УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ТИТАН-УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Е.А. Кулеш[1], А.В. Рогачёв[1], Д.Г. Пилипцов[1], Сяохун Цзян[2], Н.Н. Федосенко[1]

[1]*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины*
[2]*Нанкинский университет науки и технологии*

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE TITANIUM-CARBON COATINGS FORMED BY THE COMBINED METHOD

E.A. Kulesh[1], A.V. Rogachev[1], D.G. Piliptsov[1], Xiaohong Jiang[2], N.N. Fedosenko[1]

[1]*F. Scorina Gomel State University*
[2]*Nanjing University of Science and Technology*

Рассмотрены особенности структуры, фазового состава и механические свойства (нанотвердость, модуль Юнга, коэффициенты трения и износа) композиционных титан-углеродных покрытий, осажденных ионно-плазменным методом в атмосфере углеводородного газа при различном давлении. Установлено, что углеродные титансодержащие покрытия, осаждаемые в среде углеводородного газа, характеризуются меньшей степенью структурной упорядоченности и более низким размером Csp^2-кластеров по сравнению с покрытиями, сформированными при отсутствии углеводородного газа. При этом регистрируется значительное снижение шероховатости и уменьшение микротвердости. Показано, что при введении в камеру C_3H_8 до давлений, не превышающих $6{,}7\times10^{-2}$ Па, происходит резкое снижение коэффициента трения (до значений 0,15) и износа контртела ($0{,}023\times10^{-13}$[м^3/(Н×м)]). При дальнейшем повышении давления реактивного газа наблюдается увеличение коэффициента трения и износ контртела.

Ключевые слова: *углеродные покрытия*, *титан*, *реактивное распыление*, *нанотвердость*, *износостойкость*, *коэффициент трения*.

The features of the structure, phase composition and mechanical properties (nanohardness, Young's modulus, friction and wear coefficients) of composite titanium-carbon coatings deposited by the ion-plasma method in a hydrocarbon gas atmosphere at different pressures are considered. It was found that carbon titanium-containing coatings deposited in a hydrocarbon gas environment are characterized by a lower degree of structural ordering and a lower size of Csp^2 clusters as compared to coatings formed in the absence of hydrocarbon gas. In this case, a significant decrease in roughness and a decrease in microhardness are recorded. It is shown that when C_3H_8 is introduced into the chamber up to pressures not exceeding 6.7×10^{-2} Pa, there is a sharp decrease in the coefficient of friction (to values of 0,15) and wear of the counterbody ($0{,}023\times10^{-13}$ [m^3 (N×m)]). With a further increase in the pressure of the reactive gas, an increase in the coefficient of friction and wear of the counterbody are observed.

Keywords: *carbon coatings*, *titanium*, *reactive sputtering*, *nanohardness*, *wear resistance*, *coefficient of friction.*

Введение

Композиционные и многослойные покрытия на основе углерода, содержащие в своем составе соединения нитридов или карбидов металлов, применяются для модифицирования различных инструментов и деталей с целью повышения их поверхностных характеристик: твердости, коэффициента трения, устойчивости к высокотемпературному окислению и т. д.

Как правило, композиционные покрытия осаждают в вакууме за счет распыления твердых мишеней, а также в атмосфере химически активных газов, например азота, углеводородных газов или их соединений. В результате осаждения на поверхности формируется покрытие, увеличивающее износостойкость и прочность рабочих кромок инструмента [1], [2]. Механические свойства покрытий зависят от метода осаждения, фазового и химического состава покрытия, морфологии поверхности.

Гетерофазные покрытия, содержащие в своем составе углерод и титан, формируют с использованием различных методов, таких как физическое осаждение из газовой фазы (PVD) или химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [3]–[5]. В зависимости от метода формирования в покрытии наблюдается различное отношение углеродных / карбидных и металлических фаз. Исследования, результаты которых приведены в работах [6]–[8], показывают, что, управляя режимами осаждения композиционных покрытий на основе углерода и титана возможно регулировать структуру покрытий и их механические свойства.

Покрытия, содержащие в своем составе карбид титана (TiC), демонстрируют высокую твердость и температурную стабильность, являются при этом химически инертным материалом, но в паре трения с такими покрытиями проявляется достаточно интенсивное разрушение контртела в результате микрорезания, абразивного изнашивания [9], [10].

© *Кулеш Е.А.*, *Рогачёв А.В.*, *Пилипцов Д.Г.*, *Цзян Сяохун*, *Федосенко Н.Н.*, 2020

В [5], [11] показано, что для формирования титан-углеродных покрытий, возможно использование метода осаждения из смеси рабочих газов $TiCl_4 + CH_4 + H_2$ или $TiCl_4 – CH_4 – H_2 – Ar$. Оптимизация параметров осаждения повысила поверхностную однородность и плотность покрытия, но полученные покрытия характеризовались низкой твёрдостью и износостойкостью, что, согласно данным работы [12], определялось низкой концентрацией в покрытии атомов углерода в состоянии с sp^3 гибридизированными связями.

В работе [13] показана возможность формирования композиционных титан-углеродных покрытий из совмещенных плазменных потоков импульсной углеродной плазмы и титана, формируемого магнетронным распылением титановой мишени. Установлено снижение шероховатости данных покрытий в отличие от композиционных покрытий, в которых введение титана в поток углеродной плазмы происходит за счет распыления катода дугой постоянного тока. Методом РФЭС установлено, что в полученных покрытиях, независимо от способа формирования потока титана, помимо карбида титана присутствует значительная концентрация металлического титана, что снижает механические свойства покрытий.

