

06.1

Механизм трибоиндуцированной модификации структуры в нанокompозитных покрытиях Mo–S–C–H

© В.Ю. Фоминский¹, М.В. Демин², Д.В. Фоминский¹, М.Д. Грицевич¹, А.Ю. Гойхман²¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия² Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2022 г.

В окончательной редакции 14 сентября 2022 г.

Принято к публикации 23 сентября 2022 г.

Проведены сравнительные исследования антифрикционных свойств в инертной газовой среде для твердосмазочных покрытий двух наиболее популярных типов (MoS_2 , $a\text{-C(H)}$) и менее исследованного, но перспективного нанокompозитного покрытия Mo–S–C–H. Установлено, что коэффициент трения для покрытия Mo–S–C–H несколько выше, чем для двух других (до 0.045). Его износостойкость сопоставима с износостойкостью $a\text{-C(H)}$ и выше, чем у MoS_2 . При трибовоздействии в поверхностном слое изначально аморфного покрытия Mo–S–C–H формировалась пленка толщиной до 6 nm со слоистой упаковкой атомов, характерной для MoS_2 , и протекала графитизация нанофазы $a\text{-C(H)}$, которая захватывалась в частицы износа.

Ключевые слова: нанокompозиты, дисульфид молибдена, аморфный углерод, твердосмазочные покрытия, трибологические свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.21.53713.19263

Одно из перспективных направлений в области модификации трибологических свойств контактирующих поверхностей в узлах трения высокотехнологичных устройств включает создание покрытий, которые при небольшой толщине могут обеспечивать стабильное и длительное снижение коэффициента трения в условиях, исключающих применение жидкой смазки. Наиболее распространенными материалами для таких покрытий являются дихалькогениды переходных металлов (в частности, MoS_x) и алмазоподобный (в том числе водородсодержащий) углерод $a\text{-C(H)}$ [1,2]. Эти материалы обладают как специфическими достоинствами, так и недостатками, которые часто пытаются преодолеть, формируя легированные и нанокompозитные материалы [3,4]. Особый интерес вызывает вопрос о синергетическом влиянии этих фаз на трение и износ при формировании нанокompозитных структур. В последнее время особое внимание уделяется поиску покрытий, склонных к проявлению аномально высоких антифрикционных свойств. Принято говорить об эффекте суперсмазки, если коэффициент трения не превышает 0.01 [5–7]. Один из факторов, способных вызвать этот эффект, заключается в формировании в зоне контакта трущихся поверхностей сферических наночастиц или свертков. При этом уменьшается площадь контакта в паре трения и можно ожидать эффективного скольжения/качения таких частиц при трении.

Реакционное импульсное лазерное осаждение (РИЛО) позволяет гибко регулировать состав и структуру покрытий в системе Mo–S–C, а также реализовать внедрение водорода [8]. Покрытия Mo–S–C–H могут существенно отличаться по свойствам от активно исследуемых в

настоящее время покрытий в системах Mo–S, Mo–S–C и $a\text{-C(H)}$, создаваемых в основном методом ионно-плазменного осаждения [9,10]. Так, полученные в [8] покрытия Mo–S–C–H превосходили по трибологическим свойствам покрытия $a\text{-C(H)}$ при испытаниях во влажном воздухе и инертном газе при низких температурах. Однако в инертном газе при комнатной температуре коэффициент трения для покрытия $a\text{-C(H)}$ оказался наименьшим, что традиционно связывается с пассивацией водородом оборванных связей атомов углерода. Цель настоящей работы заключается в исследовании трибологических свойств нанокompозитного покрытия Mo–S–C–H в сравнении с монофазными покрытиями MoS_2 и $a\text{-C(H)}$ и определении особенностей структурно-фазовых изменений в поверхностном слое этого покрытия при испытаниях в инертной газовой среде при комнатной температуре.

