

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА a-C ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА НАГРЕТЫЙ ПОДСЛОЙ Ni

Д.Г. Пилипцов<sup>1</sup>, А.С. Руденков<sup>1</sup>, А.В. Рогачёв<sup>1</sup>, Джоу Бин<sup>2</sup>,  
Е.А. Кулеш<sup>1</sup>, Н.Н. Федосенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>2</sup>Тайюанский технический университет

## STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF a-C COATINGS DEPOSITED FROM PULSE CARBON PLASMA ON A Ni HEATED SUBLAYER

D.G. Piliptsov<sup>1</sup>, A.S. Rudenkov<sup>1</sup>, A.V. Rogachev<sup>1</sup>, Zhou Bin<sup>2</sup>,  
E.A. Kulesh<sup>1</sup>, N.N. Fedosenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>2</sup>Taiyuan University of Technology

**Аннотация.** Определены особенности морфологии, фазового состава и механических свойств углеродных покрытий, осаждённых из импульсных потоков углеродной плазмы на подложки, содержащие подслои никеля, при изменении ее температуры до 350° С. Установлено, что термообработка Ni подслоев незначительно влияет на их твердость и модуль упругости, приводит к повышению в 1,75 раза шероховатости RMS и более чем в 4 раза размера зерна. Фазовый состав Ni / a-C покрытий, осажденных на нагретые подслои никеля, характеризуется более высокой плотностью Csp<sup>2</sup> кластеров, при этом с ростом температуры нагрева подложка происходит значительное снижение шероховатости. Методом инструментального наноиндентирования установлена структурная и фазовая неоднородность покрытий, проявляющаяся в немономтонном изменении модуля упругости и твердости при увеличении глубины индентирования.

**Ключевые слова:** углеродные покрытия, нагрев подложки, никель, структура, механические свойства.

**Для цитирования:** Структура и механические свойства a-C покрытий, осажденных из импульсной углеродной плазмы на нагретый подслой Ni / Д.Г. Пилипцов, А.С. Руденков, А.В. Рогачёв, Джоу Бин, Е.А. Кулеш, Н.Н. Федосенко // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 1 (58). – С. 36–43. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2024\\_1\\_58\\_36](https://doi.org/10.54341/20778708_2024_1_58_36). – EDN: RGZSTD

**Abstract.** The features of the morphology, phase composition and mechanical properties of the carbon coatings deposited from pulsed flows of carbon plasma onto the substrates containing nickel sublayers are determined when its temperature changes to 350 °C. It has been established that heat treatment of Ni sublayers has a slight effect on hardness and elasticity modulus, leading to an increase in roughness RMS by 1.75 times and a more than 4-fold increase in grain size. The phase composition of Ni / a-C coatings deposited on heated nickel sublayers is characterized by a higher density of Csp<sup>2</sup> clusters, and with increasing heating temperature of the substrate, a significant decrease in roughness occurs. Using the method of instrumental nanoindentation, the structural and phase heterogeneity of coatings was established, which manifests itself in a non-monotonic change in the elastic modulus and a significant decrease in hardness with increasing indentation depth.

**Keywords:** carbon coatings, substrate heating, nickel, structure, mechanical properties.

**For citation:** Structure and mechanical properties of a-C coatings deposited from pulse carbon plasma on a Ni heated sublayer / D.G. Piliptsov, A.S. Rudenkov, A.V. Rogachev, Zhou Bin, E.A. Kulesh, N.N. Fedosenko // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – № 1 (58). – P. 36–43. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2024\\_1\\_58\\_36](https://doi.org/10.54341/20778708_2024_1_58_36) (in Russian). – EDN: RGZSTD

### Введение

Процессы межфазного взаимодействия в углеродсодержащих многослойных покрытиях, определяющие в значительной степени их свойства, являются зависящими от большого числа факторов, в числе которых выделяют природу, геометрические параметры отдельных слоев, условия и режимы их формирования [1]. При осаждении таких покрытий из импульсной катодной плазмы значительное влияние на их структуру и свойства оказывают также энергия

ионов углерода, плотность потока, температура подложки [1], [2].

В ранее проведенных работах установлено влияние подслоев меди [1], алюминия [1], титана [2], хрома [3] и соединений на их основе [1] на структурно-фазовый состав и механические свойства углеродных (a-C) покрытий. Показано, что каталитическое или ингибирующее влияние подслоев, протекающие диффузионные процессы наиболее значимы в граничных, толщиной до 30 нм углеродных слоях. Определяющую роль в

формировании фазового состава, структуры углеродных конденсатов играют температура поверхности подложки, плотность потока поступающих на поверхность ионов. При этом толщина межфазного диффузионного слоя помимо градиентов температуры и концентрации в значительной степени определяется протеканием в граничных слоях процессов химического взаимодействия [4], [5].

