

07;11;12

Влияние условий импульсного лазерного осаждения на трибологические свойства тонкопленочных наноструктурированных покрытий на основе диселенида молибдена и углерода

© В.Ю. Фоминский,¹ С.Н. Григорьев,² Р.И. Романов,¹ В.Н. Неволин³

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

² Московский государственный технологический университет „Станкин“,
127994, Москва, Россия

³ Физический институт имени П.Н.Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: vyfominskij@mephi.ru

(Поступило в Редакцию 29 марта 2011 г. В окончательной редакции 9 августа 2011 г.)

Исследованы структурное состояние и трибологические свойства градиентных и композитных антифрикционных покрытий, полученных методом импульсного лазерного соосаждения из двух мишеней $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$ и графита. Покрытия наносились на стальные подложки в вакууме и в инертном газе, в том числе с применением противокapelного экрана, предотвращающего напыление из лазерного факела на покрытие частиц микронных размеров. Осаждение лазерного факела из графитовой мишени и приложение отрицательного потенциала к подложке обеспечивали дополнительную бомбардировку создаваемых покрытий высокоскоростными атомами. В результате сравнительных трибо-испытаний на воздухе с относительной влажностью $\sim 50\%$ установлено, что „бескапельное“ осаждение лазерно-иницированного атомарного потока в тени экрана позволяло заметно улучшить антифрикционные свойства покрытий MoSe_x , снижая коэффициент трения от 0.07 до 0.04. Однако наилучшие трибохарактеристики, сочетающие низкий коэффициент трения и повышенную износостойкость, обнаружены в условиях дополнительного легирования „бескапельных“ покрытий MoSe_x углеродом (до $\sim 55 \text{ at.}\%$) и эффективной бомбардировки осаждаемых слоев высокоскоростными атомами. В таких условиях формировалась плотная нанокompозитная структура, содержащая самосмазывающуюся MoSe_2 -фазу и аморфную углеродную фазу с достаточно высокой концентрацией алмазных связей.

Введение

Традиционные твердосмазочные (самосмазывающиеся) покрытия из дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), таких как дисульфиды и диселениды молибдена и вольфрама, проявляют хорошие антифрикционные свойства в условиях „сухого“ трения. Однако износостойкость „чистых“ ДПМ-покрытий неудовлетворительна по причине низкой твердости, высокой химической активности в окислительной среде (влажном воздухе), деструкции и перекристаллизации материала при повышенных температурах. Для получения качественно новых покрытий на основе ДПМ-материалов необходимо решить комплексную проблему усиления их прочностных характеристик, повышения химической стойкости, направленного изменения механизмов трения и износа, реализации синергетического эффекта с новым (легирующим) компонентом покрытия, улучшения функциональных свойств ДПМ-компонента, в частности, за счет трибоиндуцированного формирования контактного слоя с оптимальным химическим составом.

Основной доминирующий в настоящее время среди различных групп исследователей подход к решению этой проблемы заключается в легировании ДПМ-материала

атомами Ti, Pb, Au, Sr, Ni и др. (например, [1,2]) или создании слоистых и композитных покрытий, содержащих ДПМ-фазу (например, [3,4]). Структуро- и фазообразование композитных покрытий определяется термодинамическими характеристиками выбранной системы элементов, реализуемыми кинетическими условиями (температурой процесса) и особенностями технологического процесса нанесения слоев. В последнее время сформировался устойчивый интерес к покрытиям, содержащим твердосмазочный компонент и углерод [5,6]. Применение углерода позволяет надеяться на возможность использования композитных ДПМ/углеродных покрытий при повышенной влажности воздуха, а также существенное усиление их прочностных характеристик. При выборе углерода учитываются хорошие антифрикционные свойства графита во влажном воздухе, а также существование достаточно твердой алмазоподобной модификации углерода.

Для получения композитных покрытий широко используется метод ионно-плазменного распыления мозаичных мишеней, состоящих из чистого ДПМ-материала и графита. Структура и трибологические свойства таких покрытий существенно зависят от концентрации углерода и режимов распыления мишеней. Так, в ряде

случаев даже при одновременном распылении ДПМ и графитовых мишеней, т.е. при соосаждении, отмечалось формирование нанослоистых покрытий, которые проявляли улучшенные трибологические свойства по сравнению с покрытиями, имеющими более однородный по объему фазовый состав [7].

Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) позволяет достаточно гибко варьировать основные характеристики осаждаемого потока атомов и ионов, что оказывает заметное влияние на свойства ДПМ-покрытий [8–11]. Этот метод также хорошо зарекомендовал себя при получении углеродных аморфных покрытий (*a*-C), так как из-за повышенной энергии атомов и ионов в лазерном факеле обеспечивает формирование слоев с высокой концентрацией алмазных связей между углеродными атомами [12]. При импульсном лазерном осаждении двуслойного покрытия типа ДПМ/*a*-C его компоненты проявляли качественное сцепление и химическую совместимость (адгезию) на межфазной границе при трибовоздействии [13]. Представляет интерес исследование структуры и трибологических свойств покрытий, формируемых импульсным лазерным соосаждением ДПМ-материалов и углерода, с выявлением зависимости функциональных характеристик покрытий от концентрации углерода и условий осаждения. Изменение условий ИЛО позволяет варьировать энергетические характеристики осаждаемого атомарного потока и дозу бомбардировки покрытия высокоскоростными атомами (нейтральными и ионами), а также получать покрытия, не содержащие достаточно крупные (микронные) частицы, традиционно образующиеся при лазерном облучении ДПМ-мишени [8,11]. Влияние таких частиц на трибохарактеристики ДПМ-содержащих покрытий не достаточно изучено.