Монофазные покрытия MoS_2 и $a\text{-C(H)}$ создавались методом РИЛО в условиях, обеспечивающих довольно хорошие антифрикционные свойства. Для формирования MoS_2 проводилась абляция мишени Mo в H_2S при давлении 18 Pa. Температура стальной подложки составляла 250°C . Это обеспечивало формирование структуры, состоящей из нанокристаллов 2H-MoS_2 . Пленка $a\text{-C(H)}$ создавалась при комнатной температуре подложки путем лазерной абляции стеклоуглеродной мишени в H_2S при давлении 5.5 Pa. Исследования методом упругого рассеяния ионов вперед показали, что при РИЛО пленка $a\text{-C(H)}$ кроме водорода захватывала серу, поэтому ее состав описывался формулой $\text{C}_{0.65}\text{H}_{0.14}\text{S}_{0.21}$. При формировании покрытия Mo–S–C–H сначала проводилась абляция Mo в вакууме, а затем поочередная лазерная

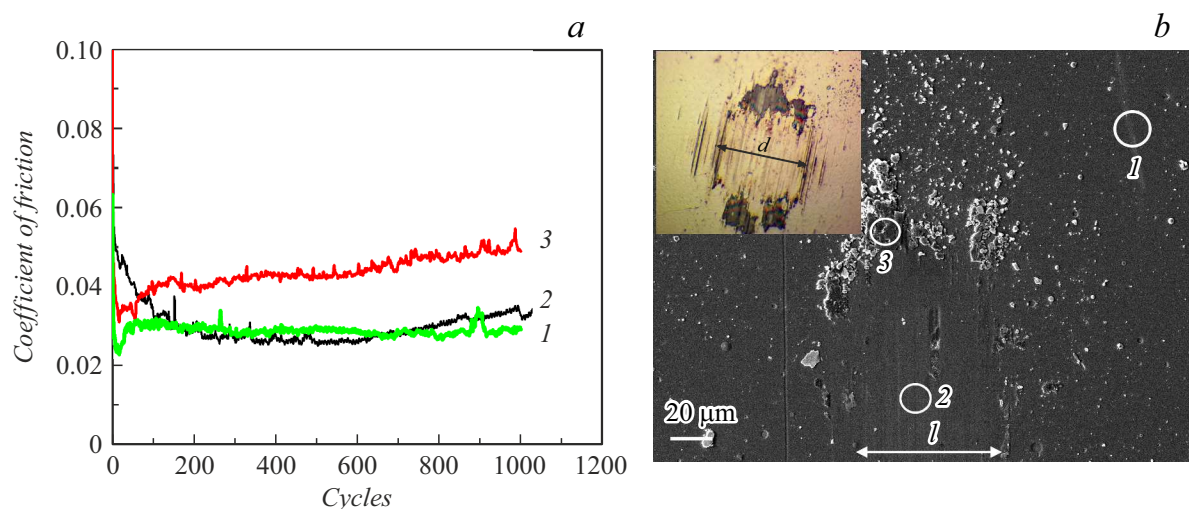


Рис. 1. *a* — зависимость коэффициента трения от числа циклов возвратно-поступательного скольжения контртела по образцам с покрытиями MoS_2 (1), $\alpha\text{-C(H)}$ (2) и Mo-S-C-H (3). *b* — микроизображения трека износа на покрытии Mo-S-C-H и контртеле (на вставке) после испытания. Указаны области, в которых измерялись рамановские спектры.

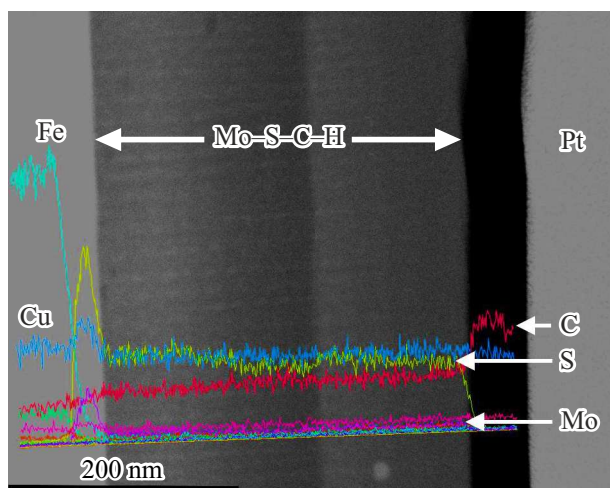


Рис. 2. Распределение элементов по глубине покрытия Mo-S-C-H после испытания.