Отметим, что осаждение покрытий, содержащих фазы TiC методами распыления твердых мишеней титана и углерода, является более преимущественным методом в сравнении с методами плазмохимии, но имеет также ряд недостатков, в частности образование карбида титана происходит только при определённом отношении мощностей распыления мишеней C и Ti [14]–[16]. В работе [17] получены α-C покрытия комбинированным методом, сочетающим осаждение углеродной компоненты из плазмы импульсного разряда в среде ацетилена, и установлено, что наличие углеводородного газа изменяет отношение sp^2/sp^3 фаз в покрытии, а присутствие в объёме камеры свободного водорода приводит к увеличению sp^2 компоненты. Также водород определяет насыщение одиночных sp^3 связей, что увеличивает концентрацию α-C:H компоненты в покрытии [18], [19].

Есть основания предположить, что осуществление процесса нанесение углеродного титансодержащего покрытия при использовании углеводородных соединений в качестве рабочего газа позволит снизить количество металлической компоненты покрытия, не вступившей во взаимодействие с углеродом, что в итоге окажет влияние на отношение sp^2/sp^3 фаз углерода в покрытии и приведет к изменению как микроструктуры и морфологии поверхности, так и механических свойств покрытий.

Целью данной работы является изучение влияния давления углеводородного газа на структуру и механические свойства покрытий, осажденных из титановой плазмы дугового разряда и импульсных потоков углеродной плазмы.

1 Методика получения покрытий и исследования структуры и свойств

α-C:Ti:(C+H) покрытия осаждались из потоков, формируемых испарением титанового катода дугой постоянного тока и распылением графитового катода импульсной дугой в среде C_3H_8 при различном парциальном давлении. Наличие атмосферы углеводородного газа определило активное участие в процессе формирования углеродной компоненты покрытия продуктов диссоциации молекул газа (атомов или ионов углерода и водорода) и их активации при взаимодействии с ионами импульсной углеродной плазмы и плазменным потоком ионов титана. Сочетание двух способов формирования углеродной фазы позволило также активно влиять на протекание на подложке процессов образования карбидных соединений как за счет взаимодействия между титаном и импульсным потоком плазмы углерода, так и в стационарном режиме взаимодействия за счет наличия углеводородного газа.

Покрытия формировались при следующих параметрах работы источника углеродной плазмы: напряжение разряда импульсного генератора 350 В, частота следования разрядных импульсов 15 Гц. В качестве реакционного газа использовали пропан C_3H_8, давление которого менялось в диапазоне от $2{,}3\times10^{-2}$ до $1{,}0\times10^{-1}$ Па.

В качестве подложек применяли полированные пластины монокристалла кремния. Перед размещением в вакуумной камере подложки очищали в ультразвуковой ванне в этаноле, а затем промывали в дистиллированной воде. Перед нанесением покрытий проводили очистку подложек аргоновой плазмой с плотность тока 25 А/м^2 и энергией ионов аргона 150 эВ, генерируемой с помощью ионного источника типа АИДА.

Морфологию поверхности покрытий изучали с использованием Solver-PRO P47 (NT-MDT), работающего в режимах измерения топографии и фазового контраста с выделением, соответственно, участка поверхности площадью 2×2 мкм^2. Статистическую обработку АСМ-изображений поверхности осажденных покрытий проводили с использованием программы Nova.

Для анализа микроструктуры покрытий применяли спектроскопию комбинационного рассеивания. Спектры комбинационного рассеивания возбуждали лазерным излучением с длиной волны 532 нм, мощностью 10 мВт (Senterra, Bruker). Анализ параметров спектров комбинационного рассеивание позволяет определить изменение размера кластеров графита L_a согласно отношению, предложенному Ferrari and Robertson (FR-отношение) [20], или уравнения, уточненного Tuinstra and Koenig (TK-уравления) [21].

Выбор отношения FR или ТК для расчета размера кластеров графита L_a определяется изменением отношения I_D / I_G, которое уменьшается при увеличении количества колец в каждом кластере (увеличении их размера) или при уменьшении доли групп, образующих –C=C– цепи.

Измерения механических свойств проводили методом индентирования согласно методике ISO 14577 («НаноСкан 4D» (г. Троицк, РФ)). С целью обеспечения метрологически достоверных значений измеренных параметров на каждом образце покрытий проводилось по 15 измерений при идентичных условиях нагружения. Проводили статистическую обработку полученных результатов.

Трибоиспытания проводились по схеме «сфера – плоскость» на воздухе при температуре 23° С и относительной влажности 70%. В качестве контртела использовали шарик диаметром 4 мм, изготовленный из стали ШХ15 (твердость 62 HRC). Нагрузка при испытаниях составляла 1 Н, скорость скольжения 0,1 м/с, длина пути трения 10 мм.

2 Полученные результаты и их анализ

Методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопий установлено, что углеродные титансодержащие покрытия, осажденные при отсутствии в камере реактивного газа, являются структурно и морфологически неоднородными (рисунки 2.1 и 2.2).

