

УДК 538.97, 539.216.2, 539.23

## Микроструктура и трибологические свойства нанокompозитных покрытий на основе аморфного углерода

А.В. Андреев<sup>1</sup>, А.Д. Коротаев<sup>1,2</sup>, И.Ю. Литовченко<sup>1,2</sup>,  
А.Н. Тюменцев<sup>1,2</sup>, Д.П. Борисов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055, Россия

Методом магнетронного осаждения получены нанокompозитные покрытия на основе аморфного углерода, легированного титаном, никелем и хромом. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа исследованы особенности микроструктуры и фазового состава указанных покрытий. Показано, что структура покрытий представлена наноразмерными частицами TiC и NiCr, находящимися в аморфной углеродной матрице. Рассматриваемые покрытия на подложке из титанового сплава повышают микротвердость в ~7 раз (до 14 ГПа) и снижают более чем в 2 раза (до  $\mu < 0.2$ ) коэффициент трения. Обсуждаются физические причины повышения твердости и снижения коэффициента трения, а также перспективы модифицирования фазового состава нанокompозитных покрытий на основе аморфного углерода и возможности использования полученных покрытий на изделиях из титановых сплавов.

*Ключевые слова:* ионно-плазменный синтез, нанокompозиты, аморфный углерод, нанокристаллические частицы, микротвердость, антифрикционные покрытия

## Microstructure and tribological properties of nanocomposite coatings based on amorphous carbon

A.V. Andreev<sup>1</sup>, A.D. Korotaev<sup>1,2</sup>, I.Yu. Litovchenko<sup>1,2</sup>, A.N. Tyumentsev<sup>1,2</sup>, and D.P. Borisov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk, 634055, Russia

Nanocomposite coatings based on amorphous carbon doped with titanium, nickel and chromium have been obtained by magnetron sputtering. Features of the microstructure and phase composition of these coatings are investigated by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It is shown that the coatings consists of nanosized TiC and NiCr particles embedded in an amorphous carbon matrix. The deposition of these coatings on a titanium alloy substrate leads to a 7-fold increase in microhardness (up to 14 GPa) and a more than 2-fold decrease in the friction coefficient (down to  $\mu < 0.2$ ). The physical causes of the hardness increase and friction coefficient reduction are explored. The modification of the phase composition of nanocomposite coatings based on amorphous carbon and their deposition onto titanium alloy products are discussed.

*Keywords:* ion plasma synthesis, nanocomposites, amorphous carbon, nanocrystalline particles, microhardness, antifricition coatings

### 1. Введение

В последние десятилетия интенсивно развивается направление исследований, связанное с созданием нанокompозитных покрытий, состоящих из нескольких, по крайней мере двух фаз с нанокристаллической и (или) аморфной (а-) структурой [1–12]. Нанесение таких покрытий осуществляется преимущественно физическими методами осаждения (physical vapor deposition (PVD)) — магнетронным, вакуумно-дуговым и их ком-

бинацией. Получаемые указанными методами нанокompозитные материалы благодаря малым (10–30 нм и менее) размерам зерен и значительной объемной доле граничных областей, отделяющих индивидуальные зерна, демонстрируют повышенные, а в некоторых случаях уникальные свойства, не достижимые для материалов с размером зерен  $\geq 100$  нм.

К настоящему времени созданы нанокompозитные покрытия (на основе нитридов, карбидов и карбо-

нитридов переходных металлов) [1–4], обладающие сверхтвердостью (>40 ГПа) или высокой твердостью (>25 ГПа). Покрытия такого типа нашли широкое применение при изготовлении режущих и обрабатывающих инструментов, обеспечивая значительное повышение ресурса инструмента [1]. Однако сверхтвердые покрытия гораздо менее эффективны в защите обычных деталей, работающих в узлах трения различных двигателей и механизмов (приводы, шестерни и т.п.), вследствие относительно высокого коэффициента трения, склонности к отслаиванию (низкая адгезивная и когезионная прочность), к хрупкому разрушению при высоких нагрузках. В связи с этим для значительного повышения ресурса деталей, работающих в узлах трения в различных областях техники, представляют интерес нанокompозитные покрытия, обладающие комбинацией механических и трибологических свойств (высокая твердость, сопротивление износу и низкий коэффициент трения) [5–12].

Перспективным направлением исследований в этой области являются покрытия на основе аморфного углерода (а-С), используемого в качестве твердой смазки, и наноразмерных кристаллических частиц карбидных и(или) нитридных фаз. Указанные покрытия относятся к типу DNG/AM (dispersed nanograins in amorphous matrix, дисперсные нано зерна в аморфной матрице) [1] и имеют ряд преимуществ по сравнению с алмазоподобными (diamond like carbon, DLC), имеющими высокие внутренние напряжения и, следовательно, низкую адгезию и вязкость разрушения, а также покрытиями MoS<sub>2</sub> с низкой твердостью и, следовательно, низкой несущей способностью [10–12].

Как показано в работах [5–9], покрытия на основе чистого аморфного углерода (не содержащие дополнительных элементов), обладают низким коэффициентом трения ( $\mu < 0.1$ ), низким коэффициентом износа ( $k \sim 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ) и высокой твердостью ( $H \leq 24 \text{ ГПа}$ ). Однако их существенным недостатком является наличие высоких внутренних напряжений, ограничивающих как толщину получаемых покрытий, так и возможности их использования, вследствие формирования трещин в условиях высоких нагрузок. Физической причиной высоких внутренних напряжений является значительная доля алмазоподобных связей типа  $sp^3$  в аморфном углероде [5–9]. Существенная модификация как микроструктуры, так и природы межатомного взаимодействия с исключением указанного недостатка связана в первую очередь с твердорастворным легированием аморфного углерода, например Cr, Si, Al, Ti [2, 5–9]. При этом в аморфном углероде снижается доля алмазоподобных связей типа  $sp^3$  и увеличивается доля графитоподобных связей типа  $sp^2$ , что приводит к значительному снижению внутренних напряжений, однако твердость покрытий при этом может снижаться [5–9].

Наличие в аморфном углероде наноразмерных частиц упрочняющих фаз (карбидов, нитридов и т.д.), которые вводятся или синтезируются в процессе осаждения, позволяет эффективно повышать твердость  $H$  получаемых нанокompозитов. Изменяя соотношение объемных долей аморфной и нанокристаллической фаз, можно управлять механическими и триботехническими характеристиками ( $H$ ,  $\mu$ ,  $k$  и др.) [5]. Также показано [5], что для покрытий TiC/a-C существует оптимальное соотношение элементов C/Ti в интервале 3–9, которое определяется количеством графитовых мишеней и мощностью магнетронов. Указанное соотношение обеспечивает высокие значения  $H$  и низкие значения  $\mu$  и  $k$ .

