

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ И КРЕМНИЕМ

А.С. Руденков<sup>1</sup>, Сяохун Цзян<sup>2</sup>, Д.Г. Пилипцов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Нанкинский университет науки и технологии

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON COATINGS DOPED WITH ZIRCONIUM AND SILICON

A.S. Rudenkov<sup>1</sup>, Xiahong Jiang<sup>2</sup>, D.G. Pilipstov<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Nanjing University of Science and Technology

**Аннотация.** Установлено, что при азотировании углеродных покрытий, легированных кремнием и цирконием, имеет место образование соединений типа  $CN_x$ ,  $C-Zr$ ,  $Zr-N$ ,  $Si-C$ ,  $SiO_x$ ,  $Zr-O$ , увеличение степени структурной упорядоченности  $sp^2$ -кластеров. При температуре нагрева до 350 °C протекают процессы графитизации покрытия за счет десорбции азота с одновременным разрывом  $C=N$  связей, что обеспечивает лучшую, по сравнению с неазотированными покрытиями, термостабильность твердости и модуля упругости. При этом значения коэффициентов трения и коэффициентов объемного изнашивания контртела при термообработке до 350 °C увеличиваются за счет абразивного воздействия твердых карбидных фаз, дальнейшее увеличение температуры термообработки до 500 °C приводит к улучшению триботехнических характеристик покрытий вследствие более интенсивного образования кластеров графита, выступающего в роли твердой смазки.

**Ключевые слова:** термообработка, углеродные покрытия, азот, кремний, цирконий, твердость, модуль упругости, коэффициент трения.

**Для цитирования:** Руденков, А.С. Влияние термообработки на структуру и механические свойства азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием / А.С. Руденков, Сяохун Цзян, Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2025. – № 3 (64). – С. 73–83. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2025\\_3\\_64\\_73](https://doi.org/10.54341/20778708_2025_3_64_73). – EDN: IBPEYG

**Abstract.** It has been established that during nitriding of carbon coatings alloyed with silicon and zirconium, the formation of compounds of the  $CN_x$ ,  $C-Zr$ ,  $Zr-N$ ,  $Si-C$ ,  $SiO_x$ ,  $Zr-O$  type takes place, and the degree of structural ordering of  $sp^2$ -clusters increases. At a heating temperature of up to 350 °C, the processes of coating graphitization occur due to nitrogen desorption with simultaneous rupture of  $C=N$  bonds, which ensures better thermal stability of hardness and elastic modulus compared to non-nitrided coatings. At the same time, the values of friction coefficients and volumetric wear coefficients of the counterbody during heat treatment up to 350 °C increase due to the abrasive effect of solid carbide phases, a further increase in the heat treatment temperature up to 500 °C leads to an improvement in the tribotechnical characteristics of the coatings due to a more intensive formation of graphite clusters, which act as a solid lubricant.

**Keywords:** heat treatment, carbon coatings, nitrogen, silicon, zirconium, hardness, elastic modulus, friction coefficient.

**For citation:** Rudenkov, A.S. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of carbon coatings doped with zirconium and silicon / A.S. Rudenkov, Xiahong Jiang, D.G. Pilipstov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2025. – № 3 (64). – P. 73–83. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2025\\_3\\_64\\_73](https://doi.org/10.54341/20778708_2025_3_64_73) (in Russian). – EDN: IBPEYG

### Введение

Уникальное сочетание физико-химических свойств (высокая износостойкость и микротвердость, биосовместимость, химическая инертность, прозрачность в ИК-диапазоне и др.) покрытий на основе углерода объясняются их специфической структурой и изменением соотношения  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода [1]–[3]. Варьируя режимы и условия формирования, параметры последующей обработки (азотирование, термообработка), природу

и концентрацию легирующих элементов можно управлять фазовым составом, а значит и свойствами углеродных покрытий [4], [5]. Низкая термостойкость (менее 350 °C) и высокий уровень внутренних напряжений являются основными недостатками указанного типа покрытий [1], [6].

Легирование кремнием углеродных покрытий, вне зависимости от выбора метода формирования, позволяет воздействовать на фазовый состав углеродных покрытий, в большинстве случаев путем увеличения содержания

$sp^3$ -гибридизированных атомов углерода и образования  $sp^3$  C – Si, Si – O и Si – C связей [7], [8], что приводит к повышению их термостойкости до 500–700 °C [7], [9], но в большинстве случаев сопровождается увеличением коэффициента трения и снижением микротвердости [10], [11].

В свою очередь, легирование углеродных покрытий металлами, в частности карбидообразующими, и/или азотом способствует увеличению концентрации  $sp^2$ -гибридизированных атомов [12]–[14]. Помимо этого, бинарное легирование углеродных покрытий тугоплавкими металлами и кремнием способствует улучшению их термостойкости до 800 °C [15]. Азотирование же легированных кремнием углеродных покрытий способствует стабилизации Si – C связей за счет снижения содержания кислорода в покрытии, а также может способствовать увеличению термостойкости углеродных покрытий до 500 °C [16].

Поскольку структура углеродных покрытий существенным образом зависит от метода осаждения и прекурсора углерода, режимов азотирования и последующей термообработки эффективную концентрацию и соотношение легирующих элементов для активации фазовых трансформаций необходимо определять для каждого конкретного случая в разрезе не только выбранного метода, но даже технологических режимов и условий формирования подобных композиционных систем. В связи с этим работы, направленные на установление закономерностей структурообразования, процессов фазовых трансформаций вследствие термообработки и определение механических свойств полифазных систем на основе углерода, кремния, металла, азота и их соединений, являются актуальными.

Целью настоящей работы является определение влияния термообработки на морфологию, фазовый состав и механические свойства азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием.

### 1 Методика эксперимента

Композиционные углеродные покрытия, легированные цирконием, кремнием и азотом, толщиной 200–230 нм были сформированы на кремниевых подложках в присутствии молекулярного азота в течение 3500 импульсов (частота следования 10 Гц) путем одновременного испарения графитового катода с кремниевыми вставками с помощью импульсного катодно-дугового источника при напряжении 350 В и электродугового испарения циркония с током дуги равным 90 А. Парциальное давление азота в остаточной атмосфере вакуумной камеры равнялось 0,08 Па. Термообработка покрытий осуществлялась при пониженном давлении равном 5 Па в течение 30 минут при температурах 200 °C, 350 °C, 500 °C. Исходная концентрация элементов в покрытии: углерод – 81,9 ат. %, азот – 8,0 ат. %, цирконий –

1,2 ат. %, кремний – 1,7 ат. %, кислород – 7,2 ат. %.

Анализ изображений поверхности композиционных покрытий размером 4×4 мкм, полученных в полуконтактном режиме при помощи атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия), был выполнен средствами программного комплекса Gwyddion. В качестве основных параметров использовались: количество, средняя высота и диаметр отдельных структурных образований (зерен), среднеквадратичная шероховатость  $R_{ms}$ , определяемая как корень квадратный из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии.