абляция мишеней Mo и стеклоуглерода при давлении H_2S , равном 5.5 Па. Осаждение покрытия проводилось на стальную подложку при комнатной температуре. Состав покрытия описывался формулой $\text{C}_{0.49}\text{Mo}_{0.13}\text{S}_{0.28}\text{H}_{0.1}$. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что это покрытие состояло из двух нанofаз: $\text{MoS}_{1.8}$ и $\text{C}_{0.73}\text{H}_{0.16}\text{S}_{0.11}$. Соотношение атомных концентраций этих фаз в объеме покрытия было 2:3. Следует отметить, что внедрение серы в алмазоподобную фазу способствует трансформации структуры при трении и образованию фуллереноподобных наночастиц, вызывающих эффект суперсмазки [5]. Толщина всех исследованных покрытий составляла ~ 300 nm.

Исследование трибологических свойств проведено по методике скольжения шарика по диску (возвратно-

поступательные перемещения) в среде, которая создавалась вытеснением воздуха из камеры испытаний инертным газом — аргоном. Нагрузка на стальной шарик диаметром 6 mm составляла 1 N. Рис. 1, *a* показывает, что все покрытия демонстрировали хорошие смазочные свойства (коэффициент трения от 0.025 до 0.045), однако покрытие Mo-S-C-H уступало по этому параметру двум другим. Для оценки износа использовались такие характеристики, как ширина лунки износа (l) и диаметр (d) контактной области на контртеле (рис. 1, *b*). Для покрытия Mo-S-C-H величины для l и d составили 67 и 90 μm соответственно. Для покрытий MoS_2 эти характеристики возрастали до 100 и 170 μm , а для $\alpha\text{-C(H)}$ не превышали 67 и 60 μm соответственно. Видно, что износ покрытий Mo-S-C-H и $\alpha\text{-C(H)}$ протекал с одинаковой интенсивностью, меньшей, чем для износа монофазного покрытия MoS_2 . При этом наименьший износ контртела обнаружен при испытании покрытия $\alpha\text{-C(H)}$.

На рис. 2 показано распределение элементов по глубине образца с покрытием Mo-S-C-H , измеренное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на утоненной ламели из области износа. Глубинное распределение накладывается на электронное изображение, измеренное в режиме поперечного сечения в темном поле под большим углом. Видно однородное распределение элементов Mo, S, C в покрытии, которое сохранялось при изнашивании. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показали, что на поверхности покрытия в локальных участках выступов формировалась слоистая структура. Толщина пленки со слоистой упаковкой атомных плоскостей (выделена эллипсом на рис. 3, *a*) достигала 6 nm. Упорядоченность упаковки атомов по слоям обуславливала появление точечных

рефлексов на дифракционной картине (верхняя вставка на рис. 3, *a*). Расстояние между атомными плоскостями

составляло ~ 0.6 nm по результатам исследований как методом ПЭМ ВР, так и методом электронной дифракции. На такое расстояние удалены базисные плоскости в соединении MoS_2 . Наиболее вероятная причина появления такой картины заключается в формировании турбостратной структуры, в которой базисные плоскости решетки MoS_2 параллельны друг другу, но развернуты на произвольный угол относительно нормали к ним. ПЭМ ВР-исследования объема покрытия Mo-S-C-H указывали на формирование „игольчатых“ наночастиц (показаны на нижней вставке), распределенных хаотично в объеме аморфной матрицы. Нанопленка со слоистой структурой и игольчатые нановключения не были обнаружены при исследовании покрытия до начала испытаний (рис. 3, *b*). Дифракционная картина соответствовала аморфной структуре покрытия (вставка на рис. 3, *b*).