Достаточно большое количество работ посвящено изучению влияния последующей термообработки уже осажденных покрытий на их структуру и свойства [1], [4], [5]. Установлено, что ее проведение при оптимальных режимах позволяет стабилизировать структуру и, за счет активации химического взаимодействия между элементами в объеме покрытия, повысить механические свойства, снизить уровень внутренних растягивающих напряжений, увеличить его износостойкость [6]. Определяющее влияние температуры подложки на процессы роста а-С покрытий, зарождение центров  $sp^3$  фазы подтверждено и в рамках субимплантационной модели [7].

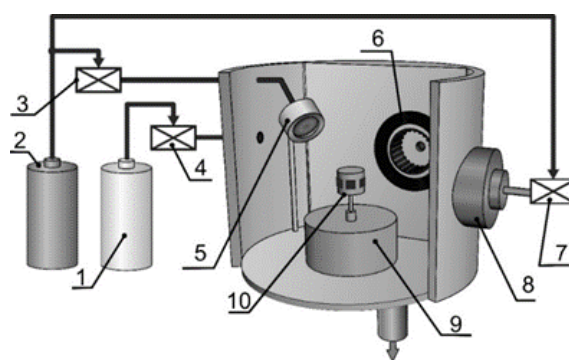
Наряду с температурой подложки существенное влияние на изменение структурно-фазового состава а-С покрытий оказывает также и природа подслоя металла. В отличие от карбидообразующих металлов, таких как хром, титан, цирконий, и инертных (медь, серебро), никель оказывает специфическое влияние на процессы адсорбционного взаимодействия атомов углерода, используется при синтезе высокоупорядоченных углеродных материалов (графена, алмазов) в качестве катализатора зарождения активных центров, и при этом является хорошим конструкционным материалом, на основе которого формируют износостойкие и самосмазывающиеся покрытия [8]–[10]. Также известно, что никель плохо растворяется в углероде, содержится в нем в виде самостоятельной фазы и не взаимодействует с ним при невысоких температурах [9], [10]. В связи с этим практический и научный интерес представляет установление закономерностей влияния подслоя никеля на процессы структурообразования углеродной матрицы, морфологические параметры, фазовый состав и механических свойств углеродных покрытий, осажденных из импульсных потоков углеродной плазмы на термически активированную подложку, что и составляет цель настоящей работы.

### 1 Оборудование и методы исследования

Формирование двухслойных Ni / а-С покрытий проводили путем последовательного осаждения слоя никеля магнетронным испарением и слоя углерода из плазмы импульсного катодно-дугового разряда с помощью устройства, схема которого представлена на рисунке 1.1.

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристалла кремния (100)

толщиной 0,5 мм. Перед нанесением покрытий подложки промывали с использованием органических растворителей (ацетон, спирт) в ультразвуковой ванне при температуре 50° С с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой на воздухе. После размещения подложек в вакуумной камере и ее откачки до остаточного давления  $3 \cdot 10^{-3}$  Па проводили их очистку с использованием тлеющего разряда. Для формирования подслоев никеля магнетронным методом распыляли катод диаметром 80 мм и толщиной 4 мм, изготовленный из никеля (Ni). Парциальное давление Ar в рабочей камере составляло  $4 \cdot 10^{-2}$  Па.



- 1 – баллон с кислородом,
- 2 – баллон с аргоном,
- 3 – регулятор расхода газа, откалиброванный по аргону,
- 4 – регулятор расхода газа, откалиброванный по кислороду,
- 5 – катодный узел магнетронной распылительной системы MAPC (БГУИР, Беларусь, ЭСТО-Эл, Томск, Россия),
- 6 – генератор углеродной плазмы,
- 7 – регулятор расхода газа, откалиброванный по аргону,
- 8 – ионный источник,
- 9 – узел вращения,
- 10 – оснастка с подложками

Рисунок 1.1 – Схема устройства для нанесения Ni / а-С покрытий

Толщина осаждаемых Ni подслоев в режиме стабилизации тока магнетронного разряда (500 мА, напряжение разряда 600 В, расход рабочего газа  $\Gamma_{Ar} = 65$  мл / мин) регулировалась временем осаждения и контролировалась после нанесения покрытий профилометром Syrronic 25 (Taylor Hobson, Англия) по перепаду высот на границе покрытие / подложка. Выбранные режимы осаждения позволили получить слои никеля с высокой прочностью адгезионного соединения с подложкой и толщиной  $50 \pm 5$  нм.

Перед осаждением углеродного слоя подложку нагревали до температуры 150° С и 350° С. Температура контролировалась с помощью термомпары. После нагрева подложкодержателя и

стабилизации температуры подложки с предварительно осажденными Ni подслоями осаждали углеродный (а-С) слой из сепарированного потока углеродной плазмы, формируемой в результате испарения графитового катода импульсным разрядом при напряжении разряда 350 В и частоте следования импульсов 3 Гц. Количество импульсов разряда 3000.