Не менее важной характеристикой обсуждаемых покрытий является отношение твердости  $H$  к эффективному модулю упругости покрытия:  $E^* = E/(1 - \nu^2)$  ( $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $E$  — модуль Юнга), изменяя которое можно управлять адгезионными свойствами. Снижение разницы между модулями упругости подложки и покрытия позволяет повысить адгезионные свойства [1, 2, 9], при этом величина модуля упругости  $E^*$  меняется только за счет изменения состава покрытия. Например, введение в состав покрытия металлической фазы с относительно низким модулем упругости (мягкой фазы — Cu, Al и т.д.) повышает адгезию, однако твердость при этом снижается [8]. Отношение  $H^3/E^{*2}$  характеризует сопротивление покрытия пластической деформации, а также определяет коэффициенты трения  $\mu$  и износа  $k$  [9]. Для получения покрытий со значениями  $H < 20 \text{ ГПа}$ ,  $\mu \leq 0.1$ ,  $k \leq 2 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$  необходимо выполнение условий:  $H/E^* > 0.1$  и  $H^3/E^{*2} = 0.15–0.30$  [9].

В работах [1, 2] показано, что введение в покрытие Cr и Si, выделяющихся по границам зерен, подавляет зернограничную диффузию кислорода, в значительной степени повышая коррозионные свойства покрытия, а присутствие указанных элементов в твердом растворе снижает внутренние напряжения в аморфной матрице [1, 10, 11]. Наличие в аморфной матрице наноразмерных частиц, таких как TiC, TiN, способствует остановке на них зародышей трещин, препятствуя тем самым их распространению [1, 2]. При этом повышается когезионная и адгезионная прочность с сохранением высокой твердости.

Таким образом, для одновременной реализации целого комплекса механических свойств (высокая твердость, низкий коэффициент трения, высокая адгезия, и т.д.) необходим принципиально иной подход к конструированию покрытий, в том числе покрытий на основе аморфного углерода. Этот подход реализуется на основе принципа многоэлементности [3, 4], позволяющего управлять целым рядом характеристик. В связи с этим, выбор элементного состава покрытий определяется физическими соображениями влияния конкрет-

ных элементов металлических и неметаллических (карбидных, нитридных) фаз на требуемый комплекс механических свойств.

В настоящей работе начаты исследования микроструктуры и свойств, многоэлементных нанокпозиционных покрытий на основе аморфного углерода и наноразмерных частиц на примере покрытия TiCNiCr/a-C. В качестве упрочняющей наноразмерной фазы использован карбид титана. Выбор никеля и хрома обусловлен возможностью их частичного растворения в аморфном углероде. Положительное влияние Cr в твердом растворе на повышение вязкости разрушения показано в [5, 6], а наличие никеля может быть эквивалентно наличию меди [3] для целей снижения внутренних напряжений и модуля упругости.

## 2. Материалы и методика исследований

Осаждение покрытий на основе аморфного углерода и наноразмерных частиц проводилось на плазменном магнетронно-дуговом комплексе «Легенда» [13], в котором очистка, модификация и активация поверхности подложки проводятся в одном технологическом цикле с нанесением покрытий. При синтезе использованы четыре магнетронные распылительные системы из трех графитовых и одного композиционного катода из карбида титана на нихромовой связке (в соотношении TiC/NiCr = 1/1). Использование нихрома в составе композиционного катода, с одной стороны, обусловлено стремлением ввести Ni и Cr в твердый раствор углеродной матрицы, с другой — технологической необходимостью, поскольку создание мишени катода из карбида титана без металлической связки, в данном случае нихрома (80 вес. % Ni – 20 вес. % Cr), затруднительно.

Для формирования плотного покрытия толщиной не менее нескольких микрон использовано время напыления 1 ч, мощность на графитовых катодах 0.9 кВт, мощность на катоде TiCNiCr 1.2 кВт. Напряжение смещения на подложке 50 В, температура подложки 450 °С, давление в камере  $4 \cdot 10^{-3}$  торр, расстояние мишень–подложка 140 мм. Количество катодов и мощность подбирались таким образом, чтобы соотношение Ti/C удовлетворяло условиям, определенным в [5].

В качестве подложки использовали образцы субструктурно-упрочненного титанового сплава ВТ1-0. Подложка из указанного материала имеет сравнительно низкую твердость (~2 ГПа) и высокий коэффициент трения ( $\mu \sim 0.5–0.7$ ). Следует отметить, что обсуждаемые в настоящей работе упрочняющие и антифрикционные покрытия имеют перспективу практического применения именно на титановых сплавах, работающих в узлах трения, в частности в аэрокосмической технике. Также покрытия наносили на твердый сплав ВК-8 и исследовали их поперечное сечение методами растровой электронной микроскопии. Для рентгеноструктур-

ного фазового анализа использовалась подложка из молибдена как рентгеноконтрастного материала.

Структурные исследования полученных покрытий проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в геометрии скользящего пучка. Фазовый состав определяли в программе POWDER CELL 2.4. Элементный состав покрытий и поперечные сечения изучали методами растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа на микроскопе Quanta 200-3D. Исследование образцов методами просвечивающей электронной микроскопии выполняли на микроскопе Philips CM-12 при ускоряющем напряжении 120 кВ. Тонкие фольги для электронно-микроскопических исследований готовили путем ионного утонения на установке Gatan Duo Mill.

Измерение микротвердости полученных покрытий методом Виккерса выполнено с помощью специальной приставки к оптическому микроскопу Neophot-21 при нагрузке на индентор 0.2 Н.

Трибологические испытания проводили при температуре окружающего воздуха 25 °С и относительной влажности 50 % на высокотемпературном трибометре в режиме тестирования «шар – диск» со следующими параметрами: нормальная нагрузка на сферический индентор 1 Н, материал индентора — твердый сплав ВК ( $d = 3$  мм), скорость индентора 2.5 см/с, общая длина пути, пройденная индентором, 25 м = 2000 об., радиус трека 1.95 мм.

## 3. Результаты исследований

Исследования, проведенные методами растровой электронной микроскопии, показали, что использование представленных выше режимов напыления позволяет сформировать плотное однородное покрытие. На рис. 1 представлено растровое изображение поперечного излома образца с покрытием. Толщина полученного по-

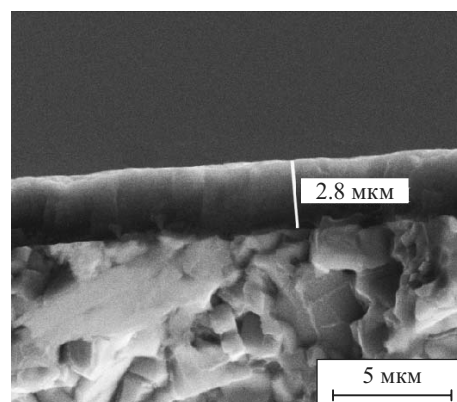


Рис. 1. Изображение поперечного сечения покрытия. Растровая электронная микроскопия

крытия составила  $\approx 2.8$  мкм. Для покрытия характерно равномерное распределение по всей поверхности образца и отсутствие столбчатой структуры. Также не наблюдается расслоения между покрытием и подложкой, что косвенно подтверждает высокие адгезионные свойства покрытия.

