Трибологические и механические свойства наноструктурированных твердосмазочных покрытий W – Se – C, получаемых лазерным осаждением

С. Н. Григорьев, В. Ю. Фоминский, Р. И. Романов, В. Н. Неволин

Методом импульсного лазерного осаждения на стальных подложках получены тонкопленочные покрытия на основе диселенида вольфрама и углерода. Особенности лазерного осаждения проявились в формировании нанокомпозитной структуры, содержащей нанокристаллы WSe_2, аморфный углерод и шарообразные наночастицы β-W в нанооболочке из диселенида вольфрама. Трение и износ покрытий, а также их механическое свойства зависели от концентрации углерода. Повышение содержания углерода вызвало улучшение износостойкости и прочности покрытий при некотором ухудшении антифрикционных свойств. Исследование динамики изнашивания покрытий показало, что наноструктурные особенности полученных покрытий наиболее ярко проявились при трении по твердому подслою. Тонкий композитный слой W – Se – C обеспечивал длительное практически безизносное (для покрытия) трение с низким коэффициентом трения по алмазоподобному углеродному подслою, что могло быть обусловлено действием механизма трения качения инкапсулированных шарообразных частиц в контактной области контртела с покрытием.

Ключевые слова: диселенид вольфрама, импульсное лазерное осаждение, нанокомпозитная структура.

The method of pulsed laser deposition was used to produce thin film coatings from tungsten diselenide and carbon. Pulsed laser deposition enables formation of nanocomposite structure, containing nanocrystals of WSe_2, amorphous carbon and ball-shaped β-W nanoparticles with nanoshell of WSe_2. Friction, wear and mechanical properties of the coatings depend on concentration of carbon atoms. Carbon concentration increase resulted in an improvement of wear resistance and mechanical properties but noticeably deteriorated antifriction properties. The dynamics of wear was investigated and it was recognized that nanostructure-based features of the coatings became apparent during friction on hard underlayer of diamondlike carbon. Thin composite W – Se – C layer ensured prolonged friction with low coefficient of friction and with very low wear. This tribological behavior may be attributed to rotation of encapsulated nanoballs located in the contact area of the friction pair.

Keywords: tungsten diselenide, pulsed laser deposition, nanocomposite structure.

Введение

Покрытия из дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), такие как MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2, хорошо известны как антифрикционный материал, обеспечивающий очень низкий коэффициент трения в условиях вакуума, инертных газов и в сухом воздухе. Самосмазывающий эффект в таких покрытиях обусловлен ламинарной (слоистой) упаковкой атомов металла и халькогена и относительно слабым Ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомными слоями. Однако, в общем, износостойкость ДПМ-покрытий неудовлетворительна по причине низкой твердости, высокой химической активности в окислительной среде (влажном воздухе), перекристаллизации и разрушении ДПМ-материала при повышенных температурах. В последнее время ведется активный поиск решений, которые бы позволили избавиться от этих недостатков. Применяется легирование металлами (Ti, Pb, Au, Ni и др.) и азотом, а также комбинированное легирование, например, для получения нанокомпозитного слоя [1 – 5]. В [6]

установлено, что заметное улучшение трибологических свойств возможно при получении наносло-истых ДПМ-содержащих покрытий.

В последнее время наметился интерес к покрытиям, содержащим ДПМ-компонент и углерод [7 – 10]. Применение углерода открывает потенциальную возможность использования нанокомпозитных ДПМ-содержащих покрытий при повышенной влажности воздуха, а также существенного увеличения их прочностных характеристик. При выборе углерода учитываются хорошие антифрикционные свойства графита во влажном воздухе, а также существование твердой алмазоподобной модификации углерода, которая в ряде условий также обеспечивает достаточно низкий коэффициент трения [11].

Для получения ДПМ-содержащих покрытий в настоящее время широко используется метод ионно-плазменного распыления. Для управления процессами роста и структурообразования покрытий разрабатываются различные модификации магнетронного осаждения (на постоянном токе, высокочастотное и импульсное распыление) и активно исследуются корреляционные связи между режимами ионно-плазменного осаждения и трибомеханическими свойствами покрытий. Анализ публикаций показывает, что свойства ДПМ-содержащих покрытий зависят от многих технологических параметров ионно-плазменного осаждения, однако, одним из основных параметров является энергия и плотность ионного потока, падающего на поверхность растущего покрытия [12].

Импульсное лазерное осаждение используется в меньшем числе исследований, однако этот метод позволяет достаточно гибко и в широких пределах варьировать основные характеристики осаждаемого потока атомов и ионов, что оказывает заметное влияние на свойства ДПМ-покрытий [13 – 16]. Этот метод также хорошо зарекомендовал себя при получении углеродных аморфных покрытий (a-C), так как из-за повышенной энергетики атомов и ионов в лазерном факеле реализуются условия для формирования слоев с высокой концентрацией алмазных связей между углеродными атомами [17].

Цель работы — изучение особенностей формирования композитных W – Se – C-покрытий с различной концентрацией углерода методом импульсного лазерного осаждения и исследование их трибомеханических свойств. Ранее было показано, что при импульсном лазерном осаждении двухслойного покрытия типа WSe_x/a-C его компоненты проявляли качественное сцепление и химическую совместимость (адгезию) на межфазной границе при трении [18, 19]. С учетом того факта, что на свойства покрытий существенное влияние могут оказывать их наноструктурные характеристики, для исследования нового тонкопленочного материала применяли комплекс высокоинформативных методов. Трибологические свойства исследовали на воздухе лабораторной влажности методом фреттинга в условиях достаточно строго контроля зависимости коэффициента трения от толщины удаленных в результате износа слоев.

