

## ЗЕЛЕНАЯ ТРИБОЛОГИЯ: ОРИЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ УЗЛОВ В СМАЗОЧНЫХ СРЕДАХ (обзор)

© В. А. Левченко<sup>1</sup>, И. А. Буяновский<sup>2</sup>, А. Н. Большаков<sup>2</sup>, В. Н. Матвеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1

<sup>2</sup> Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН,  
101990, г. Москва, Харитоньевский пер., д. 4  
E-mail: 13121946VNM@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 мая 2019 г.

После доработки 4 сентября 2019 г.

Принята к публикации 4 сентября 2019 г.

*Представлен мультидисциплинарный концептуальный подход к изучению процессов трения в трущихся парах с различными поверхностями, их структурой и способами ее организации в тонких слоях, смазывающими средами, нагрузками в зоне контакта и способами регистрации трения скольжения и качения. Показана возможность управления граничным трением с использованием нанесенных покрытий и их ориентационным действием на смазочные материалы в трущихся парах. Нанесение углеродных алмазоподобных покрытий на рабочие поверхности деталей тяжело нагруженных узлов трения (двигателей, зубчатых зацеплений, сопряжений металлообрабатывающий инструмент–обрабатываемая деталь и т. д.) позволит в значительной степени минимизировать содержание присадок в смазочных маслах, следовательно, уменьшить расходы смазочных материалов или даже вовсе отказаться от применения масел, содержащих дорогие и нежелательные по экологическим причинам присадки.*

Ключевые слова: коэффициент трения; узел трения; покрытие-ориентант; покрытие углеродом; легирование поверхности; смазочные среды; смазочная способность

DOI: 10.1134/S0044461819120016

### Введение

Открытие новых модификаций углерода, таких как фуллерены, графены, нанотрубки, широкое использование композиционных материалов на основе углерода (углерод-полимерных и углерод-углеродных), а также углеродных покрытий на металлах и полимерных материалах, обладающих рядом уникальных свойств, открывает широкие возможности для развития зеленой трибологии и создания принципиально новых технологий и конструкций приборов [1–8].

Уже в конце прошлого века углеродные алмазоподобные покрытия (DLC — diamond-like carbon coatings) с успехом использовали в качестве защитных покрытий для магнитных слоев жестких дисков компьютеров для предохранения их от износа и повреждений [2, 6, 9]. В последнее десятилетие распространение углеродных алмазоподобных покрытий (АПП) рабочих поверхностей контактирующих деталей для снижения износа и уменьшения трения значительно расширилось. Сейчас АПП успешно используются в микроэлектромеханических системах,

космических технологиях, в металлообрабатывающей промышленности (покрытие режущего инструмента), в биомедицинской индустрии и др. Возросло количество научных публикаций, в которых показано, что указанные покрытия могут быть эффективны для снижения трения и износа деталей фрикционных сопряжений в достаточно широком интервале условий нагружения. Установлено, что эти покрытия отличаются широкий диапазон коэффициентов трения, высокая износостойкость, малая адгезия к материалу контртела и химическая инертность [6–8].

В подавляющем большинстве публикаций рассмотрено трибологическое поведение деталей с углеродными АПП при трении в отсутствие смазочного материала («сухое» трение) [7, 8]. Тем не менее в ряде исследований [9–11] убедительно показано, что хорошие противоизносные и антифрикционные свойства углеродных АПП эффективно проявляются также в условиях смазывания. Это связано с тем, что:

- смазочная среда ограждает зону фрикционного контакта поверхностей, имеющих углеродные покрытия, от воздействия атмосферных условий, к колебаниям которых (например, к повышению влажности) эти покрытия очень чувствительны;

- смазочные среды (в первую очередь смазочные масла) обеспечивают вынос продуктов износа из зоны трения, что устраняет твердые частицы, могущие оказать абразивное действие;

- масла и особенно смазочные материалы на водной основе обеспечивают охлаждение зоны фрикционного контакта, что особенно важно для углеродных покрытий, имеющих относительно невысокую предельную температуру работоспособности (порядка 220°C).

Наконец отметим, что наносить углеродные покрытия экономически целесообразно только на поверхности деталей тяжело нагруженных узлов трения, в то время как остальные детали агрегата могут нуждаться в смазочной среде по ряду причин (например, для обеспечения охлаждения). По этой причине также возникает необходимость изучения влияния смазочных материалов на эффективность трибологического действия углеродных покрытий.

Таким образом, существует необходимость более масштабного изучения трибологического поведения углеродных алмазоподобных покрытий при работе в смазываемых узлах трения. Особый интерес представляет изучение трибологического поведения АПП в режиме граничной смазки, когда необходимо принимать во внимание не только свойства контактирующих материалов и смазочной среды, но и условия взаимодействия активных компонентов смазки с по-

верхностными слоями трущихся элементов. Одним из этапов этого изучения является предлагаемый обзор работ в этой области.

### **Углеродные алмазоподобные покрытия: получение и свойства**

Начало работам по эпитаксиальному наращиванию алмазного и алмазоподобных покрытий при разложении углеводорода было положено исследованиями Дерягина и Спицына [12]. Интерес к этой проблеме за рубежом появился только после публикации в 1981 г. работы [13], в которой обобщены результаты исследований отечественных ученых по росту алмазной пленки на инородной (не алмазной) подложке. В качестве химического реагента, который удалял в процессе роста графитовую компоненту, авторы использовали атомарный водород. Только в 1983 г. десятки научных коллективов в Японии, а затем и во всем мире подключились к решению данной проблемы. При этом использовались различные плазменные устройства, позволяющие получать атомарный водород и активные радикалы углеводородов.

В настоящее время для получения углеродных пленок применяются различные методы осаждения: метод физического осаждения из газовой фазы (PVD), метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), плазменного химического осаждения из газовой фазы (PACVD), ионно-плазменное осаждение и др. [7, 8, 14]. Трибологические свойства и структура покрытий определяются способом их получения (триада условия синтеза–структура–свойства), а также наличием или отсутствием водорода в структуре покрытия [7, 8, 15].

Широкий спектр структур углеродных пленок обусловлен зависимостью их физических свойств от соотношения  $sp^2$ - (графитоподобных) и  $sp^3$ - (алмазоподобных) углеродных связей. Известно достаточно много видов углерода с  $sp^2$ -связями, характеризующихся различным уровнем упорядоченности графита — от монокристаллического графита до стеклоуглерода. Так называемый аморфный углерод может представлять собой смесь кластеров с  $sp^2$ -,  $sp^3$ - и даже  $sp$ -видами гибридизации атомов углерода [15, 18]. Ключевыми факторами для классификации углеродных покрытий являются соотношение фаз с видами гибридизации  $sp^3/sp^2$ , ориентация кластеров  $sp^2$ -фазы, поперечная наноструктура покрытия и наличие водорода и азота в структуре покрытия.

Наиболее упорядоченные структуры алмазоподобных углеродных покрытий характеризуются тетраэдральной структурой (ta-C) с максимальным

содержанием С–С  $sp^3$ -фазы. Следует отметить, что количество  $sp^3$ -фазы определяет параметры упругости покрытия. Однако углеродные пленки при одном и том же содержании этой фазы и водорода, но различающиеся кластерами  $sp^2$ -фазы и поперечной наноструктурой, обладают различными оптическими и электрическими свойствами. Твердость покрытий может варьироваться в достаточно широких пределах: от нескольких ГПа для покрытий, содержащих водород, до 60 ГПа для покрытий с тетраэдральной структурой (ta-C), не содержащих водорода [16]. Присутствие водорода (связанного или свободного) в углеродных покрытиях способствует снижению сухого коэффициента трения до весьма низких значений (менее 0.02) [17, 18].

