

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА И СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА С АЗОТОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

В.Е. Стрельницкий, И.И. Аксенов, В.В. Васильев,
А.А. Воеводин*, Дж. Г. Джонс*, Дж. С. Забински*

ННЦ Харьковский физико-технический институт
Украина

*Air Force Research Lab, Wright Patterson Air Force Base, OH45433-7750
США

Поступила в редакцию 17.05.2005

Исследованы свойства a -C и CN_x покрытий в условиях трения скольжения. Сравнивались покрытия, полученные на идентично подготовленных поверхностях, при равных толщинах и на одинаковых подложках. Покрытия формировались методом осаждения из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. Изучались состав, структура, микротвердость, модуль упругости, напряжения, коэффициенты трения и износа покрытий. Установлено, что a -C покрытия имели микротвердость 52 – 57 ГПа и модуль упругости – в пределах 490 – 560 ГПа. Покрытия CN_x при достаточно высокой микротвердости 28 – 30 ГПа характеризовались сравнительно низким модулем упругости 160 ГПа. Отмечались заметные различия в трибологическом поведении покрытий в зависимости от влажности атмосферы, в которой производились испытания. Различия механических и трибологических свойств изучавшихся покрытий могут быть использованы для оптимального их выбора для тех или иных условий эксплуатации.

ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные углеродные покрытия отличаются исключительно высокими механическими свойствами и трибологическими характеристиками [1 – 8]. Установлено, что свойства этих покрытий сильно зависят от метода и параметров процесса их формирования, от концентрации водорода в них. Высококачественные безводородные аморфные углеродные (a -C) покрытия в последнее время чаще всего получают осаждением из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы (ОФВДП) [9 – 14]. Свойства материала пленок определяются в основном межатомными sp^3 связями. Микротвердость пленок составляет 50 – 60 ГПа, модуль упругости – в пределах 400 – 600 ГПа, коэффициент трения (к.т.) при скольжении по стали без смазки составляет 0,05 – 0,1 [1 – 8] (в зависимости от окружающей газовой среды). Однако эффективность a -C как антифрикционного материала снижается при повышенных температурах и/или в вакуумной среде в связи с переходом sp^3 связей в sp^2 , что, в свою очередь, влечет за собой повышение к.т. и снижение износостойкости [15 – 18].

Сравнительно недавно разработан другой материал на основе углерода, соперничающий с a -C по износостойкости. Это – аморфный нитрид углерода (CN_x), который в виде защитных покрытий на жестких дисках памяти успешно конкурирует с алмазоподобным углеродом. В работе [19] сообщается также об уникальной эластичности CN_x , который имеет фуллереноподобную структуру. Первоначально этот материал получали методом магнетронного распыления [20]. В нем содержалось около 20 ат.% азота, и преобладали sp^2 связи. Материал имел четко выраженную графитную пластинчатую структуру с сильными поперечными связями. Микротвердость составляла 10 – 20 ГПа, модуль упругости – в пределах 40 – 120 ГПа, к.т. в воздушной атмосфере – около 0,3 [19, 21, 22]. Обычно фуллереноподобный CN_x обладает более высокой термостабильностью, чем a -C, причем степень этой стабильности зависит от температуры получения этого материала и от типа связи азота в нем [23].

Позже было показано, что фуллереноподобный CN_x может быть получен методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) при

лазерной абляции графита в атмосфере азота. Покрытия, полученные в этих условиях, характеризуются менее упорядоченной структурой, значительно более высокими твердостью (до 30 ГПа) и модулем упругости (около 200 ГПа) [24, 25]. Это уже гораздо ближе к соответствующим характеристикам пленок a -C, выращенных методами ИЛО и ОФВДП. В печати имеются также сведения о синтезе CN_x покрытий с применением электродугового испарения графита, в том числе – и методом ОФВДП либо при напуске азота в рабочую камеру [26 – 29], либо при воздействии потока ионов на осаждаемый углеродный конденсат [30].

В связи с изложенным представляется интересным разобраться в том, какими же преимуществами перед a -C покрытиями обладают покрытия из CN_x в отношении снижения коэффициента трения и защиты от износа трением. Ответить на этот вопрос непросто, поскольку свойства как a -C, так и CN_x могут заметно зависеть от конфигурации используемых технологических систем. Имеющийся опыт использования a -C и CN_x показывает также, что эти материалы ведут себя по-разному в зависимости от условий эксплуатации. Так, например, широко известно, что для a -C характерны низкий к.т. и высокая износостойкость во влажном воздухе при умеренных температурах (не выше 300° С). Вместе с тем, в последнее время CN_x успешно заменяет a -C в качестве защитных покрытий на некоторых типах магнитных дисков благодаря удачному сочетанию высокой износостойкости и активного сцепления с поверхностным смазочным слоем.

В настоящей работе приведены результаты непосредственного сравнения a -C и CN_x покрытий, полученных в одной и той же установке. Сравнивались химические, механические и трибологические характеристики покрытий. Особое внимание уделено определению различий в трибологическом поведении покрытий в зависимости от рабочей среды и материала контртела. Предполагалось также, используя полученные результаты, определить возможность взаимозаменяемости ИЛО и ОФВДП методов синтеза a -C и CN_x . Дело в том, что на протяжении ряда лет метод ИЛО совершенствовался и стал достаточно гибким

