При малых давлениях ацетилена ($P_{C_2H_2} < 0.1$ Па) титановая дуга с током 50 А и электронный пучок с током 10 А и энергией 300 эВ обеспечивают почти полное разложение ацетилена. Ионы титана, захватывая ионы углерода, образуют карбид титана. Избыточные ионы титана осаждаются в виде аморфной фазы. При увеличении давления C₂H₂ до 0.1 Па происходит быстрое снижение концентрации титана и рост концентрации углерода до 50 ат. %, что соответствует стехиометрическому составу TiC. С увеличением рабочего давления свыше 0.3 Па в плазме также формируются карбидные частицы, а избыточные ионы углерода (не связанные с титаном) формируют в покрытии аморфную углеродную фазу а-C:H.

Такая структура была ранее подтверждена путем измерения плотности Ti–C в зависимости от содержания титана и ее сравнением с расчетной [5]. Расчеты проводили из условий, что при концентрациях титана более 50 ат. % Ti–C состоит из смеси Ti и частиц карбида TiC, а при концентрациях титана менее 50 ат. % – из TiC и аморфного углерода а-C:H. Изучение структуры промежуточных слоев Ti–C с помощью ПЭМ на просвет показало наличие в пленке кристаллических образований (рис. 3).

В слоях с высокой концентрацией титана в темном поле хорошо видны частицы TiC, средний размер которых составляет 2.6 нм (рис. 3а). Картина дифракции электронов содержит кольца и слабое гало. Расчет межплоскостных расстояний для видимых линий показал, что в пленке образуются частицы карбида титана. С уменьшением содержания титана в Ti–C размер кристаллических образований также уменьшается (табл. 1). пленка Ti–C с преобладанием в структуре углерода имеет аморфную структуру (рис. 3б). На темнопольном изображении видны частицы, размер которых не превышает 2.0 нм. На картине дифракции на фоне гало видны очень слабые размытые линии, совпадающие с линиями TiC. Таким образом, по мере роста содержания углерода в пленке происходит измельчение зерна. Как бы-

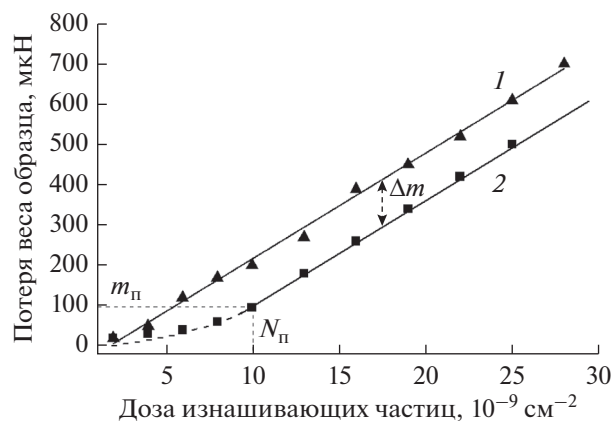


Рис. 1. Вид зависимостей потери веса образца от дозы изнашивающего порошка: 1 – образец из стали; 2 – из стали с покрытием.

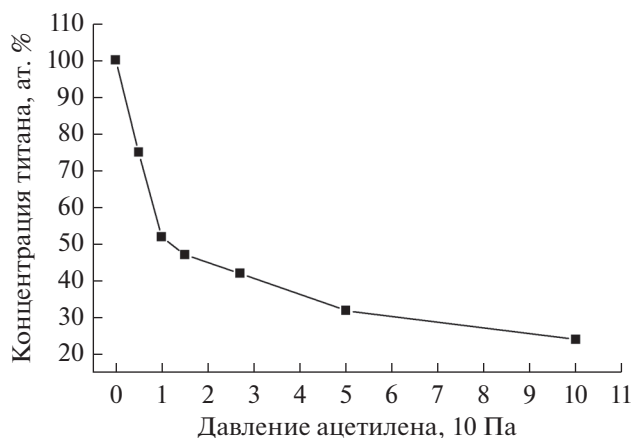


Рис. 2. Зависимость концентрации в Ti–C от парциального давления ацетилена C₂H₂ в аргон-ацетиленовой смеси.

ло показано ранее [5], размер зерна влияет на формирование межфазных границ и их объемную долю.

В табл. 1 представлены характеристики Ti–C-покрытий и данные по количественным оценкам износостойкости покрытий. Относительная скорость изнашивания а-C:H и стали марки Р6М5 обозначена ξ . Относительная скорость изнашивания всех покрытий меньше единицы, т.е. нанесение покрытия на сталь повышает ее стойкость к эрозионному воздействию твердых частиц.