В качестве сепаратора плазменного потока, разделяющего ионную и нейтральную, микро-, нанодисперсную компоненту (макрочастицы, капли, осколки графитового катода), использовали электромагнитный фильтр, выполненный в виде криволинейного соленоида с углом поворота плазменного потока на 90 градусов. Отличительной особенностью данного соленоида является его включение в электрическую схему блока питания импульсного генератора углеродной плазмы, что обеспечивало синхронизацию переменного транспортирующего поля сепаратора с частотой разряда углеродного испарителя.

После осаждения подложки с нанесённым покрытием охлаждали в вакуумной камере при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  Па до комнатной температуры 23° С.

Фазовый состав покрытий определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью КР микроскопа Senterra (Bruker), возбуждение спектров осуществлялось излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Разложение регистрируемых спектров на *D* (центр вблизи  $1380 \text{ см}^{-1}$ ) и *G* пики (с центром около  $1520 \dots 1580 \text{ см}^{-1}$ ) осуществляли по методу Гаусса. Параметры структуры углеродных покрытий оценивали по изменению положения *G* пика, его полной ширины на полувысоте (FWHM) и отношению интенсивностей  $I_D / I_G$  [11], [12]. Математическую обработку спектров проводили с использованием лицензионной программы Opus (Bruker Optik GmbH).

Морфологию покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с применением прибора Solver-PRO P47 (NT-MDT, РФ). В результате последующей математической обработки трехмерного изображения рельефа определяли шероховатость RMS и размер зерна.

Исследование механических свойств покрытий проводили методом индентирования в режиме динамического механического анализа («НаноСкан 4D», ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Троицк, РФ). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамидку Берковича. Перед началом измерений проводилась калибровка податливости системы и формы индентора на эталонном образце с известным модулем упругости и твердостью (плавленый кварц). При этом типичная амплитуда колебаний составила порядка нескольких нанометров при максимальной нагрузке 40 мН. Измерение проводили при глубине индентирования  $60 \pm 3$  нм. Полученные

кривые анализировали в рамках модели Оливер-Фара [13], что позволяет получить всю необходимую информацию о твердости и упругости исследуемых покрытий [14], [15]. С целью обеспечения метрологически достоверных значений измеренных параметров на каждом образце покрытий проводилось по 15 измерений при идентичных условиях нагружения, затем результаты усредняли.

Известно [16], [17], что высокая твердость покрытий как правило определяет высокую износостойкость, особенно в условиях абразивного трения, а значения модуля упругости Юнга характеризуют усталостную прочность. Для определения перспективы применения разрабатываемых слоев в качестве покрытий триботехнического назначения наряду с параметрами, характерными для кинетики трения, такими как коэффициент трения, износостойкость, термостойкость, важными являются значения стойкости к упругой деформации, так называемый индекс пластичности, определяемый как  $H / E$ , и стойкость к пластической деформации  $H^3 / E^2$  [15], [16].

## 2 Полученные результаты и их анализ

На начальном этапе исследования определялись закономерности влияния температуры термообработки на изменение поверхностной морфологии и механических свойств подслоя никеля.

Из приведенных на рисунке 2.1 АСМ изображений поверхности осажденных Ni подслоев до и после термообработки при различной температуре следует, что слои Ni являются сплошными, характеризуются отсутствием дефектов и капельной фазы. При этом с ростом температуры отжига наблюдается увеличение перепада высот, шероховатости RMS, размера зерна (таблица 2.1), что указывает на протекание активной термической активации диффузионных процессов [18].

При этом твердость покрытия незначительно увеличивается после термообработки. Стоит отметить, что модуль упругости нагретых до 350° С покрытий несколько возрастает, что является следствием формирования более плотной структуры.

Определены фазовый состав и морфология алмазоподобных покрытий, осажденных на подслои никеля. При этом осаждение а-С слоя проводилось при режиме генерации импульсных потоков углеродной плазмы, обеспечивающем высокое содержание  $sp^3$  гибридных атомов углерода и минимальное радиационное воздействие на подложку (нагрев не более 10° С).

Приведенные на рисунке 2.2 спектры КР осажденных слоистых покрытий характерны для аморфных углеродных покрытий и представляют собой ассиметричный пик, расположенный в области от 1000 до 2000  $\text{см}^{-1}$  с центром, локализованным в области 1600  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах КР установлено наличие *D*- и *G*-пииков различной интенсивности, что характерно для разупорядоченных углеродных материалов.

