

УДК 538.975

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ**С.А.Сарбай, А.Я.Колпаков, Д.В.Исмаилов, Г.О.Турешова**Белгородский государственный университет,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби
e-mail: saltanat.sarbay@mail.ru**Аннотация**

В данной статье рассмотрены свойства твердых тел, поверхность которых представляет собой алмазоподобные углеродные покрытия (DLC). Модифицирование характеристик поверхностей различных деталей позволяет кардинально улучшить эксплуатационные и технические характеристики изделия. Такими характеристиками являются твердость, термостойкость, коэффициент трения, адгезия, микротвердость и электрические свойства.

Ключевые слова: алмаз, углерод, покрытия, твердость, термостойкость, адгезия

Введение

В течение последних двух десятилетий пленки алмазоподобного углерода (DLC) представляют огромный интерес. Эти пленки составляют широкий спектр исключительных физических, механических, биомедицинских и трибологических свойств, что делает их научно увлекательными и коммерчески необходимыми для многочисленных промышленных применений.

С механической точки зрения, некоторые пленки DLC чрезвычайно жесткие (до 90 ГПа) и эластичные, хотя по трибологическим характеристикам они имеют низкий коэффициент трения и износа [3]. Их оптические и электрические свойства могут быть адаптированы к различным требованиям.

Благодаря своей химической инертности эти пленки устойчивы к коррозии и окислению в кислой и солевой среде. Комбинация таких различных свойств в одном материале довольно редкая, поэтому DLC могут найти широкое применение для решения многофункциональных прикладных потребностей механических систем. В настоящее время эти пленки используются в различных магнитных жестких дисках, критических частях двигателя, механических торцевых уплотнениях, агрессивных и вживляемых медицинских устройствах и в микро-электромеханических системах. Пленки DLC, прежде всего, состоит из атомов углерода, которые извлечены и получены из источников содержащих атомы углерода, таких как твердые тела углеродных

мишеней, жидкие и газообразные формы углеводородов и фуллеренов.

В зависимости от типа углеродного источника, используемого во время осаждения пленки, тип связей (т.е. sp, sp², sp³), которые удерживают атомы углерода в DLC пленках, может варьироваться и влиять на их механические, электрические, оптические и трибологические свойства.

Недавние систематические исследования пленок DLC подтвердили, что наличие или отсутствие некоторых элементарных частиц, таких как водород, азот, сера, кремний, вольфрам, титан и фтор, в микроструктуре пленки может играть существенную роль в формировании их свойств. Цель данной работы представить новые разработки в области синтеза и применения пленок DLC [2].