Структура химических связей и состав композиционных покрытий определялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) средствами спектрометра PHI Quantera (Япония). Возбуждение вещества осуществлялось  $K\alpha$ -излучением алюминия мощностью 250 Вт и энергией кванта 1486,6 эВ. Калибровка спектрометра была выполнена по пику углерода C1s около 284,8 эВ.

Фазовый состав и степень структурной упорядоченности композиционных покрытий определялся методами спектроскопии комбинационного рассеяния средствами помощи спектрометра Senterra (Bruker, Германия) путем возбуждения вещества излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 5 мВт.

Значения нанотвердости  $H$  и модуля упругости  $E$  композиционных покрытий определялись при помощи нанотвердомера НаноСкан 4D (ТИСНУМ, Россия) с индентором Берковича.

Триботехнические испытания были выполнены по схеме «сфера – плоскость» при нагрузке равной 0,392 Н и средней скорости перемещения 0,0135 м/с. В качестве индентора использовался шарик радиусом 5 мм (сталь ШХ15).

### 2 Результаты и их обсуждение

Средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что термообработка неоднородно влияет на параметры морфологии азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием (рисунок 2.1). Показано, что средняя высота отдельных структурных образований и плотность зерен на площади сканирования с увеличением температуры термообработки до 350 °C незначительно уменьшаются. При дальнейшем увеличении температуры до 500 °C значения указанных характеристик морфологии поверхности покрытий, наоборот, увеличиваются по сравнению со значениями до термообработки (таблица 2.1).

При этом средний диаметр отдельных структурных образований и субшероховатость  $R_{ms}$  при температурах отжига свыше 350 °C уменьшаются.

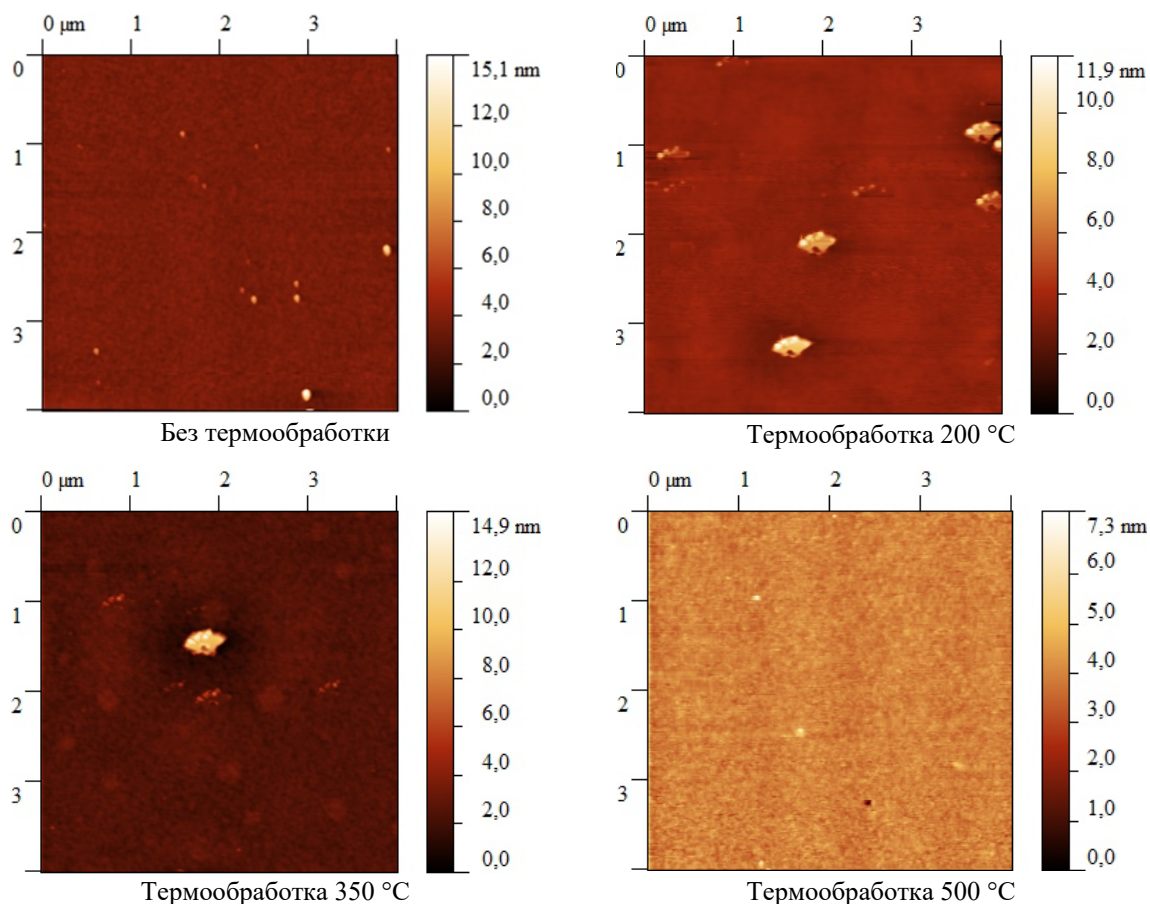


Рисунок 2.1 – Влияние термообработки на морфологию поверхности азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Таблица 2.1 – Влияние термообработки на морфологию азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Покрытие	Термообработка, °C	Средняя высота, нм	$R_{ms}$ , нм	Плотность зерен, шт., 4×4 мкм	Средний диаметр зерен, нм
$C_{81,9\%} + Zr_{1,2\%} + Si_{1,7\%} + N_{8,0\%}$	–	3,7	0,4	53	41
	200	3,5	0,6	47	53
	350	2,5	0,6	51	38
	500	4,0	0,3	60	31

Такие неоднозначные изменения морфологии азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, при увеличении температуры термообработки, вероятно, обусловлены десорбцией азота, сорбцией кислорода с образованием оксидов кремния и циркония, а также различными фазовыми трансформациями [1], [2] с последующим выгоранием графита и проявлением на поверхности фаз внедрения на основе карбидов, нитридов и оксидов легирующих элементов.

Изменения соотношения химических связей в азотированных углеродных покрытиях, легированных цирконием и кремнием, при термообработке подтверждаются результатами РФЭС (рисунки 2.2–2.5).

Пик  $C1s$  РФЭ спектра азотированных композиционных углеродных покрытий был разложен на следующие компоненты (рисунок 2.2):  $C - Zr / C - Si$  пик, обусловленный наличием карбидов циркония и кремния, около 283,3 эВ (объединение в одну составляющую вызвано их близким взаимным расположением) [12], [17]; компонента  $Csp^2$  вблизи 284,4 эВ, соответствующая  $sp^2$ -гибридизованным атомам углерода [2]; компонента  $Csp^3$  около 285,2 эВ соответствует  $sp^3$ -гибридизованным атомам углерода [3]; пик  $Csp^2 - N$  около 285,9÷286,1 эВ обусловлен  $C = N$  связями [16]; компонента  $C - O$  вблизи 286,5 эВ [12], [16]. Пик, обусловленный наличием  $C - N$  связей (энергия 287÷287,3 эВ [12], [13]) выделить не удалось.