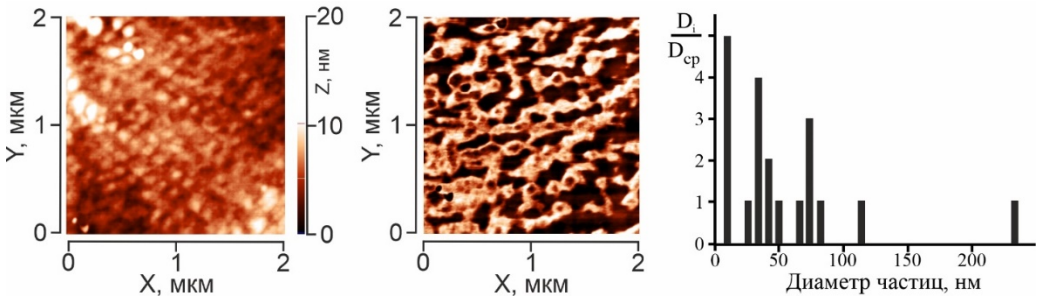
Согласно данным электронной микроскопии и распределения частиц легирующих металлов установлено, что структурная неоднородность относительно тонких слоев обусловлена введением в α-C покрытие титана, в покрытии формируются достаточно протяженные скопления, статистически равновероятно расположенные на поверхности (рисунок 2.1). Согласно данным распределения поверхностных частиц по размерам, размер частиц на поверхности α-C:Ti покрытия не превышает 100 нм и можно выделить три наиболее вероятных размера – вблизи 12, 45 и 78 нм.

Топография поверхности более толстых a-C:Ti покрытий характеризуется развитым рельефом, наличием микрокапельной компоненты, генерируемой на стадии осаждения с использованием дуговых методов (рисунок 2.2). При этом капельные образования формируют протяженные скопления, и, согласно данным изображений фазового контраста (рисунок 2.2, *б*), имеют более низкую твердостью, чем основная матрица (темные участки поверхности показывают относительную твердость ниже, чем светлые участки поверхности).

На рисунках 2.3–2.4 представлены АСМ изображения поверхности и распределение поверхностных зерен по размеру α-C:Ti покрытий, осажденных при различных давлениях углеводородного газа (C_3H_8).

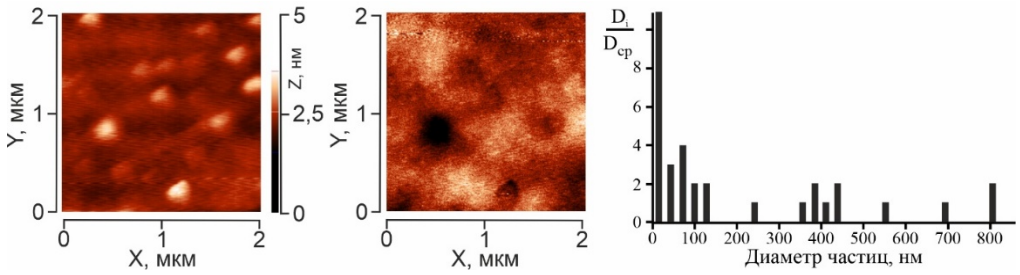
а *б*

Рисунок 2.1 – ПЭМ изображения (а) и распределение частиц по размерам (б) α-C:Ti покрытий (ток дуги титанового испарителя 70 А)



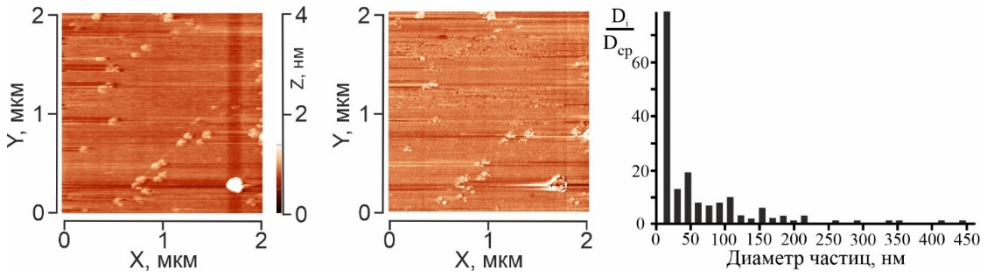
а *б* *в*

Рисунок 2.2 – АСМ изображение α-C:Ti покрытия, осажденного при остаточном давлении 3×10^{-3} Па: *а* – топография, *б* – фазовый контраст, *в* – распределение частиц по размерам



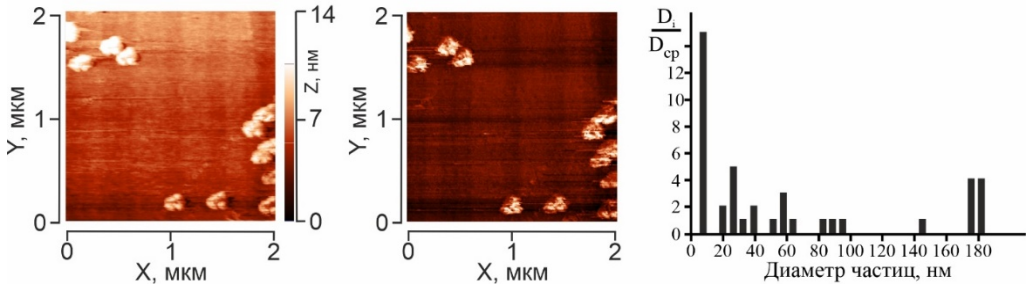
а *б* *в*

Рисунок 2.3 – АСМ изображение для α-C:Ti покрытия, осажденного при давлении углеводородного газа $2{,}3\times10^{-2}$ Па: *а* – топография, *б* – фазовый контраст, *b* – распределение частиц по размерам