В качестве объекта исследования выбраны покрытия на основе диселенида молибдена, особенности импульсного лазерного осаждения которого достаточно подробно исследованы и опубликованы в работах [8,14–16]. Для формирования композитных покрытий Mo-Se-C ИЛО проводилось в вакууме, а также в аргоне с применением противокапельного экрана, который предотвращал осаждение крупных частиц из мишени диселенида молибдена. Лазерный факел из графитовой мишени осаждался беспрепятственно, что обеспечивало бомбардировку покрытия высокоскоростными атомами углерода. В ряде случаев к подложке подключалось отрицательное смещение, что вызывало дополнительную ионную бомбардировку покрытия [15]. Концентрация углерода в покрытиях Mo-Se-C изменялась от 0 до 85 at.%. Для анализа физических условий роста этих покрытий использовались результаты расчетов важных параметров осаждаемого потока атомов по моделям [14–16]. Изучалось структурное состояние сформированных покрытий и проведены сравнительные трибоиспытания покрытий, созданных в различных условиях, по методике скольжения стального шарика по стальному диску с покрытием (на воздухе умеренной влажности без смазки).

Экспериментальные условия получения и исследования покрытий Mo-Se-C

На рис. 1 представлена принципиальная схема ИЛО, использованная для получения покрытий Mo-Se-C. Лазерное излучение заводилось в вакуумную камеру и сканировалось по держателю мишеней автоматизированным устройством, управляемым компьютерной программой. На держателе устанавливались две мишени — диселенид молибдена и графит. Лазерный луч достаточно быстро переводился с одной мишени на другую, так чтобы количество осаждаемого вещества за один цикл облучения мишени не превышало одного монослоя. Мишень диселенида молибдена создавалась холодным прессованием порошка и содержала 6% никеля, который использовался для дополнительного легирования осаждаемых слоев MoSe_x . На пути движения лазерного факела от $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$ -мишени в ряде случаев на расстоянии 2 см устанавливался противокапельный экран в виде тонкого диска диаметром 0.8 см. Капли и частицы, образующиеся при импульсном лазерном воздействии на $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$ -мишень, разлетались в основном по прямолинейным траекториям и осаждались на экран. Расстояние между мишенью и подложкой составляло примерно 5.5 см. Камера откачивалась до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Па. При осаждении с экраном в камеру вводился аргон до давления 2 Па, что обеспечивало эффективное рассеяние лазерного факела из $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$ -мишени в теньевую область за экран. Для инициирования ионной

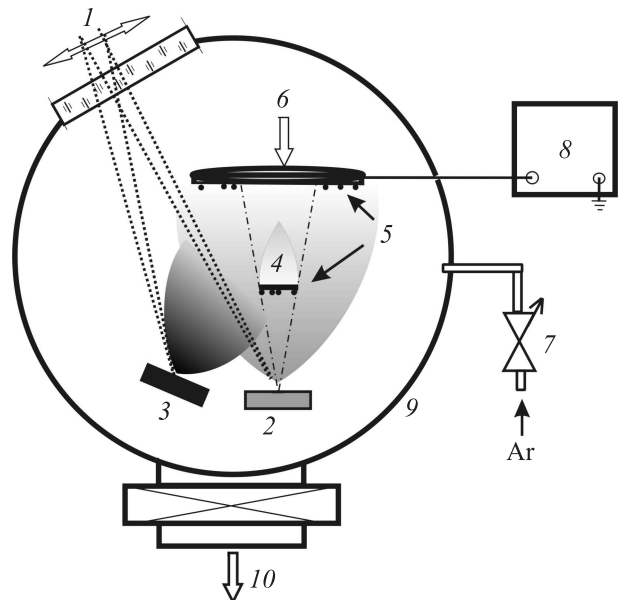


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий Mo-Se-C: 1 — перемещаемый лазерный луч, 2 — мишень $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$, 3 — графитовая мишень, 4 — противокапельный экран, 5 — микрочастицы, 6 — центральная зона осаждения покрытия на подложке, 7 — система напуска аргона, 8 — источник питания, 9 — вакуумная камера, 10 — система вакуумной откачки.

бомбардировки покрытий в теневой области к подложке мог подключаться отрицательный потенциал до -200 В. Лазерный факел из графитовой мишени распространялся беспрепятственно от мишени до подложки. Анализ процессов прохождения лазерного факела из графитовой мишени через аргон при давлении 2 Па, проведенный с применением моделей [14,15], показал, что газ не мог оказывать существенное влияние на энергетический спектр атомарного потока, содержащего частицы с энергиями до нескольких сотен электрон-вольт.

Для получения покрытий использовалось излучение лазера на алюмоиттриевом гранате с длительностью светового импульса, равной 15 ns. Частота следования лазерных импульсов составляла 25 Hz, энергия излучения в импульсе ~ 30 мДж. Плотность энергии в пятне фокусировки составляла 7 Дж/см² и не изменялась при смене облучаемой мишени.

Для проведения структурных исследований тонкопленочные слои Mo-Se-C наносились на полированные пластины кремния и кристаллы поваренной соли. Покрытия для трибоиспытаний наносились на полированные подложки диаметром 2 см, изготовленные из стали типа ШХ-15. На все стальные подложки методом импульсного лазерного осаждения предварительно наносился слой алмазоподобного углерода толщиной ~ 100 нм, а затем осаждались слоистые и композитные Mo-Se-C-покрытия. Все покрытия наносились при комнатной температуре подложки.