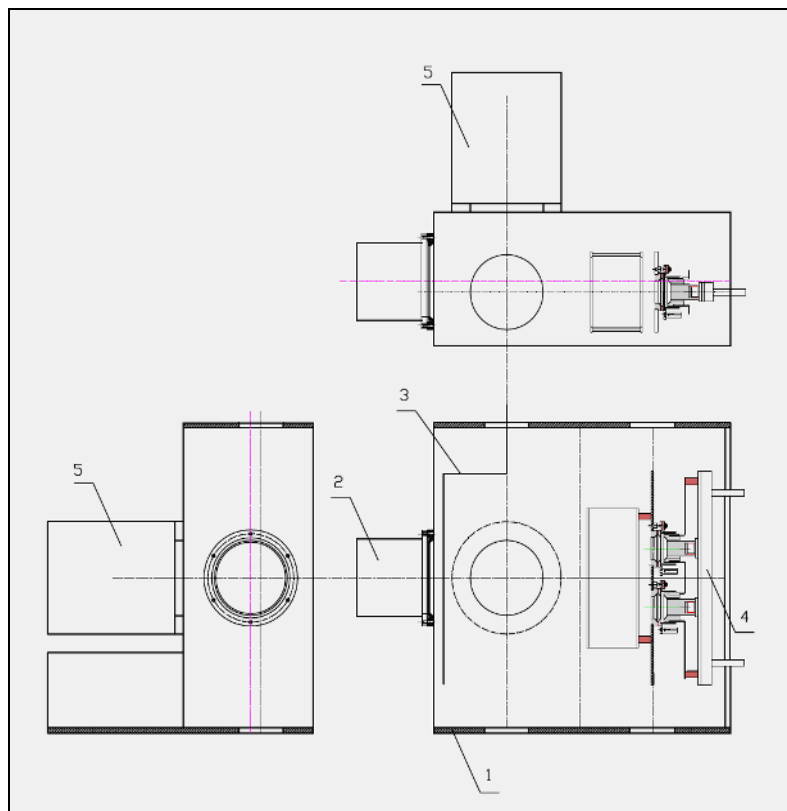
Методика эксперимента

Углеродные покрытия были получены на экспериментальной установке УВНИПА-1-001, модернизированной в части блоков питания (рис. 1), оснащенной ионным источником, вакуумнодуговым источником металлической плазмы с системой сепарации плазменного потока и импульсным источником углеродной плазмы.[4]

Осаждение алмазоподобных углеродных пленок (АПУ) вакуумно-дуговыми методами включает основные три этапа: формирование высоко ионизированной плазмы в результате эрозии графитового катода катодными пятнами вакуумной дуги; транспортировка плазменного потока к подложке, обеспе-

чивающая необходимый фазовый, энергетический и массовый состав переносимого материала; рост пленки на подложке. В основе этих методов лежит катодная форма вакуумной дуги, представляющая собой элек-

трический разряд, существующий исключительно в парах материала катода, поставляемых в результате эрозии из области катодных пятен.



1 – вакуумная камера; 2 – газовый ионный источник; 3 – заслонка;
4 – импульсный источник углеродной плазмы протяженного типа;
5 – импульсный источник металлической плазмы

Рис.1- Компоновка ионно-плазменных источников на вакуумной камере

Трибологические характеристики покрытий на основе слоев углерода исследовали на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером (рисунок 2), по стандартной схеме испытания «шарик-диск» (рисунок 3). Измеряли коэффициент трения и скорость износа покрытий и контртела.

Установку параметров испытания осуществляли с помощью специального программного обеспечения (программа Instrum X for Tribometer). Испытания проводили на воздухе (температура окружающей среды 30°C, атмосферное давление 21,2 атм, влажность

56,6%) при нагрузке 3 Н и линейной скорости 10 см/сек, радиусе окружности износа 5,51 мм, путь трения составлял 500 метров.

Для исследования твердости покрытий использовали два метода: метод Виккерса и метод «инструментального индентирования» (ГОСТ Р8.748-2011). При испытании на твердость по методу Виккерса в поверхность материала вдавливается в течение определенного времени алмазная четырехгранная пирамида с углом при вершине $\alpha = 136^\circ$ (рисунок 4) [5].

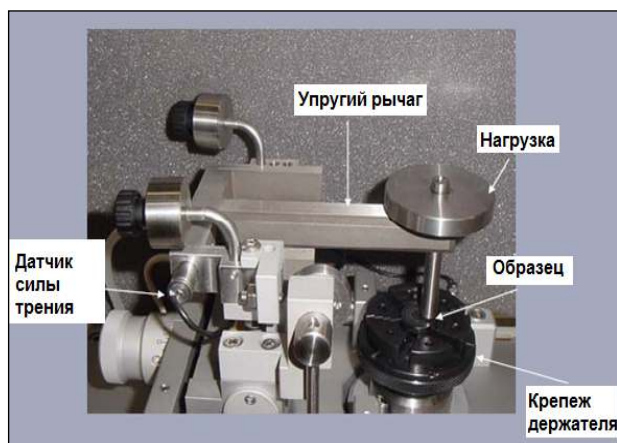
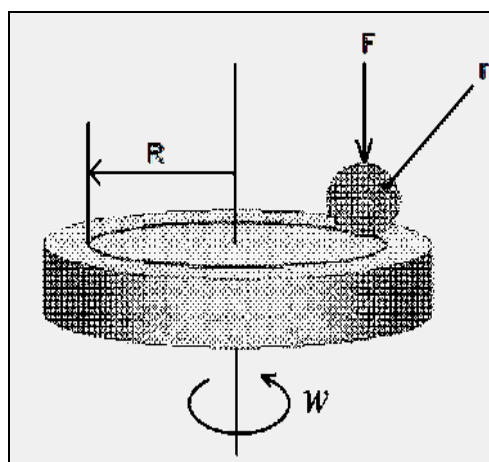
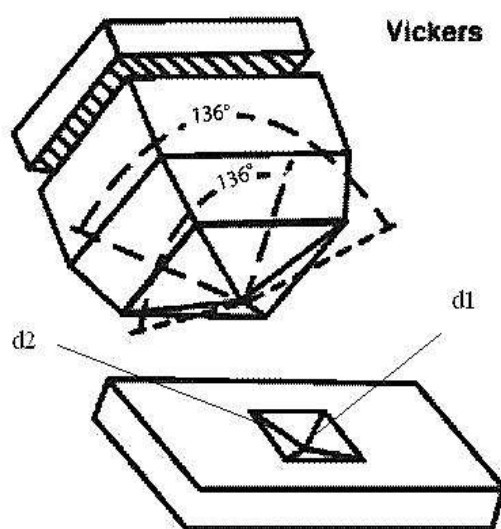