Методика эксперимента

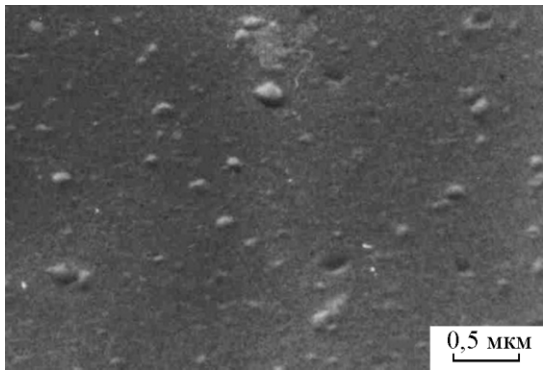
Для формирования композитного покрытия W – Se – C излучение лазера наносекундной длительности фокусировали на мишень, собранную из двух пластинок. Одна пластинка была изготовлена из прессованного порошка WSe_2, другая — из графита. Частота следования лазерных импульсов составляла 25 Гц, энергия излучения в импульсе ~ 50 мДж. Плотность энергии в пятне фокусировки составляла ~20 Дж/см^2. В процессе осаждения давление остаточных газов не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Па. При сканировании лазерного луча по поверхности мозаичной мишени автоматизированной системой управляли таким образом, чтобы толщина периодически осаждаемых слоев WSe_x и углерода не превышала одного атомного слоя. Концентрацию углерода в покрытии изменяли путем варьирования времени облучения мишеней. Предварительно на начальном этапе осаждения покрытия лазерным лучом испаряли только графитовую мишень, что использовали для получения твердого подслоя из алмазоподобного углерода.

Двухслойные W – Se – C/a-C покрытия осаждали на полированные стальные диски (сталь 95Х18) диаметром 15 мм, кристаллы NaCl и монокристаллические пластины кремния при комнатной температуре. Диски и пластины устанавливали на расстоянии 5 см от мишени. Перед установкой в технологическую камеру их промывали в спирте.

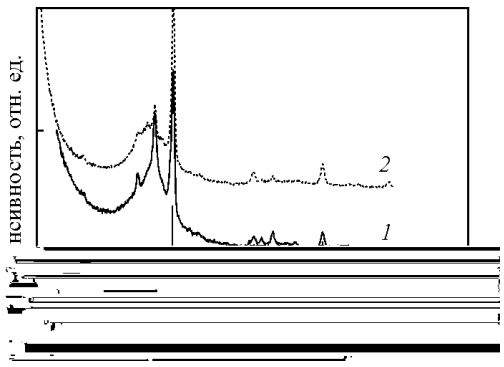
Полученные покрытия исследовали методами обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (ОРРИ), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции (ПЭМ/МД), рентгеновской дифракции (РД), спектроскопии комбинационного рассеяния света на длине волны 488 нм (КРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Для выявления эффектов, связанных с влиянием углерода на структурно-фазовое состояние композитного покрытия W – Se – C, создавали и исследовали тонкопленочные покрытия WSe_x. В ряде экспериментов температуру подложки поднимали до

250°C. ПЭМ/МД исследования проводили как в планарной геометрии на тонких пленках W – Se – C, которые осаждали на кристаллы поваренной соли, так и в геометрии поперечного сечения на тонкопленочных покрытиях W – Se – C, осажденных на кремниевые подложки.

Трибологические свойства покрытия на стальном диске исследовали методом фреттинга на воздухе с относительной влажностью 50% при температуре 23°C. Исследуемый стальной диск с покрытием размещали на держателе, который совершал возвратно-поступательные движения в горизонтальной плоскости с амплитудой 100 мкм и с частотой 10 Гц. К покрытию прижимали корундовый шарик диаметром 10 мм. Нагрузка на шарик составляла 2 и 5 Н. В процессе испытания измеряли зависимость тангенциальной силы, действующей на шарик, от величины смещения диска. На основе этих измерений рассчитывали среднее и максимальное значение коэффициента трения за один испытательный цикл. После заданного числа циклов трения проводили исследования топографии поверхности покрытия в области износа методом оптической профилометрии. Покрытия, нанесенные на стальные подложки, исследовали на нанотвердомере Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария).



. 1. т т
т W Se C.



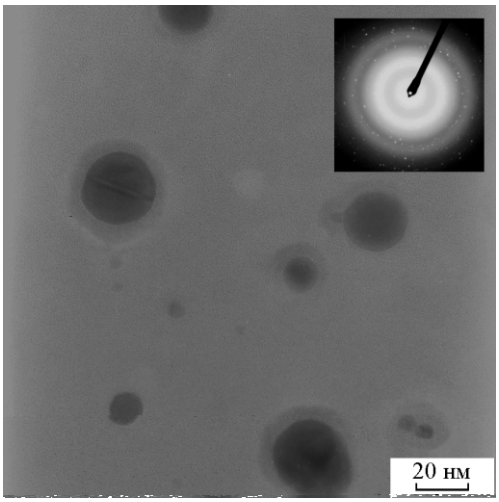
. 2. т т т W Se C,
20 т.% (*1*), т WSe_x
(*2*).