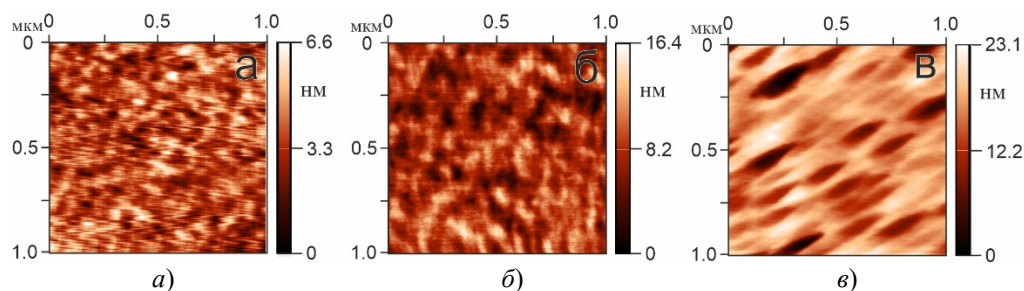


Рисунок 2.1 – АСМ изображения поверхности покрытий Ni толщиной 50 нм, осажденных на кремниевую подложку: а) без отжига, б) после отжига при 150° С, в) после отжига при 350° С

Таблица 2.1 – Параметры морфологии и механические свойства Ni подслоев

Шероховатость RMS, нм	Размер зерна $D$ , нм	$H \pm 10\%$ , ГПа	$E \pm 10\%$ , ГПа
<i>без термообработки</i>			
1,6	11,7	6,4	193
<i>термообработка при 150° С</i>			
2,1	16,9	7,8	192
<i>термообработка при 350° С</i>			
2,8	48,9	7,7	215

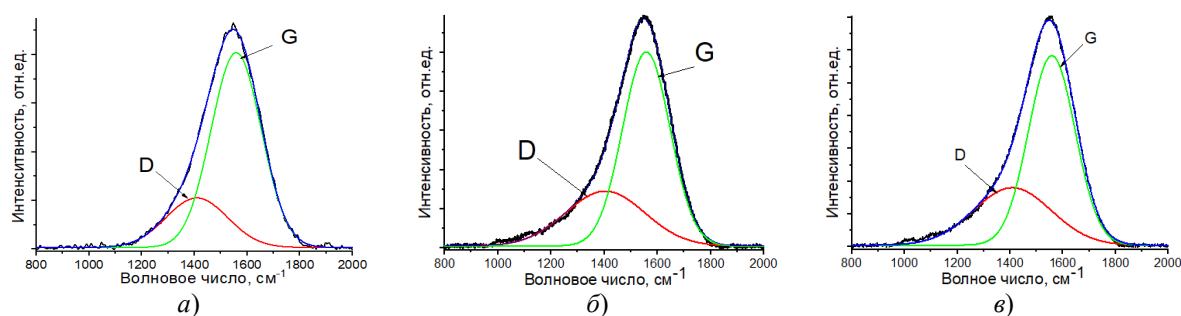


Рисунок 2.2 – Спектры КР Ni/a-C покрытий (толщина а-С слоя 110±5 нм): а) без нагрева подложки, б) температура нагрева подложки 150 ± 20° С, в) температура нагрева подложки 350 ± 20° С

При интерпретации данных КР спектроскопии следует учитывать, что проявление D-пика связано с дыхательной модой  $sp^2$ -гибридизованных кластеров, проявляющейся в КР-спектрах разупорядоченных структур, при этом смещение  $D$  пика возможно вследствие формирования твердых растворов за счет протекания процессов диффузии [19]. В то же время наличие  $G$ -пика обусловлено возбуждением валентных колебаний  $sp^2$ -гибридизованного углерода [11], [12].

Анализ представленных спектров КР согласуется с результатами работ [20], [21] и показывает, что форма спектров КР осажденных покрытий, зависящая от отношения концентраций атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$  типом гибридизации связей [9], [11], [12], [20], изменяется с увеличением температуры нагрева подложки, что является признаком сложного характера распределения углеродных фаз как в граничном диффузионном слое, так и в объеме углеродного слоя под действием температуры. Как показано в работах [1], [4], такое поведение спектральных кривых

наиболее выражено при малых толщинах углеродного слоя, осажденного на подслоях металла или нитрида, и определяется особенностями структурообразования покрытий на начальных стадиях осаждения, характеризующихся высоким структурным беспорядком и несовершенством структуры растущего а-С покрытия при конденсации атомов / ионов углерода на поверхности подложки, изменением количества центров зарождения  $sp^3$  фазы, а также зависит от интенсивности диффузии кислорода в объем покрытия, происходящего после разгерметизации вакуумной камеры, что приводит к изменению  $sp^2 / sp^3$  отношения атомов углерода.