инструментом, с помощью которого получают трибологические материалы с широким диапазоном свойств: от однофазных твердых слоев-смазок до сложных твердых композитов «хамелеонов», обладающих способностью самонастройки – приспособливания своих поверхностных химических и структурных свойств к обеспечению низких к.т. и износа в изменяющихся условиях рабочей среды [31, 32]. Однако широкого распространения ИЛО в производственной практике следует ожидать лишь с развитием и соответствующим удешевлением лазерной техники [33]. Что же касается ближайших перспектив, то вместо ИЛО можно было бы использовать ОФВДП, если будет показано, что этот метод обеспечивает получение триботехнических материалов столь же высокого качества, что и лазерный метод.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Осаждение покрытий. Формирование исследуемых покрытий осуществлялось на установке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве источника углеродной плазмы использовался вакуумно-дуговой генератор 1 плазмы с расходуемым графитовым катодом, оснащенный магнитоэлектрическим фильтром 2 для очистки плазмы от макрочастиц (капель и твердых осколков) катодного материала. Устройство и принцип действия такой системы описан ранее [34 – 36]. Подложкодержатель 6 в камере 7 был размещен на расстоянии 70 мм от выходного торца плазменного фильтра. На поверхности подложкодержателя закреплялись шесть образцов-подложек. Вращение подложкодержателя вокруг оси, смещенной относительно оси фильтра, позволяло получать покрытия с равномерным распределением толщины на всех шести образцах. Образцы (диаметр 25,4 мм) для трибологических исследований были изготовлены из стали 440С, а для измерений напряжения в пленках – из Si<100>. Перед тем как поместить образцы в вакуумную камеру их подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне. Начальный вакуум в камере был на уровне 4×10^{-6} Па. Перед нанесением покрытий поверхность образцов очищалась тлеющим разрядом в аргоне при давлении 6,7 Па и напряжении 1 кВ. Температура подложки при нане-

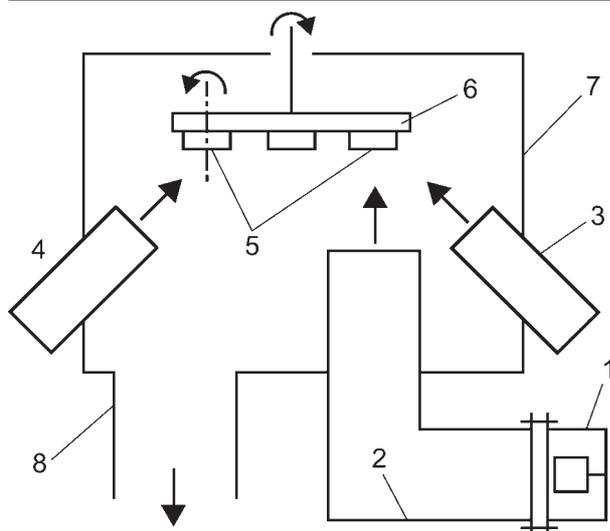


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – генератор углеродной плазмы; 2 – фильтр; 3 – магнетрон с Ti-мишенью; 4 – генератор атомарного азота; 5 – подложки; 6 – подложкодержатель; 7 – камера; 8 – к откачной системе.

сении a -C покрытий поддерживалась на уровне 100°C , а при осаждении CN_x конденсатов – на уровне 300°C . Подогрев подложек осуществлялся источником ИК излучения, размещенным с тыльной стороны подложкодержателя. Формирование покрытия начинали с осаждения подслоя титана толщиной 50 нм (методом магнетронного распыления в аргоне). На подслое титана осаждали переходный слой $\text{Ti}_{1-y}\text{C}_y$ толщиной 100 нм. При этом постепенно увеличивали от 0 до 1, попеременно включая процессы магнетронного распыления и ОФВДП, и тем самым регулируя соотношение усредненных скоростей осаждения титана и углерода. На переходный слой наносили наружный слой a -C или CN_x толщиной 500 – 600 нм. Конструкция, метод формирования Ti-TiC-(a -C) покрытия и функциональное назначение каждого из его слоев описаны в работе [37]. При осаждении CN_x покрытий использовали источник атомарного азота HD25 (разработка Oxford Applied Research, Inc.). Азот в камеру напускался через подогреваемую керамическую трубку, внутри которой поддерживался высокочастотный разряд мощностью в 500 Вт. Под действием этого разряда происходила диссоциация азота. Ионы на выходном конце трубки задерживались, а атомы азота поступали на подложку. Скорость осаждения a -C и CN_x составляла ~ 15 нм/мин.

Аналитические исследования. Химический состав определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Покрытия подвергались распылению потоком ионов аргона с энергией 5 кэВ в течение 10 с при угле падения 30° С и скорости распыления около $0,7 \text{ +E/с}$. Этого было достаточно для удаления поверхностных углеводородных и гидроксильных загрязнений, абсорбированных во время пребывания покрытий в воздушной атмосфере лаборатории. Установлено, что содержание кислорода в покрытиях не превышает 0,5 ат. %. Тип гибридизации валентных электронов атомов углерода определяли методом Рамановской спектроскопии с применением прибора Renishaw Ramascope 2000, оснащенного аргоновым ионным лазером (514,3 нм).

Механические и трибологические испытания. Величина внутренних напряжений определялась по разнице между радиусами кривизны кремниевых пластинок до и после нанесения покрытий с использованием уравнения Стони [38] в предположении, что модуль упругости пластинки равен 180,5 ГПа. Механические свойства покрытий исследовались с помощью прибора Nanoindenter XP с алмазным индентором Берковича по методике, описанной в работе [39].

Фрикционные и износные испытания проводились с использованием трибометра с парой трения диск-сфера, размещенной в герметической камере. Испытания проводились при атмосферном давлении в сухом азоте и влажном воздухе (относительная влажность (ОВ) составляла 45% при 25°C). Из нашего опыта а также из публикаций других авторов [40, 41] следует, что a -C может быть очень чувствительным даже к небольшому содержанию водяных паров в азоте. Поэтому в наших экспериментах особое внимание обращалось на то, чтобы азот был очень сухим: его получали путем испарения жидкого азота. Перед тем, как ввести азот в камеру, его пропускали через гранулированный влагопоглотитель. Перед началом испытаний камеру трибометра промывали таким азотом в течение трех часов. В результате, примесь влаги в азоте не превышала порога чувствительности датчика измерителя влажности ($< 1\%$).