Как отмечалось выше, одной из существенных функций углеродных покрытий ввиду их низкой химической активности может быть предотвращение адгезионного взаимодействия контактирующих элементов. Однако адгезия к контртелу может существенно изменяться в зависимости от условий трения. Так, при низких значениях коэффициента трения ( $f = 0.02$  в сухом азоте) может наблюдаться перенос углерода на стальное контртело, а при высоких величинах трения ( $f = 0.6$  в сухом кислороде) — перенос стали на углеродную пленку [14].

### Трибологические свойства углеродных алмазоподобных покрытий в смазанных узлах трения

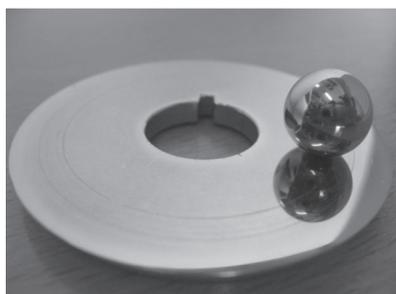
*Методы испытаний.* В большинстве анализируемых работ лабораторные трибологические испытания проводились на машинах трения, работающих по схеме палец (или шарик)–плоскость, причем эта схема реализовывалась как для однонаправленного движения (схема неподвижный палец/шарик–вращающийся диск), так и для возвратно-поступательного движения

(схема неподвижный палец/шарик–возвратно-поступательно движущаяся пластина) [6].

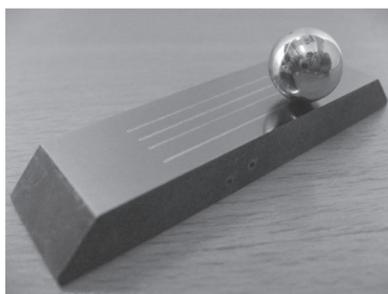
Имеются сведения о трибологических испытаниях углеродных АПП при контакте торцами двух колец, т. е. по схеме трения плоскость–плоскость. Смазывание осуществлялось в масляной ванне, либо образцы предварительно смачивали исследуемой смазочной средой. Испытания в ряде случаев проводили в достаточно широком (от 20 до 220°C и более) интервале температур и частот вращения/осцилляций. Некоторые исследователи не ограничивались лабораторными испытаниями и использовали стенды типа кулачок—толкатель, метчик—обрабатываемый материал и т. д. В наших лабораторных исследованиях на дисковой машине применяли схему трения шар по вращающемуся диску (см. рисунок, а); при испытаниях в условиях возвратно-поступательного движения — схемы трения: неподвижный шар по движущейся пластине (см. рисунок, б) — начальный точечный контакт и неподвижный ролик по движущейся пластине (см. рисунок, в) — начальный линейный контакт [19, 20]. Хотя большинство лабораторных трибологических испытаний указанных покрытий проводится по распространенным в трибологии схемам испытаний, нагрузочно-скоростные режимы, а также температуры испытания в доступных нам публикациях достаточно сильно различаются. Поэтому обобщение полученных результатов достаточно затруднено. Ниже при описании и анализе результатов трибологических испытаний АПП в случае необходимости кратко оговариваются условия испытаний.

*Режим смазки углеродных АПП.* Как известно, существуют различные режимы смазки: гидродинамический, жидкостной, режимы смешанной смазки и граничной смазки.

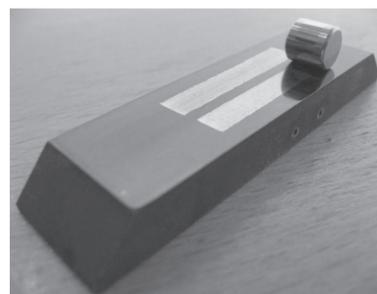
В режиме граничной смазки (ГС) в определенные моменты (при пуске–остановке, в «мертвых точках»



а



б



в

Образцы для лабораторных испытаний алмазоподобных покрытий для схем трения: шар–диск (а), шар–пластина (б), ролик–пластина (в).

механизмов возвратно-поступательного движения и т. д.) или постоянно (при малых скоростях перемещения, высоких удельных нагрузках и температурах или при наличии геометрии, затрудняющей реализацию режима жидкостной смазки) работают практически все тяжело нагруженные узлы трения современных машин и механизмов. При этом если поверхности трения не разделены сплошным слоем смазочного материала, а непосредственный контакт рабочих элементов узла трения приводит к резкому росту потерь на трение, повышенному изнашиванию трущихся тел, снижению долговечности и надежности узла трения и в конечном счете к задиру рабочих поверхностей и полной потере работоспособности узла трения, то взаимодействие граничных слоев сопряженных тел предотвращает или по крайней мере минимизирует процесс трения за счет образования непосредственного контакта на участках сопряженных тел граничных слоев [20–22].

Исследование специфики трения и изнашивания углеродных алмазоподобных покрытий при различных режимах смазки и составах смазочных материалов является весьма актуальной задачей. При этом наибольший интерес представляет анализ трибологических характеристик углеродных АПП, нанесенных на рабочие поверхности деталей, работающих в режиме граничной смазки.

В работе [23] приведена диаграмма Герси–Штрибека, построенная по результатам сравнительных испытаний трех пар трения сталь–сталь и гидрогенизированное аморфное углеродное АПП–АПП (а-С:Н/а-С:Н) в среде чистых полиальфаолефинов (ПАО) (кинематическая вязкость соответственно 4.6 и 8 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> при 40°C) на установке с возвратно-поступательным движением по схеме трения сфера–плоскость при комнатной температуре. Для испытаний использовали шарикоподшипниковую сталь 100 Cr6. Показано, что кривая Штрибека для пары АПП–АПП существенно отличается от соответствующей кривой для пары сталь–сталь. Согласно результатам авторов, в зоне граничной смазки для пары АПП–АПП наблюдается повышение коэффициента трения с увеличением скорости в отличие от снижения, характерного для трения стали по стали. При этом на всех участках кривой коэффициент трения в паре АПП–АПП ниже, чем для пары сталь–сталь. В зонах смешанной, эластогидродинамической и гидродинамической смазки обе сравниваемые кривые шли симбатно, при этом различие в коэффициентах трения между ними было существенно меньше. Более того, при гидродинамической смазке природа поверхностей не оказывает заметного влияния на

коэффициент трения [7]. Аналогичную точку зрения на основании анализа большого объема экспериментальных данных высказал Б. Подгорник. Согласно его исследованиям, АПП заметно снижают коэффициент трения в зоне граничной смазки, в меньшей степени — в области смешанного трения и даже в области эластогидродинамического режима смазки, однако в области гидродинамической смазки АПП практически не оказывают влияния на коэффициент трения [14, 24]. В то же время АПП эффективно повышают долговечность узлов трения, работающих в условиях масляного голодания: при трении стали по стали заедание наступает через 1000 циклов нагружения, при трении АПП а-С:Н по а-С:Н, — через 1750 циклов, при трении а-С:Н по стали — более чем через 4000 циклов [25].

Режим масляного голодания достаточно часто встречается при вытекании масла из зоны контакта, а также в условиях металлообработки. Здесь критические нагрузки начала переноса обрабатываемого материала (в данном случае — нержавеющей стали) на поверхность инструмента с углеродным АПП существенно выше, чем при использовании инструментов с традиционными покрытиями (нитрид титана, борид титана или карбид тантала), причем при снижении требований как к чистоте поверхности инструмента, так и к качеству смазочных технологических сред [25, 26].

Исходя из вышеизложенного исследование специфики трения и изнашивания углеродных алмазоподобных покрытий при различных режимах смазки и составах смазочных материалов является весьма актуальной задачей. Однако, как мы отметили выше, наиболее эффективны углеродные АПП при нанесении на рабочие поверхности деталей, работающих в режиме граничной смазки. Именно поэтому в настоящем обзоре в основном рассматриваются исследования узлов трения, работающих в этом режиме.