Результаты и их обсуждение

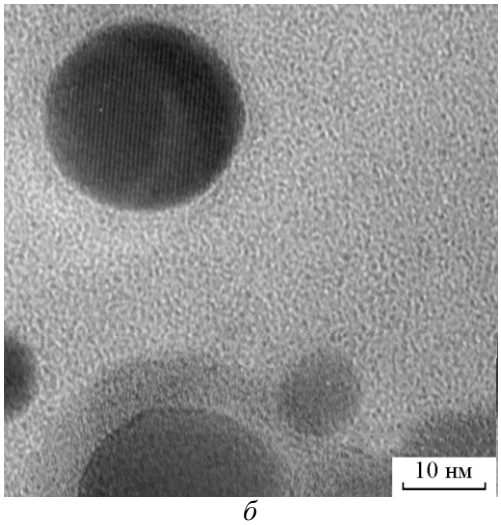
Исследование покрытий W – Se – C/a-C на стальном диске методом ОРРИ показало, что при импульсном лазерном осаждении в вакуумных условиях отношение атомных концентраций селена и вольфрама отличалось от значения этого параметра в синтезированной мишени WSe_2 и составляло ~1,4. Концентрация углерода в полученных покрытиях согласно ОРРИ измерениям изменялась в интервале 20 – 60 ат.%. Для оценки толщины слоев W – Se – C по результатам ОРРИ измерений использовали экспериментально установленную величину плотности $WSe_{1,4}$ покрытий, которая составляла ~10 г/см^3. Для оценки толщины углеродного подслоя использовали плотность алмаза. Расчетная толщина слоев W – Se – C составляла ~250 нм, а толщина слоев a-C не превышала 150 нм. СЭМ-изображение поверхности покрытия с наименьшей концентрацией углерода представлено на рис. 1. Видно, что покрытие обладало достаточно гладкой поверхностью и плотной структурой. Относительно крупные частицы, традиционно образующиеся при лазерном облучении MoS_2 мишеней [20], не оказывали заметного влияния на структуру и рельеф покрытия W – Se – C. Однако некоторое количество частиц субмикронных размеров все-таки присутствовало на исследованной поверхности покрытия.

Характерные результаты РД анализа покрытий скользящим под углом 2° пучком представлены на рис. 2. Покрытие W – Se – C имело аморфную структуру, которой соответствовало сильно уширенное гало в диапазоне углов 30 – 50°. На фоне гало наряду с отражениями от стальной подложки (фазы α-Fe и $(Cr,Fe)_{23}C_6$) выделялись отдельные узкие линии, которые достаточно хорошо совпадали с отражениями от кристаллов со структурой β-W. Следует отметить, что данная фаза не обнаруживается в покрытиях, формируемых ионно-плазменным осаждением, и характерна только для лазерно-осажденных слоев. Легирование углеродом не вызвало образования какой-либо новой углеродсодержащей фазы, фиксируемой РД-измерениями в W – Se – C-покрытии.

Согласно результатам исследования [21] при импульсном лазерном осаждении углерода и вольфрама в случае относительно низкой концентрации углерода (до 30 ат.%) формировался твердый раствор углерода в вольфраме. При повышении концентрации углерода может образоваться двухфазная структура,



а

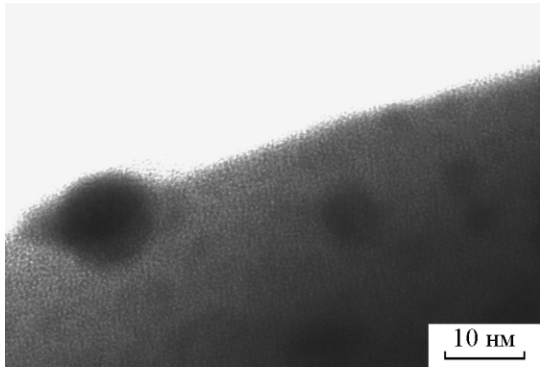


б

. 3. Ⅱ Ⅱ / т W Se C, 20 т.% : *а* т , *б* т β-W т - т .

состоящая из аморфного углерода и метастабильной нанокристаллической фазы β-WC_{1-x}, которая имеет гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. В [21] нанокристаллической фазе β-WC_{1-x} соответствовала сильно уширенная линия в диапазоне углов 30 – 40°, то есть в диапазоне отражений от рентгеноаморфной WSe_x-фазы.

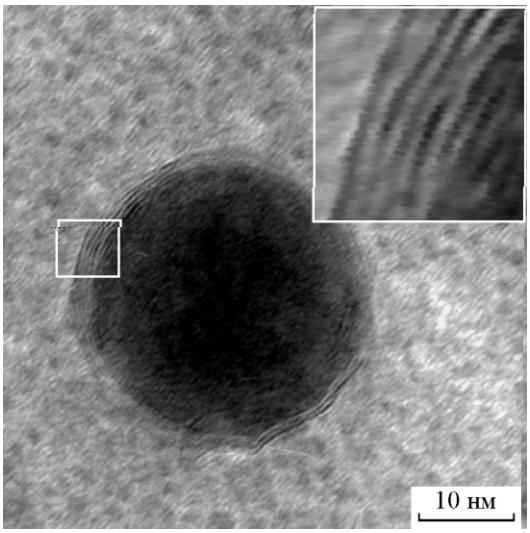
Исследование наноструктурных особенностей тонких пленок W – Se – C методом планарного ПЭМ/МД показало (рис. 3а), что в случае осаждения при комнатной температуре подложек формировалась двухфазная структура из электроноаморфной матрицы с нанокристаллическими включениями β-W. На картине микродифракции были выявлены в основном диффузно уширенные отражения, а также точечные рефлексы, соответствующе β-W. Включения β-W имели округлую форму и были окружены тонкой аморфной оболочкой. Размер этих включений варьировался в диапазоне 5 – 30 нм, а толщина оболочки не всегда зависела от размера наночастиц и составляла 1 – 5 нм.