Тестирование на износостойкость показало, что для удаления а-C:H, нанесенного на промежуточный слой Ti–C состава Ti_{0.1}C_{0.9} с наименьшим размером кристаллических включений (2 нм) и высокой твердостью, требуется наибольшего количества изнашивающего порошка. Кроме того, это покрытие является наиболее стойким по отношению к стали марки Р6М5. С уменьшением

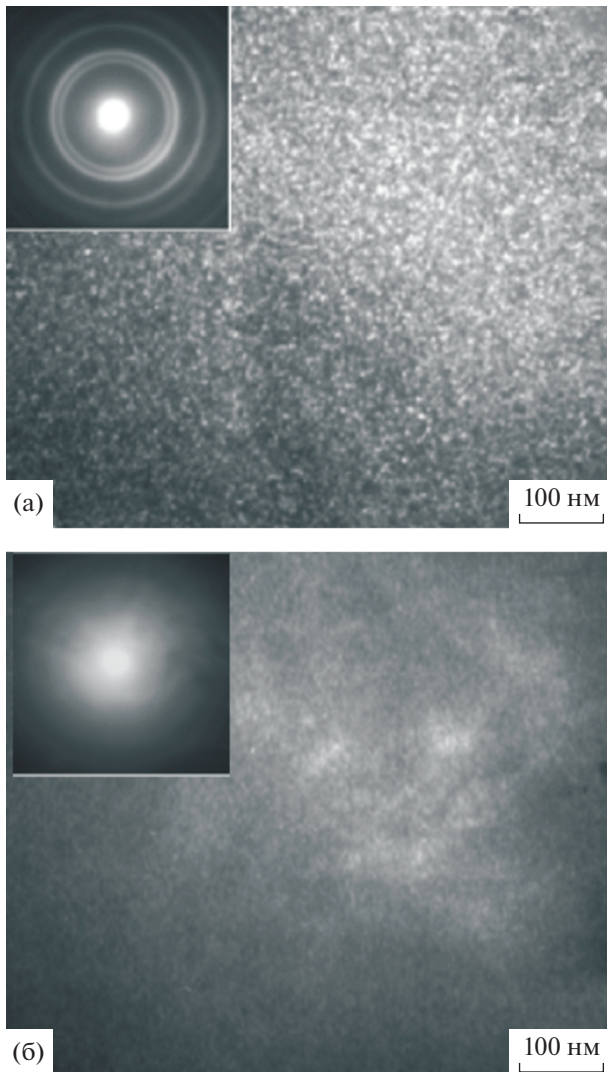


Рис. 3. Темнопольные изображения в рефлексах типа (111) структуры Ti и картины дифракции электронов (левый верхний угол): а – Ti–C с содержанием титана 70 ат. %; б – с содержанием титана 20 ат. %.

твердости промежуточного слоя и ростом размера кристаллических включений относительная скорость изнашивания покрытий а-С:Н растет, количество частиц, необходимое для полного удаления покрытия, соответственно уменьшается (образцы № 2–6).

Размер кристаллитов уменьшается с увеличением доли аморфного углерода, что сопровождается ростом площади поверхностей раздела [5]. Эти поверхности раздела или границы между разными фазами являются барьером на пути распространения трещин, эффективно препятствуя разрушению покрытия и его отслаиванию от подложки. Это подтверждается результатом тестирования покрытия а-С:Н, нанесенного на промежуточный титановый слой (образец № 7). Отсутствие границ раздела в промежуточном слое существенно снижает $N_{\text{п}}$ и ξ . Однако, стоит отметить, что наличие промежуточного слоя из карбидообразующего металла улучшает стойкость покрытия. Действительно, наибольшая скорость изнашивания характерна для а-С:Н-покрытия, нанесенного непосредственно на стальную подложку без промежуточного слоя.

Наличие аморфного углерода в Ti–C способствует хорошей межслоевой адгезии. При осаждении а-С:Н на Ti–C происходит когезионное сцепление между одинаковыми фазами (углеродными) и адгезионное сцепление между разными фазами (углеродной и карбидом титана). При увеличении содержания углерода в Ti–C увеличивается объемная доля аморфного углерода, что сопровождается преобладанием более прочного когезионного сцепления на границе Ti–C–а-С:Н, которая также является барьером для распространения трещин.