Исследование элементного состава покрытия показало наличие пиков, соответствующих отражениям элементов Ti, C, Ni, Cr, входящих в состав композиционного катода TiNiCr (рис. 2). Небольшое ( $\leq 1$  ат. %) объемное содержание Al, Si, P и Fe может быть обусловлено их наличием в камере плазменного магнетронно-дугового комплекса. Также в составе элементов покрытия обнаруживается Ar, вследствие того что синтез проводится в аргоновой среде. Полуколичественный анализ содержания элементов в покрытии дает следующие значения: Ti — 11.6 ат. %, C — 55.8 ат. %, Ni — 9.6 ат. %, Cr — 3.4 ат. %, O — 16.7 ат. %. Содержание никеля сравнимо с содержанием титана, а хрома — примерно в 3 раза меньше, чем никеля. При этом никель и хром могут входить как в твердый раствор углеродной матрицы, так и в частицы кристаллической фазы. Полученный состав покрытия имеет соотношение элементов C/Ti = 4/5, т.е. попадает в интервал оптимальных значений для покрытий типа DNG/AM [5]. Кислород, обнаруживаемый в покрытии, может быть следствием его остаточных количеств в камере в процессе напыления.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (рис. 3) подтверждает наличие в покрытии аморфной фазы и кристаллических фаз, среди которых обнаруживается фаза с B1-решеткой и параметром  $a = 0.427$  нм, близким ( $a = 0.429\text{--}0.432$  нм) к параметру решетки TiC, и фаза с ГЦК-решеткой и параметром  $a = 0.354$  нм, близким ( $a = 0.352$  нм) к параметру решетки Ni. Поскольку Cr может растворяться в Ni (до 20 ат. %), формируя твердый

раствор Ni–Cr, межплоскостные расстояния которого близки к Ni, мы предполагаем, что в настоящем покрытии фаза с ГЦК-решеткой, имеющая межплоскостные расстояния ( $a = 0.352$ ), близкие к Ni, является твердым раствором NiCr. Относительное объемное содержание кристаллических фаз (NiCr/TiC)  $\approx 1/4$ . Меньшие значения параметра решетки в случае фазы TiC могут быть связаны [14] с внедрением кислорода в подрешетку титана и формированием в процессе синтеза покрытия оксикарида титана  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ . Так, например, состав  $\text{TiC}_{0.4}\text{O}_{0.7}$  имеет параметр решетки  $a = 0.427$  нм [14]. Также возможно формирование более сложного соединения (TiCNO) с близким к рассматриваемому параметром решетки [3, 4].

Отсутствие текстуры в полученном покрытии свидетельствует о произвольной ориентации частиц, т.е. косвенно подтверждает отсутствие столбчатой структуры, при которой обычно существуют выделенные направления. Оценки областей когерентного рассеяния для фаз TiC и NiCr дают значения  $\sim 8$  нм, при этом изменения параметра решетки для указанных фаз составляют  $\Delta d/d \sim 7 \cdot 10^{-3}$ .

Завышенный фон в интервале малых углов рассеяния свидетельствует о наличии в покрытии достаточно большого количества аморфной фазы, объемное содержание которой по приблизительным оценкам составляет  $\sim 70$  %. Содержание аморфной фазы оценивалось по отношению площади под кривой зависимости интенсивности рентгеновского излучения от угла рассеяния  $2\theta$ , исключая площадь под пиками кристаллической фазы, а также фон в количестве 10 импульсов. Согласно [5], для получения комплекса высоких механических и трибологических свойств содержание аморфного углерода в нанокompозитном покрытии должно составлять 60–70 %, что примерно соответствует полученному в настоящем эксперименте.