Рис. 2 - Схема автоматизированной машины трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария)



R- радиус кривизны износа, r – радиус
Рис.3 - Стандартная схема испытания «шарик-диск»



d_1 и d_2 - диагонали отпечатка от индентора

Рис. 4 - Схема метода испытания твердости по Виккерсу

После снятия нагрузки вдавливания измеряются диагонали отпечатка d_1 и d_2 . По диагоналям отпечатка пирамиды d_1 и d_2 и углу α при вершине пирамиды определяют площадь поверхности отпечатка. Таким образом, число твердости по Виккерсу HV подсчитывается как отношение нагрузки P к площади поверхности пирамидального отпечатка M :

$$HV = \frac{P}{M} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,858 \frac{P}{d^2},$$

где d - среднеарифметические значения для обеих диагоналей.[6]

Исследовали два типа покрытия: углеродное алмазоподобное покрытие (С) и углеродное покрытие, легированное азотом (CN). Покрытия подвергали отжигу в ат-

мосфере воздуха при температуре 400 °С в течение 10 мин. Определяли зависимость коэффициента трения от количества оборотов.

В данном случае для испытаний покрытий с целью определения адгезионной / когезионной прочности, стойкости к царапанию и определения механизма разрушения использовали скретч-тестер REVETEST компании CSM Instruments, схема которого показана на рисунке 5. Для определения адгезионной прочности покрытия на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке и осуществляли регистрацию физических параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения индентора и остаточной глубины царапины.[7,8]

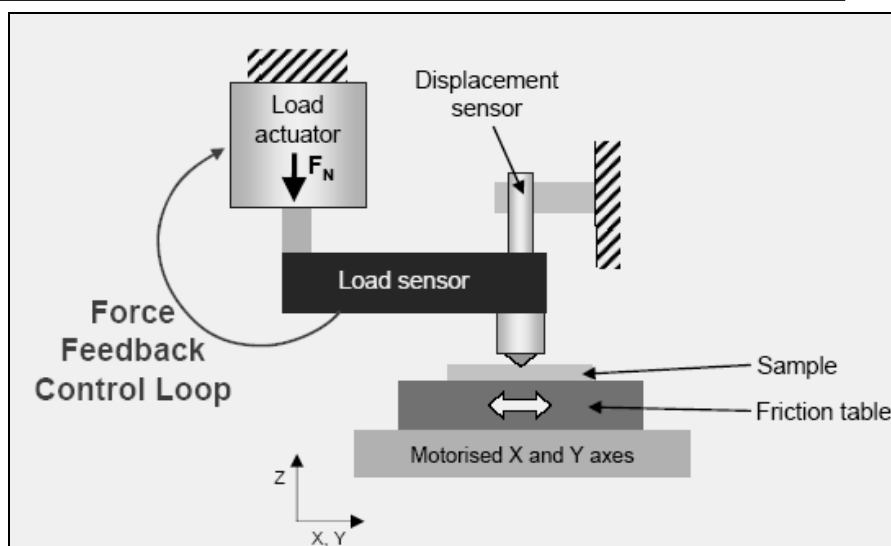


Рис.5 - Схема скретч-тестера «REVETEST»

Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения. В результате испытаний определяли минимальную (критическая) нагрузку L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

Результаты и их обсуждение

С помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (ПЭМ) были получены дифракционные снимки, определяющие структуру углеродного покрытия. На рисунке 6 приведена дифрактограмма углеродного алмазоподобного покрытия, полученного на электронном микроскопе в режиме дифракции.[4]



Рис. 6 - Дифрактограмма углеродного покрытия, полученная на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100

Характер дифракционной картины свидетельствует о разупорядоченной аморфной структуре полученных углеродных алмазоподобных покрытий. Для исследования структуры дополнительно проведен рентгеноструктурный анализ. С помощью рентгеноструктурного анализа был определен фазовый состав и структура тонких покрытий.

Динамика изменения коэффициента трения покрытий от количества оборотов в исходном состоянии и после отжига при температуре 400 °С приведены на рисунке 7.

На рисунке-8 для примера приведено пятно износа на покрытии в области его контакта с контртелом для углеродного покрытия (С) после отжига при температуре 400 °С после 5000 оборотов.

На рисунке 9 приведены результаты измерений микротвердости по методу Виккерса. Для углеродного покрытия (С) в исходном состоянии определить микротвердость при нагрузке менее 200 г не удалось из-за малого размера отпечатка индентора, что свидетельствует о высокой микротвердости покрытия.

На рисунке 10 приведены оптические изображения характера разрушения покрытия С и покрытия С:N+C (углеродное покрытие также легированное азотом, однако имеющее подслоя углерода) после отжига при температуре 400 °С.

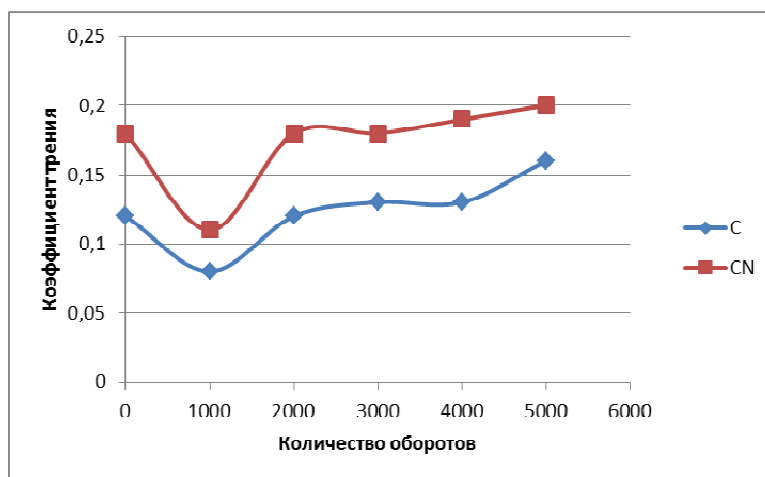
Анализируя результаты, приведенные в таблице 1, можно отметить, что наибольшей адгезионной прочностью в исходном состоянии обладает покрытие С:N+C, а после отжига - С:N. При этом отжиг приводит к повышению адгезионной прочности покрытий С и С:N, но

к уменьшению – для покрытия С:N+C. Можно предположить, что это связано с повышением хрупкости покрытия С:N+C после температурного воздействия.