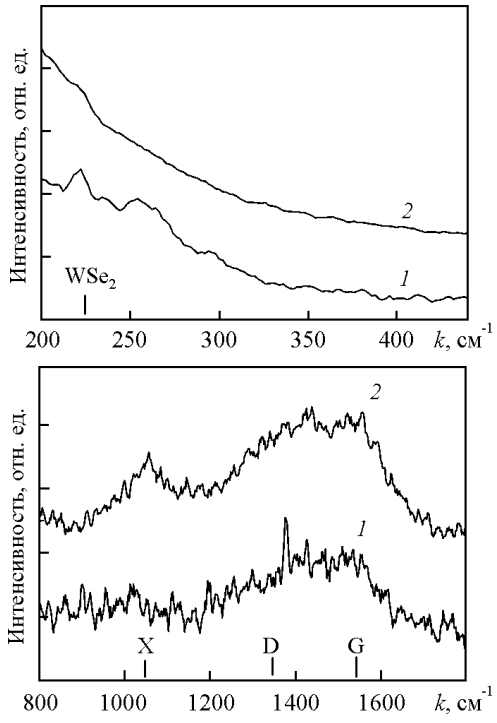
. 4. Ⅱ - W Se C, 20 т.% .

На контрасте ПЭМ-изображения наночастицы с высоким увеличением (рис. 3б) обнаружены четкие эквидистантные линии, которые указывали на монокристаллическую упаковку атомов с межплоскостным расстоянием, примерно оцениваемым величиной 0,28 нм. Для сравнения следует отметить, что межплоскостное расстояние (002) в решетке β-W согласно табличным данным, составляет 0,252 нм. Контраст электронного изображения матрицы состоял из суперпозиции коротких светлых и темных нитевидных фрагментов. Расстояние между темными полосами составляло 0,6 – 0,7 нм (рис. 3б), что могло быть обусловлено некоторой упорядоченностью упаковки атомов W и Se и образованием ламинарной (слоистой) структуры в локальных областях с характерным размером до 2 нм. Табличное значение расстояния между базисными плоскостями (002) в гексагональной 2H-WSe_2-фазе составляет 0,65 нм. ПЭМ-исследования поперченного сечения покрытий W – Se – C показали, что нановключения β-W располагались как в объеме покрытия, так и на его поверхности (рис. 4). Сравнение результатов ПЭМ-исследований покрытий при различных направлениях электронного облучения указывало на то, что наночастицы β-W имели шарообразную форму.

ПЭМ-исследования также показали, что в случае осаждения при комнатной температуре структура оболочки, в принципе, совпадала со структурой основной матрицы покрытия. Повышение температуры осаждения вызывало кристаллизацию оболочки с образованием слоистой (ламинарной) упаковки атомов W и Se в окружении шарообразного ядра β-W (рис. 5).



. 5. Ⅱ Ⅱ - т
W Se C,
250 . т т т
ш -
т β-W.



. 6. т К - т т
WSe_2 (*а*) (*б*),
т W Se C, 20 т.% (*1*)
60 т.% (*2*).

На КРС-спектрах композитных покрытий присутствовали линии, соответствующие гексагональной 2H-WSe_2 фазе (область волновых чисел k от 200 до 400 см$^{-1}$) и аморфному углероду (900 – 1800 см$^{-1}$). При малых концентрациях углерода сигнал от фазы WSe_2 заметно выделялся над уровнем фона и состоял из уширенной линии на 222 см$^{-1}$ (рис. 6а). При повышении концентрации углерода интенсивность этих линий существенно уменьшалась. Форма и положение линии указывали на сильную дефектность упаковки атомов в объеме нановключений WSe_2.

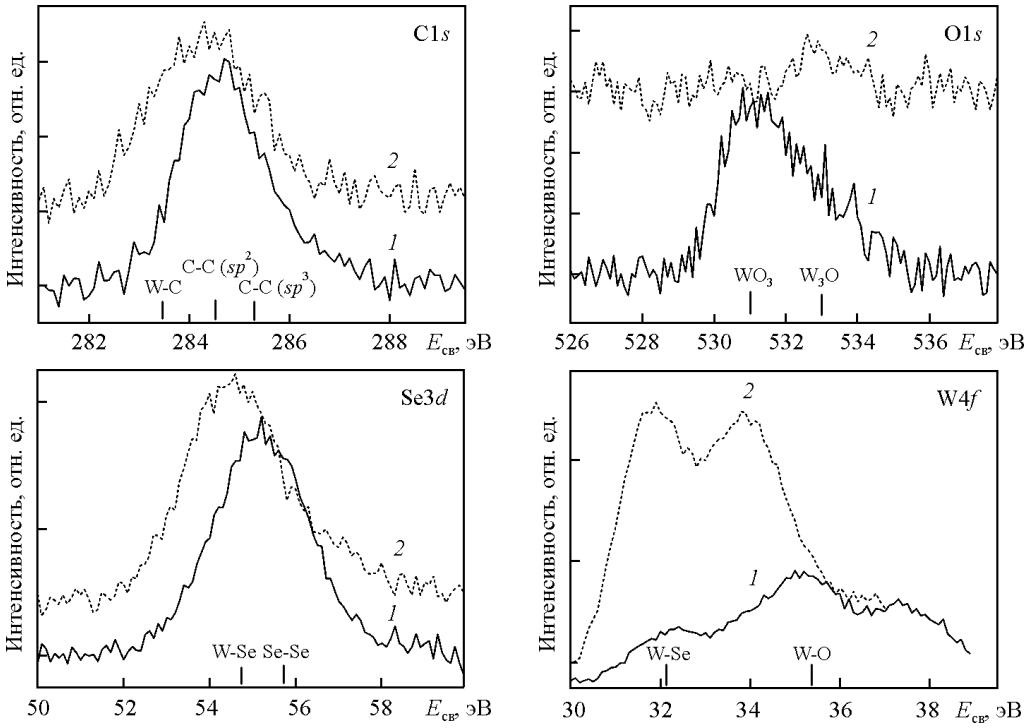
Для анализа структурного состояния углеродной фазы использовали традиционную методику, заключающуюся в разложении КРС-спектра углерода на отдельные составляющие, которые обозначаются как D- и G-линии, и их максимумы расположены вблизи k ~ 1350 см$^{-1}$ и k ~ 1550 см$^{-1}$, соответственно, (рис. 6б). Следует отметить, что на КРС-спектрах всех покрытий присутствовала сильно уширенная линия (X-линия) в области 900 – 1100 см$^{-1}$. Природа этой линии осталась не выясненной, но ее приходилось включать в разложение сигнала от углеродной фазы. Результаты разложения представлены в табл. 1. Для выявления особенностей углеродной фазы проводили анализ отношения интенсивностей I(D)/I(G) и положения G-линии с учетом систематизации КРС-данных по аморфным углеродным структурам, представленным в [22]. Анализ показал, что концентрация sp^3-гибридизированных состояний атомов углерода в аморфной фазе не превышала 10%.

