

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С КРЕМНИЕМ И КИСЛОРОДОМ, ЛЕГИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОМ

А.С. ГРЕНАДЁРОВ¹, Н.Е. МАДЖАРА^{1,2}, А.А. СОЛОВЬЕВ¹, К.В. ОСКОМОВ¹

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: n.e.madzhara@gmail.com

Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) сочетают в себе высокую твердость, низкий коэффициент трения и низкую скорость износа [1]. Однако, главным недостатком DLC покрытий являются высокие внутренние напряжения и низкая термическая стабильность, что ограничивает область их применения.

Углеродные матрицы идеальны для внедрения в них различных элементов без нарушения аморфной структуры. Выбор легирующей добавки зависит от конкретной прикладной задачи, обеспечивающей необходимые свойства. Добавление SiO_x фазы помогает уменьшить величину внутренних напряжений, повысить термическую стабильность, адгезионную прочность и биосовместимость [2]. В свою очередь, добавление карбидообразующих металлов в низкой концентрации, таких как хром (Cr) и титан (Ti), повышает трибологические механические и антикоррозионные свойства [3].

Целью данной работы является установление зависимости влияния концентрации легирующего элемента титана или хрома на структуру, механические, трибологические, антикоррозионные и адгезионные свойства полученных a-C:H:SiO_x покрытий.

Вольфрамкобальтовый сплав ВК-8 использовался в качестве подложек, размер которых составлял $10 \times 10 \times 3$ мм. Поверхность подложек полировалась с использованием алмазных суспензий до достижения шероховатости $R_a = 0,08$ мкм. После этого образцы промывались в ультразвуковой ванне в течение 10 минут в изопропиловом спирте, а затем в ацетоне.

Для синтезирования кремний-углеродных покрытий использовался жидкий прекурсор – полифенилметилсилоксан, подаваемый к разогретому керамическому пористому наконечнику. Нить накала (W) выполняет функцию нагрева наконечника и эмиссии электронов. Для лучшей диссоциации паров прекурсора использовался внешний высокочастотный индуктор.

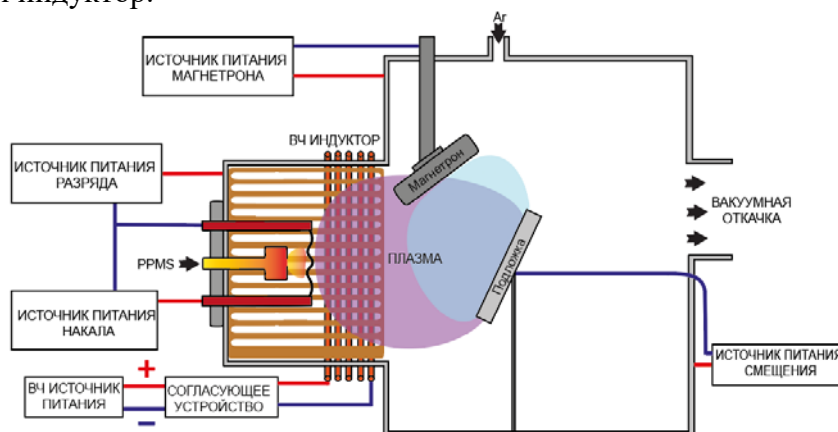


Рисунок 1. Экспериментальная вакуумная установка для осаждения a-C:H:SiO_x покрытий, легированных титаном или хромом

Легирование a-C:H:SiO_x покрытий Ti или Cr осуществлялось с помощью магнетронной распылительной системой с круглой мишенью в режиме HiPIMS. Для обеспечения различной концентрации Ti и Cr варьировалась мощность магнетрона. На рисунке 2 представлены результаты энергодисперсионного анализа полученных углеродных покрытий, легированных Ti (а) и Cr (б) в зависимости от мощности магнетрона. Увеличение мощности Ti-магнетрона приводит к изменению содержания титана в покрытии вплоть до 27,1 ат. %.

Увеличение мощности Cr-магнетрона до 200 Вт обеспечивает повышение содержания хрома в покрытиях вплоть до 32 ат. %.