Следует иметь в виду, что применение углеродных покрытий в смазываемых узлах трения может быть эффективным как при трении скольжения, так и при качении с проскальзыванием и даже при качении [27–29]. Так, авторы [27] испытали при смазке маслами PVA-3 и SAE 10W40 роликовый подшипник, на ролики которого (сталь 100 Cr6) наносили различные покрытия толщиной 2.0–2.5 мкм сравнимой твердости (от 17.2 до 15.24 ГПа), включая углеродсодержащие. Наибольшую долговечность показало покрытие Cr + W:C:H. Авторы [28] путем испытаний при качении с проскальзыванием по схеме шарик–диск в четырех смазочных средах ряда углеродных

покрытий толщиной 1.47–3.23 мкм и твердостью от 13.5 до 22.3 ГПа при содержании углерода 17.5–28.5 ат% и варьировании  $sp^2$ -связей от 70 до 85% установили, что эти покрытия при трении по стали AISI 52100 имеют меньший коэффициент трения, чем пара сталь–сталь. При испытании в условиях качения с проскальзыванием ряда АПП в среде вазелинового масла было установлено, что указанные покрытия в условиях смазывания имеют существенно более высокую износостойкость, чем при сухом трении [29].

### Влияние смазочных материалов

Анализируя процессы смазки деталей с углеродными АПП, можно предположить, что оптимальные смазочные материалы для этой цели в принципе могут заметно отличаться от применяемых в настоящее время смазочных материалов, предназначенных для снижения трения и износа металлических деталей. Однако такие смазочные материалы пока не созданы. Поэтому авторы рассмотренных ниже публикаций используют, как правило, модельные смазочные материалы, представляющие собой базовые масла нефтяного (например, жидкий парафин или масло SAE 30) или синтетического (например, полиальфаолефины) происхождения. Для обеспечения антифрикционного, противоизносного и противозадирного действия в эти базовые масла вводят присадки соответствующего назначения: антифрикционные, традиционно называемые модификаторами трения [в частности, жирные кислоты, длинноцепные амиды и другие поверхностно-активные вещества (ПАВ)], химически активные модификаторы трения [прежде всего дитиокарбамат молибдена (ДТКМ)], противоизносные [например, диметилдитиофосфат цинка (ДТФЦ), фосфорсодержащая противоизносная присадка — диамин моногексил и амин дигексилфосфаты], а также серосодержащую противозадирную присадку (осерненный полисульфид олефина). Применительно к трению металлических поверхностей механизм смазочного действия многих из этих присадок достаточно хорошо изучен [30, 31]. Масла чистые при трении металлических материалов обеспечивают смазочное действие за счет слоя физически адсорбированных молекул поверхностно-активных компонентов этих масел. Масла с присадками образуют химически модифицированный слой продуктов трибохимического взаимодействия поверхностного слоя металла с химически активными компонентами смазочных материалов.

### Смазка углеродных алмазоподобных покрытий адсорбционно-активными средами и эффект суперсмазки

Хатсуно и Хосоми [32] исследовали влияние смазочных композиций, включающих органические поверхностно-активные присадки, представляющие собой производные олеиновой кислоты, при температурах 50, 125 и 190°C. В качестве базового использовали углеводородное масло с кинематической вязкостью  $1.3 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при 40°C. Массовая доля присадки составляла 10%. Испытания проводились на трибометре по схеме сфера–плоскость при возвратно-поступательном движении (скорость скольжения  $v = 10\text{--}20 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ , нагрузка  $N = 0.98 \text{ Н}$ ). Было установлено, что коэффициент трения исследуемых смазочных композиций не связан с их кинематической вязкостью, но во многом определяется молекулярной структурой поверхностно-активного компонента (присадки). Максимальный эффект снижения коэффициента трения оказывает моноолеат глицерина (МОГ), который более активно, чем другие исследуемые присадки, адсорбируется поверхностью углеродного покрытия. Показано, что на усиление адсорбции влияют гидроксильные группы введенных ПАВ.

В работе [33] исследовали влияние ряда смазочных материалов (моторное масло 5W-30, жировое масло PAOES1 и PAO, содержащий 1% МОГ) на трение углеродных алмазоподобных покрытий по закаленной стали. Испытания проводились на трибометре, реализующем схему трения вращающийся диск–три неподвижных образца при давлении  $p = 0.7 \text{ ГПа}$ , скорости скольжения  $v = 0.03\text{--}1.0 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , температуре  $T = 80^\circ\text{C}$ . Образцы изготавливали из подшипниковой стали AISI 52100, диск — из цементированной стали SCM415. Исследовали углеродные АПП: CVD a-C:H и PVD ta-C, которые наносили на диск. При испытаниях в среде моторного масла 5W-30 (API SG) наибольшая величина коэффициента трения была получена для пары сталь–сталь ( $f = 0.12$ ), для пары сталь–a-C:H  $f = 0.1$  и для пары сталь–ta-C  $f = 0.08$ . При смазывании композицией PAO + 1% МОГ коэффициенты трения для тех же сочетаний материалов составляли соответственно 0.1, 0.08 и 0.02. Таким образом, хотя присутствие водорода (связанного или свободного) в углеродных покрытиях при сухом трении способствует снижению коэффициента трения до весьма низких значений [7], авторы [32, 33] показали, что для некоторых сочетаний исследованных материалов и смазочной среды, а именно закаленной стали по алмазоподобному покрытию (ta-C), не со-

держашему водорода, при смазывании композицией ПАО + 1% МОГ достигались весьма низкие коэффициенты трения, причем по мере уменьшения содержания водорода в покрытии коэффициент трения снижался.

Наблюдаемые сверхнизкие величины трения авторы объясняют наличием взаимодействия ta-C покрытия с активным компонентом смазочного материала, содержащим гидроксильные группы, и формированием на поверхности трения покрытия трибохимического нанослоя, обладающего низкой прочностью на сдвиг.

Мартен и др. [34], прекрасно понимая необходимость снижения потерь энергии в подвижных трибосопряжениях с целью экономии топлива, демонстративно называют свою работу «Towards superlubricity under boundary lubrication» («К обеспечению сверхвысокой смазочной способности при граничной смазке»). Под superlubricity (суперсмазкой) они понимают обеспечение коэффициента трения 0.01 и ниже, наблюдаемое ранее лишь для смазывания чистым дисульфидом молибдена в ультравысоком вакууме, а также при трении некоторых водородсодержащих АПП. Их эксперименты показали, что при трении АПП, не содержащих водорода, в некоторых органических жидкостях и при определенных условиях испытаний также наблюдаются весьма малые коэффициенты трения с практическим отсутствием износа поверхностей. Так, при сравнительном испытании на машине Камерон–Плент при контактном давлении 0.7 ГПа в среде ПАО с присадкой 1 мас% МОГ трех одноименных пар трения: сталь/сталь, a-C:H<sub>2</sub> / a-C:H<sub>2</sub> и ta-C/ta-C — были получены коэффициенты трения соответственно 0.15, 0.125 и 0.025. При испытании на машине палец–диск (те же контактные давления, тот же смазочный материал, скорость скольжения 1 м·с<sup>-1</sup>, пара трения — сталь по покрытию) для водородсодержащего покрытия коэффициент трения составил 0.05, для покрытия ta-C — всего 0.006, т. е. наблюдалось явление суперсмазки.

Наиболее убедительно высокие антифрикционные свойства сочетаний углеродных покрытий, не содержащих водорода (ta-C), и смазочных сред, содержащих спиртовые группы, показаны в работах [35, 36]. На вибротрибометре SRV при перемещении с частотой 50 Гц ролика диаметром 18 мм и длиной 22 мм по плоскому диску (направление движения перпендикулярно образующей ролика; амплитуда осцилляций 3 мм) под нагрузкой 400 Н при температуре 80°C испытаны три одноименные пары трения [36]: 1) оба образца из термообработанной стали (контакт сталь/сталь), без покрытия; 2) на рабочие поверхности обоих образцов нанесено углеродное АПП, содержащее водород (a-C:H<sub>2</sub>/a-C:H<sub>2</sub>); 3) на рабочие поверхности обоих образцов нанесено покрытие, не содержащее водорода (ta-C/ta-C) (табл. 1).