Таблица 1. Характеристики покрытий

№ образца	Промежуточный слой	Размер кристаллитов в Ti–C (L), нм	Твердость слоя Ti–C (H_v), ГПа	Покрытие	$N_{\text{п}} \times 10^6$, част./см ²	ξ , отн. ед.
1	–	–	–	а-С:Н	48	0.66
2	Ti _{0.1} C _{0.9}	2	40	–	80	0.15
3	Ti _{0.3} C _{0.7}	2.2	32	–	76	0.20
4	Ti _{0.5} C _{0.5}	2.4	29	–	73	0.24
5	Ti _{0.7} C _{0.3}	2.6	21	–	65	0.38
6	Ti _{0.9} C _{0.1}	4	10	–	58	0.58
7	Ti	–	–	–	53	0.61
8	–	–	–	R6M5 без покрытия	–	1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована износостойкость алмазоподобных покрытий а-С:Н, нанесенных на подложки из стали марки Р6М5 через промежуточные слои Ti–C с концентрацией Ti от 10 до 90%. Для осаждения покрытий и промежуточных слоев использовали технологию, основанную на деструкции C₂H₂ в плазме несамостоятельного разряда, генерируемой электронным пучком в смеси C₂H₂ и Ar, и технологию дугового распыления Ti в атмосфере ацетилен-аргоновой плазмы несамостоятельного разряда. Содержание углерода в Ti–C варьировали изменением парциального давления C₂H₂. Тестирование покрытий в струе частиц SiC размером около 100 мкм, падающих нормально к поверхности со скоростью 10 м/с, показало, что состав и структура промежуточных слоев оказывает существенное влияние на стойкость покрытий а-С:Н. Установлено уменьшение размера кристаллических включений в Ti–C с ростом содержания углерода. Размер кристаллитов влияет на образование межфазных границ, которые тормозят движение и генерацию дислокаций (источника зарождения трещин), продвижение которых разрушает твердое покрытие. Наличие аморфного углерода в Ti–C способствует хорошей межслоевой адгезии. При осаждении а-С:Н на Ti–C происходит когезионное сцепление между одинаковыми фазами (углеродными) и адгезионное сцепление между разными фазами (углеродной и карбидом титана).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Функция”,

№ АААА-А19-119012990095-0), при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-48-660065).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A., Sánchez-López J.C.* // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 1662.
2. *Rubshtein A.P., Vladimirov A.B., Plotnikov S.A.* // *Solid State Phenomena*. 2018. V. 279. P. 153.
3. *Vitu T., Polcar T., Cvrcek L.* // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. P. 5790.
4. *Wang Y., Zhang X., Wu X.* // *Materials Science and Engineering*. 2008. V. A 488. P. 112.
5. *Trakhtenberg I.Sh., Gavrilo N.V., Plotnikov S.A., Vladimirov A.B., Volkova, A.P. Rubshtein E.G.* // *Physics of Metals and Metallography*. 2014. V. 115. № 7. P. 771.
6. *Trakhtenberg I.Sh., A.B., Vladimirov Rubshtein A.P., Yugov V.A., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Gontar A.G., Tkach V.N., Dub S.N.* // *Superhard Mat.* 2007. V. 29. № 3. P. 138.
7. *Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И.* // ПТЭ. 2011. № 5. С. 140.
8. *Emlin D.R., Plotnikov S.A., Gavrilo N.V.* // *Изв. ВУЗов. Физика*. 2012. Т. 55. № 12/2. С. 66.
9. *Rubshtein A.P., Gao K., Vladimirov A.B., Plotnikov S.A., Zhang B., Zhang J.* // *Surf. Coat. Tehnol.* 2019. V. 377. P. 124912.
10. *Rubshtein A.P., Vladimirov A.B., Korkh Y.V., Ponosov Y.S., Plotnikov S.A.* // *Surf. Coat. Technol.* 2017. V. 309. P. 680.
11. *Vladimirov A.B., Plotnikov S.A., Trakhtenberg I.Sh., Rubshtein A.P., Volkova E.G.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. V. 51. P. 230.
12. *Rubshtein A.P., Vladimirov A.B., Plotnikov S.A.* // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. V. 121. № 12. P. 1203.

Wear Resistance of Diamond-Like Carbon Coatings Deposited on Ti–C Layers of Various Composition

S. A. Plotnikov¹, *, A. P. Rubshtein¹, A. B. Vladimirov¹

¹*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia*
*e-mail: sp55555@mail.ru

The wear resistance on R6M5 steel through intermediate Ti–C layers with a titanium concentration of 10 to 90% is studied. A–C:H with a thickness of 1500 nm were fabricated using the destruction of acetylene in a plasma of a non-self-maintained discharge generated by an electron beam in a mixture of acetylene and argon. Ti–C intermediate layers with a thickness of ~100 nm were fabricated by arc sputtering of a titanium alloy (VT-1-0) cathode in acetylene-argon plasma of a non-self-maintained discharge. The partial pressure of argon was kept constant (0.03 Pa), and that of acetylene varied from 0.01 to 1 Pa. An increase in the acetylene pressure was accompanied by a decrease in the titanium concentration in Ti–C. Testing of coatings in a jet of silicon carbide particles with an average size of 100 microns, falling normally to the surface at a speed of 10 m/s, showed that the composition and structure of the intermediate layers have a significant effect on the stability of a–C:H coatings. An increase in the carbon content in Ti–C structure leads to a decrease in the size of crystal inclusions in the amorphous matrix, increasing the probability of the formation of interphase boundaries that inhibit the movement and generation of dislocations – the source of the origin of cracks, the advance of which destroys the hard coating. Amorphous carbon in Ti–C provides the good interlayer adhesion. During the deposition of a–C:H on Ti–C, there is a cohesive coupling between the same phases (carbon) and an adhesive coupling between different phases (carbon and titanium carbide).

Keywords: diamond-like coatings, wear resistance, adhesion, on-self-maintained discharge, acetylene, intermediate TiC layers.