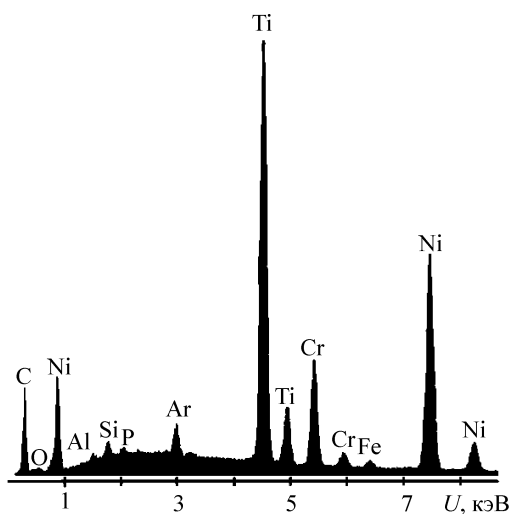


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр покрытия TiNiCr/a-C

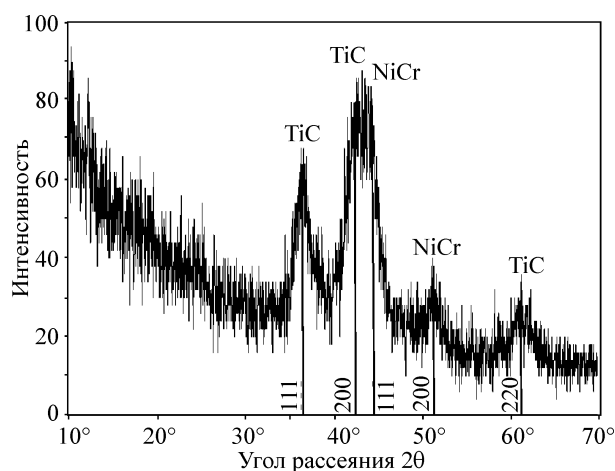


Рис. 3. Дифрактограмма покрытия TiNiCr/a-C

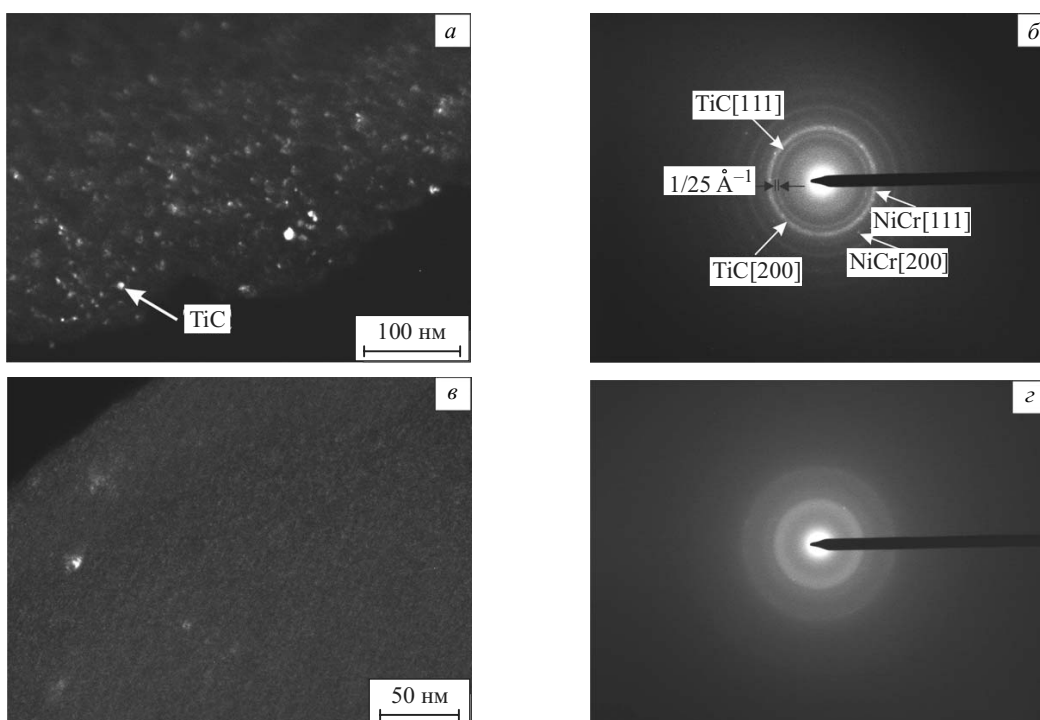


Рис. 4. Покрытие TiCNiCr/a-C: темнопольное изображение в рефлексе [200] TiC (а); темнопольное изображение в кольце аморфного углерода (в); соответствующие дифракционные картины (б, д). Отмечены рефлексы фаз TiC и NiCr. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования, проведенные методами просвечивающей электронной микроскопии, подтвердили наличие в покрытии нанокристаллических (TiC и NiCr) фаз и аморфной (a-C) фазы. На рис. 4 представлены темнопольные изображения покрытия TiCNiCr/a-C и соответствующие дифракционные картины. На дифракционных картинах наблюдаются диффузное гало, соответствующее аморфной фазе, а также дифракционные кольца, соответствующие кристаллической фазе TiC с малым размером кристаллитов, и более яркие рефлексы, соответствующие относительно крупным частицам NiCr. В областях с высокой плотностью кристаллических фаз диффузное гало является слабым (рис. 4, б), на участках с высокой плотностью аморфной фазы (рис. 4, в) наблюдается преимущественно диффузное гало, при этом интенсивность рефлексов кристаллических фаз очень низкая. Известно, что примесные металлические атомы могут растворяться в аморфном углероде, в частности хром до 20 ат. % [10, 11]. Предполагается, что в настоящем покрытии хром частично растворяется в аморфной фазе.

По темнопольным изображениям в рефлексе [200] TiC были проведены оценки распределения частиц по размерам (рис. 5). Согласно гистограмме такого распределения на исследованных участках наблюдаются частицы размерами  $2 \text{ нм} \leq d \leq 10 \text{ нм}$  при наиболее вероятных значениях  $d \approx 2-4 \text{ нм}$ . Частицы карбида титана распределены в аморфной матрице достаточно одно-

родно. Наблюдаются участки с высокой плотностью (рис. 4), когда расстояния между частицами сравнимы с их размерами, и участки, на которых расстояния между частицами значительно превышают эти размеры. На дифракционной картине (рис. 4, б) кольца от фазы TiC уширены, что свидетельствует о малом размере кристаллитов. Оценки размеров по полуширине дифракционного максимума [15], составляющей  $1/25 \text{ \AA}^{-1}$  для рефлекса  $g = [111] \text{ TiC}$ , дают значения  $\approx 2.5 \text{ нм}$ , что согласуется с данными темнопольных изображений.

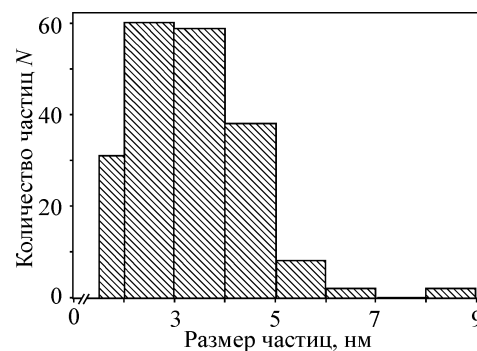


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц по размерам, построенная по темнопольным изображениям в рефлексе (200) TiC

Кроме наноразмерных частиц TiC обнаружены относительно крупные, до 30 нм, частицы (либо конгломераты частиц), межплоскостные расстояния которых близки к Ni (NiCr). Как показано выше, указанные частицы могут представлять собой твердый раствор хрома (до 20 ат. %) в никеле. На дифракционных картинах эти частицы (конгломераты частиц) дают отдельные более яркие рефлексы (рис. 4, б, з).

Известно, что темнопольный анализ при последовательном наклоне фольги в гониометре позволяет выявить локальные особенности упругонапряженного состояния материала путем оценки компонент тензора кривизны-кручения кристаллической решетки. В частности, в [3, 4] с помощью этого метода в сверхтвердых нанокompозитных покрытиях в частицах на основе TiN проведены указанные оценки, которые свидетельствуют о чрезвычайно высокой (до  $200^\circ \text{ мкм}^{-1}$ ) кривизне решетки в частицах и, соответственно, о наличии в них упругих напряжений, приближающихся к теоретической прочности кристалла. В настоящей работе был проведен темнопольный анализ разориентировок в рефлексах  $\mathbf{g} = [111]$  TiC (рис. 6) и  $\mathbf{g} = [200]$  NiCr (рис. 7). В соответствии с представлениями [3, 4], компонента  $\chi_{31}$  тензора кривизны кристаллической решетки, отвечающая за

кривизну плоскостей, параллельных падающему пучку электронов, оценивается по формуле

$$\chi_{31} \approx (\Delta\varphi \sin \beta - \Delta\gamma)/t, \quad (1)$$

где  $\Delta\varphi$  — угловой интервал существования дифракционного контраста в нанокристалле толщиной  $t$  в процессе наклона образца в гониометре;  $\beta$  — угол между вектором действующего отражения  $\mathbf{g}_{hkl}$  и направлением проекции оси наклона гониометра (ПОН);  $\Delta\gamma$  — угловой интервал дифракционного максимума, измеряемый по полуширине интенсивности, в бездефектном кристалле. Для тонких кристаллов ( $t \leq 10$  нм)  $\Delta\gamma \approx d_{hkl}/t$  и для кристаллов толщиной  $t \geq \xi_g$   $\Delta\gamma \approx d_{hkl}/\xi_g$  ( $\xi_g$  — экстинкционная длина). При этом угловой интервал между двумя минимумами интенсивности рефлекса определяется удвоенной величиной  $2d_{hkl}/t$  ( $2d_{hkl}/\xi_g$ ) [15],  $d_{hkl}$  — расстояние между формирующими дифракционный контраст плоскостями кристаллической решетки.

Темнопольный анализ при наклоне (через  $1^\circ$ ) в рефлексе, соответствующем фрагменту кольца  $\mathbf{g} = [111]$  TiC, показал, что дифракционный контраст в частице сохраняется в угловом интервале  $\approx 12^\circ$ , при этом угол между проекцией оси наклона и действующим отражением  $\beta = 15^\circ$ . Таким образом, величина  $\Delta\varphi \sin \beta \approx 3^\circ$ .