Контроль химического состава покрытий и количества осажденных атомов (на единицу площади подложки) проводился с помощью метода обратного резерфордского рассеяния ионов гелия (ОРРИ). Энергия ионов в анализирующем пучке составляла 2 MeV. Топография поверхности покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с микрозондом, а также атомно-силовой микроскопии (АСМ). Структура пленок исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции (ПЭМ/МД). Для проведения такого исследования тонкие пленки, нанесенные на кристаллы соли, высаживались на металлические сетки и помещались в микроскоп. Структурно-фазовые особенности композитных слоев также исследовались по методу спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). КРС-спектры измерялись на спектрометре U-1000. Использовалась схема обратного рассеяния излучения Ar-лазера на длине волны 488 нм. Размер пятна фокусировки составлял 20 мкм. Разрешение спектрометра составляло ~ 1 см⁻¹.

Покрытия, нанесенные на стальные подложки, подвергались исследованиям по методике скольжения шарика по диску на трибометре CSM Instruments (Switzerland). Триботесты проводились без смазки на воздухе с относительной влажностью $\sim 50\%$. Шарик диаметром 3 мм был изготовлен из стали ШХ-15. Нагрузка на шарик составляла 1 Н. Скорость скольжения была равна 10 см/с. Испытания прекращались после определенного количества циклов трения. После трибоиспытаний

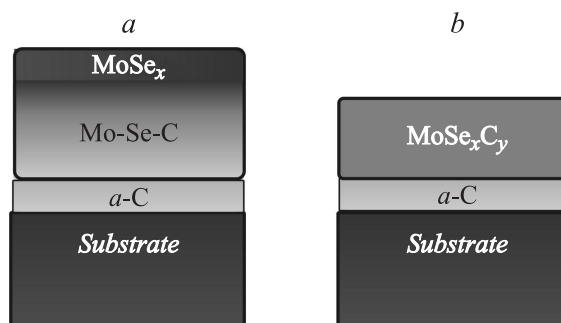


Рис. 2. Схематичное изображение поперечного сечения градиентных (a) и композитных (b) покрытий, сформированных импульсным лазерным осаждением.

поверхность диска и стального шарика исследовалась методом оптической профилометрии и микроскопии для измерения объема покрытия и контртела, удаленного вследствие их изнашивания. По этим величинам определялась величина приведенного износа покрытия и контртела.

На рис. 2 схематично показано поперечное сечение покрытий Mo-Se-C, использованных при трибоиспытаниях. В градиентных покрытиях концентрация углерода в слое Mo-Se-C плавно уменьшалась при удалении от алмазоподобного подслоя. Верхний слой градиентного покрытия состоял из чистого MoSe_x. В композитном покрытии концентрация углерода не изменялась по всему объему покрытия. Градиентное покрытие создавалось двумя способами: путем беспрепятственного осаждения факелов из MoSe₂(Ni) и графитовой мишеней, и при использовании экрана перед MoSe₂(Ni)-мишенью. Композитное покрытие создавалось в тени противонакапельного экрана с использованием отрицательного потенциала.

Микро- и наноструктурные особенности покрытий Mo-Se-C

СЭМ-исследования градиентных покрытий показали (рис. 3), что при беспрепятственном разлете лазерного факела из MoSe₂(Ni)-мишени на поверхности покрытий осаждалось заметное количество частиц достаточно крупных (микронных и субмикронных) размеров. Максимальный линейный размер частиц достигал 5 мкм. Такие частицы имели округлую форму, характерную для расплющенной и затвердевшей жидкой капли. Частицы другого типа с размерами до 1 мкм имели сложную многогранную форму, характерную для порошкообразных частиц. На поверхности покрытия, созданного с применением экрана, было обнаружено гораздо меньше частиц. Рентгеноспектральный анализ микрочастиц показал, что округлые частицы состояли в основном из никеля, а химический состав порошкообразных частиц слабо отличался от состава покрытия, измеренного в зоне с гладкой поверхностью. Анализ химического состава

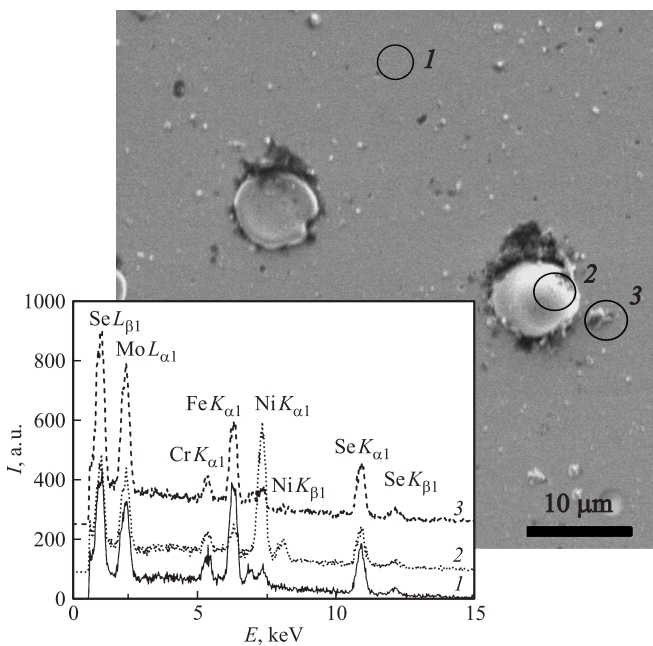


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности градиентного покрытия, полученного импульсным лазерным осаждением без применения экрана. На вставке показаны результаты исследования химического состава покрытия электронным микросондом в участках, выделенных кружками на снимке поверхности (1–3).