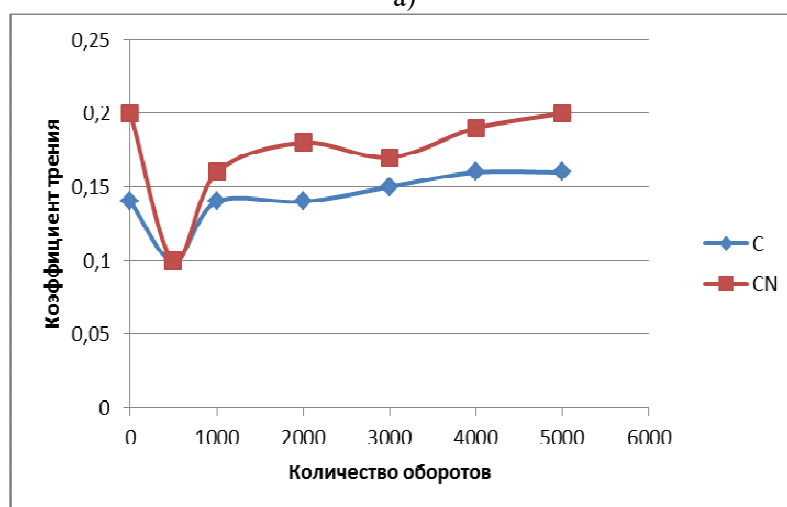
На рисунке-11 приведены спектры потерь энергии электронов, наноразмерных углеродных покрытий, которые были сформированы: из потока углеродной плазмы, нормального к подложке ($\theta=0^\circ$) (рис. 11а); при наклоне оси плазменного потока к подложке на угол $\theta=70^\circ$ (рис. 10б). Спектр потерь энергии электронов покрытия, осажденного в прямом потоке углеродной плазмы (рис. 10а), подобен спектру натурального алмаза и имеет один пик, указывающий на то, что матрица состоит из атомов углерода, связанных между собой σ -связью.

Однако σ -пик, присущий углеродному покрытию, более широкий, чем пик алмаза, это связано с тем, что длина σ -связи в покрытии непостоянна. В спектре потерь энергии электронов покрытия, осажденного при $\theta=70^\circ$, появляется небольшой π^* пик (рис. 10б), который свидетельствует о том, что между атомами углеродной матрицы существует небольшое количество связей, образованных за счет sp^2 -гибридизации электронных орбиталей, присущих графиту.

Добавление в вакуумную камеру азота приводит к увеличению доли графитовой фазы в матрице покрытия, о чем свидетельствует появление резкого π^* пика. Этот результат чрезвычайно важен для объяснения характера изменения величины электропроводности углеродного покрытия при легировании его азотом.



а)



б)

Рис.7 - Динамика изменения коэффициента трения покрытий от количества оборотов в исходном состоянии (а) и после отжига при температуре 400 °C (б).

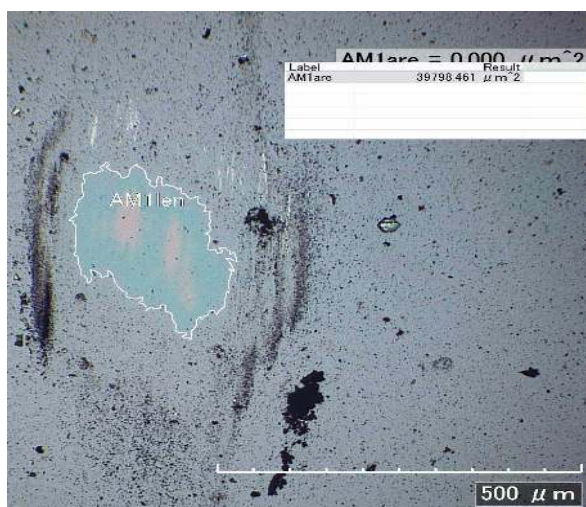


Рис. 8 - Пятно износа на покрытии в области его контакта с контртелом для углеродного покрытия (C) после отжига при температуре 400 °C после 5000 оборотов