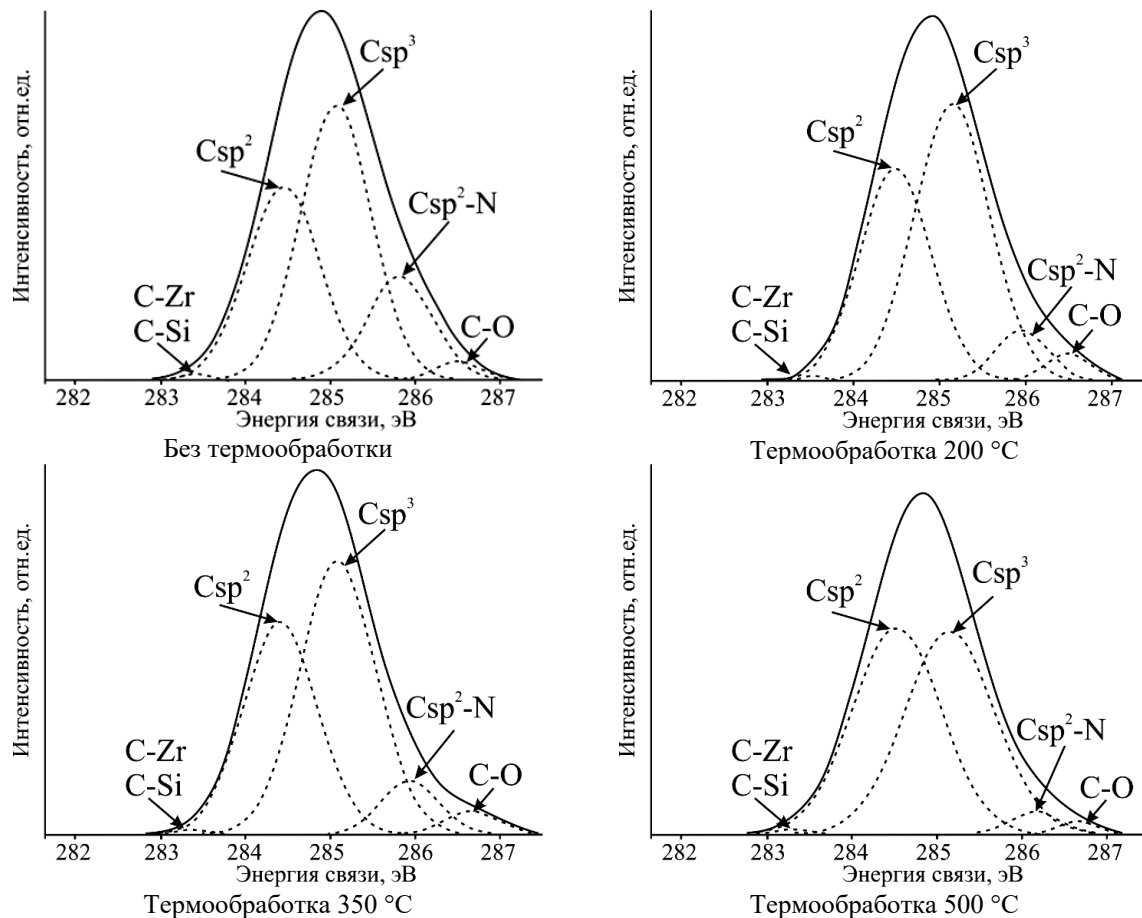


Рисунок 2.2 – Анализ C1s пика РФЭС азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием до и после термообработки

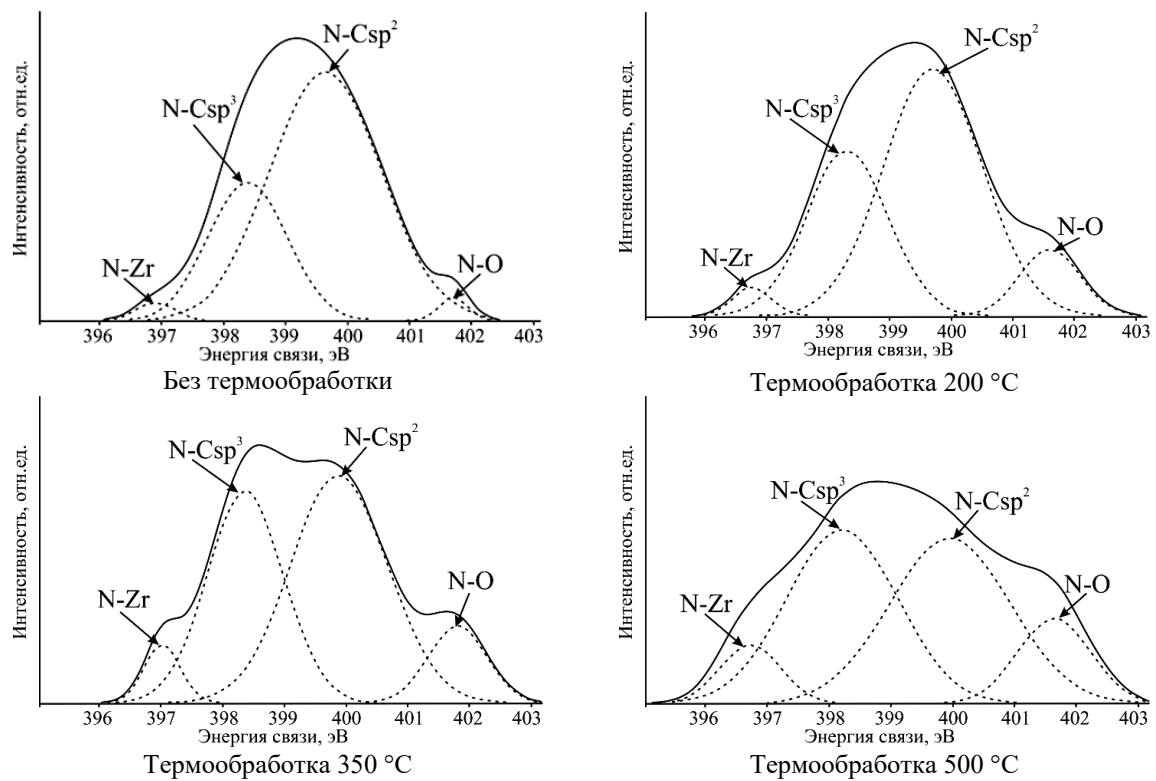


Рисунок 2.3 – Анализ N1s пика РФЭС азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием до и после термообработки

Пик N1s, расположенный в диапазоне 395÷403 эВ РФЭ спектра азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, имеет следующие составляющие (рисунок 2.3): пик N-Zr расположен вблизи 397,2 эВ обусловлен наличием нитрида циркония [18]; компонента N – Csp<sup>3</sup> около 398,2 эВ соответствует C – N связям [13]; пик N – Csp<sup>2</sup> обусловлен C = N связями с энергией ~399,8 эВ [12]; пик N – O размещается около 401,7÷402 эВ [16].