отдельных субмикрочастиц, осажденных на поверхности покрытия в теневой области, показал, что он в целом не отличался от состава частиц, осаждающихся при свободном разлете факела. Эти частицы могли залетать в теневую область либо в результате взаимных столкновений в самом факеле, либо в результате многократного упругого отскока от конструктивных элементов вакуумной камеры. Следует отметить, что при микросондовом исследовании градиентных покрытий частиц графита не было обнаружено. Это указывало на очень слабое влияние углеродных частиц, образующихся при импульсном лазерном облучении графита, на структуру и свойства создаваемых покрытий.

Отношение атомных концентраций Se и Mo ($x = \text{Se}/\text{Mo}$) в градиентных и композитных покрытиях, полученных в теневой области, превышало стехиометрическое значение на всей площади подложки ($x \approx 2.5$). При беспрепятственном осаждении лазерного факела из мишени $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$ это отношение зависело от удаления от центра подложки. Причины этих явлений рассмотрены в [15]. Трибоиспытания проводились на удалении 5–10 мм от центра стального диска. В этих областях стехиометрический коэффициент $x \approx 2$.

По данным результатов АСМ-исследования осаждение субмикро- и наноразмерных частиц, таких как наночастицы молибдена [14, 15], вызывало формирование (на субмикроразмерном уровне) достаточно развитого рельефа пленок, полученных без применения экрана (рис. 4, *a*). Высота неровностей достигала нескольких десятков нанометров,

латеральный размер составлял доли микрометра. Исследование рельефа с большим увеличением показало, что на наноразмерном уровне покрытия обладали относительно плотной структурой и гладкой поверхностью, высота неровностей которой не превышала 4 нм. На поверхности же покрытия, созданного с применением экрана, формировался заметно развитый нанорельеф (рис. 4, *b*), что могло быть следствием относительно неплотной структуры поверхностного слоя этого покрытия. Причина этого явления была рассмотрена в работе [15] и объяснялась низкой энергией атомов и большими углами их падения на поверхность покрытия при осаждении в теневой области. Следует учесть, что плотность этого градиентного покрытия в поверхностном слое могла быть существенно ниже, чем в глубине, так как поверхность этого покрытия не подвергалась воздействию высокоскоростных атомов из углеродной мишени. Композитные покрытия, полученные в тени экрана на подложке со смещением имели достаточно плотную структуру и гладкий рельеф, аналогичный рельефу чистых пленок MoSe_x , сформированных в аналогичных условиях ИЛО в [15].

Структурные исследования композитных пленок с помощью метода ПЭМ/МД показали (рис. 5), что они об-

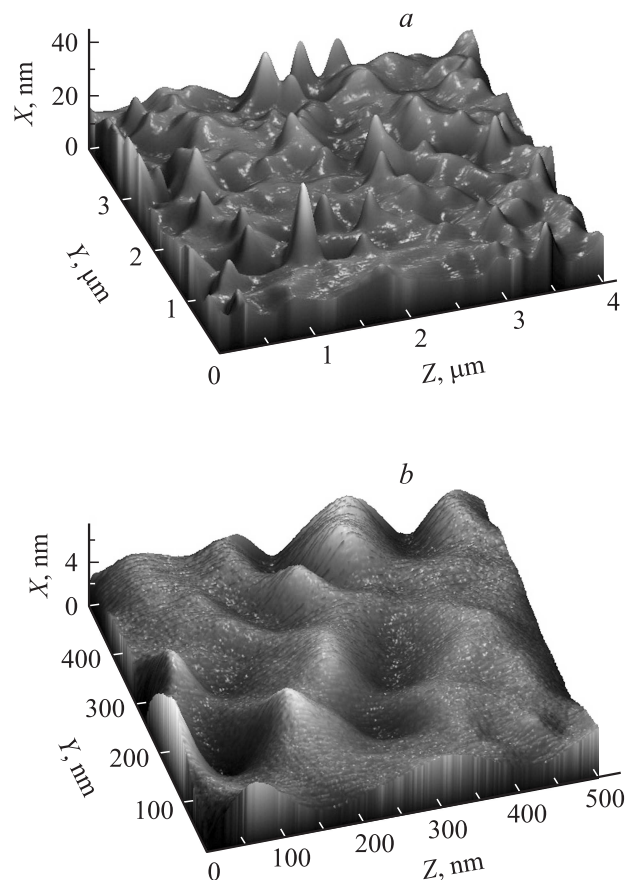


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности градиентных покрытий, полученных импульсным лазерным осаждением без применения экрана (*a*) и в тени экрана (*b*).

Параметры разложения спектров КРС углеродной фазы в композитных покрытиях Mo-Se-C

Концентрация углерода, at.%	Положение центра линии, cm^{-1}			Интенсивность линии (I), а.е.			Ширина линии (на полувысоте), cm^{-1}		
	G	D	X	G	D	X	G	D	X
35	1558	1360	1040	3012	2751	1142	180	250	160
55	1558	1360	1040	3765	2751	1606	200	250	160
85	1519	1350	1035	8611	2752	609	230	250	140

ладали аморфной структурой. При концентрации атомов углерода до 50% МД-картина состояла из нескольких диффузно уширенных колец, которые могли быть обусловлены отражениями от сильно искаженной решетки, соответствующей гексагональной фазе $2H\text{-MoSe}_2$. На контрасте ПЭМ-изображения выделялись темные и светлые нитевидные области размером несколько нанометров.