В качестве сферических инденторов использовались шарики диаметром 6,35 мм из стали 440С и из карбида кремния. Испытания проводились в следующем режиме: нагрузка 100 Г, скорость вращения 200 об/мин, скорость скольжения 125 – 200 мм/с. Один оборот диска (цикл) соответствовал пути скольжения около 5 см. Коэффициент трения записывали для 10^4 циклов скольжения, что было достаточно для установления стационарного режима трения. Для анализа пленок трения, которые формировались в пятне износа на шарике и в дорожке трения на диске, использовались методы оптической микроскопии и Рамановской спектроскопии. Площадь поперечного сечения дорожки трения получали с помощью контактного профилометра. Полученные таким способом значения поперечных сечений следа (дорожки) трения использовались для нахождения величин нормализованного коэффициента износа ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$) путем вычисления объемного износа и деления его на нагрузку и длину пути скольжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химические связи и состав покрытий. РФС анализ *a*-C пленок обнаруживает только углерод с C1s энергетическим пиком связи на 284,8 эВ. На рис. 2а приведен Рамановский спектр покрытия. Спектр имеет одиночный максимум в области 1560 см^{-1} , что свидетельствует о высоком качестве *a*-C. Лучшее всего спектр соответствует суперпозиции двух гауссианов (на рисунке не показаны): один с максимумом на 1565 см^{-1} (известный как G-пик) и другой – на 1381 см^{-1} (D-пик). Отношение $I(D)/I(G)$ равно примерно 0,3. Это говорит о том, что пленки *a*-C, полученные дуговым методом, характеризуются преимущественно sp^3 связями [42, 43]. Фактически, спектр, приведенный на рис. 2, идентичен опубликованным ранее Рамановским спектрам безводородного алмазоподобного углерода, полученного методами ИЛО и ОФВДП, когда преимущественная концентрация sp^3 гибридизации межатомных связей была установлена другими аналитическими методами [43, 44].

РФС анализ показал, что в CN_x содержится 10% азота. Энергия C1s связи была ниже, чем

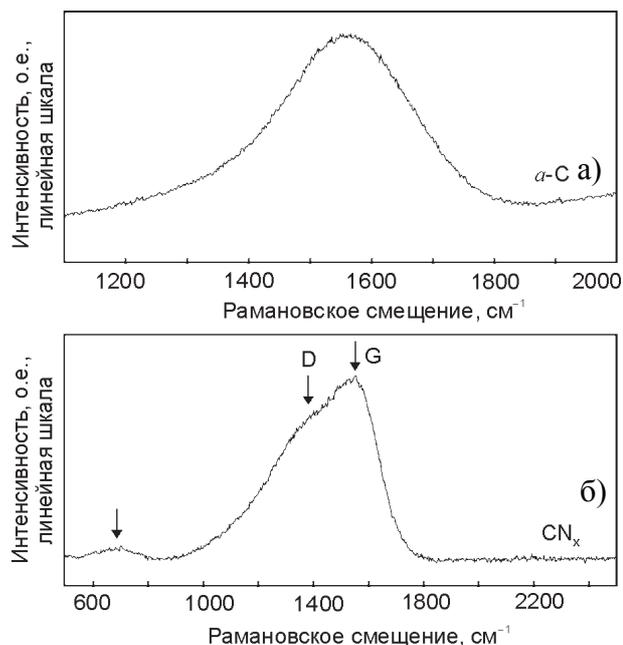


Рис. 2. Рамановские спектры *a*-C (а) и CN_x (б) покрытий.

для *a*-C покрытий, и равнялась 284,4 эВ (рис. 3). В работах [45, 46] высказано предположение о суперпозиции энергии связи для sp^2 составляющей и более высокой (примерно на 1 эВ) энергии связи для sp^3 компоненты. Смещение C1s пика для CN_x указывает на значительный вклад sp^2 гибридизации. Этим можно также объяснить наблюдавшееся уширение C1s пика для CN_x покрытий (рис. 3).

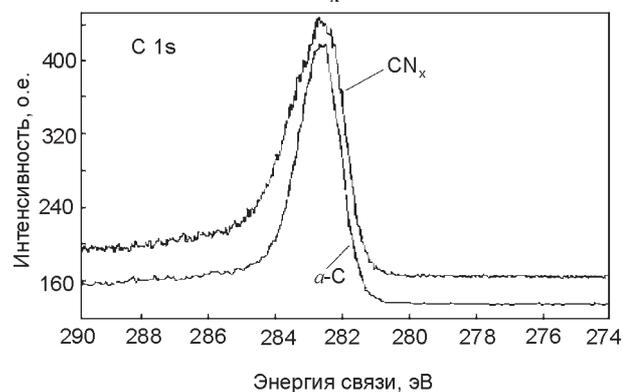


Рис. 3. C1s РФС спектры *a*-C и CN_x покрытий.

При анализе азотных связей N1s пик рассматривался как сумма Гауссовских функций (рис. 4). При этом наблюдалось присутствие двух доминирующих компонент в точках 400 эВ и 398 эВ. Пик в области 400 эВ соответствует замещению углерода азотом в местах с sp^2 связью. Природа пика на 398 эВ остается спорной и приписывается либо азоту в области sp^3 углерода, либо пиридиноподобной

связи. К последнему склоняются авторы работ [19, 21, 47, 48]. Подробное обсуждение и примеры N 1s спектра для CN_x пленок, полученных лазерным методом, приведены в работе [24]. Такие же N 1s спектры были получены для CN_x пленок, сформированных вакуумно-дуговым методом, что свидетельствует об идентичности азотных связей для пленок, полученных обоими методами.

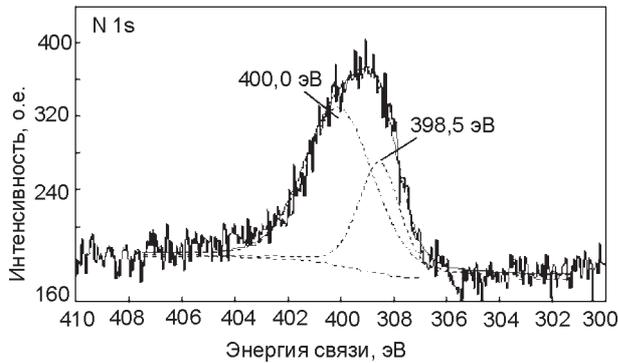


Рис. 4. N1s РФС спектр CN_x покрытия.

Рамановские спектры для CN_x покрытий (рис. 2б) свидетельствуют о присутствии в значительном количестве фракции с графитоподобными связями. Это следует из присутствия разупорядоченной графитовой компоненты в области 1390 см⁻¹ в дополнение к основному G-пику 1565 см⁻¹ и из вне плоскостных колебаний в области 700 см⁻¹, существование которых требует присутствия графитовых плоскостей. В соответствии с интерпретацией Рамановских спектров для безводородного аморфного углерода, приведенной в работах [24, 49, 50], спектр на рис. 2б можно трактовать как свидетельство формирования графитных кластеров небольших размеров (порядка нескольких нанометров в диаметре) в аморфной матрице покрытия.