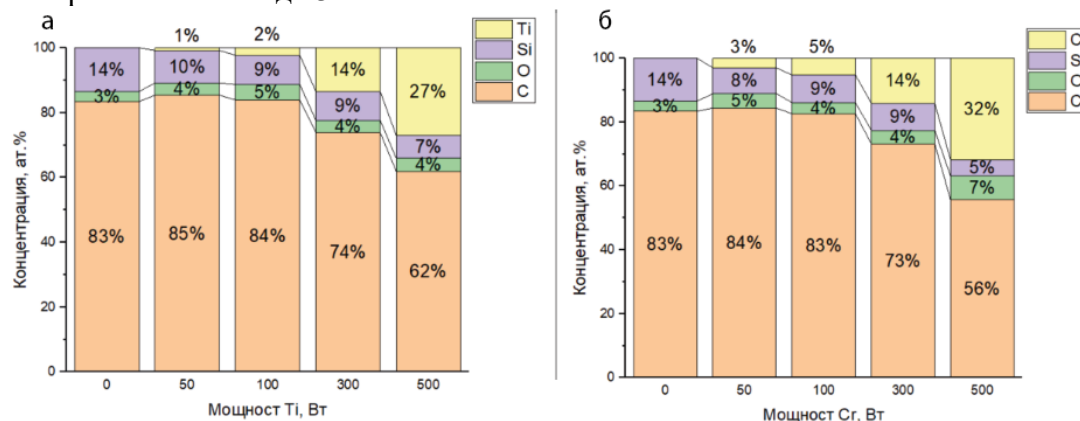


Рисунок 2. Результаты элементного анализа a-C:H:SiO_x покрытий легированных Ti (а) и Cr (б)

Исследование морфологии поверхности и поперечное сечение образцов было исследовано сканирующим электронным микроскопом Quanta 200 3D. Согласно снимкам, толщина покрытий составила от 0,8 до 1,2 мкм, а скорость роста – от 7 до 9,5 нм/мин.

По результатам наноиндентирования было определено, что при относительно небольшом содержании титана (0,8 ат. %) наблюдается прирост твердости на 11,5 % (с 16,65 до 18,57 ГПа), индекса пластичности Н/Е на 3,4 % (с 0,089 до 0,092) и сопротивления пластической деформации Н³/Е² на 21,2 % (с 131,3 до 159,1), по сравнению с нелегированным образцом. Дальнейшее увеличение концентрации титана в покрытии вплоть до 27 ат. % способствует снижению твердости (12,92 ГПа), индекса пластичности (0,066) и сопротивления пластической деформации (56,2 МПа).

В свою очередь для покрытий легированных Cr при концентрации около 3 ат. % наблюдается увеличение твердости на 6,9 % (с 16,65 до 17,8 ГПа), индекса пластичности на 4,5 % (с 0,088 до 0,092) и сопротивления пластической деформации на 14 % (с 131,3 до 149,7 МПа). Последующее повышение концентрации хрома вплоть до 31,8 ат. % способствует снижению индекса пластичности (0,064) и сопротивления пластической деформации (67,6 МПа).

Покрытие без Ti обладает относительно низким коэффициентом трения и скоростью износа. Небольшое добавление Ti в структуру покрытия сохраняет низкий коэффициент трения на уровне 0,054, а скорость износа снижается до $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Дальнейшее повышение концентрации титана до 27,1 ат. % приводит к повышению коэффициента трения до 0,19 и скорости износа $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

При небольших концентрациях хрома 3,0 и 5,3 ат. % наблюдаются низкие (0,038 и 0,055) значения коэффициента трения. Эти же образцы характеризуются низкой скоростью износа $9,50 \cdot 10^{-8}$ и $1,14 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно, что в 10,3 и 8,6 раз меньше по сравнению с образцом без добавления хрома. Увеличение концентрации хрома до 31,8 ат. % приводит к повышению коэффициента трения до 0,217 и скорости износа до $1,66 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

На рисунке 3 представлены поляризационные кривые. Высокие значения поляризационного сопротивления, а также низкая плотность тока коррозии свидетельствуют о хороших коррозионно-стойких свойствах материала. Образцы ВК-8 имеют поляризационное сопротивление (R_p) $1,84 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, плотность тока коррозии ($j_{\text{кор}}$) $1,31 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ и скорость коррозии (CR) $8,57 \cdot 10^{-3} \text{ мм/год}$. Наилучшие антикоррозионные свойства наблюдаются при концентрациях хрома 3,0 ат. %, $R_p = 2,17 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $j_{\text{кор}} = 1,31 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$, CR = $8,04 \cdot 10^{-4} \text{ мм/год}$. Стоит отметить, что все конфигурации покрытий показали значительное улучшение антикоррозионных свойств в сравнении с сплавом ВК-8 без покрытия.