РФС-анализ поверхности тонкопленочных покрытий W – Se – C показал (рис. 7), что вольфрам не эффективно взаимодействовал с селеном, что вызывало его окисление с образованием WO_3, вероятно, при выносе образца на воздух. Табличное значение для энергии связи $E_{св}$ линии $W4f_{7/2}$ в соединении WSe_2 составляет 32,15 эВ, а для WO_3 — 35,4 эВ. Для атомов селена на поверхности характерно формирование связей Se – Se (для линии Se3d $E_{св}$ = 55,7 эВ). Атомы углерода образовывали преимущественно C – C- и C – H-связи ($E_{св}$ ~ 284,5 эВ). Удаление тонкого поверхностного слоя покрытия ионным распылением в течении 2 мин показало

Таблица 1

К - т т W Se C т

C, ат.%	Положение центра линии, см$^{-1}$			Ширина линии на полувысоте, см$^{-1}$			Интенсивность линии, отн. ед.		
	G	D	X	G	D	X	G	D	X
20	1537	1376	972	162	242	182	2382	2872	1146
60	1547	1386	1052	151	242	111	33888	41436	12548



. 7. т - т т т W Se C, т (*1*) 2 т (*2*).

(рис. 7), что с учетом параметров линии $W4f_{7/2}$ атомы W преимущественно взаимодействовали с атомами Se и образовывали соединение WSe_2. На это же указывали и параметры линии Se3d с энергией связи 54,7 эВ. Однако параметры линии C1s указывали на присутствие в объеме покрытия также химических связей атомов вольфрама с углеродом. Анализ линии C1s показал, что после ионного травления поверхностного слоя она может быть разложена на три компоненты, соответствующие C – C-связям с sp^2-гибридизацией ($E_{св}$ = 284,4 эВ), C–C-связям с sp^3-гибридизацией ($E_{св}$ = 285,2 эВ) и W – C-связям ($E_{св}$ = 283,55 эВ).

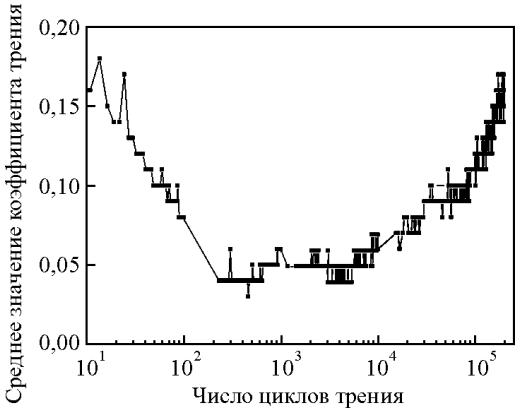
После ионного распыления тонкого внешнего оксидного слоя концентрация кислорода в покрытии W – Se – C существенно снижалась. Следует отметить очень слабый (на уровне фона) сигнал от атомов кислорода в состоянии W_3O. Принято считать, что для формирования метастабильного состояния β-W необходимо легирование вольфрама другими примесными атомами. Согласно РФС-исследованиям в структуре покрытия W – Se – C такими атомами могли быть атомы кислорода и селена.

Результаты измерения трибомеханических характеристик покрытий W – Se – C представлены в табл. 2. Измерения с глубиной проникновения индентора более 500 нм показали, что твердость стальной подложки составляла примерно 7,8 ГПа, а модуль упругости ~220 ГПа. Специальные измерения твердости алмазоподобного углерода, получаемого при реализованных плотностях лазерной энергии, показали, что она составляла ~41 ГПа. Легирование диселенида вольфрама углеродом существенно увеличивало твердость и модуль упругости этого твердосмазочного покрытия. При глубине проникновения индентора до 150 нм он не достигал алмазного подслоя. Поэтому высокая твердость лазерно-