Результаты анализа рентгеновских фотоэлектронных и Рамановских спектров для образцов с CN_x покрытиями, приведенные выше, аналогичны результатам, опубликованным ранее в работах [19–21, 48] для фуллереноподобного нитрида углерода, полученного магнетронным распылением. Изгиб базовых плоскостей и межплоскостные связи в этом материале обеспечивали ему высокую твердость и эластичность. Фактически, было установлено, что CN_x содержит фуллереноподобные фрагменты нанометровых размеров в аморфной матрице [24], в то время

как наноструктуру CN_x, полученного методом ОФВДП, еще предстоит изучать. Структура CN_x, по-видимому, отлична от структуры *a*-C покрытий, которые, как уже установлено, являются полностью аморфными с незначительным содержанием графито-подобных связей.

Таким образом, установлено, что покрытия, полученные ИЛО и ОФВДП способами, аналитическими методами различаются с трудом. Это говорит о взаимозаменяемости указанных способов синтеза рассматриваемых материалов покрытий. В то же время наблюдались существенные различия между покрытиями содержащими и не содержащими азот.

Механические свойства. В табл. 1 для сравнения приведены механические свойства покрытий обоих типов. Из приведенных данных видно, что *a*-C значительно тверже и жестче CN_x. При твердости около 55 ГПа *a*-C покрытия можно классифицировать как сверхтвердые. В то же время твердость CN_x покрытий (около 30 ГПа) существенно выше твердости большинства других износостойких керамик. Интересно, что CN_x покрытия при этом имеют сравнительно низкий модуль упругости. Сочетание достаточно высокой твердости с пониженной жесткостью представляет собой уникальную особенность эластичных CN_x покрытий с фуллереноподобной структурой [19].

Таблица 1

Содержание азота N, толщина *h*, твердость *H*, модуль упругости *E* и напряжения *F* покрытий

| Покрытия | N (ам.%) | <i>h</i> (нм) | <i>H</i> (ГПа) | <i>E</i> (ГПа) | <i>F</i> (ГПа) |
|-----------------|----------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| <i>a</i> -C | 0 | 670 | 57 ± 5 | 560±40 | -4,9 |
| CN _x | 10 | 620 | 28 ± 1 | 260±10 | -4,4 |

Как и следовало ожидать, механизм процессов осаждения обуславливает присутствие в получаемых покрытиях напряжений сжатия. Из табл. 1 видно, что уровень напряжений в покрытиях обоих типов примерно одинаков.

Трибологические характеристики. Результаты испытаний покрытий на трение при скольжении по стальному шариком в воздухе

Таблица 2
Усредненные коэффициенты трения покрытий

| Покрытия | По стальному шарик | | По шарик SiC | |
|-----------------|--------------------|---------|--------------|------------|
| | Воздух | Азот | Воздух | Азот |
| <i>a</i> -C | 0,1 | Нестаб. | 0,11 | 0,09 - 0,7 |
| CN _x | 0,2 - 0,4 | Нестаб. | 0,3 | 0,04 |

с относительной влажностью 40% приведены в табл. 2. На рис. 5 приведена запись коэффициентов трения в процессе испытаний в указанных условиях образцов с *a*-C и CN_x покрытиями. Видно, что *a*-C покрытия отличаются низким коэффициентом трения (около 0,1), в то время как к.т. CN_x покрытий составлял примерно 0,3 при высоком уровне осцилляций. Полученный результат четко указывает на то, что присутствие азота в составе покрытия ведет не только к изменению его структуры и механических свойств, но и сильно влияет на его трибологические свойства. Ранее [24] были осуществлены испытания CN_x покрытий, полученных лазерным методом. Какой-либо корреляции между фрикционными свойствами покрытий и концентрацией азота в них, изменяющейся от 9 до 22%, не наблюдалось.

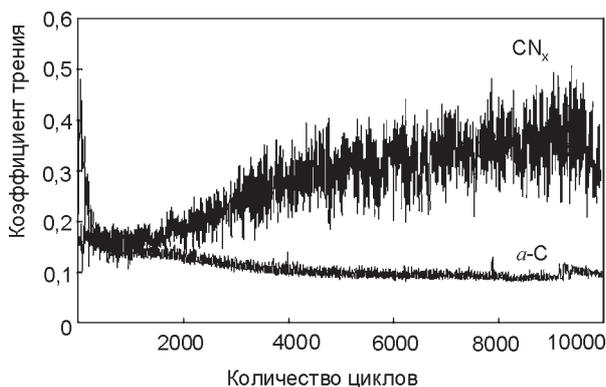


Рис. 5. Коэффициенты трения *a*-C и CN_x покрытий в зависимости от пути скольжения (в циклах) по стальному шарик в воздухе (влажность 40%).

После фрикционных испытаний на покрытиях обоих типов оставались полированные дорожки трения. На контактной поверхности стального шарика, испытывавшегося в паре с *a*-C покрытием, наблюдалась графитоподобная “пленка переноса” (пленка перенесен-

ного материала контртела). Формирование такой защитной пленки переноса при скольжении по алмазоподобному углероду хорошо задокументировано в предыдущих исследованиях и трактуется как результат фазового перехода $sp^3 \rightarrow sp^2$ [15, 16, 49, 50]. Для CN_x видимых следов пленки переноса не было обнаружено, а контактная поверхность стального шарика имела вид, характерный для абразивного износа.

На следующем этапе испытаний изучалось поведение образцов с покрытиями при трении в сухом азоте. Как для *a*-C, так и для CN_x результаты испытаний в этих условиях оказались менее определенными из-за больших разбросов регистрируемых величин к.т. На фоне низких значений коэффициента трения (около 0,05) часто возникали резкие скачки до 0,6 – 0,8. Такое поведение пары трения могло указывать на то, что во фрикционном контакте то появлялась, то разрушалась антифрикционная пленка переноса. Скачкообразные вариации к.т. можно также отнести на счет переноса более мягкого материала стального шарика на дорожку трения, что приводило к адгезионному схватыванию, и не зависело от состава покрытий.