Иначе говоря, «суперсмазка» или сверхнизкое трение осуществляется в результате взаимодействия гидроксильной группы, содержащейся как в молекулах глицерина, так и в молекулах МОГ [35, 36]. В заключение отметим, что при этих испытаниях износ был столь незначителен, что пятно износа не удалось обнаружить с помощью оптического микроскопа. Путем анализа поверхностей трения внутри и снаружи пятен износа авторы [36, 37] установили, что низкое трение имеет место, во-первых, за счет гидроксидации атомов углерода на поверхностях контакта (прежде всего гибридизированных sp<sup>2</sup>-атомов) в начале сдвига и, во-вторых, за счет водородных связей в процессе скольжения. Аналогичную точку зрения на механизм «суперсмазки» высказали авторы [34], отметив также возможность графитизации поверхности покрытия.

#### Смазка алмазоподобных покрытий химически активными средами

Сравнение влияния присадок — диметилдитиофосфата цинка и дитиокарбамата молибдена к моторному маслу SW-30SAE на трибологические характеристики стали с АПП и без покрытия выпол-

Таблица 1

Коэффициенты трения при испытаниях раствора моноолеата глицерина в полиальфаолефине (МОГ + ПАО) и чистого глицерина при трении одноименных образцов из термообработанной стали без покрытия и с покрытиями, содержащими водород (a-C:H<sub>2</sub>) и не содержащими водорода (ta-C)

Смазочная среда	Коэффициент трения при испытании в парах трения		
	сталь/сталь	a-C:H <sub>2</sub> /a-C:H <sub>2</sub>	ta-C/ta-C
МОГ + ПАО	0.15	0.11	0.03
Глицерин	0.125	0.155	>0.01

нено в работе [37]. Известно, что указанные присадки формируют на стали в процессе трения достаточно толстую пленку продуктов трибохимического взаимодействия, способствующую снижению износа. Испытания проводились на установке, реализующей схему трения штифт–диск, причем покрытие наносилось только на диск. Согласно выводам авторов, на поверхности стального диска с углеродным покрытием не наблюдается образования пленки из элементов исследуемых присадок, что они объясняли химической инертностью покрытия. В то же время следы трибопленки фиксировались на стальных образцах, трущихся по диску. Таким образом, инициированное трением взаимодействие присадок происходило только со стальными образцами без покрытия.

Результаты исследования трибологических характеристик растворов тех же присадок в ПАО в качестве базовой жидкости приведены в работе [38]. Углеродные покрытия (гидрогенизированные) наносились на поверхности обоих трущихся элементов. Показано, что обе присадки по отдельности обеспечивали более низкие значения коэффициента трения по сравнению с базовой жидкостью. При этом при испытании смеси присадок ДТФЦ и ДТКМ наблюдался более низкий коэффициент трения, чем для ДТКМ. Рентгеновский анализ показал присутствие  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoO}_3$  на поверхностях трения как для раствора ДТКМ, так и для смешанного раствора обеих присадок в ПАО. При испытании композиции ПАО + ДТФЦ на поверхностях трения обнаружено присутствие следов фосфора. Исследования морфологии поверхности трения при этих испытаниях на атомно-силовом микроскопе показали, что в отличие от стальных поверхностей трибопленки на углеродных покрытиях несплошные, имеют вид отдельных полосок, вытянутых в направлении скольжения. Наличие водорода в углеродном покрытии оказывает существенное влияние на механизм его взаимодействия со смазкой. Тот же вывод сделали авторы [39], которые исследовали влияние материала трущихся тел на способность смеси дитиофосфата цинка и дитиокарбамата молибдена повышать трибологические характеристики ПАО. При контактном давлении 0.6 ГПа, скорости относительного перемещения трущихся образцов  $0.2 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  и температуре  $100^\circ\text{C}$  они показали, что значительное снижение как коэффициента трения, так и интенсивности изнашивания (до 4 раз) при добавлении в ПАО смеси указанных присадок наблюдается не только при трении стальных образцов без покрытия (что, разумеется, вполне ожидаемо), но и при трении одноименных образцов с водородсодержащим АПП (т. е. а-С:Н/а-С:Н) и в мень-

шей степени при трении этого покрытия по стали (а-С:Н/сталь), а также при трении одноименных образцов с покрытием водородсодержащим АПП, интеркалированным титаном (Ti-С:Н/Ti-С:Н), в то время как для покрытия, не содержащего водорода (пара а-С/сталь), интенсивность изнашивания при добавления смеси присадок почти не изменяется. Механизм улучшения трибологических характеристик авторы [39] видят в образовании *in situ* в процессе трения на поверхности как стальных образцов, так и образцов, покрытых водородсодержащим АПП (включая металлсодержащие), пленки, содержащей дисульфид молибдена, хотя механизм взаимодействия элементов присадок с поверхностью углеродного покрытия остается неясным.

Интересно отметить, что при трении стальных образцов в среде смазочных композиций, включающих присадки, близкие по составу к ДТКМ (дитиофосфаты цинка, молибдена и свинца), на поверхностях трения образуются модифицированные слои, включающие железо лишь в очень ограниченном количестве и состоящие в основном из материала, поставляемого самой присадкой [40]. Так, при 20%-ной концентрации дитиофосфата Мо в модифицированном слое содержится 64% молибдена, 5% фосфора, 13% серы и только 18% железа, а при той же концентрации дитиофосфата Рb этот слой содержал 69% свинца, 5% фосфора, 23% серы и только 3% железа. Для сравнения при испытании противоизносной, серо-фосфорсодержащей присадки модифицированный слой содержал 38% фосфора, 4% серы и 58% железа. Можно предположить, что при испытаниях со смешанным раствором ДТКМ + ДТФЦ или только с ДТКМ в трибологическом контакте образуются продукты трибохимического разложения присадки (в частности, сера и молибден), которые высаживаются на поверхностях углеродных АПП и затем в результате вторичных реакций непосредственно на поверхности покрытия образуют дисульфид молибдена, обеспечивающий антифрикционное и противоизносное действие.

В работе [41] машина трения, в которой полусфера радиусом 40 мм, изготовленная из чугуна твердостью 5 ГПа, контактировала с возвратно-поступательно движущейся плоской пластиной, на поверхность которой нанесено углеродное алмазоподобное покрытие, содержащее 30 ат% водорода. Твердость покрытия 14.5 ГПа, толщина 1.0 мкм с промежуточным покрытием хрома. Средняя скорость перемещения пластины  $0.015 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  при начальном контактном давлении 0.6 ГПа. В качестве смазочного материала использовался ПАО с присадками противоизносной — вторичный дитиофосфат цинка и двумя ан-

тифрикционными — дитиокарбамат молибдена и его «тример». Применение молибденсодержащих присадок обеспечивает образование на поверхностях трения слоя, содержащего дисульфид молибдена, что обеспечивало снижение коэффициента трения и в конечном счете экономию топлива. При смазке ПАО + ДТФЦ на поверхности АПП обнаруживаются оксид и сульфид цинка, что обеспечивает увеличение долговечности покрытия. Авторы [41] связывают отсутствие в поверхностном слое соединений железа с особенностью трибохимического разложения дитиофосфата цинка и его противоизносного действия при контакте поверхностей, «богатых углеродом». Исследование поверхностей с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило предположить, что разрушение поверхностей трения происходит в два этапа: на первом — истончение пленки АПП вследствие износа «полированием», на втором этапе — отслаивание покрытия вследствие понижения его несущей способности при истончении.

Возможность распространения представленных результатов на другие углеродные АПП (с меньшим содержанием водорода или полностью безводородные) требует подтверждения.