При толщине более 80 нм структура а-С покрытий становится завершённой, снижается количество дефектов, что приводит к формированию более равновесной структуры и снижению влияния Ni подслоя на процессы структурообразования, при этом протекание дальнейших процессов структурообразования определяется температурой подложки, которая оказывает влияние

на подвижность адсорбированных атомов углерода, размер графитовых кластеров.

Стоит отметить, что положения центров *D*- и *G*-пиков в спектрах КР полученных покрытий отличаются незначительно (таблица 2.2). При этом наблюдается увеличение  $I_D / I_G$  отношения с ростом температуры нагрева подложек, однако точная оценка данного отношения не позволяет количественно установить изменение фазового состава атомов углерода в покрытиях, так как значения  $I_D / I_G$  отношения определяются не только отношением  $sp^2/sp^3$  атомов углерода с различной гибридизацией связей [12], но и степенью упорядоченности графитовой компоненты покрытия [12], [20], [21].

Основываясь на полученных результатах (таблица 2.2), а также с учетом работ [4], [5] с повышением температуры нагрева подложки должно происходить снижение содержания  $Csp^3$  фазы, однако в полученных слоистых Ni / a-C покрытиях на структуру аморфной углеродной матрицы оказывает влияние как рост толщины диффузионного слоя, вызванный температурой нагрева подложки, так и увеличение размера зерна Ni подслоя, определяющее увеличение площади границы раздела между аморфной углеродной матрицей и металлическим подслоем, что является причиной увеличения степени структурного беспорядка углеродной матрицы. Результаты, приведенные в таблице 2.2, находятся в соответствии с ТК отношением [21], определяющим увеличение  $I_D / I_G$  отношения с ростом степени разупорядоченности или уменьшении размера  $Csp^2$ -кластеров.

При температуре нагрева подложки 350° С ширина *G* пика уменьшается, что указывает на количественные превращения в микроструктуре углеродной матрицы, вызванные увеличением доли атомов углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации связей. Также известно, что ширина пика КР определяется дисперсией по размерам  $Csp^2$  кластеров и, чем больше его ширина, тем больше различия между размерами  $Csp^2$  кластеров.

Соответственно процессы структурообразования в Ni / a-C покрытиях определяются протеканием конкурирующих процессов, на которые оказывает влияние как наличие Ni подслоя, так и температура нагрева подложки:

1) в Ni / a-C покрытиях, осажденных на холодную подложку, формируются  $Csp^2$  кластеры, характеризующиеся широким распределением по размеру;

2) с ростом температуры нагрева в углеродной матрице не происходит формирование крупных  $Csp^2$  кластеров, а только увеличение их количества за счет слияния мелких (до 2 нм)  $Csp^2$  кластеров. С увеличением температуры нагрева подложки в покрытиях образуется больше незначительно отличающихся по размерам разупорядоченных  $Csp^2$ -кластеров, что подтверждается как уменьшением ширины *G*-пика и увеличением его интенсивности, характеризующей степень деформации углов между связями атомам углерода при формировании  $Csp^2$  кластера, так и увеличением  $I_D / I_G$  отношения. При этом отметим, что одним из ключевых факторов, оказывающих дополнительное влияние на ширину *G*-пика, являются внутренние напряжения сжатия [16], величина которых снижается за счет наличия подслоя металла.

Результаты определения поверхностной морфологии, выполненные методом АСМ для Ni / a-C покрытий, осажденных при различной температуре подложки, приведены на рисунке 2.3.

С применением динамического полуконтактного метода удалось определить с достаточной точностью морфологические (шероховатость RMS и размер зерна *Dsp*) и относительные механические характеристики поверхности (изображения фазового контраста). Основываясь на физических принципах построения изображений фазового контраста, можно утверждать, что более темные участки поверхности характеризуются более низкой твердостью в сравнении с более светлыми. Следовательно, можно изучить распределение фазового состава по поверхности покрытий [1].

Установлено, что покрытия характеризуются гладкой, аморфной поверхностной структурой с невыраженными границами зерен, образующих основную матрицу. На поверхности наблюдаются макрочастицы размером до 250 нм, которые, как правило, являются осколками графитового катода и достигают подложки за счет многократного отражения от арматуры вакуумной камеры или элементов конструкции внутрикамерного

Таблица 2.2 – Параметры спектров КР Ni/a-C покрытий

Толщина а-С слоя, нм	D пик положение, см <sup>-1</sup>	D пик ширина, см <sup>-1</sup>	G пик положение, см <sup>-1</sup>	G пик ширина, см <sup>-1</sup>	$I_D / I_G$
<i>Без нагрева подложки</i>					
113,0	1409,2	232,9	1558,4	187,2	0,31
<i>Температура нагрева подложек 150 ± 20° С</i>					
84,9	1403,8	297,08	1558,1	178,5	0,47
<i>Температура нагрева подложек 350 ± 30° С</i>					
82,4	1408,0	294,9	1558,0	176,5	0,50