В этой связи были предприняты испытания с шариками из карбида кремния, твердость которого (около 28 ГПа) была близка к твердости покрытий (30 – 50 ГПа), что ослабляло влияние износа шарика на фрикционное поведение пары трения. Результаты измерений к.т. во влажном воздухе и в сухом азоте приведены в табл. 2. Во влажном воздухе фрикционное поведение покрытий было таким же, как и в случае трения о стальной шарик (к.т. составлял величину около 0,1 для *a*-C и 0,3 – для CN_x покрытий). В случае сухого азота наблюдалось резкое снижение к.т. для CN_x в сравнении со скольжением во влажном воздухе (рис. 6). Для CN_x к.т. в сухом азоте снижался до 0,03 – 0,04. В тех же условиях к.т. для *a*-C колебался в пределах от 0,1 до 0,7.

На рис. 7 приведены для сравнения коэффициенты износа *a*-C и CN_x покрытий, полученные в экспериментах с SiC шариками. Коэффициент износа *a*-C покрытий был низок

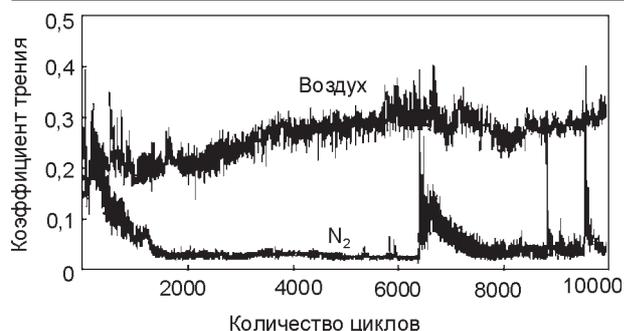


Рис. 6. Коэффициенты трения CN_x покрытия в зависимости от пути скольжения по шарик из SiC в сухом азоте и в воздухе (влажность 40%).

при трении во влажном воздухе, и резко возрастал при трении в сухом азоте. Коэффициент износа CN_x покрытий имел некоторое промежуточное значение и в меньшей степени зависел от среды, в которой происходило трение. Интересно отметить, что износ CN_x покрытий в сухом азоте был несколько выше, чем во влажном воздухе, хотя к.т. для этих покрытий в условиях сухого азота был значительно ниже, чем во влажном воздухе (табл. 2).

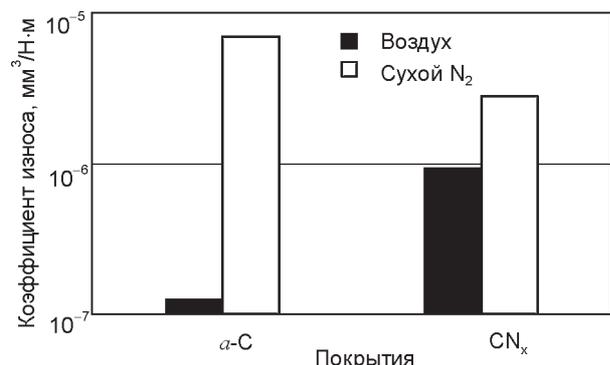


Рис. 7. Коэффициенты износа $\alpha-C$ и CN_x покрытий после 10000 циклов скольжения по SiC шарик в воздухе и в сухом азоте.

С целью выяснения механизмов, ответственных за изменения к.т. для CN_x покрытий более чем на порядок величины (от 0,3 во влажном воздухе до 0,04 в сухом азоте), был проведен анализ состояния дорожек трения на покрытиях и в области износа на SiC шариках. Для сравнения на рис. 8 приведены фотографии дорожек, полученных на CN_x покрытиях. При скольжении во влажном воздухе формируется дорожка с полированной поверхностью без признаков химических или структурных превращений (рис. 8а). Частицы износа по бокам дорожки трения были очень

мелкими, едва различимыми в оптическом микроскопе, что и обуславливало высокую чистоту полировки поверхности дорожки. Это совпадает с ранее опубликованными данными по абразивному износу CN_x покрытий, полученных дуговым методом [28], и полировке дорожек трения на CN_x пленках, сформированных магнетронным распылением [22]. Коэффициенты трения, полученные в этих работах, были такие же, как и у нас (0,3 – 0,4). При скольжении в сухом азоте (рис. 8б) дорожки трения уже не выглядели такими “чистыми”, как в предыдущем случае, а по бокам дорожки наблюдались скопления крупных частиц износа, хотя к.т. при этом был значительно ниже.

Исследования контактной зоны шарика позволили установить причину такого явного противоречия между характером поверхности дорожки износа и коэффициентом трения для двух сред. Контактная область (пятно) шарика после испытаний во влажном воздухе выглядела полированной с незначительным количеством частиц износа по краям. В Рамановских спектрах от центральной части контактного пятна наблюдались пики SiC, спектр от частиц износа имел слабовыраженный графитоподобный характер. Это говорит об отсутствии процесса формирования пленки переноса в контакте, что совершенно не соответствует поведению $\alpha-C$ в условиях трения во влажных средах. Процесс полировки в исследуемых условиях вызывал, таким образом, относительно высокий к.т. Что же касается износа, то высокая твердость покрытий препятствовала интенсивному их истиранию. В пятне износа на шарике после испытаний в сухом азоте четко наблюдалась пленка переноса со значительными скоплениями частиц износа по краям пятна. Рамановский анализ обнаруживает присутствие графитоподобного аморфного углерода как в пленке переноса, так и в частицах износа. Образование пленки переноса, очевидно, и является причиной того, что к.т. в сухом азоте принимает столь низкие значения (0,03 – 0,04). Несмотря на присутствие графитоподобных структур, пленки переноса, формировавшиеся при скольжении по CN_x поверхности, отличались от пленок, которые были типичны для $\alpha-C$ покрытий (см. ниже). Азот, присутствующий в покры-