Пик Zr3d РФЭС композиционных углеродных покрытий, рассматриваемых в настоящей работе, находится на интервале 180÷188 эВ и характеризуется наличием двух максимумов, обусловленных спин-орбитальными компонентами 3d-уровней 3d<sup>5/2</sup> и 3d<sup>3/2</sup> [18]. С учетом этого данный пик был разложен на следующие составляющие (рисунок 2.4): две компоненты Zr – C вблизи 180,6÷181 эВ и 181,6÷182,1 эВ обусловлены наличием в покрытии карбида циркония [17]; две компоненты Zr – O около 182,6÷182,8 эВ и 184,4÷184,8 эВ [19]; два пика Zr – N около 180 эВ и 182,3 эВ соответствуют нитриду циркония [20]; два пика вблизи 181,5 эВ и 183,5 эВ обусловлены наличием соединений типа ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [21]; еще два пика вблизи 184,9 эВ и 186,5 эВ обусловлены присутствием соединений типа ZrO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [22].

При разложении Zr3d пика вследствие низкой интенсивности и близкого взаиморасположения некоторые компоненты были объединены.

Si2p пик, расположенный на интервале 99÷105 эВ, был разложен на следующие компоненты (рисунок 2.5): компонента Si – C около 100,7 эВ соответствует карбиду кремния [23]; пик C – Si – O вблизи 101,7 эВ обусловлен наличием соединений SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [16]; вследствие близкого взаимного расположения пик в диапазоне 120,4÷102,7 эВ одновременно соотносится с Si – N связями и с соединениями типа Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, где  $y < 2$  [13], [16]; пик Si – O, находящийся в интервале 103÷104 эВ, соответствует SiO<sub>2</sub>.

Из анализа результатов РФЭС (таблица 2.2) следует, что термообработка азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, приводит к разрушению связей Csp<sup>2</sup> – N и образованию оксидов легирующих элементов.

Показано (таблица 2.3), что соотношение долей интегральной площади Csp<sup>3</sup>/Csp<sup>2</sup> пика C1s существенно уменьшается только при температуре термообработки 500 °С.

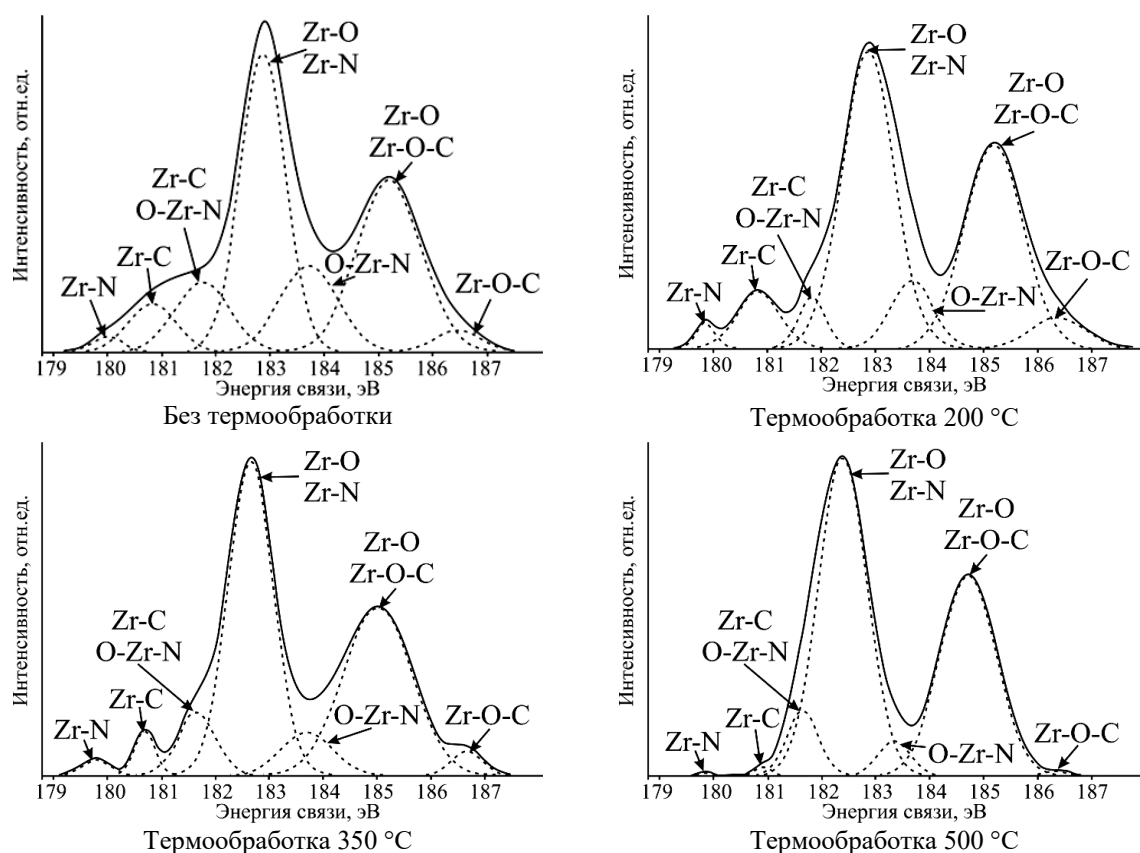


Рисунок 2.4 – Анализ Zr3d пика РФЭС азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием до и после термообработки