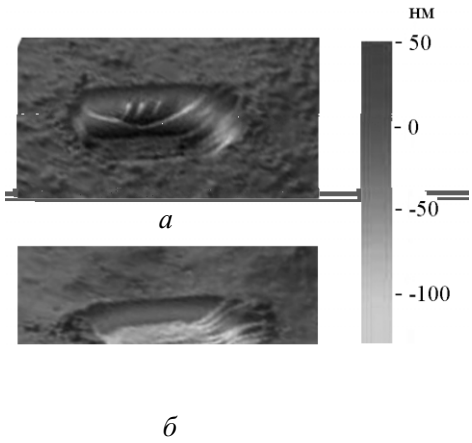
Таблица 2

т (*H*) т (*E*) т (*d*), (*V*) т т т 10^4 т (*f*) т W Se C т

Концентрация углерода, ат.%	*H*, ГПа		*E*, ГПа		*V*, мкм^3	*f*
	d = 100 нм	*d* = 150 нм	*d* = 100 нм	*d* = 150 нм		
20	3	4,5	100	130	4250	0,075
40	5	8	150	210	2600	0,11
60	8	9	170	210	1760	0,11

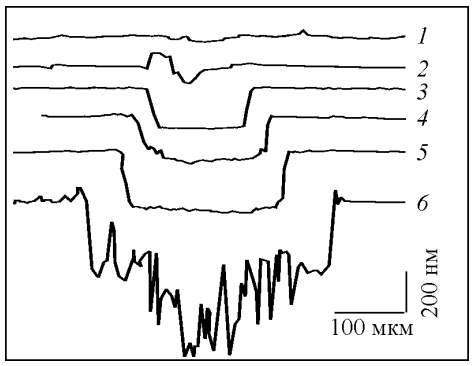


. 8. т т
тт - т т W Se C,
20 т.% .



в

. 9. т т W Se C,
20 (*а*), 40 (*б*) 60 т.% (*с*),
тт - т т
10^4 т .



. 10. II ш , -
ш т тт - т
т W Se (20 т. %): *1* 10^2; *2* 10^3;
3 10^4; *4* 10^5; *5* $4 \cdot 10^5$; *6* $8 \cdot 10^5$ т .

осажденных покрытий могла быть обусловлена особенностями их структурно-фазового состояния. Анализ результатов, опубликованных в [23, 24], показал, что твердость лазерно-осажденных покрытий W – Se – C заметно превосходила твердость покрытий, полученных ионно-плазменным распылением. Твердость покрытий толщиной более 1 мкм, в которых отношение атомных концентраций Se/W составляло 1,4 и более, не превышала 4 ГПа. При этом твердость ионно-плазменных покрытий во многом определялась концентрацией кислорода, который вызывал формирование относительно твердых включений оксида вольфрама по всему объему покрытия. Твердость заметно возрастала только при достаточно высоких концентрациях углерода (более 60 ат.%), но не превышала 6 ГПа.

Трибоиспытания покрытия W – Se – C, содержащего 20 ат.% углерода, показали, что приработка контактных поверхностей заканчивалась через несколько десятков циклов трения, и далее величина силы трения слабо зависела от положения контртела. В начальный момент максимальное значение коэффициента трения составляло ~0,17. После приработки это значение упало до 0,04. Такое низкое значение сохранялось около 10^3 циклов. Сопоставление результатов измерения коэффициента трения (рис. 8) и глубины образующейся лунки (рис. 9 и 10) показало, что твердосмазочный слой толщиной 250 нм изнашивался примерно через 10^4 циклов трения. Наиболее низкое значение коэффициента трения, равное 0,04, реализовалось на этапе скольжения контртела в лунке глубиной ~100 нм. Утонение твердосмазочного слоя вызывало увеличение коэффициента трения до 0,08 – 0,1. С 10^4 до 10^5 циклов трения глубина лунки изнашивания практически не изменилась.

Изнашивание твердосмазочного слоя до a-C подслоя не вызвало резкого роста коэффициента трения. После 10^5 циклов трения начиналось более интенсивное изнашивание углеродного слоя (рис. 10). Это приводило к углублению лунки изнашивания без ее существенного уширения. На этом этапе слой W – Se – C, вероятно, не оказывал влияния на трение, поэтому коэффициент трения повышался до 0,15. При этом на дне лунки формировался достаточно гладкий рельеф с высотой неровностей не более 10 нм. После полного изнашивания углеродного слоя (примерно через $8 \cdot 10^5$ циклов) начиналось быстрое изнашивание стальной основы, сопровождающееся формированием развитого рельефа с высотой неровностей до 0,5 мкм.

Увеличение нагрузки на контртело до 5 Н приводило к заметному снижению коэффициента трения по углеродному слою без существенного влияния на его износостойкость. На протяжении всего периода испытания при нагрузке 5 Н значение коэффициента трения было практически в 1,5 раза ниже, чем при нагрузке 2 Н. Полное изнашивание двухслойного покрытия при нагрузке 5 Н произошло примерно через $7{,}2 \cdot 10^5$ циклов. При этом отмечался резкий рост максимального значения коэффициента трения. Если при скольжении в центре лунки коэффициент трения составлял 0,15, то в точках разворота он возрастал до 0,35. Это приводило к достаточно быстрому росту глубины лунки, которая составила 1,8 мкм после $8 \cdot 10^5$ циклов трения.