а *б* *в*

Рисунок 2.4 – АСМ изображение для α-C:Ti покрытия, осажденного при давлении углеводородного газа $6{,}7\times10^{-2}$ Па: *а* – топография, *б* – фазовый контраст, *в* – распределение частиц по размерам



а *б* *в*

Рисунок 2.5 – АСМ изображение для α-C:Ti покрытия, осажденного при давлении углеводородного газа $1{,}0\times10^{-1}$ Па: *а* – топография, *б* – фазовый контраст, *в* – распределение частиц по размерам

На основании данных АСМ установлены зависимости шероховатости (R_{MS}) распределения зерен по поверхности покрытий, показано изменение и среднего размера поверхностных неоднородностей (Dср) от давления рабочего газа (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Влияние давления газа на структуру покрытий (на основании данных АСМ)

Тип покрытия	Давление C_3H_8, Па	R_{MS}, нм	Dср, нм
α-C:Ti	$3{,}0\times10^{-3}$	9,1	6,5
α-C:Ti(S1)	$2{,}3\times10^{-2}$	3,9	6,8
α-C:Ti(S2)	$6{,}7\times10^{-2}$	3,4	6,7
α-C:Ti(S3)	$1{,}0\times10^{-1}$	1,6	7,8

Анализ представленных в таблице 2.1 данных показывает, что при давлении углеводородного газа в камере снижается шероховатость R_{MS} покрытий, и при этом незначительно увеличивается средний размер Dср, находящихся на поверхности частиц [24]. При давлении пропана в камере $1{,}0\times10^{-1}$ Па шероховатость R_{MS} покрытия существенно снижается (в 4 раза) в сравнении с легированным титаном покрытием, что, как уже отмечалось, связано с более интенсивным рассеиванием капельной фазы титана с ростом давления углеводородного газа в объёме вакуумной камеры, а также снижения кинетической энергии осаждаемых частиц как металлической компоненты покрытия, так и углеродной за счет взаимодействия с молекулами C–H [24].

Согласно данным рисунков 2.2, 2.3, 2.4 на поверхности покрытий регистрируются отдельные частицы размером 100–200 нм. На АСМ изображении фазового контраста эти частицы являются светлыми, что объясняется образованием на их поверхности твердого слоя карбида титана. Такие морфологические изменения являются следствием интенсивного протекания диффузионных процессов, сопровождающихся образованием карбида титана, как при взаимодействии с углеродом из плазмы импульсного разряда, так и за счет взаимодействия с углеродом, образующимся за счет диссоциации пропана [24].

Фазовый состав полученных покрытий определялся на основании анализа спектров комбинационного рассеивания, приведенных на рисунке 2.6. Спектры содержат один широкий пик с центром, находящимся при 1560 см$^{-1}$. Такие спектры являются характерными для аморфных α-C покрытий, формируемых при испарении графитового катода импульсной дугой. На рисунке 2.7, *а* приведен спектр КР для α-C:Ti покрытия, осажденного при остаточном давлении в камере 3×10^{-3} Па, для которого несмотря на наличие титана в покрытии характерно отсутствие четко выраженного плеча в области около 1380 см$^{-1}$ (называемого D-пика). С ростом давления углеводородного газа в спектре начинает проявляться D пик, показывающий изменение структуры покрытия за счет взаимодействия ионов углерода и титана с C-H фрагментами и водородом, образующихся в результате диссоциации молекул углеводородного газа [24], [25].

Из сравнения формы КР спектров, представленных на рисунке 6, можно сделать вывод, что для α-C:Ti:(C+H) покрытия, осажденного в атмосфере углеводородного газа, происходит изменение формы, огибающей спектра, и смещение центра данного пика в область низких волновых чисел. При этом с ростом давления газа в камере повышается интенсивность D пика, и как следствие этого в спектре становится более выраженным второе плечо с центром при 1380 см$^{-1}$.

Результаты математической обработки спектров комбинационного рассеивания приведены в таблице 2.2.

Как показано в работе [26], ионы водорода оказывают большое влияние на формирования структуры углеродных покрытий, позволяя регулировать как кластеризацию, так и отношение графитовой и алмазной фаз покрытия. Наличие водорода также приводит к росту степени разупорядоченности Csp^2 кластеров в сравнении с безводородными α-C:Ti покрытиями. Влияние ионов водорода на кластеризацию углеродной матрицы носит приоритетный характер в сравнении с ионами титана. Увеличение степени разупорядоченности Csp^2 кластеров определяет формирование аморфной структуры [27]. Таким образом, согласно работе [28] кластеризация покрытия ограничивается несколькими ароматическими кольцами и короткими линейными цепями.