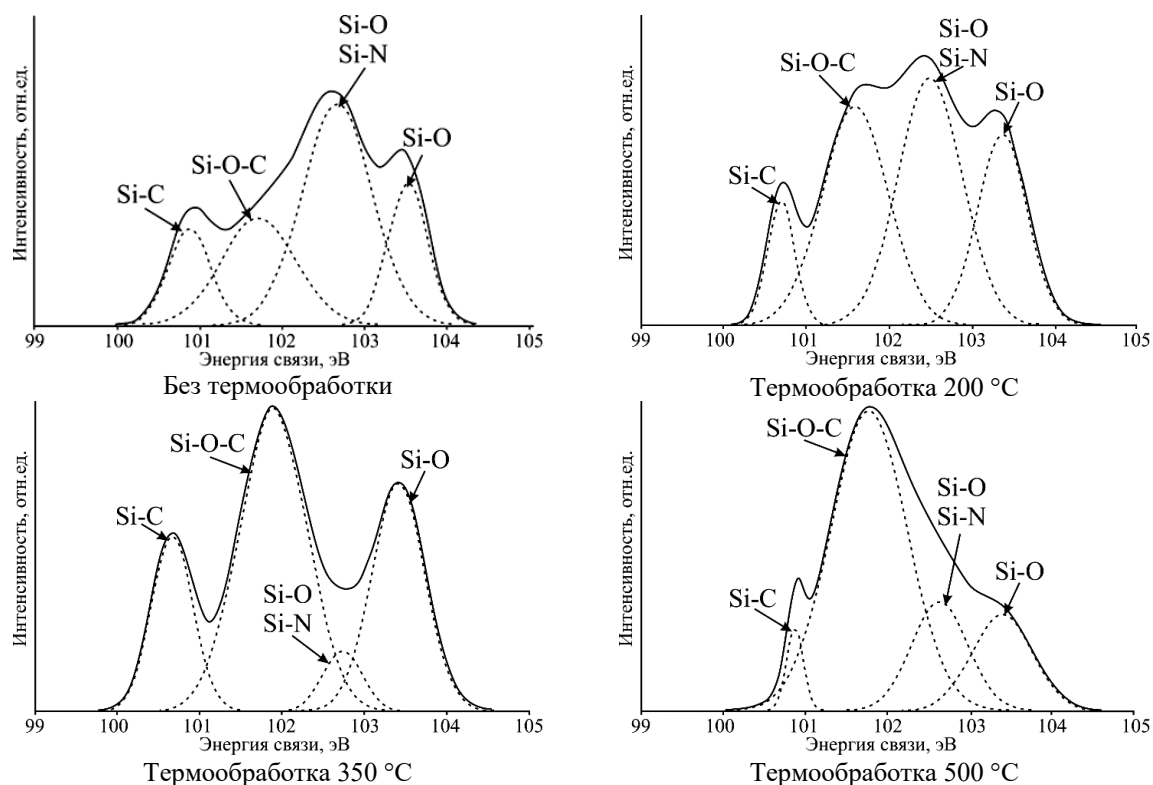


Рисунок 2.5 – Анализ Si2p пика РФЭС азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, до и после термообработки

Таблица 2.2 – Фазовый состав азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, до и после термообработки

Температура, °C	Пики РФЭС	Тип связи	Пик, эВ, $\pm 0,3$ эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %
Без термообработки	C1s	C – Zr	283,4	0,4	0,3
		Csp <sup>2</sup>	284,5	1,0	34,0
		Csp <sup>3</sup>	285,1	1,0	47,3
		Csp <sup>2</sup> – N	285,8	0,9	16,4
		C – O	286,5	0,6	1,9
	Zr3d	*Zr – N <sup>5/2</sup>	180,0	0,7	1,3
		*Zr – C <sup>5/2</sup>	180,8	1,1	6,3
		*Zr – C <sup>3/2</sup>	181,7	1,2	10,3
		*Zr – O <sup>5/2</sup>	182,9	1,0	35,9
		*Zr – O <sup>3/2</sup>	185,2	1,4	29,9
		*O – Zr – N <sup>3/2</sup>	183,7	1,3	13,5
		*O – Zr – C <sup>3/2</sup>	186,5	1,0	2,8
	N1s	N – Zr	396,9	0,8	1,9
		N – Csp <sup>3</sup>	398,4	1,5	28,5
		N – Csp <sup>2</sup>	399,7	2,2	67,8
		N – O	401,7	0,6	1,7
	Si2p	Si – C	100,9	0,6	12,2
		Si – O – C	101,7	1,1	24,0
		Si – O	102,7	1,0	46,7
		SiO <sub>2</sub>	103,5	0,6	17,2
При термообработке 200 °C / 350 °C / 500 °C	C1s	C – Zr	283,5 / 283,4 / 283,3	0,3 / 0,4 / 0,4	0,3 / 0,3 / 0,3
		Csp <sup>2</sup>	284,5 / 284,4 / 284,5	1,0 / 1,0 / 1,2	37,8 / 38,5 / 48,0
		Csp <sup>3</sup>	285,1 / 285,1 / 285,1	1,0 / 1,1 / 1,2	51,2 / 50,5 / 47,9
		Csp <sup>2</sup> – N	285,9 / 285,9 / 286,1	0,7 / 0,8 / 0,6	7,5 / 7,5 / 2,7
		C – O	286,5 / 286,7 / 286,6	0,6 / 0,8 / 0,5	3,2 / 3,1 / 1,1

Температура, °C	Пики РФЭС	Тип связи	Пик, эВ, $\pm 0,3$ эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %
При термообработке 200 °C / 350 °C / 500 °C	Zr3d	*Zr – N <sup>3/2</sup>	179,9 / 179,8 / 179,8	0,4 / 0,6 / 0,3	1,4 / 1,3 / 0,1
		*Zr – C <sup>3/2</sup>	180,8 / 180,7 / 180,9	0,9 / 0,5 / 0,4	6,7 / 2,8 / 0,5
		*Zr – C <sup>3/2</sup>	181,8 / 181,6 / 181,6	0,6 / 0,8 / 0,7	3,8 / 7,4 / 6,9
		*Zr – O <sup>3/2</sup>	182,9 / 182,6 / 182,4	1,1 / 1,0 / 1,1	42,8 / 43,7 / 51,3
		*Zr – O <sup>3/2</sup>	185,2 / 185,0 / 184,7	1,3 / 1,5 / 1,2	32,9 / 35,7 / 37,0
		*O – Zr – N <sup>3/2</sup>	183,7 / 183,7 / 183,3	0,9 / 1,1 / 0,7	7,8 / 6,8 / 3,8
		*O – Zr – C <sup>3/2</sup>	186,4 / 186,7 / 186,3	1,2 / 0,7 / 0,5	4,6 / 2,2 / 0,4
	N1s	N – Zr	396,8 / 397,0 / 396,7	0,8 / 0,7 / 1,2	2,6 / 4,6 / 7,3
		N – Csp <sup>3</sup>	398,3 / 398,4 / 398,2	1,6 / 1,5 / 2,1	31,4 / 36,1 / 39,4
		N – Csp <sup>2</sup>	399,7 / 399,9 / 399,9	1,9 / 1,9 / 2,3	56,8 / 49,2 / 40,5
		N – O	401,6 / 401,8 / 401,6	1,2 / 1,1 / 1,4	9,3 / 10,0 / 12,8
	Si2p	Si – C	100,7 / 100,7 / 100,9	0,4 / 0,6 / 0,2	7,9 / 17,1 / 3,8
		Si – O – C	101,6 / 101,9 / 101,8	0,9 / 1,0 / 1,1	33,4 / 9,1 / 63,5
		Si – O	102,5 / 102,7 / 102,6	0,9 / 0,6 / 0,8	36,6 / 5,5 / 16,8
		SiO <sub>2</sub>	103,4 / 103,4 / 103,4	0,7 / 0,8 / 0,9	22,1 / 28,2 / 16,0

Таблица 2.3 – Влияние термообработки на фазовый состав азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Температура, °C	Csp <sup>3</sup> / Csp <sup>2</sup>	Csp <sup>3</sup> / (Csp <sup>2</sup> + Csp <sup>2</sup> – N)	N – Csp <sup>3</sup> / N – Csp <sup>2</sup>	Si – C / Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Zr – C / Zr – O
без термообработки	1,39	0,96	0,42	0,19	0,21
200	1,36	1,13	0,55	0,14	0,12
350	1,31	1,10	0,73	0,51	0,12
500	1,00	0,95	0,97	0,12	0,08

При этом с увеличением температуры термообработки доля интегральной площади Csp<sup>3</sup> незначительно снижается, но остается выше, чем у покрытий без термообработки. Снижение соотношения Csp<sup>3</sup> / Csp<sup>2</sup> при термообработке, главным образом, обусловлено ростом доли Csp<sup>2</sup> и существенным снижением доли Csp<sup>2</sup> – N, что подтверждается увеличением соотношения N – Csp<sup>3</sup> / N – Csp<sup>2</sup> (таблица 2.3) и объясняется разрушением C = N связей.