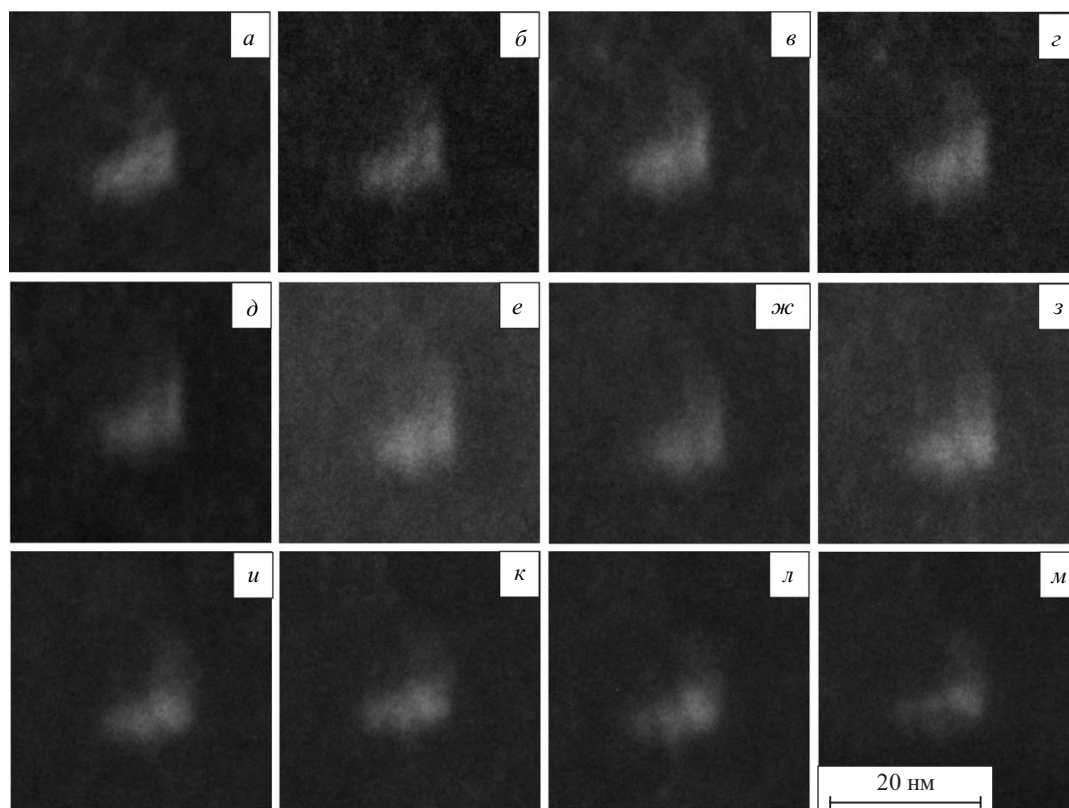


Рис. 6. Темнопольные электронно-микроскопические изображения, полученные при наклоне в рефлексе  $\mathbf{g} = [111]$  TiC. Рисунки а–м соответствуют наклону через  $1^\circ$ , угол между ПОН и действующим отражением  $\beta \sim 15^\circ$ ,  $\sin \beta = 0.25$

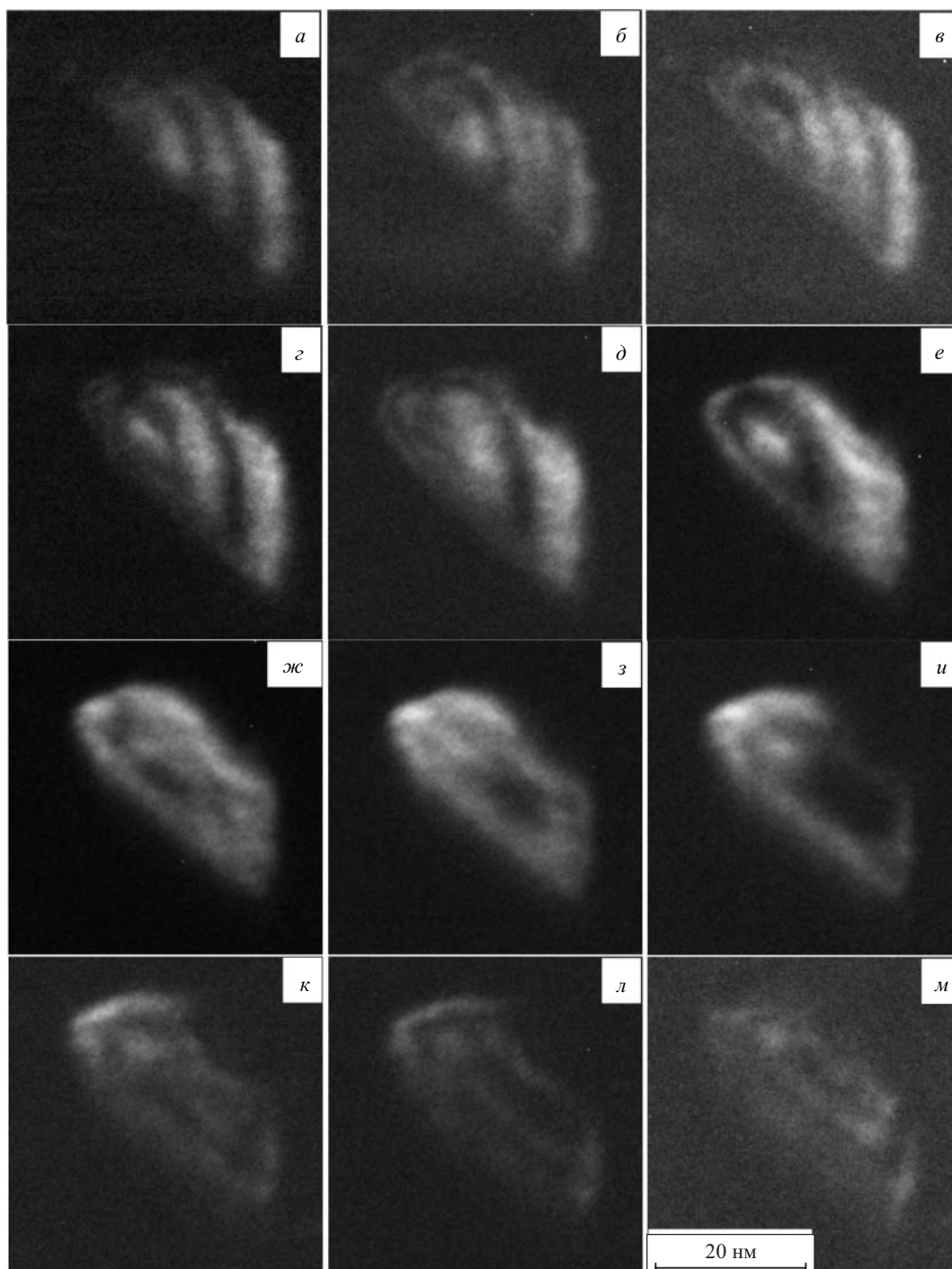


Рис. 7. Темнопольные электронно-микроскопические изображения, полученные при наклоне в рефлексе  $g = [200]$  NiCr. Рисунки  $a$ – $m$  соответствуют наклону через  $1^\circ$ , угол между ПОН и действующим отражением  $\beta \sim 15^\circ$ ,  $\sin \beta = 0.25$