Наличие ближнего порядка в упаковке атомов Mo и Se, а также возможное разделение самосмазывающейся (ДПМ) и более твердой углеродной фазы в композитном покрытии подтверждалось результатами КРС-исследований. На спектрах КРС композитных покрытий присутствовали линии, соответствующие гексагональной фазе $2H\text{-MoSe}_2$ (спектральная область $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) и аморфному углероду (спектральная область $900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$). Относительные интенсивности этих линий зависели от концентрации компонентов. Наиболее интенсивные пики от фазы MoSe_2 соответствуют колебательным модам A_{1g} (238 cm^{-1}) и E_{2g} (283 cm^{-1}). Эти линии разделялись в спектре КРС „чистой“ пленки MoSe_x , полученной импульсным лазерным осаждением. Однако в спектрах композитных покрытий они слива-

лись в один сильно уширенный пик. Центр этого пика сдвигался в сторону уменьшения волнового числа при увеличении концентрации углерода. Это могло быть следствием усиления дефектности атомной упаковки, а также уменьшения размеров нанокристаллитов MoSe_2 .

Для анализа структурного состояния углеродной фазы использовалась традиционная методика, заключающаяся в разложении спектра углерода КРС на отдельные составляющие, которые обозначаются как D - и G -линии, и они расположены в области волновых чисел ~ 1350 и $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ соответственно. Следует отметить, что на спектрах КРС всех покрытий присутствовала сильно уширенная линия (X -линия) в области $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Природа этой линии осталась не выясненной, но ее приходилось включать в разложение сигнала от углеродной фазы. Результаты разложения представлены в таблице. Для выявления особенностей углеродной фазы проводился анализ отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ и положения G -линии с учетом систематизации КРС-данных по аморфным углеродным структурам, представленным в [17]. Анализ показал, что при увеличении концентрации углерода в композитных пленках размер ароматических кластеров уменьшался от $\sim 1.5\text{ nm}$ до $\sim 0.4\text{ nm}$, а содержание sp^3 -гибридизированных состояний атомов углерода увеличивалось от ~ 10 до $\sim 40\%$.

Трибологические свойства покрытий Mo-Se-C

На рис. 6 приведены результаты измерения коэффициента трения при испытаниях тонкопленочных градиентных и композитного покрытий. Среди композитных покрытий выбрано покрытие, обладавшее наилучшими свойствами при заданных условиях тестирования. Результаты профилометрического исследования лунок (треков) износа, образовавшихся после трибоиспытаний этих покрытий, представлены на рис. 7. При анализе изнашиваемости тонкопленочных покрытий, основанном на традиционном сравнении приведенного износа, следовало учитывать возможные различия в атомной плотности покрытий. Согласно данным ОРРИ-измерений, градиентные покрытия, полученные без использования экрана, имели „ОРРИ-толщину“ $\sim 6 \cdot 10^{18}\text{ atom/cm}^2$. При этом ОРРИ-толщина поверхностного слоя MoSe_x составляла $\sim 10^{18}\text{ atom/cm}^2$. Специально проведенные измерения плотности MoSe_x -

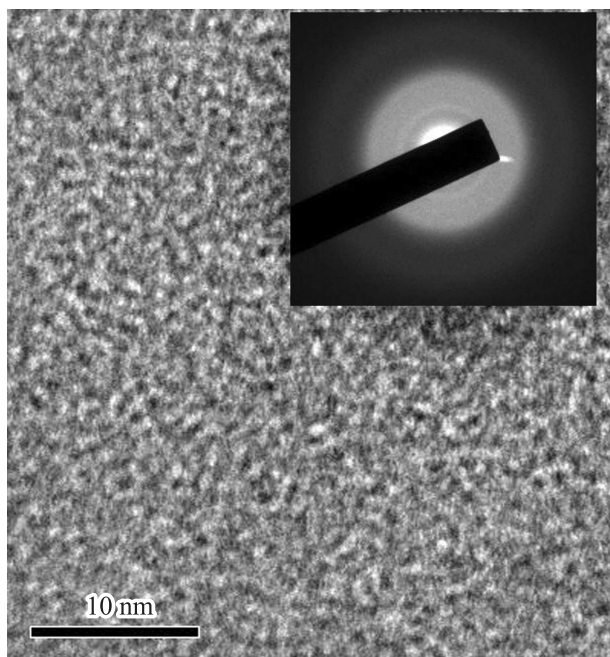


Рис. 5. ПЭМ- и МД-изображение композитной пленки, содержащей 35% атомов углерода.

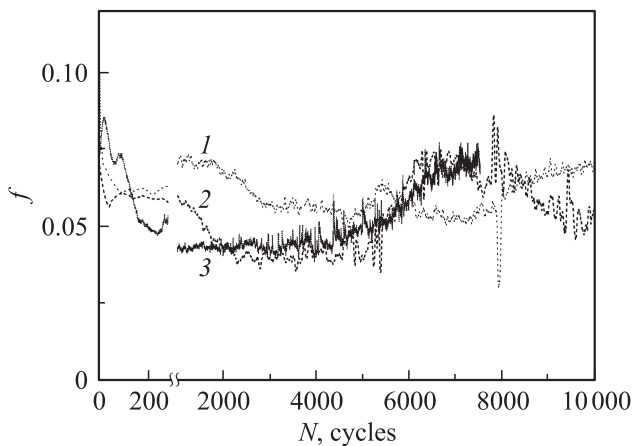


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от числа циклов вращения стального диска для градиентных покрытий, полученных импульсным лазерным осаждением без применения экрана (1) и с применением экрана (2), а также для композитного покрытия, содержащего 55 at.% углерода (3).