Таким образом, можно предположить, что графитизация азотированных композиционных покрытий при термообработке при температурах до 350 °C происходит за счет разрушения соединений типа CN<sub>x</sub>, (главным образом C = N связей), а при увеличении температуры до 500 °C за счет фазовой трансформации sp<sup>3</sup> → sp<sup>2</sup>.

Показано, что соотношение Zr – C / Zr – O для покрытий без термообработки существенно выше, чем у покрытий после термообработки. С увеличением температуры термообработки до 500 °C указанное соотношение снижается до 0,08, что объясняется преимущественным окислением свободных атомов циркония.

Из анализа спектров Si2p следует, что соотношение Si – C / Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> после термообработки при температурах 200 °C и 500 °C ниже (0,14 и 0,12 соответственно), чем у покрытий без термообработки (0,19). При этом для покрытий, прошедших термообработку при температуре 350 °C, указанное соотношение равняется 0,51, что может быть обусловлено уменьшением доли

оксидов кремния. Необходимо отметить, что доля интегральной площади Si – O – C компоненты с увеличением температуры термообработки возрастает от 24% до 63,5%. Механизм фазовых трансформаций покрытий на основе кремния и его оксидов является достаточно сложным и требует детального изучения. Согласно [24] в процессе отжига покрытия на основе Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> претерпевают существенные структурные изменения, заключающиеся в «залечивании» оборванных связей кремния и кислорода, образованных при нанесении покрытия и в процессе термообработки. Помимо этого, в ходе термообработки происходит разложение слабо окисленного кремния с последующим образованием фаз сильно окисленного кремния и нанокластеров аморфного кремния, что может приводить к увеличению плотности таких покрытий [24].

Таким образом, неоднозначное изменение соотношения Si – C / Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> при температуре 350 °C в настоящей работе можно объяснить снижением доли Si – O связей вследствие распада слабо окисленного кремния.

Согласно общепринятой методике [25], [26] углеродный пик спектров комбинационного рассеяния покрытий на основе углерода, расположенный в диапазоне 1000–1800 см<sup>-1</sup>, был разложен при помощи функции Гаусса на две составляющих: G-пик вблизи 1550–1580 см<sup>-1</sup> характерен для всех углеродных материалов с sp<sup>2</sup>-связями и обусловлен их продольными колебаниями в ароматических и цепочечных молекулах [25];

D-пик, связанный с радиальными колебаниями шестиатомных колец с сопряженными  $sp^2$ -связями и расположенный в интервале  $1350\div 1450\text{ см}^{-1}$ , возникает вблизи границ зерен/дефектов и обычно отсутствует в высокоупорядоченных структурах графена и графита [25], [26].

Данные КР спектроскопии свидетельствуют об увеличении соотношения  $I_D/I_G$  интенсивностей D- и G-пиков с увеличением температуры термообработки (рисунок 2.6), что обусловлено уменьшением соотношения  $sp^3/sp^2$ -гибридизированных атомов углерода [27]. Кроме того, согласно [28] в случае азотсодержащих покрытий на основе углерода увеличение соотношения  $I_D/I_G$  может быть вызвано увеличением соотношения  $C-N/C=N$ , что согласуется сделанными ранее с выводами об увеличении соотношения  $N-Csp^3/N-Csp^2$  компонент пика N1s РФЭ спектра.

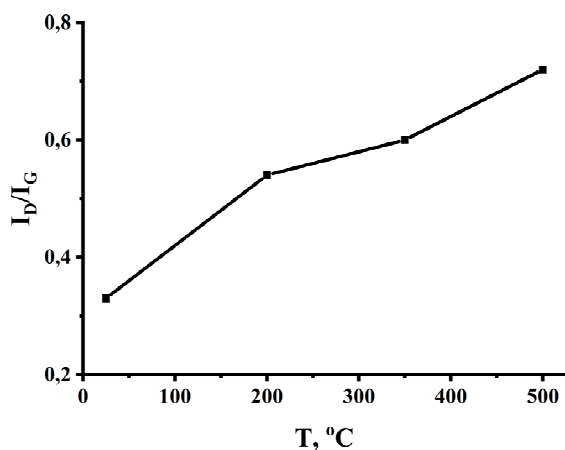


Рисунок 2.6 – Влияние термообработки на соотношение  $I_D/I_G$  КР-спектра азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

При этом значение ширины G-пика покрытий без термообработки меньше, чем после термообработки, а его положение вследствие отжига смещается в область более высоких волновых чисел (таблица 2.4). Данный факт может указывать на более высокое относительное содержание  $sp^3$ -связей у покрытий после термообработки, что коррелирует с результатами анализа РФЭС, согласно которым доля интегральной площади  $Csp^3$  составляющей пика C1s у покрытий без термообработки ниже.

Таблица 2.4 – Параметры КР спектров азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, до и после термообработки

Температура, °C	D-пик		G-пик		$I_D/I_G$
	Положение, $\text{см}^{-1}$	Ширина, $\text{см}^{-1}$	Положение, $\text{см}^{-1}$	Ширина, $\text{см}^{-1}$	
без термообработки	1457	130	1554	131	0,33
200	1421	262	1555	176	0,54
350	1408	253	1560	165	0,60
500	1393	247	1569	159	0,72

С увеличением температуры термообработки положение G-пика смещается в область более высоких волновых чисел, а D-пик, наоборот, смещается в область более низких волновых чисел, что согласуется с выводами авторов [25] и свидетельствует об увеличении размеров и степени структурной упорядоченности  $sp^2$ -кластеров, а также образовании нанокристаллического графита. Кроме того, увеличение ширины и смещение D-пика в область более низких волновых чисел после термообработки, согласно [26], может быть вызвано уменьшением размеров кластеров на основе  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода.

Таким образом, результаты КР спектроскопии подтверждают предположения об уменьшении соотношения  $sp^3/sp^2$ -гибридизированных атомов и графитизации покрытия, в первую очередь, за счет десорбции азота и разрушения  $N-Csp^2$  связей вследствие термообработки. При этом относительное содержание  $sp^3$ -гибридизированных атомов в случае азотированных покрытий, легированных цирконием и кремнием, с увеличением температуры термообработки уменьшается, но остается выше, чем у покрытий без термообработки. Кроме того, вследствие термообработки происходит уменьшение размеров  $sp^3$ -кластеров с одновременным увеличением размеров и степени структурной упорядоченности  $sp^2$ -кластеров, что объясняет несколько неоднозначные результаты АСМ.