На рамановских спектрах покрытия до и после испытания (в центре трека) присутствовали пики, соответствующие разупорядоченной фазе $a\text{-MoS}_x$ и аморфному углероду (рис. 3, *c*). Это указывало на то, что трибоиндуцированное формирование пленки с упаковкой атомов, характерной для MoS_2 , протекало в тонком поверхностном слое покрытия Mo-S-C-H . Следует предположить, что при турбостратной упаковке базисных плоскостей могут нарушаться условия резонансного рассеяния света, реализуемые при совершенной упаковке атомов в решетке $2H\text{-MoS}_2$.

ПЭМ ВР-исследования покрытий Mo-S-C-H не выявили новых нанofаз углерода, которые могли бы определять трение в контактной области (рис. 3, *a*). Возможно, это обусловлено тем, что при создании ламелей на поверхность образцов напыляли тонкую углеродную пленку, которая „смешивалась“ с углеродом покрытия. Однако с учетом данных исследования треков методом сканирующей электронной микроскопии формирование специфических наночастиц на поверхности представляется маловероятным. Рамановские исследования частиц износа покрытия показали, что углерод захватывался в графитоподобные частицы (рис. 3, *c*). Этим частицам соответствовали два относительно острых пика на частотах 1587 и 1355 cm^{-1} . Также в спектре частиц износа присутствовали пики от $2H\text{-MoS}_2$ и FeMoS_4 . Присутствие MoS_2 объяснялось накоплением в частицах износа фазы MoS_2 , удаляемой с поверхности при скольжении контртела. Соединение FeMoS_4 формировалось в результате износа стального контртела при его скольжении по нанопленке MoS_2 .

Таким образом, при износе нанокompозитного покрытия Mo-S-C-H в инертной газовой среде на его поверхности формируется нанofаза, обладающая слоистой упаковкой атомов, характерной для MoS_2 . Трибоиндуцированный синтез такой нанопленки из соединения Mo-S-C-H протекает при более высокой силе трения, чем в покрытии, содержащем только достаточно совершенную фазу $2H\text{-MoS}_2$. Признаков формирования специфических (например, фуллереноподобных) углеродных

