

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 520.84

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕРФЕЙСНЫХ ПЛЕНOK
Ni И Ti НА АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
НАНОСЛОИСТЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ WS₂/g-C**

© 2023 г. Р. И. Романов^а *, Д. В. Фоминский^а,
В. А. Касьяненко^а, М. Д. Грицкевич^а, В. Ю. Фоминский^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия

*E-mail: limpo2003@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Методом реакционного импульсного лазерного осаждения созданы модельные тонкопленочные покрытия, содержащие ламинарные пленки WS₂ и пленки углерода^а нанометровой толщины. Для активирования роста графитоподобного состояния, пленки углерода (g-C) осаждались на поверхность пленок никеля или титана, формируемых между слоями WS₂ и g-C. Обнаружена склонность покрытия WS₂/Ni/g-C/WS₂ к проявлению очень низкого коэффициента трения (менее 0.013) при испытаниях в сухом воздухе без смазки. Покрытие с титановой интерфейсной пленкой такими свойствами не обладало. Структурное состояние покрытия до и после трибоиспытания контролировалось методом микрорамановской спектроскопии (МРС). Выявлены возможные причины различного поведения покрытий с выбранными металлическими пленками-катализаторами.

Ключевые слова: тонкие пленки, коэффициент трения, износ, аморфная структура

DOI: 10.56304/S2079562922050396

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений в области снижения трения в ответственных узлах — создание тонкопленочных покрытий, которые должны обеспечивать стабильное снижение коэффициента трения в различных возможных условиях эксплуатации [1–3]. В последнее время особое внимание привлекают покрытия, проявляющие эффект суперсмазки, при котором коэффициент трения не превышает 0.01. Этот эффект достигается за счет выбора химического состава и формирования определенного структурного состояния тонкопленочных покрытий, содержащих нано-размерные компоненты из дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) и/или определенных модификаций углерода [1, 4–6]. Физическая и химическая картина явления суперсмазки пока слабо изучена, поэтому подбор компонентов в таких покрытиях проводится эмпирически. Требуется всестороннее дополнительные исследования тех факторов, которые во многом определяют характер трибо-индуцированных процессов в поверхностном слое покрытия, влияющих на коэффициент трения.

В представленной работе проведены трибологические исследования на модельной системе эле-

ментов, содержащей нанослой твердой смазки WS₂ и углерода. Реализованы такие условия получения WS₂, при которых пленки имеют кристаллическую структуру с базисной ориентацией. Слои углерода формировались при повышенной температуре для активирования процессов графитизации. Также учитывались опубликованные сведения о влиянии металлов, в частности Ni, на активирование процессов формирования графено-подобных пленок [7]. Для сравнения создавались как пленки никеля, так и титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки WS₂ создавались методом реакционного импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Пленки металлов и углерода создавались методом ИЛО в вакуумных условиях. Для реализации реакционного ИЛО в вакуумную камеру устанавливалась мишень WO₃. Камера откачивалась турбомолекулярным наносос до давления остаточных газов не выше 10⁻³ Па. Мишени облучалась лазером Solar LQ529 в реакционном газе (сероводороде, H₂S) при давлении 40 Па. Использовался лазер Nd⁺:ИАГ с длиной волны излучения 1064 нм, длительностью импульсов 15 нс, энергией в им-

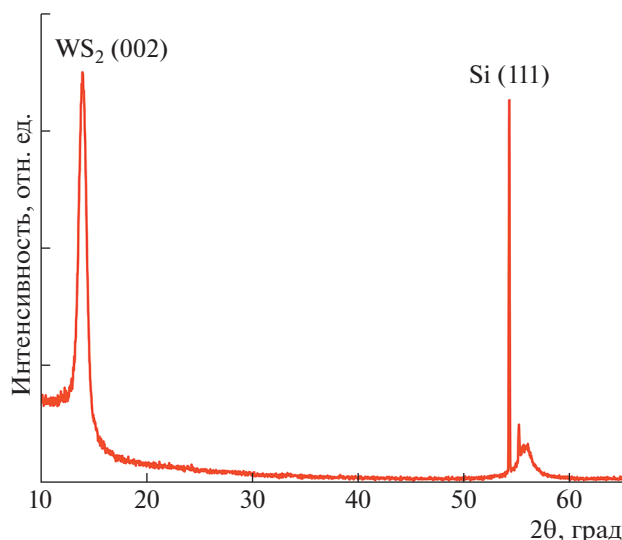


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма для пленки WS_2 , осажденной на подложку Si методом реакционного ИЛО.