Установлено, что твердость  $H$  азотированных композиционных покрытий на основе углерода существенно снижается (до 13,7 ГПа) только после термообработки при температуре 500 °C. Модуль Юнга  $E$  покрытий после отжига при температурах 200 °C и 350 °C ниже, а при температуре 500 °C, наоборот, выше, чем до термообработки.

Данный факт обусловлен фазовыми трансформациями, происходящими в покрытии при термообработке. Твердость  $H$  практически не изменяется при температурах 200 °C и 350 °C (рисунок 2.7) за счет неизменности относительного содержания  $sp^3$ -кластеров в покрытии и уменьшения их размера, что подтверждается результатами КР и РФЭ спектроскопии. Модуль Юнга  $E$  (рисунок 2.7) при данных температурах несколько уменьшается (а значит уменьшается



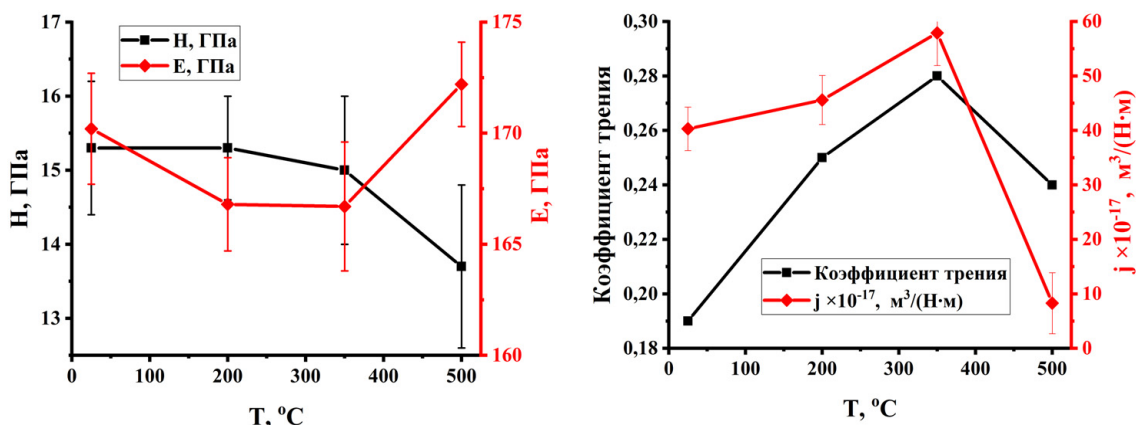


Рисунок 2.7 – Влияние термообработки на механические свойства азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

жесткость покрытия) за счет разрушения твердых фаз внедрения на основе  $\text{CN}_x$  с  $\text{C}=\text{N}$  связями, сопровождающегося незначительным увеличением содержания  $\text{sp}^2$ -фазы. Термообработка при температуре 500 °C приводит к более интенсивным фазовым превращениям  $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$  и росту содержания  $\text{sp}^2$ -фазы, что вызывает более существенное уменьшение твердости. Уменьшение твердости, согласно закону Холла – Петча, также может быть обусловлено увеличением размеров  $\text{sp}^2$ -кластеров [29].

Увеличение модуля Юнга азотированных покрытий при температуре 500 °C соответствует поведению модуля Юнга при термообработке неазотированных композиционных углеродных покрытий, описанных нами в [31], и объясняется образованием нанокристаллического графита и оксидов легирующих элементов, а также ростом содержания соединений типа  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , что подтверждается результатами РФЭС.

Существенное уменьшение соотношения  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ -гибридизированных атомов углерода после термообработки при температуре 500 °C приводит к уменьшению значений сопротивления упругой деформации  $H/E$  и сопротивления пластической деформации  $H^3/E^2$  покрытий, что косвенно может свидетельствовать об ухудшении их износостойкости.

Необходимо отметить, что азотированные покрытия, легированные цирконием и кремнием, характеризуются лучшей термостабильностью твердости  $H$  и модуля Юнга по сравнению с аналогичными по составу, но неазотированными покрытиями, изменение механических характеристик которых описано нами ранее в работе [31].

Установлено, что коэффициент трения покрытий после отжига выше, чем покрытий, не подвергнутых термообработке (рисунок 2.8). При этом с увеличением температуры термообработки до 350 °C коэффициент трения возрастает до 0,28, а коэффициент объемного изнашивания контртела  $j$  до  $57,9 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ . При дальнейшем

увеличении температуры до 500 °C значения указанных коэффициентов снижаются до 0,24 и до  $8,3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$  соответственно.

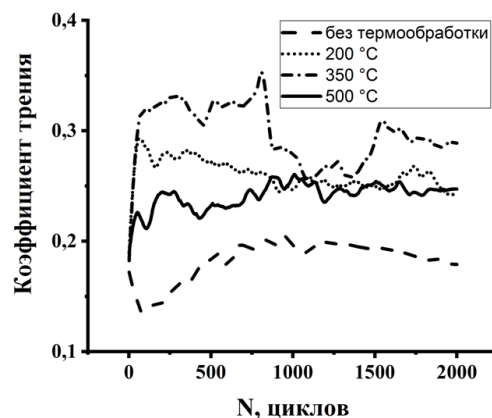


Рисунок 2.8 – Кинетические зависимости коэффициента трения азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием до и после термообработки

Такое изменение триботехнических характеристик, по всей видимости, обусловлено графитизацией покрытия при температурах до 350 °C вследствие разрушения  $\text{C}=\text{N}$  связей и более интенсивными фазовыми превращениями  $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$  при температуре термообработки 500 °C, последующим выгоранием графита, а также абразивным действием твердых фаз внедрения на основе  $\text{sp}^3$ -кластеров, нитридов и карбидов легирующих элементов, в первую очередь SiC (особенно для покрытий, подвергнутых термообработке при температуре 350 °C). Низкое значение коэффициента объемного изнашивания контртела  $j$  в случае отжига покрытий при 500 °C обусловлено снижением их твердости до 13,7 ГПа, а также высоким содержанием графита, заполняющего при трении возникающие вследствие термообработки дефекты поверхности и выступающего в роли твердой смазки.

## Выводы

Установлено, что термообработка азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, неоднозначно влияет на их морфологические параметры вследствие десорбции азота, окисления легирующих элементов, графитизации покрытия и последующего проявления на поверхности фаз на основе карбидов, нитридов и оксидов легирующих элементов.

Согласно данным РФЭ и КР спектроскопии установлено, что термообработка азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, при температуре до 350 °С способствует графитизации покрытия за счет десорбции азота с одновременным разрывом C = N связей, а при температуре 500 °С за счет фазовых превращений  $sp^3 \rightarrow sp^2$ , сопровождающихся уменьшением размеров  $sp^3$ -кластеров, увеличением размеров и степени структурной упорядоченности  $sp^2$ -кластеров. При этом с увеличением температуры происходит окисление несвязанных атомов циркония (соотношение Zr – C / Zr – O уменьшается до 0,08), а относительная доля  $sp^3$ -связей термообработки незначительно снижается, но остается выше, чем в случае покрытий, не подвергнутых отжигу. Соотношение Si – C / Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> изменяется неоднозначно вследствие распада слабо окисленного кремния, последующего образования сильно окисленного кремния и соединений SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>.