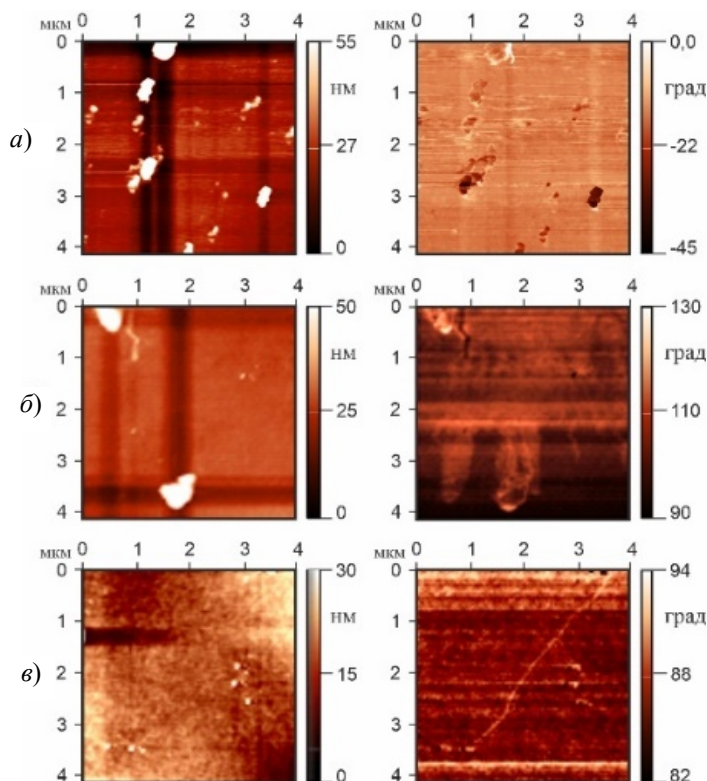


Рисунок 2.3 – АСМ изображения поверхности Ni / а-С, осажденных при температуре подложки: а) без нагрева подложки, б)  $150 \pm 20^\circ \text{C}$ , в)  $350 \pm 20^\circ \text{C}$

сепаратора. Стоит отметить, что при толщине углеродного слоя более 80 нм, независимо от температуры нагрева подложки, влияние структурных параметров Ni подслоя на морфологию а-С покрытия отсутствует, что указывает на способность углеродного покрытия с ростом его толщины нивелировать влияние морфологических параметров подслоя.

Результаты математической обработки данных АСМ приведены в таблице 2.3, из которой следует, что с ростом температуры нагрева подложки происходит значительное снижение шероховатости Ni / а-С покрытий, сопровождающееся незначительным увеличением размера зерна на поверхности.

Таблица 2.3 – Параметры поверхностной морфологии а-С покрытий

Толщина а-С слоя, нм	Шероховатость RMS, нм	Размер зерна D, нм
<i>Без нагрева подложки</i>		
113,0	3,8	8,3
<i>Температура нагрева подложки <math>150 \pm 20^\circ \text{C}</math></i>		
84,9	2,7	8,8
<i>Температура нагрева подложки <math>350 \pm 30^\circ \text{C}</math></i>		
82,4	0,9	9,3

Полученные результаты не в полной мере согласуются с известными представлениями о процессах структурообразования при нагреве

[18], [19], [22]. Снижение шероховатости при осаждении на более нагретый подслоя никеля свидетельствует о доминировании латерального механизма роста углеродных частиц, что возможно при повышении взаимодействия адатомов углерода с подложкой и снижении поэтому их вклада в формирование купола частиц.

Механические свойства слоистых покрытий определяли путем измерения трех основных характеристик: твердости  $H$  (ГПа), модуля упругости  $E$  (ГПа) и коэффициента упругого восстановления  $\eta$  (%). Также рассчитывались параметры  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , позволяющие прогнозировать износостойкость покрытий, их способность сопротивляться нагрузкам в зоне контакта [13], [15]. Приведенные на рисунке 2.4 кривые индентирования покрытий характеризуют изменение механических свойств в зависимости от глубины внедрения индентора. Полученные значения твердости и их изменения при увеличении глубины индентирования, нагреве подложки на стадии нанесения покрытия являются следствием проявления структурной и фазовой неоднородности покрытий, протекания процессов дефектообразования, деформационного упрочнения под индентором, межслойной деформации при нагружении.