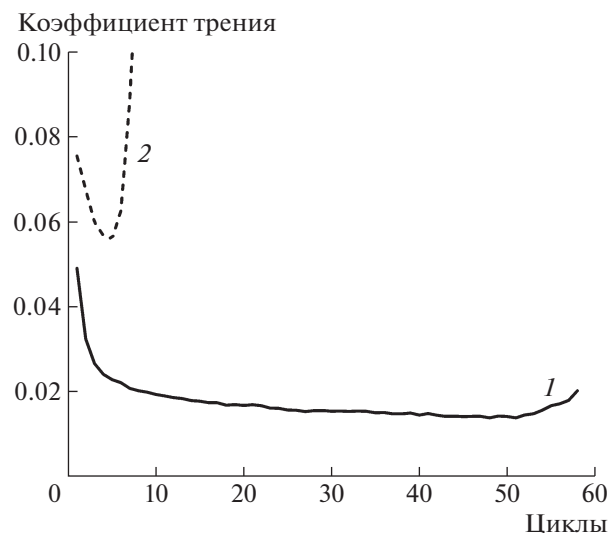


Рис. 2. Изменение среднего коэффициента трения при трибоиспытаниях тонкопленочных покрытий, содержащих Ni (1) и Ti (2) интерфейсные пленки, соответственно.

пульсе от 40 мДж, частотой следования импульсов 20 Гц. В качестве подложек для покрытий использовались полированные пластины кремния. Для получения пленок металлов и углерода проводилась абляция мишеней Ni, Ti и стеклоуглерода. Температура подложек при осаждении пленок WS_2 составляла 500°C . Затем подложка охлаждалась и проводилось осаждение металлической пленки. На следующем этапе образец нагревался до 700°C и осаждалась углеродная пленка. Внешний слой создавался осаждением WS_2 при 500°C . Толщина слоев составляла примерно 10 нм.

Структурное состояние пленок исследовалось методом рентгеновской дифракции в режиме скользящего пучка и методом MPC. Трибологические исследования проводились на трибометре Anton Paar TRB3 в режиме возвратно-поступательного движения шарика по диску с покрытием. В качестве контртела использовался стальной шарик (марка стали 100Cr6) диаметром 6 мм. Нагрузка на шарик составляла 1 Н. Средняя скорость скольжения шарика не превышала 1 см/с. Длина трека скольжения равнялась 5 мм. Испытания проводились в атмосфере азота при комнатной температуре. Азот вытеснял воздух из камеры испытания, в итоге относительная влажность среды не превышала 5%. Треки износа исследовались методами оптической микроскопии, профилометрии и MPC на спектрометре LabRAM Evolution (Horiba Scientific). Использовалось излучение лазера с длиной волны 532 нм. Диаметр анализирующего лазерного пучка не превышал 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты структурного исследования созданных пленок WS_2 . Анализ дифрактограммы показал, что для осажденных пленок характерна текстура, при которой базисные плоскости гексагональной решетки $2H-WS_2$ ориентированы параллельно поверхности подложки. На это указывает доминирование пика (002) в рентгенограмме и отсутствие отражений от плоскостей, ориентированных перпендикулярно этой плоскости.