покрытий, полученных по методу ИЛО, показали, что она немного превышала табличное значение плотности синтезированного диселенида молибдена и составляла $\sim 7.6 \text{ g/cm}^3$ ($5.3 \cdot 10^{22} \text{ atom/cm}^3$). Таким образом, толщина внешнего MoSe_x -слоя составляла $\sim 200 \text{ nm}$. Полная толщина градиентного покрытия, полученного без экрана, составляла $1 \mu\text{m}$.

Применение экрана снижало скорость осаждения покрытий, поэтому градиентные покрытия, полученные в тени экрана, имели ОРРИ-толщину $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ atom/cm}^2$. При этом ОРРИ-толщина поверхностного слоя MeSe_x составляла $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ atom/cm}^2$. Результаты моделирования роста структуры MoSe_x -покрытий [14,15] и дополнительные экспериментальные исследования показали, что при осаждении рассеянного потока без ионной бомбардировки плотность покрытий может уменьшаться примерно в 1.3 раза. Поэтому толщина внешнего слоя MoSe_x в таком градиентном покрытии составляла $\sim 100 \text{ nm}$. Полная толщина покрытия не превышала $1 \mu\text{m}$.

Сопоставление результатов измерения коэффициента трения и характера износа покрытий показало, что композитное покрытие толщиной $\sim 200 \text{ nm}$ требовало относительно длительной приработки на начальном этапе трения (~ 200 циклов), однако в дальнейшем обеспечивало низкий коэффициент трения (0.04–0.05) до момента его износа на глубину до алмазоподобного подслоя. После $8 \cdot 10^3$ циклов при контакте с алмазоподобным подслоем начинался заметный рост коэффициента трения. Износ покрытия наблюдался только в зоне контакта с контртелом, и он протекал по механизму выдавливания материала покрытия на границу лунки износа (рис. 7, c). Приведенный износ композитного покрытия после 10^4 циклов трения составлял $\sim 600 \mu\text{m}^3/(N \cdot m)$, а приведенный износ контртела не превышал $\sim 50 \mu\text{m}^3/(N \cdot m)$.

Градиентное покрытие, полученное в тени экрана, не требовало длительной приработки, однако его поведение характеризовалось заметной нестабильностью. Коэффициент трения в процессе 10^4 циклов трения изменялся от 0.04 до 0.07. При дальнейшем испытании в течение следующих 10^4 циклов коэффициент трения колебался в интервале значений 0.02–0.09. Анализ формы трека показал (рис. 7, b), что в течение 10^4 циклов в трении участвовал в основном внешний слой MoSe_x . При трении частицы износа налипали на контртело и увеличивали зону трибоконтакта, что проявилось в сложной форме профиля лунки износа и в заметном уширении трека. Тонкие царапины, образовавшиеся вдоль основной лунки, указывали на низкие прочностные характеристики (когезию) слоя MoSe_x , полученного без бомбардировки. Однако сравнение свойств этого покрытия и покрытия, полученного без применения экрана (рис. 7, a), показало, что крупные частицы оказывали существенное влияние на антифрикционные свойства MoSe_x -слоя и износ контртела. Действительно, на начальном этапе трения ($\sim 6 \cdot 10^3$ циклов) коэффициент трения покрытия, полученного без применения заслонки, был заметно выше и достигал ~ 0.07 .

После 10^4 циклов коэффициенты трения градиентных покрытий, полученных различными способами, различались не существенно. Это могло быть связано с трибоиндуцированными изменениями структуры покрытий. Царапины от микрочастиц могли эффективно „закрепляться“ в результате трибопереноса, а сами частицы могли деформироваться и встраиваться в объем покрытия и/или удаляться из трека при контакте с контртелом. Приведенный износ этих покрытий, измеренный после $2 \cdot 10^4$ циклов трения, составлял $\sim 1.2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3/(N \cdot m)$. Сложная форма профиля лунок износа не позволила выявить явных различий в износостойкости этих покрытий, однако износ покрытий протекал по-разному. Износ покрытия, полученного в тени экрана, проявлялся в основном в уширении трека (рис. 7, b), а покрытия, полученного без экрана (рис. 7, a), в углублении лунки. В первом случае за период от 10^4 до $2 \cdot 10^4$ циклов трения шарик углубился примерно с 200 nm до 270 nm , а во втором — с 200 до 400 nm . При этом приведенный износ контртела после $2 \cdot 10^8$ циклов составил $\sim 120 \mu\text{m}^3/(N \cdot m)$ и $\sim 170 \mu\text{m}^3/(N \cdot m)$, соответственно.

Таким образом, предотвращение осаждения крупных частиц из лазерного факела при формировании градиентного покрытия позволило снизить коэффициент трения по внешнему слою MoSe_x . Однако из-за низкой атомной плотности и слабой когезии этот слой достаточно легко подвергался износу. Повышение концентрации углерода и соответственно повышение дозы бомбардировки этого покрытия вызывало повышение износостойкости глубже залегающих слоев покрытия. Однако частицы износа, образовавшиеся на начальном этапе испытания этого покрытия, сохранялись в зоне трения и могли вызывать как повышение коэффициента трения, так и износ контртела. Для получения более качественных градиентных