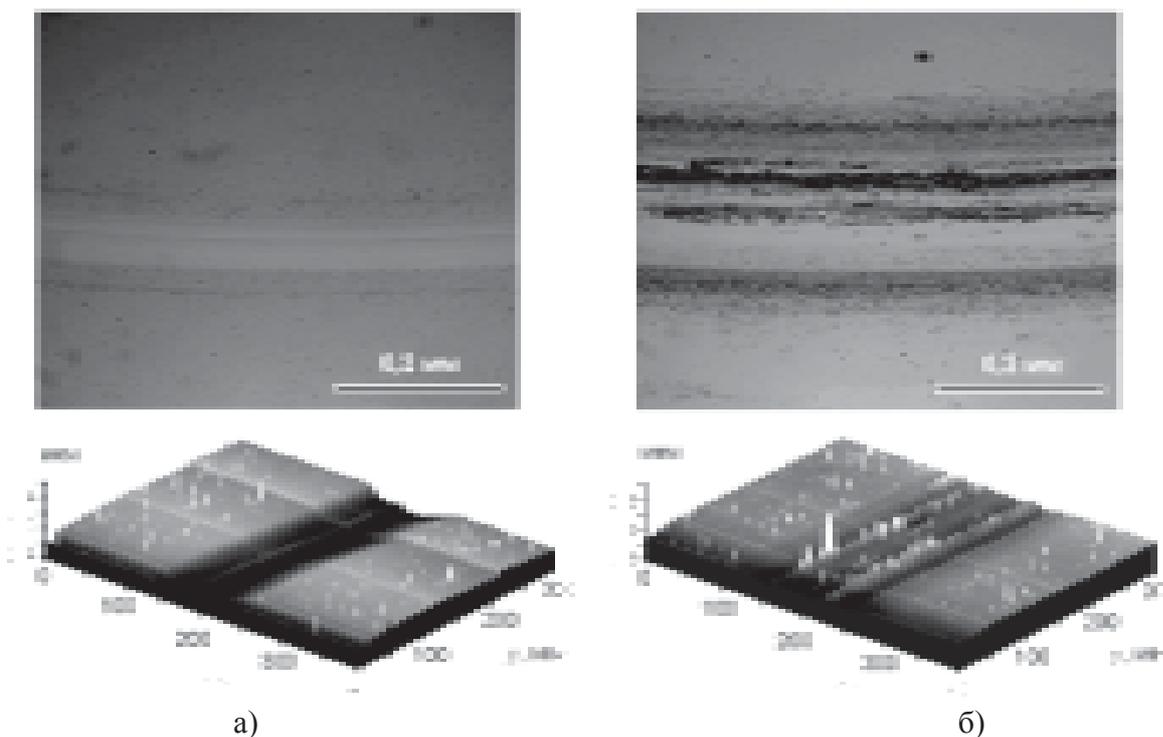


Рис. 8. Дорожки трения на CN_x покрытиях после 10000 циклов скольжения по SiC шарика в воздухе (а) и в сухом азоте (б); микрофотографии (вверху) и трехмерные профилограммы (внизу).

тии и, следовательно, в пленках переноса, может способствовать расширению условий существования смазывающих свойств воды до весьма малых ее концентраций в азотной среде. Для того, чтобы полностью исключить влияние воды на результаты измерений, были проведены контрольные испытания, в которых трение скольжения осуществлялось в вакууме 10^{-7} Па. При этом был зарегистрирован коэффициент трения величиной около 0,5. Это можно рассматривать как подтверждение предположения о том, что для эффективной смазки CN_x поверхности достаточно весьма незначительного количества влаги.

В экспериментах с a -C покрытиями графитоподобная пленка переноса в зоне контакта с SiC формировалась как во влажном воздухе, так и в сухом азоте. Однако к.т. при этом не падал до столь низкого уровня, как в случае CN_x покрытий. Известно, что графитные пленки переноса лучше работают во влажных средах, что по-видимому обусловлено интеркаляцией базовых плоскостей графита и частичной пассивацией углеродных связей вследствие хемосорбции воды [40, 53]. В наших предыдущих исследованиях a -C покрытий в азоте при относительной его влажности не более 2% коэффициент трения составлял

всего 0,03 – 0,07. В то же время коэффициент трения a -C в вакууме резко повышался. Возможно, что даже незначительного количества молекул воды в “сухом” азоте уже достаточно для снижения к.т. a -C покрытий. Другое объяснение этого явления может состоять в том, что азот сам по себе может служить смазкой, вследствие абсорбции его молекул на активированных плоскостях графита, подобно тому снижению к.т., которое наблюдалось авторами работы [40] в экспериментах с графитом в инертных газах.

В наших экспериментах особое внимание обращалось на то, чтобы снизить влажность до уровня не более 1%. Коэффициенты трения в сухом азоте a -C пленок колебались в пределах между 0,08 и 0,8 (табл. 2), что свидетельствует о нестабильности характеристик графитоподобных пленок переноса. В той же сухой среде стабильность трения пленок CN_x была значительно выше (рис. 6). Этот результат может рассматриваться как свидетельство того, что азот, содержащийся в CN_x покрытиях и, следовательно, в пленках переноса, играет важную роль в формировании антифрикционных прослоек между плоскостями графита при очень малых уровнях концентрации влаги.

Сравнительные испытания показывают, что *a*-C пленки обладают явным преимуществом перед CN_x покрытиями, обеспечивая более низкие коэффициенты трения и износа. Более чистые контакты трения наблюдаются при использовании CN_x . При этом имеет место полировка контртела без образования пленок переноса и крупных осколков (частиц) трения. В сухой среде CN_x покрытия обеспечивают очень низкий, около 0,03, коэффициент трения, что не спасает, однако, покрытие от износа. Рабочий ресурс CN_x покрытий, испытывавшихся на трение с SiC шариками в сухом азоте, составил около 25000 циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение *a*-C и CN_x покрытий показало, что *a*-C покрытия являются сверхтвердыми и жесткими, в то время как CN_x покрытия сочетают в себе достаточно высокую твердость и пониженную жесткость с исключительно высокой эластичностью.

Как *a*-C, так и CN_x являются превосходными триботехническими материалами, однако их фрикционные характеристики несколько отличаются друг от друга. Это позволяет при решении инженерных задач оптимизировать характеристики пар трения с учетом конкретной среды и других условий их эксплуатации. Так, например, *a*-C предпочтительно использовать во влажных средах при условии, что приоритетным является снижение потерь трения. С другой стороны, если основным требованием является зеркальная полировка дорожки трения при малых размерах частиц износа, то выбор должен быть сделан в пользу CN_x . Этот материал является также весьма перспективным для использования его в условиях трения в сухом азоте.