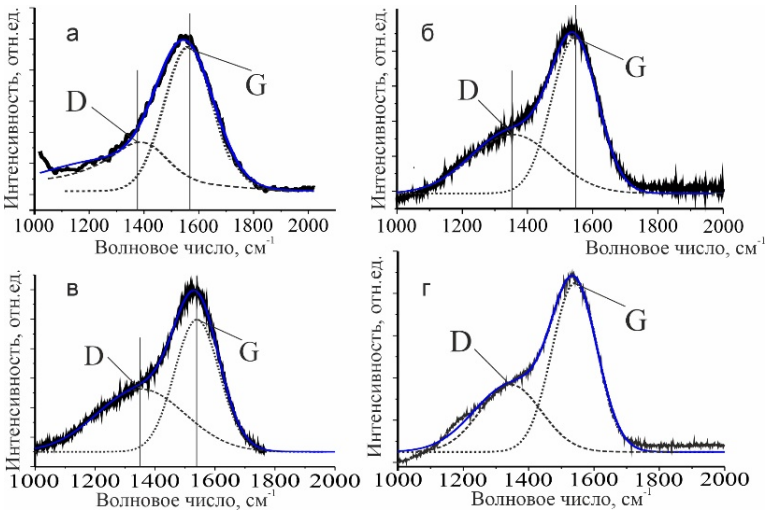


Рисунок 2.6 – КР спектр α-C:Ti покрытия, осажденного при давлении газа: *а* – 3×10^{-3} Па; *б* –$2{,}3\times10^{-2}$ Па; *в* – $6{,}7\times10^{-2}$ Па; *г* – $1{,}0\times10^{-1}$ Па

Таблица 2.2 – Параметры спектров комбинационного рассеивания покрытий

Тип покрытия	I_D / I_G	G пик, положение, см$^{-1}$	G пик ширина, см$^{-1}$	D пик, положение, см$^{-1}$	La, нм
α-C:Ti	0,86	1556,3	191,1	1389,9	5,6
α-C:Ti(S1)	0,89	1545,3	167,4	1353,6	4,9
α-C:Ti(S2)	0,93	1539,7	175,3	1353,1	4,7
α-C:Ti(S3)	1,44	1541,2	162,3	1344,6	3,1

Как видно из данных таблицы 2.2, с ростом давления углеводородного газа наблюдается рост I_D / I_G отношения интегральных интенсивностей D и G пиков, что может быть связано с ростом степени разупорядоченности Csp^2 кластеров в структуре покрытия и косвенно указывает на рост концентрации атомов углерода в состоянии с sp^2 гибридизованными связями [29].

α-C:Ti(C+H) покрытия, осаждаемые в среде углеводородного газа, характеризуются более высоким отношением I_D / I_G, а значит и меньшей степенью структурной упорядоченности и снижением размера Csp^2-кластера, по сравнению с α-C:Ti покрытиями, при этом наличие свободного водорода инициирует травление углеродных зерен, что и приводит к снижению их размера (таблица 2.1).

Согласно таблицам 2.1 и 2.2 уменьшение размеров La, определённых методом КР спектроскопии, находится в хорошем соответствии с данными АСМ, указывающими на снижение шероховатости покрытий с ростом давления углеводородного газа.

Изменения структуры углеродных покрытий определяются как наличием титана, так и травлением углеродных зерен свободным водородом, что активирует фазовые переходы $sp^3 \rightarrow sp^2$. Данный факт может объясняться как потерями энергии ионами и атомами углерода вследствие неупругого рассеивания на атомах / ионах титана, так и за счет диссоциации молекул C_3H_8 .

Согласно известным представлениям в области трения и износа высокая твердость покрытий, как правило, определяет высокую износостойкость, особенно в условиях абразивного трения, а большие значения модуля упругости Юнга – высокую усталостную прочность [30]. Для определения перспективы применения разрабатываемых слоев в качестве покрытий триботехнического назначения, наряду с параметрами трения (коэффициент трения, износостойкость) важными параметрами являются значения стойкости к упругой деформации, так называемый индекс пластичности, определяемый как H / E, стойкость к пластической деформации H^3 / E^2 [31], [32]. Результаты определения данных параметров для полученных покрытий, проведенные методом инструментального индентирования, приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Механические свойства композиционных a-C:Ti покрытий

Тип покрытия	H, ГПа	E, ГПа	H / E	H^3 / E^2
α-C:Ti	$16,5^{\pm 4.2}$	228,8	0,07	0,085
α-C:Ti(S1)	$12,4\pm^{3.4}$	189,6	0,06	0,053
α-C:Ti(S2)	$15,4\pm^{3.6}$	203,7	0,08	0,088
α-C:Ti(S3)	$11,3\pm^{2.4}$	192,4	0,05	0,038

Установлено (таблица 2.3), что твёрдость и модуль Юнга неоднозначно зависят от давления углеводородного газа. Так, при давлении газа равном $6,7\times10^{-2}$ Па наблюдается увеличение твердости, что, по-видимому, обусловлено уменьшением размеров кластеров углерода, а также формированием более плотной структуры покрытия, вызванных затруднением роста зерен TiC вследствие экранирования атомами титана и межмолекулярного титан-углерод взаимодействия [33]. Последующее снижение твердости покрытия с ростом давления газа ($1,0\times10^{-1}$ Па) определяется изменением структуры углеродной матрицы, а именно ее графитизацией и снижением концентрации Csp^3 связей.

На уменьшение твердости a-C покрытий, осажденных при давлении $2,3\times10^{-2}$ Па, оказывает влияние водород, связывающийся с атомами углерода и образующий связи C–H, что, согласно данным работы [34], приводит к уменьшению отношения Csp^3/Cps^2, а также наличию металлического, не связанного с углеродом титана в большей концентрации. Кроме того, увеличение твердости α-C:Ti(C+H) покрытия, осаженного при давлении $6,7\times10^{-2}$ Па, можно объяснить образованием карбида титана в процессе осаждения покрытия в результате взаимодействия ионов титана и углерода.