Оценка увеличения угловых размеров рефлекса, связанных с малым размером частицы по выражению  $\Delta\gamma \approx d_{hkl}/t$ , где  $d_{111}(\text{TiC}) \approx 0.25$  нм, а толщина  $t$  предполагается примерно равной видимым поперечным размерам  $t \approx 10$  нм, дает значение  $\Delta\gamma \approx 0.025$  рад =  $1.4^\circ$ , при этом полное погасание рефлекса должно наблюдаться в

угловом интервале  $\approx 2.8^\circ$ . На рис. 6 хорошая интенсивность отражения наблюдается в интервале  $\approx 2^\circ$  (рис. 6,  $в-к$ ), а полностью рефлекс погасает в интервале  $\approx 3^\circ$  (рис. 6,  $а-м$ ). Также стоит отметить, что при меньшем значении толщины частицы ( $t \approx 5-7$  нм) угловой размер дифракционного максимума (на полуширине интенсив-

ности) возрастает и находится в интервале  $2.0^\circ$ – $2.9^\circ$ . Таким образом, величина  $\Delta\varphi \sin\beta$  сравнима с увеличением углового размера рефлекса рассматриваемой частицы за счет размерного фактора  $\Delta\gamma$ , т.е. адекватные (не содержащие изначально значительную ошибку) оценки компоненты  $\chi_{31}$  по формуле (1) в случае рассматриваемой частицы невозможны.

В соответствии с представлениями [4], компонента  $\chi_{21}$  кривизны плоскостей, параллельных плоскости фольги, оценивается по формуле

$$\chi_{21} \approx \Delta\varphi \sin\beta / \Delta r, \quad (2)$$

где  $\Delta r$  — перемещение контура при наклоне фольги на угол  $\Delta\varphi$ . В случае частицы TiC, представленной на рис. 6, такие оценки невозможны, поскольку выявить перемещение экстинкционного контура при наклоне фольги в гониометре в рассматриваемом интервале углов не удастся (величина  $\Delta r$  не определена). Изменяется только интенсивность контура, в то время как участки с максимальной интенсивностью не изменяют своего положения.

Темнопольный анализ в рефлексе, соответствующем фрагменту кольца  $\mathbf{g} = [200]$  NiCr (рис. 7), выявил наличие четкого полосового контраста, который изменяется при наклоне фольги в гониометре. При отклонении от точного отражающего положения увеличивается число полос и уменьшается расстояние между ними. Такое поведение характерно для толщинных контуров [15], и его можно объяснить переменной толщиной или клиновидной формой рассматриваемой частицы.

По максимальной интенсивности, наблюдаемой на темнопольных изображениях (рис. 7), можно предположить, что изображения на рис. 7, ж и е наиболее близки к точному отражающему положению, при отклонении от которого наблюдаются толщинные контуры. Полосовой контраст (с чередованием светлых и темных участков) сохраняется при наклоне на  $\approx 1.5^\circ$  в обе стороны от положения, соответствующего максимальной интенсивности, при этом хорошей интенсивности контраста соответствует угловой интервал  $\approx 1.5^\circ$  (рис. 7).

При отклонении от точного отражающего положения экстинкционная длина уменьшается в соответствии с выражением  $\xi_g^{\text{eff}} \approx \xi_g / \sqrt{1 + (\xi_g s)^2}$ , где  $\xi_g$  — экстинкционная длина;  $s$  — параметр отклонения [15]. Величина  $\xi_g \approx 27.5$  нм (при  $s = 0$ ) для рефлекса  $\mathbf{g} = [200]$  Ni (NiCr),  $s = |\mathbf{g}| \times \theta$ ,  $|\mathbf{g}| = 1/d_{200\text{Ni}} = 5.65 \text{ нм}^{-1}$ ,  $\theta \approx 1.5^\circ = 0.026 \text{ рад}$  [15]. Отсюда  $s \approx 0.15 \text{ нм}^{-1}$ , а  $\xi_g^{\text{eff}} \approx \xi_g / 4.2 \approx 6.5$  нм. При максимальном отклонении наблюдаются как минимум три видимых толщинных контура. Максимальной интенсивности темнопольных изображений (в том числе и при  $s \neq 0$ ) отвечают участки с толщиной  $\xi_g^{\text{eff}} / 2$  ( $3 \xi_g^{\text{eff}} / 2, 5 \xi_g^{\text{eff}} / 2, \dots$ ) [15], что соответствует  $\approx 3, \approx 10, \approx 16$  нм. Вблизи точного отражающего положения в частице наблюдается контраст от участков толщиной  $\xi_g / 2 \approx 14$  нм. Таким образом, мож-

но предположить, что толщина частицы на разных участках может изменяться от  $\approx 3$  до  $\approx 16$  нм. В пользу того что частица может иметь переменную толщину, свидетельствует ее форма, видимая на темнопольном изображении. При этом ширина частицы изменяется от нескольких нанометров до  $\approx 20$  нм.

Величина  $\Delta\varphi \sin\beta$  (сохранение дифракционного контраста на каком-либо участке при наклоне) сравнима с угловым размером рефлекса частицы  $\Delta\gamma$ , увеличенным за счет малой толщины частицы. Переменная толщина частицы приводит к тому, что изменения положения контуров  $\Delta r$  при наклоне в том числе обусловлены увеличением параметра отклонения  $s$ . При этом не представляется возможным отделить указанное смещение от возможного смещения, обусловленного изменением ориентации отражающих плоскостей в частице. Таким образом, малые ( $\sim 10$  нм) размеры частицы в направлении падающего пучка электронов и переменная толщина, приводящая к формированию толщинного контраста, свидетельствуют о невозможности адекватной оценки компонент тензора кривизны решетки  $\chi_{31}$  и  $\chi_{21}$  по формулам (1) и (2).