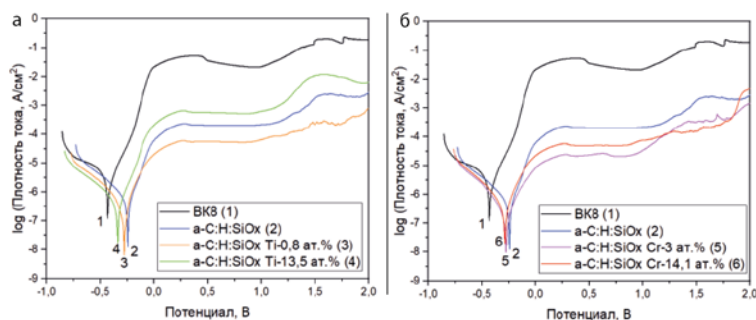


Рисунок 3. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов ВК-8 с покрытием а-С:Н:SiO_x легированных Ti (а) и Cr (б)

Снимки морфологии поверхности представлены на рисунке 4. На образце ВК-8 без покрытия наблюдается объемная подповерхностная коррозия, ведущая к расслоению металла. Для образцов с нанесенным покрытием заметны редкие следы питтинговой коррозии, наименьшее количество очагов коррозии обнаружено в покрытиях с содержанием Cr 3 ат. %.

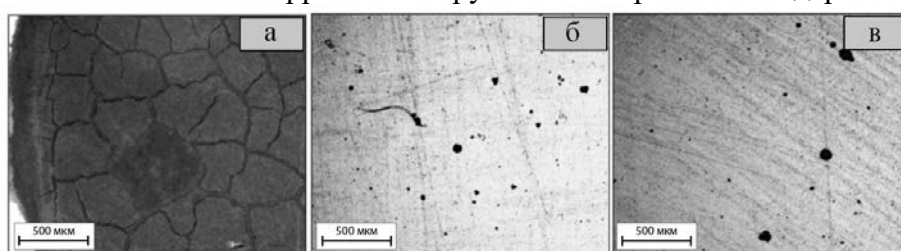


Рисунок 4. Морфология поверхности после проведения коррозионных испытаний для ВК-8 (а) и образцов с оптимальной концентрацией легирующей добавки Ti 0,8 ат.% (б) и Cr 3 ат.% (в)

Исходя из результатов исследования видно, что добавление Ti или Cr в небольших концентрациях в матрицу а-С:Н:SiO_x покрытий способствует улучшению их механических и трибологических свойств. Это объясняется упрочнением покрытий за счет изменения межатомных связей вследствие внедрения атомов легирующего элемента в углеродную матрицу. Увеличение концентрации титана или хрома выше оптимального значения ухудшает механические свойства, а также приводит к повышению скорости износа и коэффициента трения. Данную тенденцию можно объяснить образованием нанокристаллитов, увеличением их количества и размеров при повышении содержания Ti или Cr, что может разрушать трехмерную структуру углеродной матрицы и усиливать абразивный механизм износа, ухудшая трибологические характеристики.

Финансовое обеспечение осуществлено в рамках государственного задания между Министерством науки и высшего образования РФ и Институтом сильноточной электроники СО РАН № FWRM-2021-0006.

Список литературы

1. Zavaleyev V., Walkowicz J., Kuznetsova T., Zubar T. / The dependence of the structure and mechanical properties of thin ta-C coatings using electromagnetic venetian blind plasma filter on their thickness // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 638. – P. 153–158.
2. Batory D., Jedrzejczak A., Kaczorowski W., Kolodziejczyk L., Burnat B. / The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiO_x coatings // *Diamond and Related Materials*. – 2015. – V. 67. – P. 1–7.
3. Hongshuai Cao, Xue Ye, Hao Li, Fugang Qi, Qing Wang, Xiaoping Ouyang, Nie Zhao, Bin Liao / Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer Ti-DLC thick films on Al alloys by filtered cathodic vacuum arc technology // *Materials & Design*. – 2021. – V. 198.