### **Влияние структуры алмазоподобных покрытий в смазанных узлах трения на коэффициент трения**

*Покрытия-ориентанты.* Как известно [21], смазочное действие граничных слоев адсорбционного происхождения зависит прежде всего от ориентации молекул смазочной среды относительно поверхностей трения. В настоящее время создание требуемых ориентаций достигается путем введения в смазочную среду поверхностно-активных присадок, но это не всегда обеспечивает требуемую смазочную способность. Другой путь обеспечения требуемых ориентаций молекул смазочного материала на поверхности раздела жидкой и твердой фаз основан на том, что твердая поверхность индуцирует в граничный слой некоторый потенциал, обеспечивающий необходимую ориентацию молекул на границе раздела фаз. На рабочие поверхности трущихся тел методом импульсной конденсации углеродной плазмы в сочетании с облучением ионами аргона предварительно наносят монокристаллические углеродные покрытия, имеющие гомеотропно ориентированную двумерно-упорядоченную линейно-цепочечную структуру, которая обеспечивает образование на поверхности

высокоупорядоченного гомеотропно ориентированного граничного слоя, обеспечивающего трибосопряжению высокие антифрикционные свойства в достаточно широком температурном интервале. Эти покрытия также обладают достаточно высокой твердостью (60–90 ГПа), хорошей адгезией к подложке и удовлетворительной термической стабильностью. Трибологическое исследование их способности к образованию прочных граничных слоев проводили температурным методом (по Р. М. Матвеевскому) на машине трения шарик–диск при ступенчато повышаемой температуре (нагрев осуществлялся от внешнего источника тепла), скорости относительно перемещения  $0.1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  и нагрузке на узел трения 8 Н. Использовали стандартные шары и диски из закаленной стали ШХ-15, на которые наносили покрытие из монокристаллического углерода толщиной порядка 2 мкм. Для сравнения испытывали такие же диски без покрытия и диски с покрытием из аморфного углерода. В качестве модельных смазочных сред использовали жидкости: вазелиновое медицинское масло (ВМ), а также ВМ с присадками жирных кислот — стеариновой (СК) и олеиновой (ОК). Для всех сравниваемых сред минимальные коэффициенты трения получены при испытании монокристаллического покрытия: даже ВМ, практически не содержащее активных компонентов, показало достаточно низкие коэффициенты трения (до 0.12) в интервале температур 20–140°C, а при испытании ВМ + ОК коэффициент трения снижался от 0.12 до 0.05 при увеличении температуры от 20 до 220°C. Максимальный коэффициент трения в данных экспериментах наблюдался при испытании аморфного покрытия в среде ВМ + ОК в интервале температур 20–120°C; максимальная критическая температура — 170°C — при испытании монокристаллического углерода в среде ВМ + СК [42–45].

Характерно, что при трении покрытий-ориентантов в среде инактивного масла коэффициенты трения в основном ниже, чем при трении стальных образцов без покрытия в среде того же масла с поверхностно-активной присадкой. Инактивное масло с поверхностно-активными присадками при трении стальных образцов с монокристаллическим покрытием-ориентантом также обеспечивает большую критическую температуру, чем при трении той же стали без покрытия или стали с покрытием аморфного углерода.

Эффект повышения смазочной способности масел с применением покрытий монокристаллического углерода подтвержден экспериментами на машине УМТ-1 в среде масла SAE 30. Испытания проводились путем трения торцевой стороны втулки из

закаленной стали 45, на которую наносились сравнимые покрытия из монокристаллического и аморфного углерода, по такой же втулке, но без покрытия. Испытания проводили при постоянной осевой нагрузке 110 Н и ступенчатом (продолжительность каждой ступени 30 мин) повышении скорости вращения шпинделя машины до наступления заедания. Для образцов без покрытия заедание наступило на 5-й минуте при 1500 мин<sup>-1</sup>, для аморфного покрытия — на 17-й минуте при 700 мин<sup>-1</sup>, для монокристаллического покрытия — заедание не наблюдалось все 30 мин испытания при частоте вращения 1500 мин<sup>-1</sup> [42].

Использование покрытий монокристаллического углерода позволяет также повысить эффективность обрабатываемого инструмента, работающего в среде технологических жидкостей. Так, бесстружечные метчики из стали Р6М5 с нанесенным покрытием из монокристаллического углерода при формообразовании внутренней резьбы в гайках в двух технологических средах — на масляной и на водной основах оказались работоспособными в более широком интервале скоростей и обеспечивали меньший крутящий момент по сравнению с метчиками с традиционным хромовым покрытием [42–45].

### Повышение эффективности углеродных алмазоподобных покрытий путем их интеркалирования различными элементами

Несмотря на хорошие трибологические свойства углеродных покрытий, существуют определенные проблемы в их использовании, связанные как с недостаточной адгезией к подложке, так и со смазываемостью самих нанесенных покрытий. Одним из способов улучшения свойств покрытий может быть введение в них легирующих компонентов. Углеродные покрытия представляют собой хорошую базу для интеркалирования различными химически-

ми элементами. Например, в работе [46] изучено влияние интеркалирования алмазоподобных углеродных покрытий, не содержащих водорода, такими элементами, как Si, Co, Ni, Ce, Ti, на трибологические характеристики при смазывании как чистым ПАО, так и ПАО с добавкой 1% моноолеата глицерина. Показано, что наибольшее снижение коэффициента трения наблюдается для покрытий, интеркалированных кобальтом ( $f = 0.02$ ), в то время как чистое покрытие при аналогичных условиях испытания имело коэффициент трения  $f = 0.10–0.12$ . Авторы объясняют снижение трения при интеркалировании покрытия кобальтом взаимодействием последнего с применяемым смазочным материалом, продукты взаимодействия которого с поверхностями трения образуют в зоне трения нанослой с низким сопротивлением сдвигу.

Интересны результаты сравнения эффективности при граничной смазке антифрикционного действия углеродных АПП, интеркалированных атомами ряда элементов, и гидрогенизированных углеродных АПП, не подвергшихся интеркалированию [47]. Исследуемые покрытия наносились на оба трущихся стальных образца. Как видно из данных табл. 2, в данном случае два варианта гидрогенизированного углеродного АПП (а-С:Н) обеспечивают меньшее трение, чем АПП, интеркалированные атомами титана, вольфрама или кремния. В качестве смазочной среды использовали минеральное масло — чистое или со смесью противозадирной, Extreme-Pressure (EP) и противоизносной, Anti-Wear (AW) присадок, а также отдельно с присадкой EP.

Авторы [47] утверждают, что при смазывании маслом, содержащим присадки, «чистые» АПП зачастую обеспечивают меньшие коэффициенты трения, чем интеркалированные различными элементами. По их мнению, это объясняется тем, что при трении таких покрытий в зоне фрикционного контакта образуется

Таблица 2

Установившиеся значения коэффициентов трения стальных образцов без покрытий и с углеродными покрытиями, как чистыми, так и интеркалированными атомами титана, вольфрама или кремния, при смазке минеральным маслом и минеральным маслом с присадками (по данным [47])

Смазочный материал	Коэффициент трения для трущихся материалов и покрытий					
	сталь	а-С:Н <sub>1</sub>	а-С:Н <sub>2</sub>	Ti-DLC	W-DLC	Si-DLC
Минеральное масло	0.33	0.18	0.25	0.30	0.31	0.26
Минеральное масло + AW/EP	0.35	0.24	0.26	0.44	0.36	0.36
Минеральное масло + EP	0.34	0.28	0.30	0.32	0.31	0.32

«третье тело» в виде мягкого аморфного слоя, обеспечивающего низкое трения, в то время как между интеркалированными покрытиями такого слоя не образуется. По-видимому, это объяснение применимо только к конкретным покрытиям и к конкретным интеркалянтам.

Отметим также, что при смазывании водой углеродные покрытия, легированные кремнием, обеспечивают существенно более низкий коэффициент трения (порядка 0.005), что авторы [48] связывают с образованием граничного слоя, содержащего коллоидный кремний.