Невозможность адекватных оценок компонент тензора кривизны кристаллической решетки может свидетельствовать об отсутствии высоких значений указанных компонент. Следует отметить, что полосовой контраст является результатом многократного отражения дифрагированной волны по толщине кристалла. При наличии в рассматриваемых частицах компоненты  $\chi_{31} \approx \approx 100^\circ$ – $200^\circ \text{ мкм}^{-1}$ , что наблюдается в сверхтвердых покрытиях [3, 4], ориентация отражающих плоскостей по высоте частицы переменной толщины  $\approx 3$ – $20$  нм, изменялась бы до  $2^\circ$ – $4^\circ$  (при 20 нм). При таком изменении ориентации ( $> 1.5^\circ$ ) многократное отражение дифрагированной волны невозможно, поскольку дифракционный контраст формируют только отдельные (различные по высоте) участки отражающих плоскостей. В случае частицы NiCr при отклонении от отражающего положения на  $\approx 1.5^\circ$  период отраженной волны  $\xi_g^{\text{eff}} \approx 6.5$  нм, это означает, что на всей толщине частицы (до  $\approx 20$  нм) ориентация отражающих плоскостей не изменяется. Таким образом, для рассматриваемых частиц отсутствуют высокие значения компонент тензора кривизны  $\chi_{ij}$ , что является принципиальным отличием внутренней структуры наноразмерных частиц в нанокompозитном покрытии на основе аморфного углерода по сравнению со сверхтвердыми нанокompозитными покрытиями [3, 4]. При низких значениях компонент тензора кривизны кристаллической решетки внутренние напряжения в рассматриваемых частицах TiC и NiCr невелики, что является существенным отличием указанных частиц от наноразмерных частиц TiN в сверхтвердых покрытиях, в которых внутренние напряжения могут приближаться к теоретической прочности кристалла



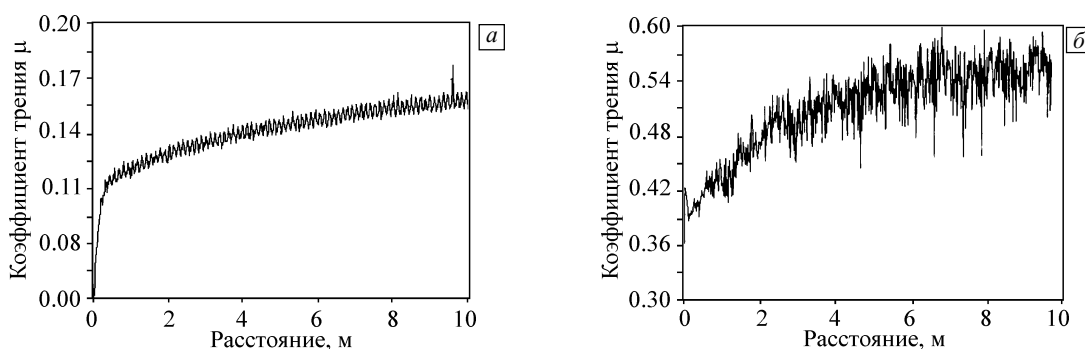


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения от длины пути индентора: образец титанового сплава с покрытием TiCNiCr/a-C (а); образец титанового сплава без покрытия (б)

[3, 4]. Столь существенное различие в напряженном состоянии наноразмерных частиц, по нашему мнению, может быть обусловлено тем, что частицы в аморфном углероде находятся в менее стесненных условиях, чем частицы в сверхтвердых покрытиях, поскольку первые имеют границы в основном с аморфной матрицей, а последние — с аналогичными наноразмерными частицами.

Исследования механических свойств образцов титанового сплава с покрытием TiCNiCr/a-C показали, что микротвердость такой композиции приблизительно в 7 раз выше, чем у титанового сплава. Твердость покрытия на основе аморфного углерода с наночастицами карбида титана составила  $\approx 14$  ГПа, при исходной твердости титановой подложки (2 ГПа). Следует отметить, что в данном случае при толщине покрытия  $\sim 2.8$  мкм речь идет именно о микротвердости композиции «подложка – покрытие», поскольку глубина проникновения индентора в процессе измерения микротвердости превышает 0.1 от толщины покрытия.

Исследование трибологических характеристик образцов также показало существенные изменения свойств, обусловленные физической природой и структурой покрытия. На рис. 8 представлены зависимости коэффициента трения от расстояния, пройденного индентором для образца с покрытием и без покрытия. Из анализа представленных зависимостей следует, что значение коэффициента трения для исследуемого покрытия (до 10 м) составило  $\mu \approx 0.14–0.16$ . Исследования профиля поверхности покрытия свидетельствуют о сравнительно высокой ( $R_z \sim 0.35$  мкм) шероховатости, примерно на порядок выше, чем в аналогичных покрытиях в работах [5–9]. В этих работах отмечается, что на увеличение шероховатости покрытий на основе аморфного углерода влияют объемная доля кристаллических фаз в аморфной матрице, а также используемые режимы напыления и подготовка поверхности перед напылением. Сравнение коэффициента трения, полученного в настоящей работе, со значениями для покрытий аналогичного типа

( $\mu \approx 0.1$ ) [5, 9, 12] позволяет предположить, что более высокие значения, полученные в настоящей работе, могут быть обусловлены сравнительно высокой шероховатостью покрытий TiCNiCr/a-C.

Поскольку шероховатость покрытий определяется в том числе режимами осаждения покрытия, было проведено напыление с различными значениями мощности на катодах. При этом показано, что увеличение мощности (до 1.5 кВт) на композиционном катоде отрицательно сказывается как на шероховатости, так и на структуре покрытий. Шероховатость покрытия возрастает, в покрытии наблюдаются большие частицы (конгломераты частиц) NiCr размерами до 100 нм. Наличие указанных частиц приводит также к некоторому снижению (до 11 ГПа) микротвердости титановых образцов с покрытиями. Также показано, что значительные изменения мощности на графитовых катодах приводят к существенному уменьшению содержания аморфного углерода в покрытии либо к отслаиванию покрытий, что может быть обусловлено высокими внутренними напряжениями, возникающими в аморфном углероде вследствие высокой доли алмазоподобных связей типа  $sp^3$  и, соответственно, снижения доли графитоподобных связей типа  $sp^2$  [5–9].

Из сравнения зависимостей на рис. 8, а и б следует, что коэффициент трения для пары трения из титанового сплава весьма высок ( $\mu \approx 0.5–0.7$ ) (рис. 8, б). Это обстоятельство препятствует эффективному использованию титановых изделий в узлах трения, в том числе предназначенных для работы в аэрокосмических аппаратах. Нанокompозитные покрытия системы Ti–C–Ni–Cr на основе аморфного углерода на титановых изделиях позволяют существенно снизить коэффициент трения (до  $\mu \approx 0.14–0.16$ ) и в значительной степени увеличить износостойкость изделий из титана (облегченные шестерни, приводы и т.д.). Физической причиной, снижающей коэффициент трения, является структура аморфного углерода, играющая роль твердой смазки в условиях трения.