Известно, что упругие свойства материалов можно классифицировать согласно значениям индекса пластичности. Индекс пластичности H / E, который согласно [35] является однозначным критерием вязко-упругих свойств, для полученных композиционных покрытий находится в диапазоне от 0,05 до 0,08. По данным работ [36], [37] для твердых a-C покрытий значения H / E не превышают 0,2, введение металла в структуру покрытия позволяет увеличить пластичность, тем самым снизить отношение H / E. Наличие атомов металла химически активных к углероду позволяет формировать в объёме покрытия карбидные фазы, которые по своим механическим характеристикам являются промежуточным звеном между твердой и хрупкой углеродной матрицей и пластичными мягкими металлами. Для покрытий, показывающих высокую износостойкость, значения H / E находятся в диапазоне от 0,7 до 1,2, и с превышением H / E значения 1.2, покрытие становится хрупким и, как показано в работе [38], характеризуется высокими внутренними напряжениями, которые в процессе нагружения приводят к разрушению и откалыванию покрытия от материала инструментальной основы. Из таблицы 2.3 следует, что для осажденных покрытий оптимальным набором твердости и упругости обладают покрытия, полученные при давлении C_3H_8 равном $6,7\times10^{-2}$ Па.

Разрушение покрытия начинается с развития дефектов в области контактного взаимодействия, вызванных пластической деформацией

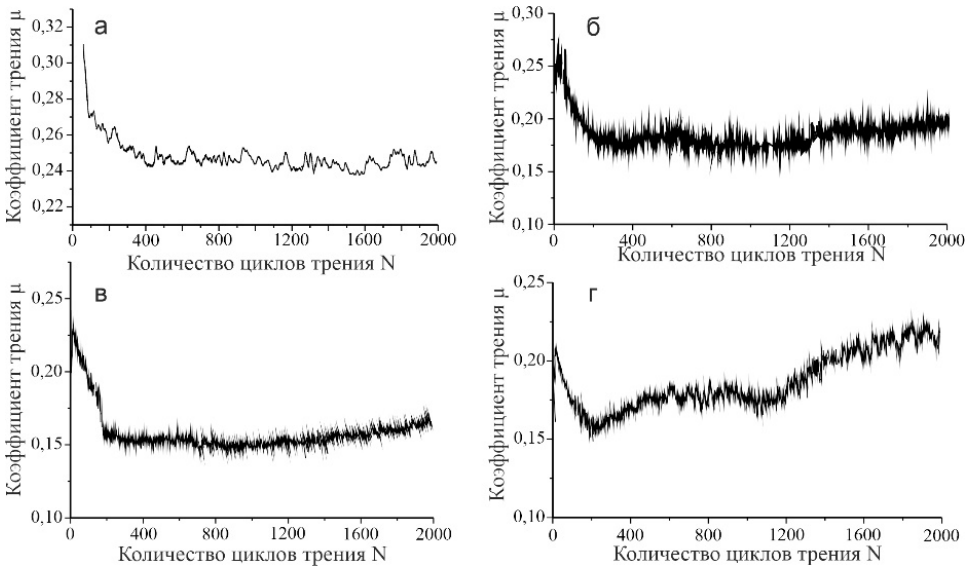


Рисунок 2.7 – Зависимости коэффициента трения α-C:Ti покрытия, осажденного при остаточном давлении: *а* – 3×10^{-3} Па; *б* – $2{,}3\times10^{-2}$ Па; *в* – $6{,}7\times10^{-2}$Па; *г* – $1{,}0\times10^{-1}$ Па

покрытия под индентором. Стоит отметить, в работе [39] показано, что уменьшение твердости композиционного покрытия не является недостатком, снижающим триботехнические свойства покрытия. В [35] показано, что важным параметром, определяющим высокие трибосвойства покрытий, является отношение H^3 / E^2 – параметр, описывающий сопротивление материала пластической деформации и характеризующий эластичные свойства покрытий.

Согласно результатам работ [40]–[42], значения H^3 / E^2 для покрытий триботехнического назначения, характеризующихся высокой устойчивостью к пластической деформации, должны находится в диапазоне от 0,235–0,8137. Для α-C:Ti(C+H), осажденного при давлении $6{,}7\times10^{-2}$ Па, установлено значение $H^3 / E^2 = 0{,}088$, которое практически совпадает со значением, характерным для C:Ti покрытия.

Наличие титана и C_3H_8 оказывает влияние и на триботехнические свойства покрытий (рисунок 2.7). Установлено, что при легировании покрытий только титаном происходит увеличение коэффициента трения до значений 0,25, при этом коэффициент объёмного износа контртела достигает значений $0{,}72\times10^{-13}$ м^3/(Н×м). При введении в камеру C_3H_8 до давлений, не превышающих $6{,}7\times10^{-2}$ Па, происходит резкое снижение коэффициента трения (до значений 0,15) и снижается износ контртела ($0{,}023\times10^{-13}$[м^3/(Н×м)]). В области высоких давлений реактивного газа наблюдается увеличение коэффициента трения и резкий износ контртела [43].