Проведенные в работе фреттинг-испытания созданного покрытия в настоящее время распространены не так широко, как испытания по методике скольжения шарика по диску. Однако для сравнительного анализа полученных результатов вполне можно использовать результаты [25]. В [25] проводили фреттинг-испытания широко распространенных покрытий на основе дисульфида серы. Исследовали покрытия из чистого дисульфида молибдена и легированного титаном (MoS_2/Ti). Для формирования покрытий использовали широко применяемый метод магнетронного распыления на установке Balzers BAI640R (WTCM, Belgium). Условия испытаний во многом совпадали с условиями, реализованными в представленной работе. Для улучшения сцепления твердосмазочного слоя со стальной основой предварительно осаждали слой титана толщиной 100 нм. Толщина покрытий на основе MoS_2 составляла 1,5 мкм, начальное значение коэффициента трения — 0,6. Период приработки для покрытия из чистого MoS_2 превышал 10^3 циклов. После этого коэффициент трения сохранялся на уровне ~0,1 в течение $3 \cdot 10^4$ циклов. Покрытие MoS_2/Ti не требовало приработки, однако коэффициент трения достаточно быстро возрастал в процессе испытания, достигая значения 0,3 после $3 \cdot 10^4$ циклов. Это показало, что покрытие MoS_2/Ti плохо противостоит фреттинг-износу.

Особенности динамики изнашивания лазерно-осажденного покрытия W – Se – C на алмазоподобном подслое, заключающиеся в очень слабом изнашивании a-C слоя при утонении твердосмазочного покрытия и сохранении низкого значения коэффициента трения, могли быть обусловлены наноструктурными характеристиками покрытия W – Se – C. При постепенном изнашивании этого покрытия твердые шарообразные частицы β-W, вероятно, перемещались в глубоко залегающие слои и скапливались на границе с твердым a-C слоем. Толщина такого слоя, вероятно, сопоставима с размером частиц β-W и могла составлять несколько десятков нанометров. Сохранение твердосмазочной фазы WSe_2 в окружении "наношаров" обеспечивало их эффективное перемещение с вращением в контактной области. В результате, с одной стороны, исключался непосредственный контакт контртела с a-C-слоем, с другой стороны, происходило трибомеханическое модифицирование поверхности a-C-слоя. Второй процесс необходим для обеспечения достаточно низкого коэффициента трения при сухом трении скольжения по a-C-покрытию. Известно, что без приработки контактной зоны коэффициент трения по a-C-покрытию может достигать 0,5. Для приработки часто требуется более 10^3 циклов трения [26].

При повышении концентрации углерода антифрикционные свойства покрытий W – Se – C несколько ухудшались, однако заметно возрастала износостойкость (табл. 2). Износ покрытий оценивали по объему материала, удаленного из области трения. Следует отметить, что максимальные значения коэффициента трения при фреттинге в одном цикле не превышали средние значения более чем на 10%. Таким образом, высокая концентрация углерода позволяла повысить износостойкость покрытия W – Se – C в 2,5 раза. При этом коэффициент трения в контакте с инертным керамическим контртелом при испытании во влажном воздухе возрастал не более чем в 1,5 раза.

Заключение

Покрытия W – Se – C, формируемые импульсным лазерным осаждением при комнатной температуре стальной подложки, обладают высокой плотностью, твердостью и качественными трибологическими свойствами. Эти свойства покрытий обеспечиваются наноструктурными особенностями, заключающимися в образовании многофазной структуры, содержащей квазикристаллы WSe_2, инкапсулированные шарообразные включения β-W, а также аморфную углеродную фазу, в которой углеродные атомы образуют между собой sp^2- и sp^3-связи, а также, вероятно, W–C химические связи. Увеличение концентрации углерода до 60 ат.% вызывает повышение механических свойств и износостойкости покрытий при некотором снижении антифрикционных свойств в случае трения во влажной воздушной среде при комнатной температуре подложки.

Образование инкапсулированных шарообразных наночастиц β-W обусловлено особенностями

импульсного лазерного испарения синтезированных мишеней WSe_2 и не происходит при ионно-плазменном распылении таких же мишеней. Эти наночастицы, вероятно, могут играть важную роль в трибологических процессах в паре трения двух достаточно твердых материалов. Очень тонкий твердосмазочный слой (толщиной до нескольких десятков нанометров), содержащий инкапсулированные шарообразные наночастицы, обеспечивал достаточно низкий коэффициент трения и эффективную трибомеханическую приработку контактных поверхностей в паре трения Al_2O_3 – a-C.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП "Исследования и разработки по перспективным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы" с использованием исследовательского оборудования ЦКП МГТУ "Станкин" (госконтракт № 16.552.11.7052).