Сравнение полученных результатов с ранее опубликованными данными, свидетельствуют о том, что триботехнические и механические свойства *a*-C и CN_x практически не зависят от того, каким методом они получены – ИЛО или ОФВДП. Следовательно, при выращивании *a*-C и CN_x пленок эти методы можно считать взаимозаменяемыми. В свою очередь, это открывает возможность перехода к замене коммерческих покрытий, получаемых лазерным методом, аналогичными покрытиями, получаемыми более дешевым и

производительным вакуумно-дуговым методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода; обзор // 12 Междунар. Симп. "Тонкие пленки в электронике", Харьков. – 2001. – С. 96-105.
2. Robertson J. Properties of diamond-like carbon // Surf. Coat. Technol. – 1992. – Vol. 50. – P. 185-203.
3. Grill A. Tribology of diamond-like carbon and related materials: an updated review // Surf. Coat. Technol. – 1997. – Vol. 94-95. – P. 507-513.
4. Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review // Surf. Coat. Technol. – 1998. – Vol. 100-101. – P. 180-186.
5. Wei Q. Narayan J. Superhard diamond-like carbon: preparation, theory, and properties // International Materials Reviews. – 2000. – Vol. 45. – P. 133-164.
6. Voevodin A.A., Donley M.S., Zabinski J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review // Surf. Coat. Technol. – 1997. – Vol. 92. – P. 42-49.
7. Стрельницкий В.Е., Кулеба В.И., Гамуля Г.Д., Островская Е.Л., Остапенко И.Л., Падалка В.Г., Тимошенко А.И. Исследование триботехнических характеристик углеродных покрытий на воздухе и в вакууме // Сверхтвердые материалы. – 1987. – № 6. – С. 7-10.
8. Aksenov I.I., Maksimov M.G., Palij Yu. Ya., Strel'nitskij V.E. Tribological behavior of diamond-like carbon coating at high rate of sliding // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 2. – P. 866-870.
9. Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E. Vacuum-arc discharge as an instrument for PVD process of DLC films deposition // Proc. ISDF – 5. – Kharkov. – 2002. – P. 39-64.
10. Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E. Properties of diamond-like coatings prepared by vacuum arc deposition // Surf. Coat. Technol. – 1991. – Vol. 47. – P. 98-105.
11. Boxman R.L., Zhitomirsky V., Alterkop B., Gidalevich E., Beilis I.I., Keidar M., Goldsmith S. Recent progress in filtered vacuum arc deposition // Surf. Coat. Technol. – 1996. – Vol. 86-87. – P. 243-253.
12. Martin P.J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 396. – P. 1-15.
13. Hakovirta M., Tiainen V.-M., Pekko P. Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon films // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8. – P. 1183-1192.
14. Takikawa H., Izumi K., Miyano R., Sakakibara T. DLC thin film preparation by cathodic arc

- deposition with a super droplet-free system// Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 368-373.
15. Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E. Wear resistance of diamond-like carbon coatings // Surf. Coat. Technol. – 1991. – Vol. 47. – P. 252-256.
 16. Voevodin A.A., Phelps A.W., Donley M.S., Zabinski J.S. Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon// Diamond Relat. Mater. – 1996. – Vol. 5. – P. 1264-1269.
 17. Krumpiegl T., Meerkamm H., Fruth W., Schauler C., Erkens G., Bohner H. Amorphous carbon coatings and their tribological behaviour at high temperatures and in high vacuum // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 550-560.
 18. Liu H., Tanaka A., Umeda K. The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 346. – P.162-168.
 19. Hultman L., Neidhardt J., Hellgren N., Sjostrom H., Sundgren J.-E. Fullerene-like carbon nitride: a resilient coating material // MRS Bulletin. – 2003. – Vol. 28. – P. 194-202.
 20. Sjostrom H., Stafstrom S., Boman M., Sundgren J.-E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure// Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75. – P. 1336-1339.
 21. Neidhardt J., Czigan Z., Brunell I.F., Hultman L. Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 3002-3014.
 22. Broitman E., Hellgren N., Wanstrand O., Johansson M.P., Berlind T., Sjostrom H., Sundgren J.-E., Larsson M., Hultman L. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering // Wear. – 2001. – Vol. 248. – P. 55-64.
 23. Hellgren N., Lin N., Broitman E., Serin V., Grillo S., Twesten R., Petrov I., Colliex C., Hultman L., Sundgren J.-E. Thermal stability of carbon nitride thin films // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16. – P. 3188-3201.
 24. Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinski J.S., Czigan Zs., Hultman L. Growth and structure of fullerene-like CN_x thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 4980-4988.
 25. Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinski J.S., Hultman L. Plasma characterization during laser ablation of graphite in nitrogen for the growth of fullerene-like CN_x films // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 724-735.
 26. Chhowalla M., Alexandrou I., Kiely C., Amaratunga G.A.J., Aharonov R., Fontana R.F. Investigation of carbon nitride films by cathodic arc evaporation // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 290-291. – P. 103-106.
 27. Chen Z.Y., Zhao J.P., Yu W.H., Wang X., Yang S.Q., Shi T.S., Liu X.H. Optical properties of CN_x films prepared by filtered arc deposition // Materials Letters. – 1997. – Vol. 33. – P. 85-89.
 28. Precht W., Paciejko M., Czyzniewski A. Structure and tribological properties of carbon and carbon nitride films, obtained by the ARC method – 1999. – Vol. 53. – P. 109-112.
 29. Zhou Z., Xia L.F., Sun Y. The influence of arc currents on the properties of carbon nitride films deposited by vacuum cathodic arc method // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 413. – P. 26-31.
 30. Speath C., Kuhn M., Richter F., Kreissin U. Preparation of CN_x films by ion beam assisted filtered cathodic arc deposition // Diam. Relat. Mater. – 1997. – Vol. 6. – P. 626-630.
 31. Voevodin A.A., Zabinski J.S. Supertough wear resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation // Thin Solid Films – 2000. – Vol. 370. – P. 223-231.
 32. Voevodin A.A., Hu J.J., Fitz T.A., Zabinski J.S. Nanocomposite tribological coatings with "chameleon" friction surface adaptation // J. Vac. Sci. Technol. – 2002. – Vol. A 20. – P. 1434-1444.
 33. Chrisey D.B., Hubler G.K. (Eds.) Pulsed Laser Deposition of Thin Films. New York: John Wiley and Sons. – 1994. – P. 1-613.
 34. Aksenov I.I., Strel'nitskij V.E., Vasilyev V.V., Zaleskij D.Yu. Efficiency of magnetic plasma filters//Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 118-127.
 35. Aksenov I.I., Vasilyev V.V., Luchaninov A.A., Omarov A.O., Strel'nitskij V.E., Zaleskij D.Yu., Zabinski J.S., Voevodin A.A. High Efficiency Filtered Vacuum-arc Plasma Source // Proc. ISDEIV XXI. – Yalta. – 2004. – P. 491-494.
 36. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Харьков: НИЦ ХФТИ. – 2005. – С. 212.
 37. Voevodin A.A., Capano M.A., Laube S.J.P., Donley M.S., Zabinski J.S. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C films // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 298. – P. 107-115.
 38. Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis // Proc. Roy. Soc. London. – 1909. – Vol. A82. – P. 172-175.
 39. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564-1583.
 40. Zaidi H., Robert F., Paulmier D. Influence of absorbed gases on the surface energy of graphite: consequences on the friction behaviour // Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 264. – P. 46-51.
 41. Yen B.K. Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with sp^2 valence configuration//Wear. – 1996. – Vol. 192. – P. 208-215.
 42. Praver S., Nugent K.W., Lifshitz Y., Lempert G.D., Grossman E., Kulik J., Avigal I., Kailish R. Systematic variation of the Raman spect-