Морфология пятна контакта указывает на интенсивное микрорезание контртела, подтверждаемое характерными бороздками в зоне износа [44]. При интенсивном абразивном изнашивании, как правило, происходит увеличение коэффициента трения, однако в нашем случае для покрытий α-C:Ti(S3) происходит снижение коэффициента трения в сравнении с α-C:Ti покрытием. Такое поведение коэффициента трения можно объяснить интенсивно протекающей графитизацией углерода на пятнах контакта [45].

Заключение

a-C:Ti:(C+H) покрытия формировали из потоков титана и углерода в среде C_3H_8 при различном его давлении. Диссоциация молекул C_3H_8 и их активация в углеродной и / или титановой плазме оказывает влияние на структуру, фазовый состав и свойства осаждаемых слоев. АСМ показала, что с ростом давления C_3H_8 шероховатость покрытий снижается при незначительном увеличении размера частиц.

Методами КРС установлено, что рост давления C_3H_8 приводит к увеличению I_D / I_G отношения, определяющего снижение упорядоченности и уменьшение размера кластера графита до 3,1 нм. При этом смещение D-пика в низковолновую область указывает на увеличение разупорядочивания sp^3-связей. Такие изменения в фазовом составе и структуре углеродных покрытий определяются наличием титана и водорода, активирующих фазовые переходы $sp^3 \rightarrow sp^2$.

Полученные композиционные покрытия характеризуются индексом пластичности H / E, лежащим в диапазоне от 0,05 до 0,08, что согласуется с результатами определения их структуры и фазового состава.

Определены особенности влияния титана и газовой среды (C_3H_8) на триботехнические свойства покрытий. Установлено, что при легировании покрытий только титаном происходит

увеличение коэффициента трения до значений 0,25, при этом коэффициент объёмного износа достигает значений $0{,}72\times10^{-13}$ $м^3/(Н\times м)$. При введении в камеру C_3H_8 до давлений, не превышающих $6{,}7\times10^{-2}$ Па, наблюдается резкое снижение коэффициента трения (до значений 0,15) и интенсивности износа контртела ($0{,}023\times10^{-13}[м^3/(Н\times м)]$).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Thermal Stability Evaluation of Diamond-Like Nanocomposite Coatings* / W.J. Yang [et al.] // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 434. – P. 49–54.

2. *Melih*, *A.M.A*. Deposition and Thermal Stability of DLC / Si-N Composite Films Synthesized Using a Sputtering-PBII Hybrid System / A.M.A. Melih, K. Yamada, S. Watanabe // Materials Sciences and Applications. – 2019. – Vol. 10. – P. 747–755.

3. *On the control of deposition process for enhanced mechanical properties of* nc-TiC/a-C:H *coatings with DC magnetron sputtering at low or high ion flux* / P. Soucek [et al.] // Surface Coatings Technology. – 2014. – Vol. 255. – P. 8–14.

4. *Growth structure and growth defects in pulsed laser deposited* $Cr – CrN_x – CrC_xN_{1-x}$ *multilayer coatings* / J.M. Lackner [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 3644–3649.

5. *Chang*, *Y.-H*. Nano-sizing titanium into titanium carbide by 1-chlorobutane / Y.-H. Chang, H.-T. Chiu // Journal of Materials Research. – 2002. – Vol. 17 (11). – P. 2779–2782.

6. *Палатник*, *Л.С*. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок: монография / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – М.: «Наука», 1972. – 320 с.

7. *Андриевский*, *Р.А*. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – С. 57–77.

8. *Барвинок*, *В.А*. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий / В.А. Барвинок. – М.: «Машиностроение», 1990. – 384 с.

9. *Cathodic Arc Deposition of TiCN Coatings – Influence of the* C_2H_2 / N_2 *Ratio on the Structure and Coating Properties* / N. Petkov [et al.] // Journal of Nano Research. – 2018. – Vol. 51. – P. 78–91.

10. *Structure and tribological behavior of titanium-based coatings deposited by reactive magnetron sputtering* / M.M. Khrushchov [et al.] // 26th International Conference on Vacuum Technique and Technology IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conference Series 1313. – 2019. – P. 012028.

11. *Microstructure of chemically vapour codeposited* SiC-TiC-C *nanocomposites* / R. Hillel [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 1993. – Vol. 168 (2). – P. 183–187.

12. *Relationship between tribological properties and* sp^3/sp^2 *structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD* / S.Yamamoto [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 210. – P. 1–9.

13. *Structure, mechanical and tribological properties of* Ti-*doped amorphous carbon films simultaneously deposited by magnetron sputtering and pulse cathodic arc* / M.Y. Ming [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2017. – Vol. 77. – P. 1–9.

14. *Kumar*, *A*. Deposition and characterization of titanium carbide coatings using laser ablation method / A. Kumar, H.L. Chan, J.S. Kapat // Applied Surface Science. – 1998. – Vol. 127–129. – P. 549–552.

15. *Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of* TiC *thin films grown by RF sputtering* / A. Mani [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 194. – P. 190–195.

16. *Inoue*, *S*. Deposition of TiC films by dual source dc magnetron sputtering / S. Inoue, Y. Wada, K. Koterazawa. – Vacuum. – 2000. – Vol. 59. – P. 735–741.

17. *Структура и оптические свойства покрытий алмазоподобного углерода* / Н.М. Чекан [и др.] // Весці НАН Б. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 280–289.