Результаты измерения коэффициента трения для созданных образцов показаны на рис. 2. Треки износа, их глубинные профили, а также износ контртел показаны на рис. 3 и 4. Видно, что покрытие с пленкой никеля проявляет хорошие антифрикционные свойства. Минимальные значения среднего коэффициента трения составили 0.013. При этом через 60 циклов полного износа покрытия не наблюдалось. На поверхности покрытия образовалась лунка округлой формы и с относительно гладкой поверхностью. Глубина лунки не превышала 15 нм, ширина составляла 120 мкм. Продукты износа налипали на контактное тело на фронтальных участках, что указывало на хорошее сцепление слоев покрытия и подложки. Намечающийся рост коэффициента трения вероятно был обусловлен удалением слоев WS_2 и, возможно, g-C и появлением контакта с никелевой пленкой. На это указывали результаты MPC исследования трека (приведены ниже).

Для образца с титаном характерен более высокий начальный коэффициент трения, некоторое снижение коэффициента трения (до ~0.06) на

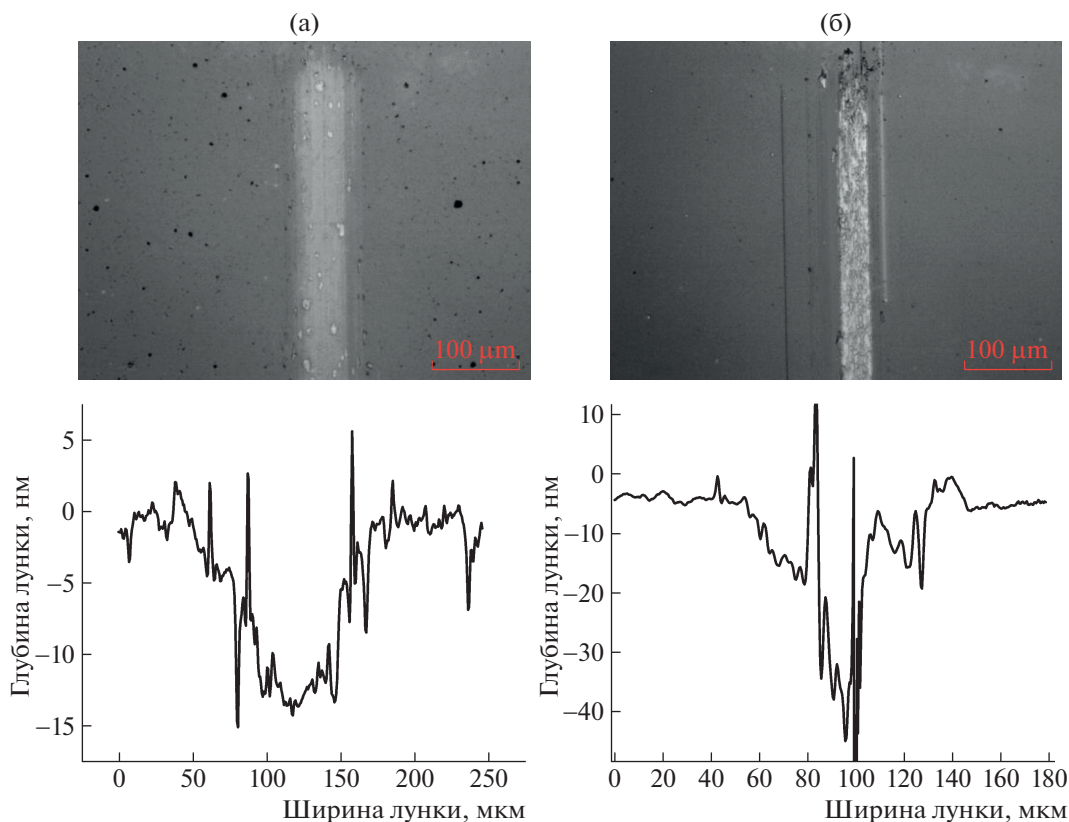


Рис. 3. Треки и лунки износа, образовавшиеся на четырехслойных покрытиях, полученных на кремнии последовательным осаждением нанослоев WS_2 , металла (Ni, Ti), углерода и WS_2 (а) Ni и (б) Ti интерфейсные пленки. Длительность трибоиспытаний указана на рис. 2.