Установлено, что при малой глубине индентирования (до 10 нм) твердость и модуль упругости соответствуют значениям, характерным для

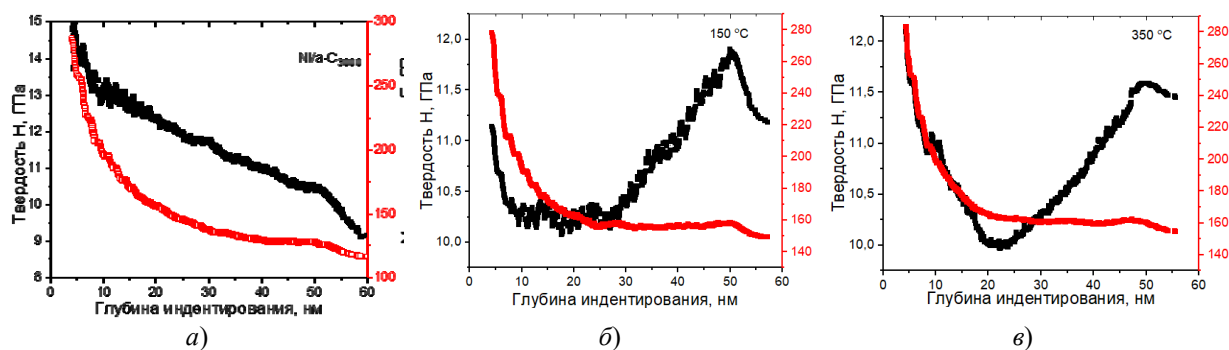


Рисунок 2.4 – Изменение твердости и модуля упругости Ni / a-C, осажденных при температуре подложки: а) без нагрева подложки, б)  $150 \pm 20^\circ \text{C}$ , в)  $350 \pm 20^\circ \text{C}$

a-C слоя, незначительно снижаясь с ростом температуры нагрева подложек. Также можно отметить, что для покрытий, осажденных при более высоких температурах нагрева подложки, с ростом глубины индентирования наблюдается увеличение влияния Ni подслоя на величину твердости, что связано как с изменением структурно-фазового состава углеродной матрицы, а также, согласно данным таблицы 2.1, с увеличением твердости подслоя Ni за счет перестройки его структуры под действием температуры (рисунок 2.1 б, в).

Приведенные в таблице 2.4 значения отношений  $H/E$  и  $H^3/E^2$  изменяются в достаточно широких пределах, что позволяет прогнозировать различия в механизмах изнашивания и трения данных покрытий.

Таблица 2.4 – Механические свойства Ni / a-C покрытий, осажденных при различной температуре подложки

Твердость $H_B$ , ГПа	Модуль упругости $E$ , ГПа	$H/E$	$H^3/E^2$	$\eta$ (%)
<i>Без нагрева</i>				
14,7	179,1	0,062	0,113	76,5
<i>Температура нагрева подложек <math>150 \pm 20^\circ \text{C}</math></i>				
10,5	211,7	0,049	0,025	61,4
<i>Температура нагрева подложек <math>350 \pm 30^\circ \text{C}</math></i>				
11,2	230,2	0,048	0,026	58,3

Высокие значения  $H^3/E^2$  отношения для Ni / a-C покрытий, осажденных на холодную подложку, указывают на их более высокую износостойкость, а значения  $H/E$  отношения – на высокую хрупкость, что не всегда позволяет обеспечить высокую стабильности пары трения. Низкие значения этих параметров, полученные для покрытий, осажденных на нагретую подложку, свидетельствуют о повышении пластической деформации покрытий в области контактного нагружения. Установленное при этом снижение поверхностной шероховатости RMS покрытий с ростом температуры нагрева определяет повышение площади фактического контакта, что

снижает среднюю температуру в зоне трения за счет более интенсивного отвода генерируемого тепла и, соответственно, термоокислительную деструкцию углеродного слоя, и увеличивает, таким образом, ресурс работы пары трения.

### Заключение

Установлены особенности влияния подслоя никеля, температуры подложки на морфологические параметры, фазовый состав и механические свойства углеродных покрытий, осажденных из импульсных потоков углеродной плазмы. Установлено, что термообработка Ni подслоев до температуры  $350^\circ \text{C}$  в течение 60 минут приводит к повышению в 1,75 раза шероховатости RMS и более чем в 4 раза размера зерна. При этом твердость и модуль упругости покрытия незначительно увеличивается после термообработки.

Показано, что при толщине углеродного слоя более 80 нм, независимо от температуры нагрева подложки, влияние структурных параметров Ni подслоя на морфологию a-C покрытия отсутствует. При этом фазовый состав Ni / a-C покрытий, осажденных на нагретые подслои никеля, характеризуется более высокой плотностью  $\text{Csp}^2$  кластеров. С ростом температуры нагрева подложка происходит значительное снижение шероховатости Ni / a-C покрытий, сопровождающееся незначительным увеличением размера зерна на поверхности, что свидетельствует о доминировании латерального механизма роста углеродных частиц, повышении взаимодействия адатомов углерода с подложкой.