От этих результатов заметно отличаются данные, полученные в работе Б. Подгорника с соавторами, которые исследовали в режиме граничной смазки влияние ПАО как в чистом виде, так и с противозадирной (серосодержащей) и противоизносной (фосфорсодержащей) присадками при трении стального образца по вольфрамсодержащей алмазоподобной поверхности [11, 49–51]. Для сравнения приведены результаты испытания при смазке трансмиссионным маслом типа GL-4 (табл. 3). Минимальные износы за 8000 циклов нагружения при данных условиях испытаний (контактное давление 4 ГПа, скорость относительного перемещения  $0.1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ) получены для пары трения АПП–сталь. Коэффициенты трения для этой пары минимальны, однако только для обеих модельных композиций.

Заметная разница результатов испытаний для одинаковых материалов и одинаковых присадок к исследуемым смазочным композициям в таблицах, несомненно, объясняется различием базовых масел и условий испытаний.

При испытаниях семи коммерческих масел различного назначения и состава для трех пар трения:

сталь–сталь, сталь–АПП и сталь–W-АПП [43] — минимальные износы были получены для пары сталь–АПП; максимальные — для пары сталь–сталь. Пара сталь–W-АПП занимала промежуточное положение, но ближе к паре сталь–сталь. При ранжировании пар по коэффициенту трения произошла явная инверсия — минимальные коэффициенты трения для всех масел были получены при трении стали по АПП, интеркалированному вольфрамом (0.12–0.15), для пар сталь–АПП и сталь–сталь для большинства масел несколько выше.

По мнению автора [11], трибологическое поведение пары трения АПП–АПП мало зависит от смазочного материала и от типа и концентрации присадки к базовому маслу (исключая сочетание гидрогенизированный АПП–масло с присадкой ДТКМ, при реализации которого в процессе трения на контактирующих поверхностях образуется дисульфид молибдена, существенно улучшающий трибологические характеристики фрикционного сопряжения). В то же время для углеродных АПП, легированных вольфрамом, при трении по стали наблюдается частичный перенос покрытия на поверхность стали, после чего в результате трибохимической реакции выделившейся при разложении присадки серы с вольфрамом, входящим в состав покрытия, образуется дисульфид вольфрама, также достаточно эффективный как антифрикционный материал. Влияние концентрации противоизносной фосфорсодержащей и противозадирной серосодержащей присадок на установившееся значение коэффициента трения (т. е. после окончания приработки) иллюстрирует табл. 4.

При трении стали по другим металлсодержащим АПП тип и концентрация присадки также может оказать значительное влияние на результат испытания.

**Таблица 3**

Коэффициенты трения и суммарный износ образцов из стали и стали с вольфрамсодержащим АПП (W-DLC) при смазке полиальфаолефином без присадок и с противозадирной (EP) и противоизносной (AW) присадками и маслом типа GL-4

Смазочный материал	Коэффициент трения			Износ, * $10^{-3} \text{ мм}^3$		
	сталь/сталь	АПП/АПП	АПП/сталь	сталь/сталь	АПП/АПП	АПП/сталь
Полиальфаолефины	0.078	0.078	0.08	0.72	0.86	0.56
Полиальфаолефины + EP	0.07	0.06	0.05	0.70	0.70	0.50
Полиальфаолефины + AW	0.072	0.058	0.051	0.62	0.68	0.53
Масло GL-4 [8]	0.079	0.068	0.07	0.66	0.72	0.57

\* Величины износа приведены за 8000 циклов нагружения.

Таблица 4

Установившиеся значения коэффициента трения стали по вольфрамсодержащему алмазоподобному покрытию при смазке полиальфаолефинами без присадок и с противозадирной (EP) и противоизносной (AW) присадками в зависимости от их концентрации (по данным [11])

Условия испытаний: давление 1.5 ГПа, скорость относительного перемещения 0.02 м·с<sup>-1</sup>

Концентрация присадки, мас%	Коэффициент трения	
	присадка противоизносная (AW)	присадка противозадирная (EP)
0	0.130	0.130
1.0	0.140	0.090
5	0.165	0.090
15	0.175	0.095

Необходимо отметить, что заметный эффект наблюдается при интеркалировании упомянутого выше монокристаллического углеродного покрытия-ориентанта азотом [45]. При испытании на машине трения шар–диск (материал образцов — закаленная шарикоподшипниковая сталь ШХ-15; монокристаллическое углеродное покрытие толщиной 2 мкм нанесено на оба образца) в среде парафинового масла с присадкой 1% олеиновой кислоты при скорости относительного перемещения 0.24 мм и нагрузке на узел трения 12 Н покрытие в процессе нанесения было интеркалировано ионами азота соответственно от 1 до 5%. Коэффициент трения по мере увеличения содержания азота в покрытии линейно снижался от 0.1 при содержании азота 1% до 0.05 при 5% азота. Механизм влияния азота на трибологические характеристики покрытия монокристаллического углерода пока до конца не ясен. Предполагается, что он связан с появлением дополнительных адсорбционных центров на поверхности покрытия и тем самым увеличением прочности и уровня упорядоченности граничного слоя.

В работе [49] исследовалось влияние интеркалирования монокристаллических и поликристаллических покрытий-ориентантов серебром на их трибологические характеристики. Оценивали зависимости коэффициентов трения от нагрузки для трения шаров из стали ШХ-15 по дискам из закаленной стали ШХ-15, на которые были нанесены монокристаллические углеродные покрытия, легированные соответственно азотом и серебром, при смазывании их 1.0%-ным раствором олеиновой кислоты в парафиновом масле. В интервале нагрузок 4–12 Н минимальные коэффициенты трения были получены для покрытия, легированного азотом, а максимальные (выше, чем для непокрытой стали ШХ-15) — для АПП, легированного серебром. Кроме того, были оценены температурные

зависимости коэффициента трения в 0.1%-ном растворе стеариновой кислоты в том же базовом масле при нагреве узла трения от внешнего источника тепла в интервале температур 20–180°C. Испытания проводили при трении шара из стали ШХ15 по дискам из хромоникелевой нержавеющей стали 1X18Н9, на которые наносили указанные покрытия. Во всем интервале исследованных температур минимальные коэффициенты трения были получены при испытании покрытия, интеркалированного азотом, а зависимости коэффициентов трения от температуры для монокристаллического углеродного покрытия и того же покрытия, легированного серебром, практически не различались.

Таким образом, на основании приведенных данных трудно однозначно судить, какие элементы являются оптимальными интеркалятами для углеродных покрытий. С одной стороны, это прежде всего карбидообразующие элементы (вольфрам, кремний), с другой — азот. При этом анализируются углеродные покрытия, имеющие различную структуру и нанесенные на различные стали. По-видимому, ответ на этот вопрос дадут результаты дальнейших исследований.

### Заключение

Нанесение углеродных алмазоподобных покрытий на рабочие поверхности трущихся деталей смазываемых фрикционных сопряжений (трущихся пар) обеспечивает этим сопряжениям увеличение продолжительности функционирования в условиях масляного голодания в 2–5 раз; позволяет при меньших значениях числа Герси перейти от граничного режима смазки к смешанному режиму, а затем и к более мягким, практически без износа контактирующих тел, — эластогидродинамическому и гидродинамическому режимам смазки.

Углеродные алмазоподобные покрытия снижают коэффициент трения и уменьшают износ трущихся пар прежде всего в режиме граничной смазки, в меньшей степени — в режиме смешанной смазки, но практически не влияют на трение и изнашивание в режиме гидродинамической смазки.

Структура покрытия, наличие или отсутствие в ней водорода, а также сочетание материалов элементов пары трения и смазочной композиции оказывают существенное влияние на фрикционное поведение покрытий.

Если при трении без смазки наличие водорода в покрытии [свободного и (или) связанного] способствует снижению коэффициента трения, то при трении в режиме граничной смазки влияние водорода неоднозначно и зависит от смазочной среды. В большинстве случаев коэффициенты трения для углеродных покрытий, не содержащих водород, меньше, чем для водородсодержащих.