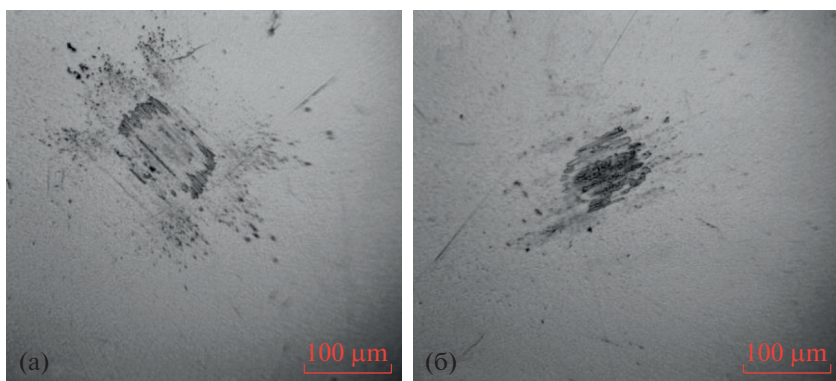


Рис. 4. Оптические изображения контактных площадок на стальных шариках, которые образовались после трибоиспытаний покрытий, содержащих интерфейсные пленки (а) Ni и (б) Ti.

этапе приработки и затем резкий рост коэффициента трения. Профилирование трека показало, что рост коэффициента трения был обусловлен разрушением покрытия и формированием контакта контртела с кремнием. Продукты износа налипали на контртело по периметру контактной площадки, что указывало на слабое сцепление слоев покрытия. МРС исследования показали,

что износ покрытия до кремниевой подложки наблюдался только в локальных участках, где глубина трека превышала 45 нм. В других же участках протекало налипание продуктов износа, в результате чего контакт с контртелом формировался в более узкой области трека (менее 100 мкм).

На рис. 5а, 5б приведены МР спектры, измеренные для покрытий в различных участках трека