Литература

1. Holbery J.D., Pflueger E., Savan A., Gerbig Y., Luo Q., Lewis D.B., Munz W.-D. Alloying MoS_2 with Al and Au: structure and tribological performance. Surf. Coat. Technol., 2003, v. 169 – 170, p. 716 – 720.
2. Savan A., Simmonds M.C., Huang Y., Constable C.P., Creasey S., Gerbig Y., Haefke H., Lewis D.B. Effects of temperature on the chemistry and tribology of co-sputtered MoSx-Ti composite thin films. Thin Solid Films, 2005, v. 489, p. 137 – 144.
3. Basnyat P., Luster B., Muratore C, Voevodin A.A., Haasch R., Zakeri R., Kohli P., Aouadi S.M. Surface texturing for adaptive solid lubrication. Surf. Coat. Technol., 2008, v.203, p. 73 – 79.
4. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Киселев Г.А. Трибологические свойства твердосмазочных покрытий на основе легированного диселенида вольфрама. Упрочняющие технологии и покрытия, 2006, № 10, с. 38 – 44.
5. Aouadi S.M., Paudel Y., Simonson W.J., Ge Q., Kohli P., Muratore C., Voevodin A.A. Tribological investigation of adaptive $Mo_2N/MoS_2/Ag$ coatings with high sulfur content. Surf. Coat. Technol., 2009, v. 203, p. 1304 – 1309.
6. Noshiro J., Watanabe S., Sakurai T., Miyake S. Friction properties of co-sputtered sulfide/DLC solid lubricating films. Surf. Coat. Technol., 2006, v. 200, p. 5849 – 5854.
7. Polcar T., Evaristo M., Cavaleir A. Comparative study of the tribological behavior of self-lubricating W–Se–C and Mo–Se–C sputtered coatings. Wear, 2009, v. 266, p. 388 – 392.
8. Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleir A. Mechanical and tribological properties of sputtered Mo–Se–C coatings. Wear, 2009, v. 266, p.393 – 397.
9. Koch T., Evaristo M., Pauschitz A., Roy M. Nano-indentation and nanoscratch behavior of reactive sputtered deposited W–S–C film. Thin Solid Films, 2009, v. 518, p.185 – 193.
10. Tomala A., Roy M, Franek F. Nanotribology of Mo–Se–C films. Philosophical Magazine, 2010, v. 90, no. 29, p. 3827 – 3843.
11. Holmberg K., Ronkainen H., Laukkanen A., Wallin K. Friction and wear of coated surfaces — scales, modeling and simulation of tribomechanisms. Surf. Coat. Technol., 2007, v. 202, p. 1034 – 1049.
12. Muratore C., Voevodin A.A. Control of molybdenum disulfide basal plane orientation during coating growth in pulsed magnetron sputtering discharges. Thin Solid Films, 2009, v. 517, p. 5605 – 5610.
13. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Смирнов А.Л., Ковешников А.В. Особенности разлета лазерного факела и формирование пленок MoS_x при импульсном лазерном осаждении в буферном газе. Перспективные материалы. 2001, № 1, с. 82 – 86.
14. Hu J.J., Bultman J.E., Muratore C., Phillips B.S., Zabinski J.S., Voevodin A.A. Tribological properties of pulsed laser deposited Mo–S–Te composite films at moderate high temperatures. Surf. Coat. Technol., 2009, v. 203, p. 2322 – 2327.
15. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Неволин В.Н. О механизме формирования химического состава тонкопленочных слоев из дихалькогенидов переходных металлов при импульсном лазерном осаждении. ЖТФ, 2010, т. 80, с. 120 – 128.
16. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V., Celis J.-P. Pulsed laser deposition of antifriction thin-film $MoSe_x$ coatings at the different vacuum conditions. Surf. Coat. Technol., 2007, v. 201, p. 7813 – 7821.
17. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Киселев Г.А. Трибологические свойства алмазоподобных углеродных покрытий, сформированных на стали ионно-ассистированным осаждением из импульсной лазерной плазмы. Упрочняющие технологии и покрытия, 2006, № 6, с. 34 – 40.
18. Неволин В.Н., Романов Р.И., Смирнов А.Л., Смирнов Н.И., Фоминский В.Ю. Трибологические свойства и синергетический эффект двухслойного WSe_x(Ni)/*a*-C покрытия. Перспективные материалы, 2003, № 5, с. 70 – 77.
19. Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Titov V.I., Scharff W. Tribological properties of pulsed laser deposited WSe_x(Ni)/DLC coatings. Tribology Letters, 2004, v. 17, p. 289 –294.
20. Walck S.D., Zabinski J.S., Donley M.S., Bultman J.E. Evolution of surface topography in pulsed-laser-deposited thin films of MoS_2. Surf. Coat. Technol., 1993, v. 62, p. 412 – 416.
21. Voevodin A.A., O"Neill J.P., Zabinski J.S. Tribological performance and tribochemistry of nanocrystalline WC/amorphous diamond-like carbon composites. Thin Solid Films, 1999, v. 342, p. 194 – 200.
22. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 2004, v. 362, p. 2477 – 2512

23. Evaristo M., Polcar T., Cavaleiro A. Synthesis and properties of W–Se–C coatings deposited by PVD in reactive and non-reactive processes. Vacuum, 2009, v. 83, p. 1262 – 1265.
24. Evaristo M., Polcar T., Cavaleiro A. Can W-Se-C coatings be competitive to W–S–C ones? Plasma Process. Polym., 2009, v. 6, p. S 92 – S95.
25. Zhu X., Lauwerens W., Cosemans P., Van Stappen M., Celis J.P., Stals L.M., He J. Different tribological behavior of MoS_2 coatings under fretting and pin-on-disk conditions. Surf. Coat. Technol., 2003, v. 163 – 164, p. 422 – 428.
26. Voevodin A.A., Jones J.G., Back T.C., Zabinski J.S., Strel'nitzki V.E., Aksenov I.I. Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions. Surf. Coat. Technol., 2005, v. 197, p. 116 – 125.

Григорьев Сергей Николаевич — Московский государственный технологический университет "Станкин" (г. Москва), доктор технических наук, профессор, ректор. Специалист в области разработки и создания технологического оборудования для нанесения покрытий плазменными методами. E-mail: sgrigor@stankin.ru.

Фоминский Вячеслав Юрьевич — Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физики тонких пленок, наноструктур и пучковых технологий модифицирования поверхности. E-mail: vyfominskij@mephi.ru.

Романов Роман Иванович — Московский государственный технологический университет "Станкин" (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области импульсного лазерного осаждения тонкопленочных структур различного функционального назначения. E-mail: limpo2003@mail.ru.

Неволин Владимир Николаевич — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии наук (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора. Специалист в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.