18. *The Effects of Precursor* C_2H_2 *Fraction on Microstructure and Properties of Amorphous Carbon Composite Films Containing* Si *and* Ag *Prepared by Magnetron Sputtering Deposition* / X. Liu [et al.] // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9 (4). – P. 528.

19. *Tribological properties of* TiC/a-C:H *nanocomposite coatings prepared via HiPIMS* / J.C. Sánchez-López [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 440. – P. 458–466.

20. *Ferrari*, *A.C*. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari [et al.] // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095–14107.

21. *Tuinstra*, *F*. Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.

22. *Фазовый состав и морфология титан / азот-углеродных покрытий с градиентом концентрации легирующих элементов* / Д.Г. Пилипцов [и др.] // Наноматериалы и наноструктуры-XXI век. – 2018. – Т. 9, № 2. – С. 36–42.

23. *Jiang*, *X.H*. Structure and Mechanical Properties of (Cu, Ti) – Binary Metal Doped Diamond-Like Carbon Films / Advanced Materials Research. – 2010. – Vol. 150–151. – P. 217–222.

24. *Комбинированный синтез углерод-водородных покрытий, их фазовый состав и поверхностная морфология* / Пилипцов Д.Г. [и др.] // Нанотехнологии: разработка, применение-XXI век. – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 18–25.

25. *Complementary analysis techniques for the morphological study of ultrathin amorphous carbon films* / P. Lemoine [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 86 (11). – P. 6564–6570.

26. *Robertson*, *J.* Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon / J. Robertson // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 198. – P. 615–618.

27. *Robertson*, *J.* Structural models of a-C and a-C:H / J. Robertson // Diamond and Related Materials. – 1995. – Vol. 4. – P. 297–301.

28. *Rodil*, *S.E.* Raman and infra-red modes of hydrogenated amorphous carbon nitride / S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89. – P. 5425–5430.

29. *Characteristics of the Raman spectra of diamond-like carbon films. Influence of methods of synthesis* / A. Zolkin [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – P. 11480–11485.

30. *Patsalas*, *P.* Surface and interface morphology and structure of amorphous carbon thin and multilayer films / P. Patsalas, S. Logothetidis, P.C. Kelires // Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14 (8). – P. 1241–1254.

31. *Elastic constants and structural properties of nanometrethick diamond-like carbon films* / M.G. Beghi [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 1062–1067.

32. *Oliver*, *W.C.* An improved technique for determining hardness and Young modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.

33. *Jiang*, *X.H.* Study of tribological properties of TiN-Ti-DLC multilayer films / X.H. Jiang [et al.] // Journal of Nanjing university of technology. – 2003. – Vol. 25 (2). – P. 1–5.

34. *Kao*, *W.H.* Tribological property and drilling application of Ti–C:H and Cr–C:H coatings on high-speed steel substrates / W.H. Kao, Y.L. Su, S.H. Yao. – Vacuum. – 2006. – Vol. 80. – P. 604–614.

35. *Leyland*, *A.* On the significance of the H / E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // Wear. – 2000. – Vol. 246. – P. 1–11.

36. *Saha*, *R.* Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation / R. Saha, W.D. Nix / Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 23–8.

37. *Bhattacharya*, *A.K.* Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates / A.K. Bhattacharya, W.D. Nix // International Journal of Solids and Structures. – 1988. – Vol. 24. – P. 1287–1297.

38. *Cai*, *X.* Hardness measurements of thin films-determining the critical ratio of depth to thickness using FEM / X. Cai, H. Bangert // Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 264. – P. 59–71.

39. *Charitidis*, *C.A.* Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review / C.A. Charitidis // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. – Vol. 28. – P. 51–70.

40. *Engineering properties of fully* sp^3*- to* sp^2*-bonded carbon films and their modifications after post-growth ion irradiation* / S. Logothetidis [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 1095–1099.

41. *Analysis of nano-scratch behavior of diamond-like carbon films* / L.Y. Huang [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2002. – Vol. 154. – P. 232–236.

42. *Mechanical properties of alternating high-low* sp^3 *content thick non-hydrogenated diamond-like amorphous carbon films* / E.H.T. Teo [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 1882–1886.

43. *Mechanical and unlubricated tribological properties of titanium-containing diamond-like carbon coatings* / J.-H. Quyang [et al.] // Wear. – 2009. – Vol. 266. – P. 96–102.

44. *Scharf*, *T.W.* Nanotribology of ultrathin a:SiC/SiC-N over coatsusing a depth sensing nanoindentation multiple sliding technique / T.W. Scharf, J.A. Barnard // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 308–309. – P. 340–344.

45. *Tungsten carbide / diamond-like carbon multilayer coatings on steel for tribological applications* / C. Rincón [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 148. – P. 277–283.

Работа поддержана межправительственными проектами сотрудничества в Национальном плане ключевых исследований и разработок Министерства науки и техники КНР (*проект* № 2016YFE0111800, *на* 2016–2019 *гг.)*, *а также в рамках выполнения задания* 4.1.24 «*Разработка комбинированного CVD и PVD метода синтеза легированных металлами*, *их соединениями алмазоподобных покрытий с высокими механическими свойствами*», *выполняемому по ГПНИ* «*Физическое материаловедение*, *новые материалы и технологии*» (*Республика Беларусь*).

Поступила в редакцию 11.07.2020.