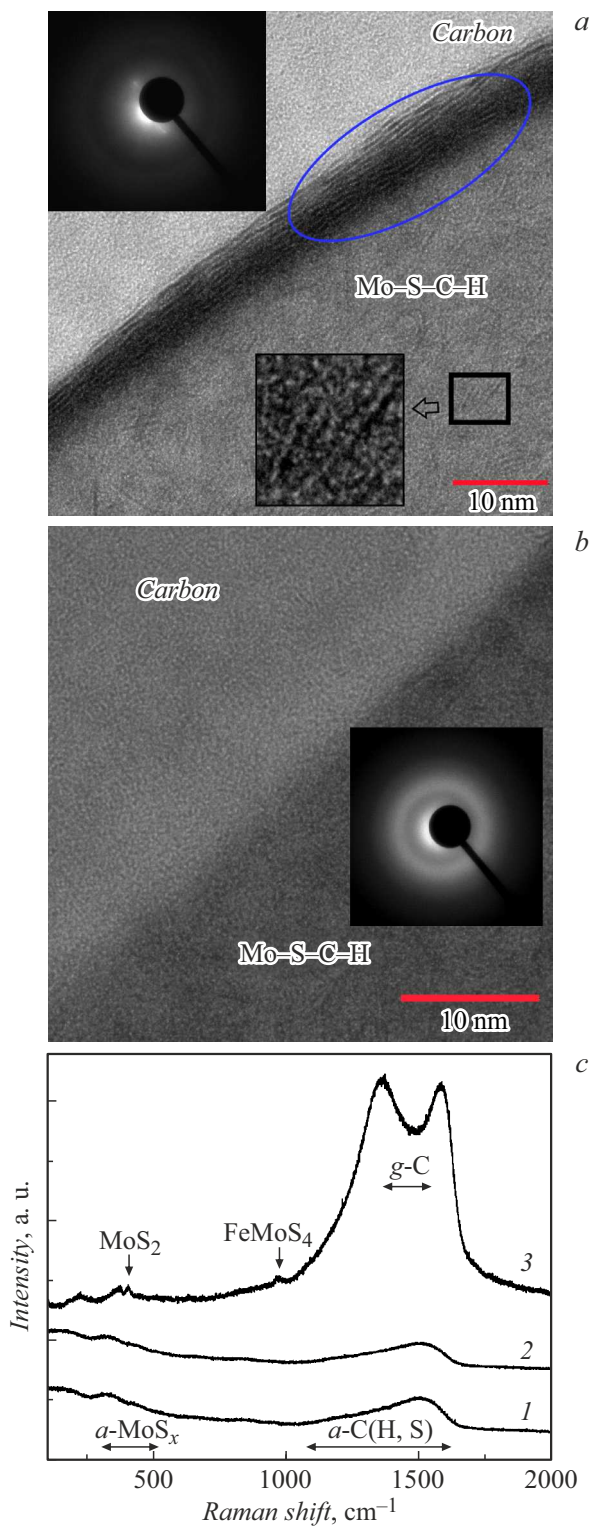


Рис. 3. ПЭМ ВР-изображения поперечного сечения и электронная дифрактограмма (на вставке) приповерхностного слоя покрытия Mo-S-C-H (*a* — после испытания, *b* — до испытания). *c* — рамановские спектры для областей, указанных на рис. 1, *b*.

нанофаз не обнаружено. Углерод выделялся из покрытия и графитизировался, что в совокупности с формированием на поверхности нанопленки MoS₂ обуславливало хорошие антифрикционные свойства (коэффициент трения менее 0.045), однако эффекта суперсмазки при выбранной нагрузке на контртело не обнаружено.

Финансирование работы

Исследование выполнено в НИЯУ МИФИ за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00081.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Ю. Фоминский, В.Н. Неволин, Д.В. Фоминский, Р.И. Романов, М.Д. Грицевич, Письма в ЖТФ, **46** (2), 36 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48951.18012 [V.Yu. Fominski, V.N. Nevolin, D.V. Fominski, R.I. Romanov, M.D. Gritskevich, Tech. Phys. Lett., **46** (1), 83 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020010228].
- [2] K. Wang, B. Yang, B. Zhang, C. Bai, Z. Mou, K. Gao, G. Yushkov, E. Oks, Diam. Relat. Mater., **107**, 107873 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107873
- [3] W. Zhuang, X. Fan, W. Li, H. Li, L. Zhang, J. Peng, Z. Cai, J. Mo, G. Zhang, M. Zhu, Carbon, **134**, 163 (2018). DOI: 10.1016/j.carbon.2018.03.059
- [4] S.N. Grigoriev, V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, A.V. Shelyakov, M.A. Volosova, Surf. Coat. Technol., **259**, 415 (2014). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.056
- [5] D. Berman, B. Narayanan, M.J. Cherukara, S.K.R.S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, A. Zinovev, A.V. Sumant, Nat. Commun., **9**, 1164 (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-03549-6
- [6] R. Zhang, X. Yang, J. Pu, Z. He, L. Xiong, Appl. Surf. Sci., **510**, 145456 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145456
- [7] G. Yu, Z. Gong, B. Jiang, D. Wang, C. Bai, J. Zhang, Diam. Relat. Mater., **102**, 107668 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107668
- [8] V. Fominski, D. Fominski, R. Romanov, M. Gritskevich, M. Demin, P. Shvets, K. Maksimova, A. Goikhman, Nanomaterials, **10**, 2456 (2020). DOI: 10.3390/nano10122456
- [9] T.B. Yaqub, T. Vuchkov, S. Bruy ere, J.-F. Pierson, A. Cavaleiro, Appl. Surf. Sci., **571**, 151302 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151302
- [10] G. Ru, W. Qi, K. Tang, Y. Wei, T. Xue, Tribol. Int., **151**, 106483 (2020). DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106483