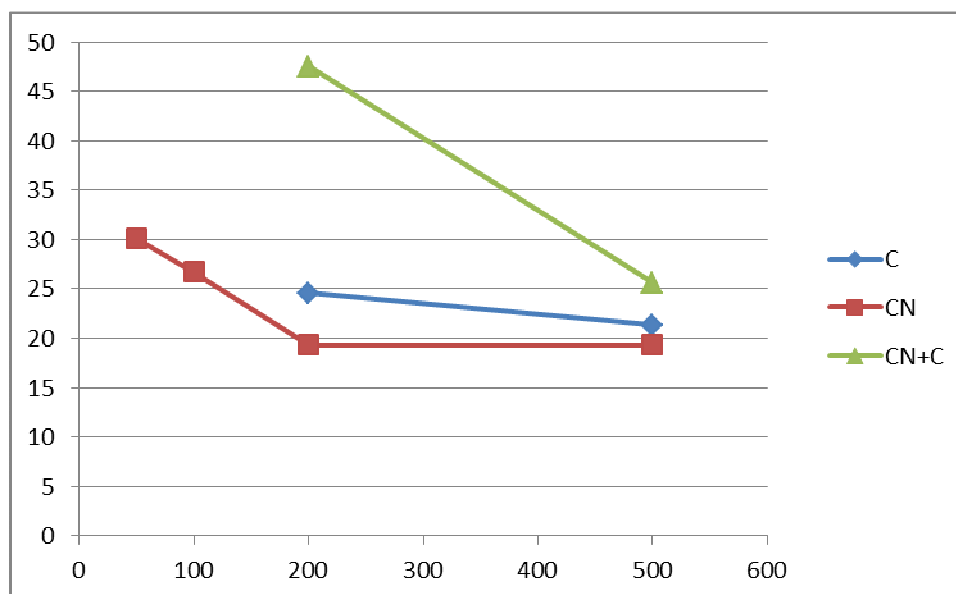


Рис. 9 - Результаты измерений микротвердости по методу Виккерса

Таблица 1- Результаты измерений адгезионных характеристик углеродных покрытий

№	Вид покрытия	Критическая нагрузка, Н	
		В исходном состоянии	После отжига
1	C	12	24
2	C:N	18	28
3	C:N+C	24	16