Пары трения сталь–АПП прирабатываются быстрее и более качественно (лучшее выглаживание поверхностей), чем сопряжения АПП–АПП. Кроме того, детали пары АПП–АПП могут быть сильнее изношены в процессе более длительной приработки твердых поверхностей.

В парах трения сталь–АПП в начальный период изнашивания наблюдается перенос материала покрытия на поверхность стали, что обеспечивает определенное смазочное действие вследствие графитизации поверхности стали.

Механизм смазочного действия пар трения сталь–АПП при трении в химически активных средах связан с образованием на стальных поверхностях химически модифицированных слоев, имеющих малое сопротивление сдвигу, и переносом этих слоев на ответную поверхность АПП.

Поверхностно-активные среды (например, растворы высших жирных кислот, особенно непредельных, например, олеиновой, а также ее производные, масла растительного происхождения, в состав которых входит большое количество полярных групп, и т. д.) существенно повышают эффективность применения углеродных АПП в узлах трения.

При трении одноименных образцов некоторых гидрогенизированных углеродных АПП в среде раствора дитиокарбамата молибдена (более эффективно — в смеси диалкилдитиофосфата цинка и дитиокарбамата молибдена) на поверхностях фрикционного контакта образуется дисульфид молибдена, что обеспечивает заметный трибологический эффект.

При трении углеродного АПП, легированного вольфрамом, по стали со смазкой маслом с химически

активной серосодержащей присадкой на поверхностях трения стали с перенесенным с ответной детали покрытием образуется дисульфид вольфрама, осуществляющий эффективное смазочное действие, причем увеличение концентрации присадки ведет к увеличению толщины образующегося антифрикционного слоя и к улучшению (до определенной концентрации, после превышения которой начинается ухудшение) эффективности его антифрикционного действия.

Повышение нагрузки в трибологическом контакте, как и повышение температуры при трении вольфрамосодержащих углеродных АПП, ведет к увеличению скорости образования антифрикционного слоя (возможно, вследствие ускорения образования дисульфида вольфрама), в то время как увеличение скорости относительного перемещения образцов, наоборот, замедляет этот процесс.

Применение алмазоподобных покрытий-ориентантов монокристаллического углерода является перспективным в повышении антифрикционных свойств масел и расширении температурного диапазона их работоспособности в режиме граничной смазки.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-08-00591.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Матвеев Владимир Николаевич*, д.х.н., проф. МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

*Буяновский Илья Александрович*, д.т.н., заведующий лабораторией ИМАШ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0691-5095>

*Большаков Андрей Николаевич*, младший научный сотрудник ИМАШ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4222-788X>

*Левченко Владимир Анатольевич*, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4443-7813>

### Список литературы

- [1] *Miyoshi K.* New diamond frontier carbon // *Technology*. 1999. V. 9. 1999. P. 381–394.

- [2] *Buyanovsky I., Levchenko V., Bolshakov A., Samusenko V.* A molybdenum-containing carbon coating for tribotechnical use and antifriction properties of oils under boundary lubrication // *J. Machinery Manufacture and Reliability*. 2019. V. 48. N 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.3103/S105261881901005>
- [3] *Levchenko V. A., Matveenko V. N.* Carbon polymer — new promising material for medical application // *J. Mater. Sci. Eng. A*. 2014. V. 3. N 3. P. 133–138. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.S1.014>
- [4] *Буяновский И. А., Левченко В. А., Игнатъева З. В., Матвеевко В. Н., Большаков А. Н.* Методы повышения долговечности деталей машин за счет модифицирования их поверхностей. М.: КРАСАНД, 2013. С. 294–327.
- [5] *Buyanovskii I. A., Bartko R. V., Levchenko V. A., Bol'shakov A. N., Samusenko V. D., Zelenskaya M. N., Matveenko V. N.* Wear of the counterbody at the research friction on carbon coating — orientant in lubricant environments // *J. Machinery Manufacture and Reliability*. 2018. V. 47. N 3. P. 266–270. <https://doi.org/10.3103/S1052618818030044>
- [6] *Erdemir A., Donnet C.* Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V.39. P. 311–327. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/18/R01>
- [7] *Левченко В. А., Буяновский И. А., Дроздов Ю. Н.* Современная трибология: результаты и перспективы // *Современная трибология. Достижения и перспективы* / Ред. К. В. Фролов. М.: ЛКИ. 2008. С. 287–292.
- [8] *Семенов А. П.* Трибологические свойства и вакуумно-плазменные методы получения алмазных и алмазоподобных покрытий // *Трение и износ*. 2009. Т. 30. № 1. С. 83–102.
- [9] *Ronkainen H., Varjus S., Holmberg K.* Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts // *Wear*. 1998. V. 222. P. 120–128. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00314-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00314-7)
- [10] *Kalin M., Vizintin J.* The tribological performance of DLC-coated gears lubricated with biodegradable oil in various pinion/gear material combinations // *Wear*. 2005. V. 259. P. 1270–1280. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.028>
- [11] *Podgornik B.* Tribological behavior of DLC films in various lubrication regimes // *Tribology of diamond-like films. Fundamentals and applications* / Eds C. Donet, A. Erdemir. New York: Springer, 2008. P. 410–455. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1\\_16](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_16)
- [12] *Дерягин Б. В., Спицын Б. В.* Химическая кристаллизация алмаза // *Рост кристаллов*. Ереван: Ереван. гос. ун-т, 1977. Т. 12. С. 28–32.
- [13] *Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Deryaguin B. V.* Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces // *J. Crystal Growth*. 1981. V. 52. P. 219–221.
- [14] *Grill A., Patel V.* Tribological properties of diamond-like carbon and related materials // *Diamond and Related Mater.* 1993. V. 2. P. 597–605. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90190-D](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90190-D)
- [15] *Ferrari A. C.* Nondestructive characterization of carbon films // *Tribology of diamond like carbon films. Fundamentals and applications* / Eds C. Donnet, A. Erdemir. V. A. New York: Springer, 2006. P. 25–82. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_2)
- [16] *Fontaine J., Donnet C., Erdemir A.* Fundamental phenomena in tribology of DLC: how to reduce friction and wear // *World Tribology Congress 2009*. Kyoto, Japan, September 6–11, 2009. P. 407.
- [17] *Donnet C., Fontaine J., Grill A., Le Mogne T.* The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like films // *Tribol. Lett.* 2001. V. 9. N 3–4. P. 137–142. <https://doi.org/10.1023/A:1018800719806>
- [18] *Erdemir A., Fryilmaz O.* On the intrinsic and extrinsic hydrogen lubrication mechanism of various carbon films: an imaging TOF-SIMS study // *World tribology Congress 2009*. Kyoto, Japan, September 6–11, 2009. P. 15. B1–121.
- [19] *Bol'shakov A. N., Buyanovskii I. A., Levchenko V. A., Ignatieva Z. V., Matveenko V. N.* Laboratory tribotests of thin carbon coatings in lubricants // *J. Inorganic Mater.* 2012. V. 48. N 15. P. 1359–1363. <https://doi.org/10.1134/S0020168512140051>
- [20] *Большаков А. Н., Буяновский И. А., Игнатъева З. В., Левченко В. А., Матвеевко В. Н.* Лабораторные трибологические испытания тонких углеродных покрытий в смазочных средах // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. № 11. С. 27–31.
- [21] *Drozдов Yu. N., Buyanovskii I. A., Levchenko V. A., Bol'shakov A. N., Sipatrov A. G., Zelenskaya M. N., Bartko R. V., Matveenko V. N.* Hard carbon coatings and boundary lubrication of steel parts // *J. Machinery Manufacture and Reliability*. 2014. V. 43. N 4. P. 298–305. <https://doi.org/10.3103/S1052618814040049>
- [22] *Левченко В. А., Буяновский И. А., Игнатъева З. В., Хрущов М. М., Матвеевко В. Н.* Исследование специфики разрушения алмазоподобных покрытий при трении // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. 2013. № 7. С. 43–47.
- [23] *Kalin M., Velkavrh I., Vizintin J., Ožbolt L.* Review of boundary lubrication mechanisms of DLC coating used in mechanical applications // *Meccanica*. 2008. V. 43. N 6. P. 623–637. <https://doi.org/10.1007/s11012-008-9149-z>
- [24] *Podgornik B., Hren D., Vizintin J., Jacobson S., Syavlid N., Hogmark S.* Combination of DLC coatings and EP additives for improved tribological behavior of boundary lubricated surfaces // *Wear*. 2006. V. 261. P. 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.09.007>
- [25] *Podgornik B., Hogmark S., Sandberg O.* Influence of surface roughness and coating type on galling