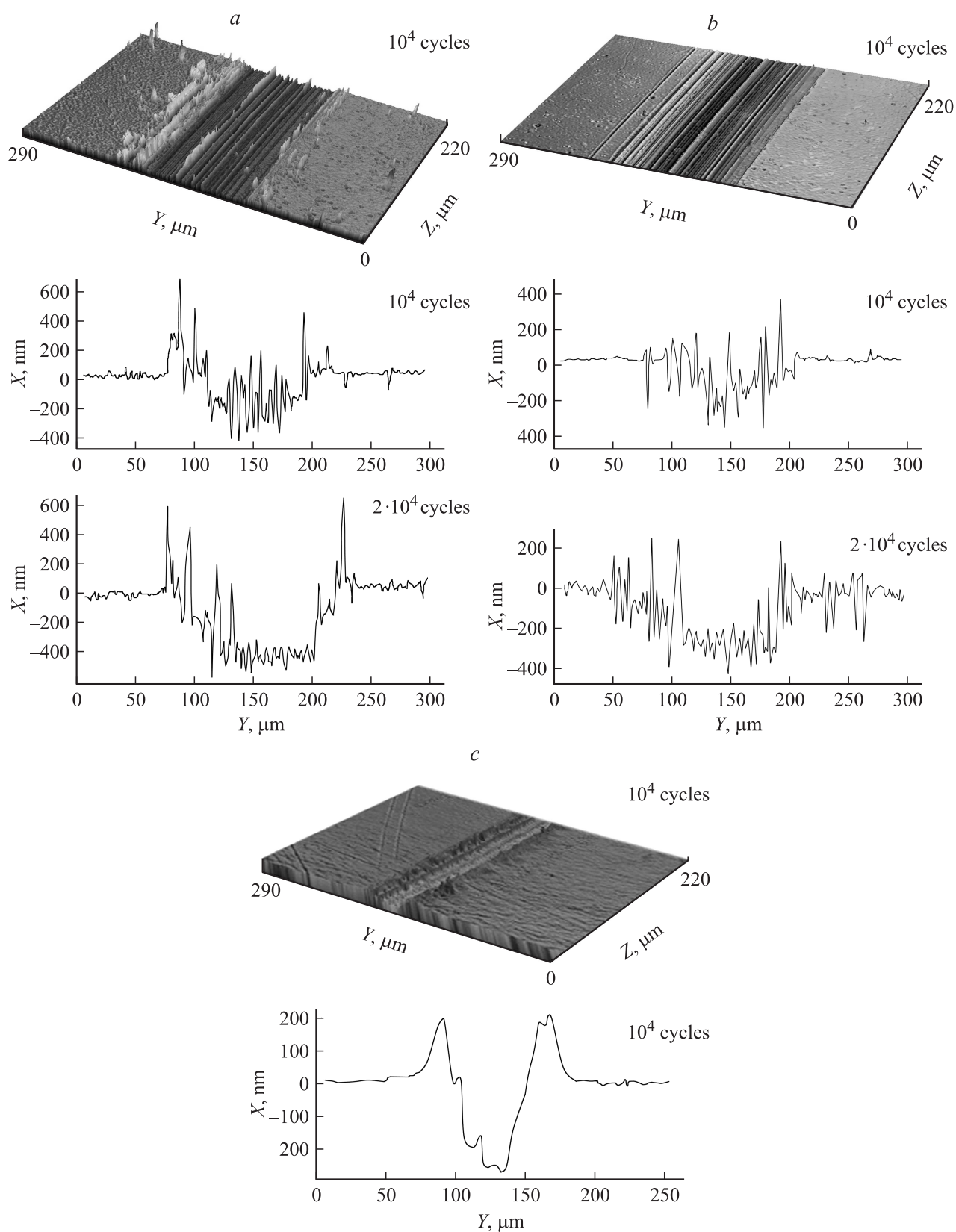


Рис. 7. Оптическая профилометрия лунок износа, образовавшихся на градиентных покрытиях, полученных импульсным лазерным осаждением без применения экрана (a) и в тени экрана (b), а также на композитном покрытии (c). Измерения проводились через 10^4 и $2 \cdot 10^4$ циклов трения.

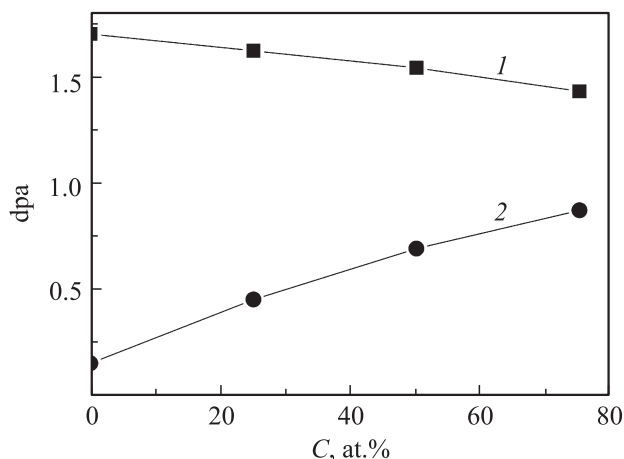


Рис. 8. Расчетные зависимости числа смещений на атом (dpa) от концентрации углерода при получении покрытий Mo-Se-C импульсным лазерным осаждением без применения экрана (1) и в тени экрана (2).

покрытий следовало реализовать эффективную бомбардировку всех осаждаемых слоев. При этом важно разделить процессы легирования углеродом и бомбардировки высокоскоростными атомами, что позволяло бы оптимизировать независимо химический состав и условия получения покрытий (дозу бомбардировки). В принципе, лазерная технология позволяет это реализовать путем варьирования режимов лазерного облучения графитовой мишени (изменение энергии и плотности энергии лазерного воздействия), либо использованием интенсивных импульсных электрических полей для ускорения ионной компоненты лазерной плазмы [18].