Методом инструментального наноиндентирования установлена структурная и фазовая неоднородность покрытий, проявляющаяся в монотонном изменении модуля упругости и существенном снижении твердости при увеличении глубины индентирования. При осаждении на нагретые подложки Ni / a-C покрытия проявляют более высокую пластичность, что, с учетом формирования менее шероховатых слоев, позволяет прогнозировать их более высокие триботехнические свойства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы* / Д.Г. Пилипцов [и др.]; под ред. А.В. Рогачева. – Москва: Радиотехника, 2020. – 283 с.
2. *Размерные эффекты в бислойных покрытиях титан углерод*. 1. *Влияние толщины подслоя титана на структуру и свойства углеродного слоя* / Чжоу Бин [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2013. – № 4 (17). – С. 38–43.
3. Jiang, X. Effect of Cr layer on the structure and properties of Cr/DLC films / X. Jiang, A.V. Rogachev, D.G. Piliptsov // Eurasian Chem.-Technol. J. – 2016. – Vol. 18. – P. 275–281.
4. *Influence of annealing on the structure and properties of carbon coatings containing Ti and TiN layers* / D.G. Piliptsov [et al.] // Diam. Relat. Mater. – 2023. – Vol. 135. – P. 109890.
5. *Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films* / M. Chhowalla [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81. – P. 139–145.
6. *Inkin, V.N.* Internal stresses in ta-C films deposited by pulse arc discharge method / V.N. Inkin, G.G. Kirpilenko, A.J. Kolpakov // Diam. Relat. Mater. – 2001. – Vol. 10. – P. 1103–1108.
7. *Lifshitz, Y.* Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy / Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 2753–2756.
8. *Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля* / В.В. Иванов [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1–8. – С. 1335–1338.
9. *Influence of chemical bond of carbon on Ni catalyzed graphitization* / M. Yudasaka [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81 (11). – P. 7623–7629.
10. *On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films* / L. Baraton [et al.] // Europhysics Letters. – 2011. – Vol. 96 (4). – P. 46003.
11. *Diamond-like carbon films: electron spin resonance (ESR) and Raman spectroscopy* / B. Druz [et al.] // Diam. Relat. Mater. – 2004. – Vol. 13. – P. 1592–1602.
12. *Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp<sup>2</sup>:sp<sup>3</sup> composition* / S. Praver [et al.] // Diam. Relat. Mater. – 1996. – Vol. 5. – P. 433–438.
13. *Oliver, W.C.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7 (6). – P. 1564–1583.
14. ISO 14577-2:2015. – Part 2: *Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Verification and calibration of testing machines.*
15. *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 (1–2). – P. 1–11.
16. *Cheng, Y.T.* Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation / Y.T. Cheng, C.M. Cheng // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 73 (5). – P. 614–618.
17. *Luo, J.* Young's modulus of electroplated Ni thin film for MEMS applications / J. Luo // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58. – P. 2306–2309.
18. *Self-assembled Ni nanoclusters in a diamond-like carbon matrix* / E.H.T. Teo [et al.] // International Journal of Nanotechnology. – 2007. – Vol. 4 (4). – P. 424–430.
19. *Bonding structure and haemocompatibility of silicon-incorporated amorphous carbon* / S. Zhang [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 66–72.
20. *Ferrari, A.C.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095–14107.
21. *Tuinstra, F.* Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra [et al.] // J. Phys. Chem. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.
22. *Banerji, A.* High temperature tribological behavior of Wcontaining diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys / A. Banerji, S. Bhowmick, A.T. Alpas // Surf. Coat. Technol. – 2014. – Vol. 241. – P. 93–104.
23. *Goldschmidt, H.* The structure of carbides in alloy steels / H. Goldschmidt // J. Iron Steel Inst. – 1948. – Vol. 160. – P. 345.
24. *On the growth of polycrystalline diamond on transition metals by microwave-plasma-assisted chemical vapour deposition* / K. Mallika [et al.] // Philos. Mag. B. – 1999. – Vol. 79 (4). – P. 593–624.
25. *Chen, X.* Effect of the chemical nature of transition-metal substrates on chemical-vapor deposition of diamond / X. Chen, J. Narayan // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74. – P. 4168.
26. *Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers* / S. Gyathri [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2012. – Vol. 47. – P. 843–849.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T22КИПГ-014 на 2022–2024 г.), а также National Key R&D Program of China (№ 2022YFE0123000).

Поступила в редакцию 05.01.2024.

## Информация об авторах

Пилипцов Дмитрий Геннадьевич – к.т.н., доцент  
 Руденков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент  
 Рогачёв Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.м., профессор  
 Джоу Бин – к.т.н., профессор  
 Кулеш Екатерина Александровна – мл.н.с.  
 Федосенко Николай Николаевич – к.т.н., доцент