- properties of coating forming tool steel // *Surface and Coating Technol.* 2004. V. 184. P. 338–348. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.002>
- [26] *Podgornik B., Vizintin J., Jacobson S., Hogmark S.* Tribological behavior of WC/C coatings operating under different lubrication regimes // *Surface and Coatings Technol.* 2004. V. 177–178. P. 558–565. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00927-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00927-7)
- [27] *Jonekura D., Chittenden R. J., Dearley P. A.* Wear mechanism of steel roller bearings protected by thin, hard and low friction coatings // *Wear.* 2005. V. 259. P. 779–788. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.12.008>
- [28] *Renondeau H., Rapke B.L., Pozedanchuk M., Parthasarathy P.* Tribological properties of diamond-like carbon coatings in lubricated automotive applications // *Proc. Instn. Mech. Eng. J. J. Eng. Tribol.* 2009. V. 223. N 3. P. 405–412. <https://doi.org/10.1243/13506501JET548>
- [29] *Klaffke D., Santer E., Spaltmann D., Woydt M.* Influence on the tribological behavior of slip-rolling DLC coatings // *Wear.* 2005. V. 259. P. 752–758. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.008>
- [30] *Заславский Ю. С.* Трибология смазочных материалов. М.: Химия, 1991. С. 221–238.
- [31] *Parenago O. P., Lozovoi Yu. A., Zaimovskaya T. A., Kuzmina G. N.* Chemical modification of the friction surfaces and its evaluation based on the carryover effect measurements // *Tribol. Int.* 2000. V. 33. P. 689–695. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(00\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(00)00101-8)
- [32] *Hatsuno K., Hosomi Y.* Effect of oiliness agents on lubricity of DLC coating // *Japan Soc. Tribol. Tribology online.* 2008. V. 3. N 6. 333–336. <https://doi.org/10.2474/trol.3.333>
- [33] *Kano M., Yashuda Y., Ye J., Konishi S.* Super low friction property of DLC lubricated with ester-containing oil // *Proceedings of WTC2005: World Tribology Congress III.* September 12-16, 2005, Washington, D.C., USA. WTC2005-63920. <https://doi.org/10.1115/WTC2005-63920>
- [34] *Martin J. M., De Barros Bouchet M. I., Le Mogne T., Kano M.* Towards superlubricity under boundary lubrication // *Proceedings of WTC2005: World Tribology Congress III.* September 12-16, 2005, Washington, D.C., USA. WTC2005-63953. <https://doi.org/10.1115/WTC2005-63953>
- [35] *De Barros Bouchet M. I., Matta C., LeMogne T., Martin J. M.* Superlubricity mechanism of diamond-like carbon with glycerol. Coupling of experimental and simulations studies // *J. Phys: Conference Ser.* 2007. V. 89. P. 1–14. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/89/1/012003>
- [36] *De Barros Bouchet M. I., Martin J. M.* New trends in boundary lubrication of DLC coatings // *Tribology of diamond-like films. Fundamentals and applications / Eds C. Donet, A. Erdemir.* New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2008. P. 588–619. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1\\_23](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_23)
- [37] *Kano M., Yashuda Y., Ye J.* The effect of ZDDP and MoDTC additives on friction properties of DLC-coated and steel cam follower // *Lubrication Sci.* 2004. V. 17. N 1. P. 95–103. <https://doi.org/10.1002/ls.3010170108>
- [38] *Topolovec-Miklozic K.* Observing boundary lubricating additives at the nanoscale // *3rd Vienna Int. Conf. NANOTECHNOLOGY — VIENNANO'09.* March 19–20, 2009. Vienna. P. 41–45.
- [39] *De Barros-Bouchet M. I., Martin J. M., Le Mogne T., Vacher B.* Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives // *Tribology Int.* 2005. V. 38. P. 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.08.009>
- [40] *Uetz H., Khosrawi M. A., Fohl J.* Mechanism of reaction layer formation in boundary lubrication // *Wear.* 1984. V. 100. P. 301–313. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90018-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90018-8)
- [41] *Haque T., Morina A., Neville A., Kapadia R.* Effect of additives on the durability on hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions // *Wear.* 2009. V. 266. P. 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.06.011>
- [42] *Levchenko V. A., Buyanovsky I. A., Bolshakov A. N., Zelensky M. N., Ignatieva Z. V., Matveenko V. N.* Influence of structure and structure of carbon coatings on lubricant properties of synthetic oil // *Friction and Wear.* 2013. V. 34. N 5. P. 470–474. <https://doi.org/10.3103/S1068366613050048>
- [43] *Matveenko V. N., Levchenko V. A., Buyanovskii I. A., Bolshakov A. N., Zakharov K. A.* New generation superhard carbon coating or a new approach to improving oil lubricity // *J. Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 3. N 3. P. 183–185. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.S1.015>
- [44] *Buyanovskii I. A., Bolshakov A. N., Levchenko V. A., Matveenko V. N.* Effect of lubricating oils on friction of steel over ceramics + monocrystalline carbon composite coating // *J. Friction and Wear.* 2014. V. 35. N 2. P. 129–132. <https://doi.org/10.3103/S1068366614020032>
- [45] *Levchenko V. A., Buyanovsky I. A., Bolshakov A. N., Matveenko V. N.* Green tribology: influence of new DLC coatings-orientants and amorphous on antifriction properties of lubricants // *J. Electrical Eng. David Publ. Comp., USA.* 2014. V. 2. N 1. P. 39–48.
- [46] *Miyaki S., Mitsuyoshi K., Kurosaka W., Saito Y., Yasuda Y., Okamoto Y.* Boundary lubrication characteristic of metal-containing diamond-like carbon(DLC) films with polyalphaolefin lubricant // *Japan Soc. Tribol. Tribol. online.* 2008. V. 3. N 5. P. 310–315. <https://doi.org/10.2474/trol.3.310>
- [47] *Kalin V., Vizantin J., Barrega J., Vercammenc K., van Ackerc K., Arnsek A.* The effect of doping elements

- and oil additives on the tribology performance of boundary-lubricated DLC/DLC contacts // *Tribol. Lett.* 2004. V. 17. P. 679–688.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-004-8073-1>
- [48] *Zhao F., Li H., Ji L., Wang Y., Zhou H., Chen J.* Ti-DLC films with superior friction performance // *Diamond and Related Mater.* 2010. V. 19. N 4. P. 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.008>
- [49] *Podgornik B., Jacobson S., Hogmark S.* Influence of EP and AW additives on the tribological behaviour of hard low friction coatings // *Surface and Coatings Technol.* 2003. V. 165. P. 168–175.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00766-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00766-1)
- [50] *Podgornik B., Hren D., Vižintin J., Jacobson S., Stavlid N., Hogmark S.* Combination of DLC coatings and EP additives for improved tribological behaviour of boundary lubricated surfaces // *Wear.* 2006. V. 261. N 1. P. 32–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.09.007>
- [51] *Буяновский И. А., Левченко В. А., Сунатров А. Г., Большаков А. Н., Зеленская М. Н., Бартко Р. В., Матвеев В. Н.* Монокристаллический углерод, легированный вольфрамом, как покрытие-ориентант и его влияние на смазочную способность углеводородных сред (часть 1) // *Трение и смазка в машинах и механизмах.* 2014. № 12. С. 12–22.
-