Повышение микротвердости композиции «титановая подложка – покрытие TiCNiCr/a-C» (приблизительно в 7 раз относительно титанового сплава) имеет существенное практическое значение для относительно мягких титановых сплавов. Такое повышение обеспечивается DNG/AM структурой покрытия, содержащей аморфную фазу, обладающую достаточно высокой твердостью за счет наличия в ней алмазоподобных связей типа  $sp^3$ , а также упрочняющих наноразмерных частиц карбидной фазы TiC. Предполагается, что наноразмерные частицы NiCr также вносят свой вклад в повышение твердости покрытий. На основании литературных данных [2, 5–9] предполагается, что наличие Cr в твердом растворе аморфного углерода, а также, возможно, Ni приводит к увеличению графитоподобных связей (типа  $sp^2$ ) и уменьшению алмазоподобных связей типа  $sp^3$ . Такие изменения в структуре аморфного углерода обеспечивают достаточно высокие значения микротвердости  $H$ , низкий уровень внутренних напряжений, низкие значения эффективного модуля Юнга  $E^*$ , что позволяет получить покрытие толщиной несколько микрон, имеющее достаточно низкие внутренние напряжения, хорошие адгезионные свойства и пластичность. Для более надежного обоснования подобных утверждений необходимо исследование спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС-спектров), рамановских спектров покрытий, а также измерение нанотвердости [5–9].

Дальнейшая модификация предложенных наноконструктивных покрытий на основе аморфного углерода и наночастиц упрочняющих фаз, с нашей точки зрения, возможна путем дополнительного введения в твердый раствор аморфной углеродной матрицы Al и Si, с целью повышения пластичности при одновременном сохранении высокой твердости и низких значений коэффициента трения. Также необходима отработка режимов напыления, исключающих повышенные значения шероховатости покрытий и формирования крупных частиц (агломератов частиц).

#### 4. Заключение

Методом магнетронного осаждения получены покрытия TiCNiCr с легированной никелем и хромом углеродной матрицей. Показано, что структура полученных покрытий отвечает особенностям структуры покрытий типа DNG/AM с аморфной матрицей и наноразмерными частицами кристаллических фаз TiC и NiCr. В наноразмерных частицах отсутствуют высокие внутренние напряжения, что является принципиальным отличием указанных частиц от частиц на основе TiN в сверхтвердых наноструктурных покрытиях.

Показано, что микротвердость композиции покрытие TiCNiCr и титановая подложка составляет ~14 ГПа, что примерно в 7 раз превышает микротвердость под-

ложки из субструктурно-упрочненного титанового сплава (2 ГПа). Высокие значения микротвердости обусловлены структурой аморфного углерода и наноразмерными частицами. Трибологические испытания показали, что покрытия TiC(NiCr) обладают необходимыми для антифрикционных покрытий низкими значениями ( $\mu < 0.2$ ) коэффициента трения, что обусловлено аморфной углеродной матрицей, играющей роль твердой смазки. Полученный комплекс свойств свидетельствует о возможности применения рассматриваемых покрытий на изделиях из титановых сплавов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-02-98020 p\_сибирь\_a, а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета. Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

#### Литература

1. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surf. Coat. Tech. – 2012. – V. 207. – P. 50–65.
2. Musil J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering // Nanostructured Coatings / Ed. by A. Cavaliero, J.Th.M. de Hosson. – New York: Springer, 2006. – P. 407–463.
3. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Прибытков Г.А. Особенности структурно-фазового и упругонапряженного состояния наноконструктивных сверхтвердых покрытий на основе TiN // Физ. мезомех. – 2011. – Т. 14. – № 5. – С. 87–97.  
Korotaev A.D., Borisov D.P., Moshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V., Tyumentsev A.N., Pribytkov G.A. Peculiarities of structural-phase and elastic stress states of superhard TiN-based nanocomposite coatings // Phys. Mesomech. – 2013. – V. 16. – No. 1. – P. 73–83.
4. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Упругонапряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий // Физ. мезомех. – 2009. – Т. 12. – № 4. – С. 79–91.  
Korotaev A.D., Borisov D.P., Moshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V., Pinzhin Yu.P., Tyumentsev A.N. Elastic stress state in superhard multi-element coatings // Phys. Mesomech. – 2009. – V. 12. – No. 5–6. – P. 269–279.
5. Martinez-Martinez D., Lopez-Cartes C., Fernandez A., Sanchez-Lopez J.C. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 1662–1671.
6. Zhang S., Bui X.L., Fei Y. Magnetron-sputtered n-TiC/a-C(Al) tough nanocomposite coatings // Thin Solid Films. – 2004. – V. 407. – P. 261–266.
7. Zhang S., Bui X.L., Jiang J., Li X. Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite // Surf. Coat. Tech. – 2005. – V. 198. – P. 206–211.
8. Tay B.K., Cheng Y.H., Ding X.Z., Lau S.P., Shi X., You G.F., Sheeja D. Hard carbon nanocomposite films with low stress // Diam. Relat. Mater. – 2001. – V. 10. – P. 1082–1087.
9. Musil J. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline n-TiC/a-C nanocomposite thin films // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2010. – V. 28. – No. 2. – P. 244–249.
10. Teer D.G. New solid lubricant coatings // Wear. – 2001. – V. 251. – P. 1068–1074.

11. Fox V., Jones A., Renevier W.M., Teer D.G. Hand lubricating coatings for cutting and forming tools and Zhang mechanical compounds // Surf. Coat. Tech. – 2000. – V. 125. – P. 347–353.
12. Stuber M., Leiste H., Ulrich S., Holleck H., Schild D. Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering // Surf. Coat. Tech. – 2002. – V. 150. – P. 218–226.
13. Борисов Д.П., Детистов К.Н., Зенин А.А., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М., Тюменцев А.Н., Чулков Е.В. Разработка эффективных вакуумно-плазменных методов модификации поверхности и получения новых материалов в ТГУ // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9-2. – С. 19–26.  
Borisov D.P., Detistov K.N., Zenin A.A., Korotaev A.D., Kuznetsov V.M., Tyumentsev A.N., Chulkov E.V. Development of efficient vacuum plasma methods of surface modification and production of novel materials at TSU // Izv. Vuzov. Fizika. – 2011. – V. 54. – No. 9-2. – P. 19–26.
14. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVa и Va подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.  
Alyamovskii S.I., Zainulin Yu.G., Shveikin G.P. Oxycarbides and Oxynitrides of IVa and Va Subgroup Metals. – Moscow: Nauka, 1981. – 144 p.
15. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 574 с.  
Hirsch P.V., Howie A., Nicholson R., Pashley D.W., Whelan M.J. Electron Microscopy of Thin Crystals. – Huntington, N.Y.: R. E. Krieger Pub. Co., 1977. – 563 p.

Поступила в редакцию  
25.07.2014 г.

---

#### Сведения об авторах

Андреев Александр Витальевич, асп. ТГУ, alexardas@mail.ru

Коротаев Александр Дмитриевич, д.ф.-м.н., проф., гнс СФТИ ТГУ, korotaev@phys.tsu.ru

Литовченко Игорь Юрьевич, к.ф.-м.н., доц., снс СФТИ ТГУ, снс ИФПМ СО РАН, litovchenko@spti.tsu.ru

Тюменцев Александр Николаевич, д.ф.-м.н., проф., зав. лаб. СФТИ ТГУ, зав. лаб. ИФПМ СО РАН, tyuments@phys.tsu.ru

Борисов Дмитрий Петрович, снс ТГУ, borengin@mail.ru