Эффективность бомбардировки формируемых покрытий обычно оценивается таким параметром, как „число смещений на атом покрытия“ (displacement per atom — dpa). В [19] показано, что для получения MoS₂-покрытий ионно-ассистированным осаждением с оптимальной текстурой необходимо реализовать не менее 1 смещения на атом. Для оценки значения этого параметра при формировании покрытий Mo-Se-C методом ИЛО проводились расчеты по моделям [14–16]. На рис. 8 представлены расчетные зависимости dpa от концентрации углерода при использовании различных способов ИЛО композитных покрытий Mo-Se-C. Видно, что при беспрепятственном осаждении лазерных факелов из мишеней MoSe₂(Ni) и графита реализуются условия достаточно эффективной бомбардировки ($1.4 \leq dpa \leq 1.7$) покрытий Mo-Se-C независимо от концентрации углерода. При осаждении в тени экрана значение dpa возрастает с ростом концентрации углерода от 0.1 до 1. Однако при концентрациях углерода ~ 50 at.% значение dpa ~ 0.7 . Для повышения dpa до 1 необходимо приложение отрицательного смещения к подложке. Приложение смещения позволяет дополнительно инициировать процессы ионного облучения в тени противокапельного экрана и реализовать условия получения покрытий с наилучшими свойствами,

что подтверждается результатами трибоиспытаний композитного покрытия, содержащего ~ 55 at.% углерода.

Заключение

Для получения с помощью метода импульсного лазерного осаждения наиболее качественных антифрикционных покрытий на основе самосмазывающихся ДПМ-материалов необходимо использовать оригинальные приемы, позволяющие как контролировать (исключать) процессы осаждения микрочастиц из эрозионного факела, так и реализовать достаточно эффективную бомбардировку осаждаемых слоев высокоскоростными атомами. При использовании традиционной схемы импульсного лазерного осаждения удается реализовать наиболее высокие скорости осаждения ДПМ-покрытий с одновременной бомбардировкой высокоскоростными атомами. Однако при этом сложно исключить осаждение из ДПМ-мишени частиц микронных и субмикронных размеров. В случае получения покрытий из пресованной мишени MoSe₂(Ni) эти частицы состояли из MoSe₂ и Ni, и они повышали коэффициент трения на начальном этапе испытания более чем в 1.5 раза. После приработки влияние этих частиц на коэффициент трения нивелировалось. Однако выявлены и другие негативные эффекты от таких частиц, которые заключались в увеличении скорости роста глубины лунки и величины приведенного износа стального контртела.

При получении ДПМ-покрытий по методике осаждения лазерного факела, рассеянного на молекулах буферного газа, удавалось во многом подавить процесс осаждения частиц. Однако при этом существенно снижалась эффективность бомбардировки покрытий высокоскоростными атомами, что понижало плотность материала покрытия и его прочностные характеристики. Доза бомбардировки такого ДПМ-покрытия может быть увеличена одновременным осаждением легирующего компонента из второго лазерного факела и подключением смещения (отрицательного электростатического потенциала) к подложке.

Формирование твердосмазочных покрытий импульсным лазерным соосаждением диселенида молибдена (в тени противокапельного экрана с приложением смещения) и углерода позволяло получать нанокompозитное покрытие, обладающее наиболее качественными когезионными, адгезионными и трибологическими свойствами. Покрытие Mo-Se-C, содержащее ~ 55 at.% углерода, демонстрировало достаточно низкий коэффициент трения в паре со стальным контртелом и проявляло наименьший приведенный износ при минимальном износе контртела в испытаниях при умеренной влажности воздуха. Это покрытие обладало аморфной структурой, содержащей включения самосмазывающейся ДПМ-фазы и аморфного углерода с относительно высокой ($\sim 30\%$) концентрацией алмазных связей между атомами.

Исследования проводились в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009-2013 годы.

Список литературы

- [1] *Scharf T.W., Rajendran A., Banerjee R. et al. // Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P.5666–5675.*
- [2] *Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Киселев Г.А. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 10. С. 38–44.*
- [3] *Aouadi S.M., Paudel Y., Simonson W.J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 203. P. 1304–1309.*
- [4] *Baker C.C., Chromik R.R., Wahl K.J. et al. // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 6737–6743.*
- [5] *Polcar T., Evaristo M., Cavaleir A. // Wear. 2009. Vol. 266. P. 388–392.*
- [6] *Koch T., Evaristo M., Pauschitz A. et al. // Thin Solid Films. 2009. Vol. 518. P. 185–193.*
- [7] *Noshiro J., Watanabe S., Sakurai T. et al. // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200. P. 5849–5854.*
- [8] *Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V. et al. // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201. P. 7813–7821.*
- [9] *Hu J.J., Zabinski J.S., Bultman J.E. et al. // Tribology Letters. 2006. Vol. 24. N 2. P. 127–135.*
- [10] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I. et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. N 2. P. 1449–1457.*
- [11] *Shtansky D.V., Lobova T.A., Fominski V.Yu. et al. // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 183. P. 328–336.*
- [12] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И. и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 6. С. 34–40.*
- [13] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I. et al. // Tribology Letters. 2004. Vol. 17. N 2. P. 289–294.*
- [14] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 118–124.*
- [15] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 120–127.*
- [16] *Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 10. С. 120–128.*
- [17] *Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2477–2512.*
- [18] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г. и др. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 88–95.*
- [19] *Seitzman L.F., Bolster R.N., Sinder I.L. // Thin Solid Films. 1995. Vol. 260. P. 143–147.*