Указанные фазовые превращения обеспечивают лучшую, по сравнению с неазотированными покрытиями, термостабильность значений твердости и модуля упругости азотированных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, при температурах до 350 °С включительно, но приводят к увеличению значений коэффициента трения и коэффициента объемного изнашивания контртела вследствие абразивного воздействия твердых фаз внедрения на основе карбидов и, вероятно, нитридов легирующих элементов. Увеличение модуля Юнга и снижение твердости, коэффициентов трения и объемного изнашивания контртела при дальнейшем увеличении температуры термообработки до 500 °С вызваны интенсификацией процессов фазовых превращений  $sp^3 \rightarrow sp^2$ , увеличением размеров и степени структурной упорядоченности кластеров графита, выступающего при трении в роли твердой смазки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д.Г. Пилипцов, А.С. Руденков, П.А. Лучников, А.В. Рогачев, Цзян Сяо Хун, Чжоу Бин. – 2020. – Москва: Радиотехника. – 283 с.
2. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281.

3. Mabuchi, Y. Effects of  $sp^2/sp^3$  bonding ratio and nitrogen content on friction properties of hydrogen-free DLC coatings / Y. Mabuchi, T. Higuchi, V. Weihnacht // Tribology International. – 2013. – Vol. 62. – P. 130–140.

4. Руденков, А.С. Влияние концентрации металла на фазовый состав, структуру и свойства углерод-металлических покрытий / А.С. Руденков // Проблемы физики, математики и техники. – 2015. – № 3 (24). – С. 26–32.

5. Рогачев, А.В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачев // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–292.

6. Donnet, C. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p.

7. Bonding structure and haemocompatibility of silicon-incorporated amorphous carbon / S. Zhang [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 66–72.

8. Long-term thermal stability of Si-containing diamond prepared by plasma source ion implantation / R. Hatada, K. Baba, S. Flege, W. Ensinger // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 305. – P. 93–98.

9. In-situ thermal stability analysis of amorphous Si-doped carbon films / M. Rouhani [et al.] // Carbon. – 2021. – Vol. 184. – P. 772–785.

10. Incorporation of Si and SiO<sub>x</sub> into diamond-like carbon films: Impact on surface properties and osteoblast adhesion / L.K. Randeniya [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2009. – Vol. 5. – P. 1791–1797.

11. Structure and properties of Si incorporated tetrahedral amorphous carbon films prepared by hybrid filtered vacuum arc process / C.S. Lee [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 198–203.

12. Ray, S.C. Iron, nitrogen and silicon doped diamond like carbon (DLC) thin films: A comparative study / S.C. Ray, W.F. Pong, P. Papakonstantinou // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 610. – P. 42–47.

13. Effects of silicon doping on the chemical bonding states and properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition / K. Nakamura [et al.] // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 736. – Article 138923.

14. Effects of source gases on the properties of silicon / nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition / H. Nakazawa [et al.] // Thin Solid films. – 2017. – Vol. 636. – P. 177–182.

15. Thermostable resistors based on diamond-like carbon films deposited by CVD method / V.K. Dmitriev [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – P. 1007–1010.

16. Effect of nitrogen doping on the microstructure and thermal stability of diamond-like

- carbon coatings containing silicon and oxygen / J. Peng, Y. Xiao, M. Yang, J. Liao // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 421. – Article 127479.
17. *Evolution of Phase Composition and Antibacterial Activity of Zr–C Thin Films* / K. Mydlowska [et al.] // Processes. – 2020. – Vol. 8. – Article 260.
18. *Zirconium Nitride by XPS* / I. Miloszew, H.-H. Strehblow, B. Navinsek, P. Panjan // Surface Science spectra. – 1998. – Vol. 5. – P. 152–158.
19. *Wong, P.C.* XPS studies of the stability of a zirconium carbide film in the presence of zirconium oxide and hydrogen / P.C. Wong, Y.S. Li, K.A.R. Mitchell // Surface Review and Letters. – 1995. – Vol. 2. – P. 297–303.
20. *Prieto, P.* Interaction of Oxygen with ZrN at Room Temperature: an XPS Study / P. Prieto, L. Galan, J.M. Sanz // Surface and interface analysis. – 1994. – Vol. 21. – P. 395–399.
21. *Cubillos, G.* ZrN–ZrOxNy vs ZrO2–ZrOxNy coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering / G. Cubillos, E. Romero, A. Umana-Perez // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11 – Article 18926.
22. *X ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of Photosensitive ZrO<sub>2</sub> array* / Y. Li, G. Zhao, R. Zhu, Z. Kou // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 322. – Article 022043.
23. *Origin of temperature-induced low friction of sputtered Si-containing amorphous carbon coatings* / O. Jantschner [et al.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 82. – P. 437–446.
24. *Фазово-структурные превращения в пленках SiOx в процессе вакуумных термообработок* / И.П. Лисовский [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37. – С. 98–103.
25. *Однофоновые рамановские спектры углерода в композитных пленках, полученных модифицированием аморфного гидрированного углерода медью и кобальтом* / Э.А. Сморгонская [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – С. 1579–1589.
26. *A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes* / V. Thapliyal [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 127. – Article 109180.
27. *A phenomenological approach for the  $I_d / I_g$  ratio and  $sp^3$  fraction of magnetron sputtered a-C films* / S. Zhang, X.T. Zeng, H. Xie, P. Hing // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 123. – P. 256–260.
28. *Bhattacharyya, S.* Determination of the structure of amorphous nitrogenated carbon films by combined Raman and x-ray photoemission spectroscopy / S. Bhattacharyya, J. Hong, G. Turban // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83. – P. 3917–3919.
29. *Зайченко, С.Г.* Дислокационный механизм пластической деформации нанокристаллических материалов / С.Г. Зайченко, А.М. Глезер // Физика твердого тела. – 1997. – № 11. – С. 2023–2028.
30. *Leyland, A.* On the significance of the  $H / E$  ratio in wearcontrol: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // Wear. – 2000. – Vol. 246. – P. 1–11.
31. *Руденков, А.С.* Влияние термообработки на структуру и механические свойства углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием / А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 2 (59). – С. 48–56.
- Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка реакционных ионно-плазменных методов формирования и параметризация покрытий на основе силицированного углерода и карбидообразующих металлов с высокими механическими свойствами и повышенной термостойкостью», комплексное задание 3.1.02 «Разработка устройств и процессов комбинированного электронно-ионного нанесения слоев и модифицирования поверхности для формирования функциональных покрытий» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформационные технологии обработки и создания материалов».*

Поступила в редакцию 05.06.2025.

#### Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.т.н., доцент  
Цзян Сяохун – доктор наук, профессор  
Пилипцов Дмитрий Геннадьевич – д.т.н., доцент