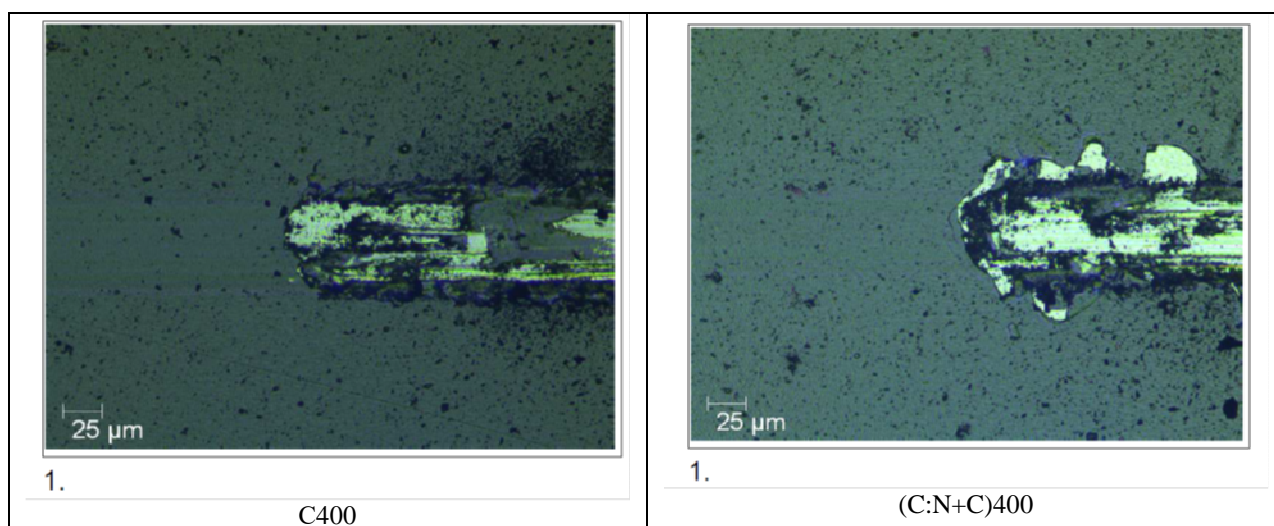
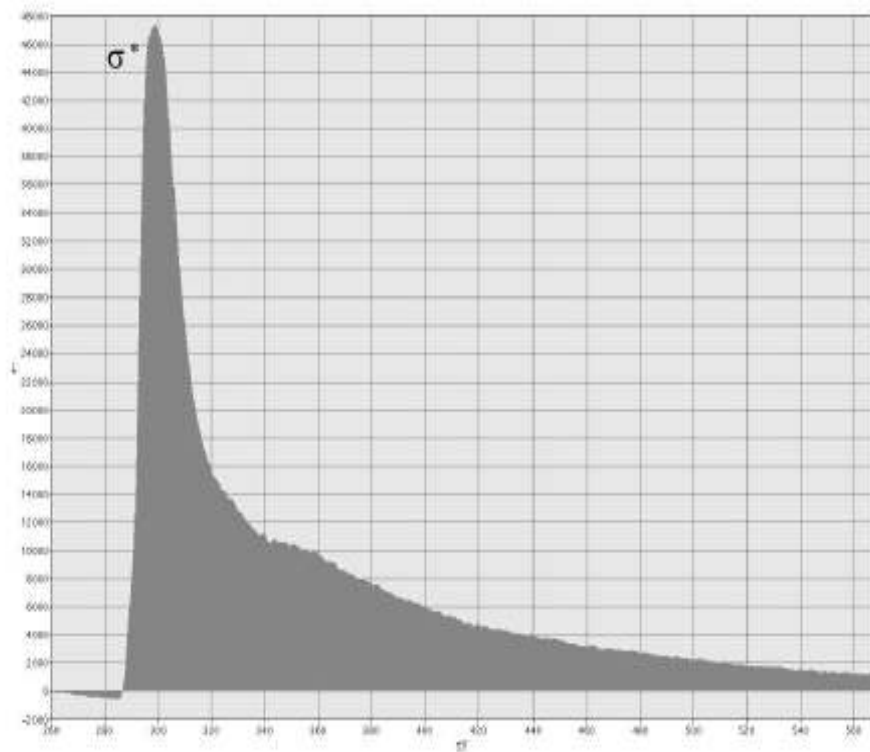
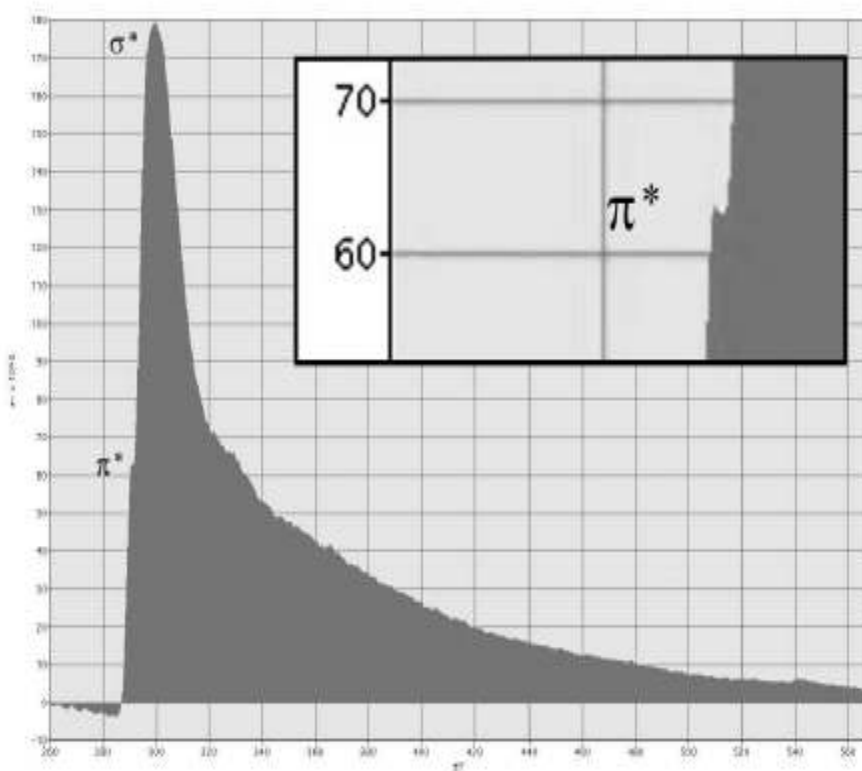


Рис. 10 - Оптические изображения характера разрушения покрытия C и покрытия C:N+C после отжига при температуре 400 °C



а)



б)

Рис. 10 - Спектры потерь энергии электронов, наноразмерных углеродных покрытий, сформированных при $\theta = 0^\circ$ (а) и $\theta = 70^\circ$ (б)

Выводы

1. Добавление в вакуумную камеру азота приводит к увеличению доли графитовой фазы в матрице покрытия, о чем свидетельствует появление резкого π -пика. Этот результат чрезвычайно важен для объяснения характера изменения величины электропроводности углеродного наноразмерного покрытия при легировании его азотом.