- ra of DLC films as a function of sp²/sp³ composition // *Diam. Relat. Mater.* – 1996. – Vol. 5. – P. 433-438.
43. Chhowalla M., Ferrari A.C., Robertson J., Amaratunga G.A.J. Evolution of sp²/sp³ bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – P. 1419-1421.
 44. Voevodin A.A., Laube S.J.P., Walck S.D., Solomon J.S., Donley M.S., Zabinski J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from graphite and polycarbonate targets // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – P. 4123-4130.
 45. Nuzzo R.G., Jackson S.T. Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope // *Appl. Surf. Sci.* – 1995. – Vol. 90. – p. 195-203.
 46. Patsalas P., Handrea M., Logothetidis S., Giotti M., Kennou S., Kautek W. Complementary study of bonding and electronic structure of amorphous carbon films by electron spectroscopy and optical techniques // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – Vol. 10. – P. 960-964.
 47. Ronning C., Feldermann H., Merk R., Hofsass H., Reinke P., Thiele J.-U. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies // *Phys. Rev. B* – 1998. – Vol. 58. – P. 2207-2215.
 48. Hellgren N., Johansson M.P., Broitman E., Hultman L., Sundgren J.-E. Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 5162-5169.
 49. Chhowalla M., Ferrari A.C., Robertson J., Amaratunga G.A.J. Evolution of sp²/sp³ bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – P. 1419-1421.
 50. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – P. 14095-14107.
 51. Ronkainen H., Likonen J., Koskinen J. Tribological properties of hard carbon films produced by the pulsed vacuum arc discharge method // *Surf. Coat. Technol.* – 1992. – Vol. 54/55. – P. 570-575.
 52. Liu Y., Meletis E.I. Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear // *Journal of Materials Science* – 1997. – Vol. 32. – P. 3491-3495.
 53. Savage R.H., Schaefer D.L. Vapour lubrication of graphite sliding contacts // *Journal of Applied Physics* – 1956. – Vol. 27. – P. 136-138.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК
АЛМАЗОПОДІБНОГО ВУГЛЕЦЮ І
З'ЄДНАНЬ ВУГЛЕЦЮ З
АЗОТОМ, СИНТЕЗОВАНИХ
ВАКУУМНО-ДУГОВИМ МЕТОДОМ**

**В.Є. Стрельницький, І.І. Аксьонов,
В.В. Васильєв, А.А. Воеводін,
Дж. Г. Джонс, Дж. С. Забинські**

Досліджено властивості *a*-C та CN_x покриттів в умовах тертя ковзанням. Порівнювалися покриття, отримані на ідентично підготовлених поверхнях, при рівних товщинах та на однакових підкладках. Покриття формувалися методом осадження з фільтрованої вакуумно-дугової плазми. Вивчалися склад, структура, мікротвердість, модуль пружності, напруги, коефіцієнти тертя і зносу покриттів. Установлено, що *a*-C покриття мали мікротвердість 52 – 57 ГПа і модуль пружності – у межах 490 – 560 ГПа. Покриття CN_x при досить високій мікротвердості 28 – 30 ГПа характеризувалися порівняно низьким модулем пружності 160 ГПа. Відзначалися помітні розходження в трибологічному поведженні покриттів у залежності від вологості атмосфери, в якій проводилися випробування. Розходження механічних та трибологічних властивостей покриттів, що вивчалися, можуть бути використані для оптимального їхнього вибору для тих або інших умов експлуатації.

**STUDY OF THE FILMS FROM
DIAMONDLIKE CARBON AND JOINS
CARBON WITH NITROGEN,
SYNTHESIZED OF VACUUM-ARC
METHOD**

**V.E. Strel'nitsky, I.I. Aksyeyov, V.V. Vasil'yev,
A.A. Voyevodin, J.G. Jons, J.S. Zabinsky**

We researched the properties of *a*-C and CN_x coatings in conditions of sliding friction. We compared the coatings obtained on identically prepared surfaces with equal thickness and on the identical substrates. The coatings were formed by the method of deposition from filtered arc-vacuum plasma. We investigated coatings composition, structure, microhardness, modulus of elasticity, tension, coefficients of friction and wear. It was determined that *a*-C coatings had the microhardness of 52-57 GPa and modulus of elasticity within 490-560 GPa. The coatings CN_x by quite high microhardness of 28-30 GPa were characterized by low modulus of elasticity 160 GPa. Significant differences were observed in the tribological coatings behavior depending on the atmosphere damp, under which condition the experiments were carried out. The differences of mechanical and tribological properties of studied coatings can be used for their optimal selection for any particular working conditions.