2. Наибольшей износостойкостью обладает покрытие C:N+C, как в исходном состоянии, так и после отжига при температуре 400С.

3. Адгезионные характеристики коррелируют с микротвердостью покрытий.

4. Наибольшей адгезионной прочностью в исходном состоянии обладает покрытие C:N+C, а после отжига - C:N. При этом отжиг приводит к повышению адгезионной прочности покрытий C и C:N, но к уменьшению – для покрытия C:N+C. Можно предположить, что это связано с повышением хрупкости покрытия C:N+C после температурного воздействия.

5. Износ углеродного покрытия после отжига при температуре 400 °С увеличивается на 30%, при этом износ углеродного покрытия, легированного азотом увеличивается незначительно.

Литература

1. Study on structure, mechanical and tribological properties of iron incorporated diamond-like carbon films Shengguo Zhou, Long Liu, Liqiu Ma School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China 2016.

2. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects Ali Erdemir¹ and Christophe Donnet² ¹Energy Technology Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA University Jean Monnet and University Institute of France, Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, UMR 5516, Saint-Etienne, France Received 16 February 2006, in final form 23 March-2006.

3. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering*. – 2002. –37. – P.129-281.

4. Kolpakov A.Ya., Sudzhanskaya I.V., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Poplavsky A.I., Manokhin S.S. Nanometer-Sized Carbon Coatings on Silicon Wafer: The Effect That Nitrogen Doping Level Has on Specific Conductivity and Morphology // *Nanotechnologies in Russia*. – 2011. –6;3-4. – P.185-1

5. S. D. A. Lawes, S. V. Hainsworth, and M. E. Fitzpatrick, Impact wear testing of diamond-like carbon films for engine valve-tappet surfaces, *Wear* 268, 1303–1308 (2010).88.

6. A. Bendavid, P. J. Martin, L. Randeniya, M. S. Amin, and R. Rohanzadeh, The properties of fluorine-containing diamondlike carbon films prepared by pulsed Dc plasma-activated chemical vapour deposition, *Diamond Relat. Mater.* 19, 1466–1471 (2010).

7. F. G. Sen, Y. Qi, and A. T. Alpas, Tribology of fluorinated diamond-like carbon coatings: first principles calculations and sliding experiments, *Lubricat. Sci.* 25, 111–121 (2013).

8. D.-W. Kim and K.-W. Kim, Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering, *Wear* 297, 722–730 (2013).

THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS PRODUCED PULSED VACUUM –ARC METHOD

Kolpakov A.Ya., Ismailov D.vV., Sarbay S.A., Tureshova G.

Belgorod National Research University.

Al-Farabi Kazakh National University

Abstract

In this article properties of solids are considered that depend on properties of surface. In our case it is diamond-like-carbon coating. Modifying the surface characteristics of various components which allows to cardinaly improve the operational and technical characteristics of the product as a whole. These characteristics are hardness, thermal stability, coefficient of friction, adhesion, microhardness and electrical properties.

Keywords: diamond, carbon, coating, hardness, heat resistance, adhesion

**ИМПУЛЬСТІ ВАКУМДЫ-ДОҒАЛЫҚ ӘДІСПЕН АЛЫНҒАН, АЛМАЗҒА ҰҚСАС
КӨМІРТЕКТІ ЖАБЫНДЫЛАРДЫҢ ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ**

С.А.Сарбай, А.Я.Колпаков, Д.В.Исмаилов, Г.О.Турешова

Белгород мемлекеттік университеті

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

e-mail: saltanat.sarbay@mail.ru

Аннотация

Мақалада беткі қабаты алмазға ұқсас көміртекті жыбындылар (DLC) болып келетін қатты дененің қасиеті қарастырылған. Әртүрлі бөліктердің беткі қабатының сипатын түрлендіру, бұйымның эксплуатациялық және техникалық сипатын түбегейлі жақсартады. Мұндай сипаттамалар қаттылық, термотұрақтылық, үйкеліс коэффициенті, адгезия, микроқаттылық және электрлік қасиеттер болып табылады.

Түйін сөздер: алмаз, көміртек, жабындылар, қаттылық, ыстыққа төзімді, адгезиясы