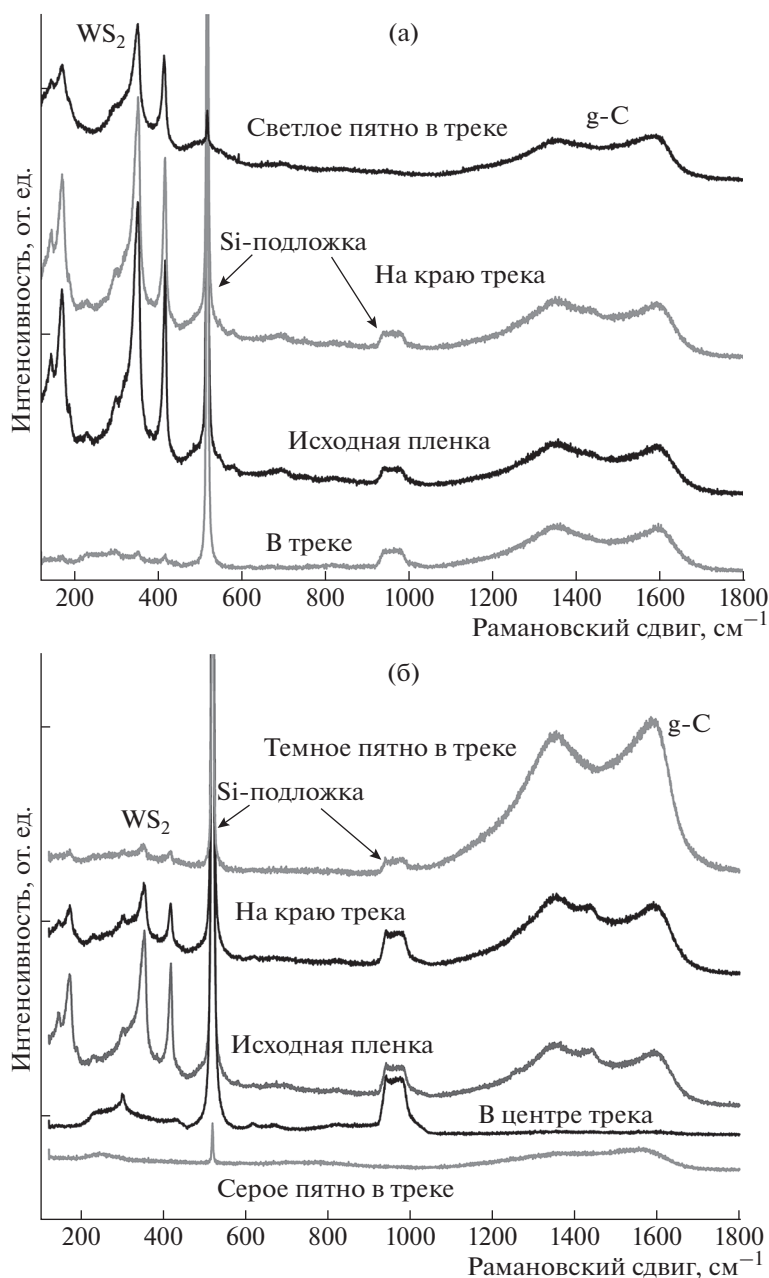


Рис. 5. МР спектры, измеренные для исходных покрытий и в различных участках треков износа для покрытий, содержащих (а) Ni и (б) Ti интерфейсную пленку.

износа, образовавшегося после трибоиспытаний в режимах, указанных на рис. 2. На спектрах исходных пленок (вне трека износа) видны пики, характерные для гексагональной фазы WS_2 : $LA(M)$ (173 см^{-1}), $E_2(\Gamma)$ (350 см^{-1}) и $A_1(\Gamma)$ (418 см^{-1}) а также графитоподобного углерода (пики “G” (1600 см^{-1}) и “D” (1346 см^{-1})). Следует отметить, что для образца с титановой пленкой после осаждения WS_2 на углеродную пленку в высокочастотном спектре появился пик в области 1435 см^{-1} . Пик в этом участке спектра возникал при осаждении углеро-

да в сероводороде при повышенном давлении этого газа [8]. Поэтому разумно объяснить появление такого пика формированием соединения C–S, которое может также содержать атомы кислорода и водорода. Соединение образовалось, вероятно, на стадии осаждения пленки WS_2 в результате внедрения серы в углерод. Титан мог оказаться катализатором этого процесса.

Анализ МР спектров для покрытия с никелем показал (рис. 5а), что износ протекал по механизму послойного удаления материала. Сначала про-

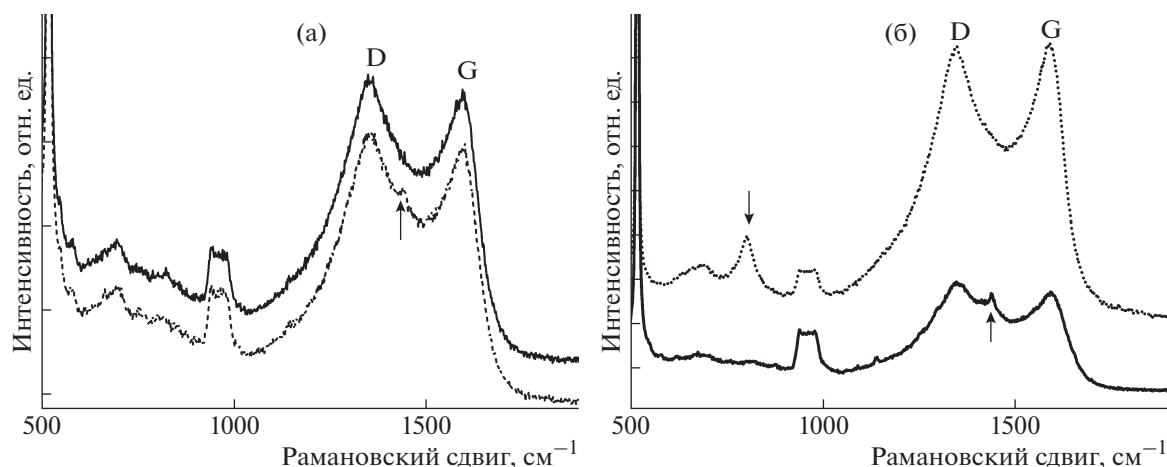


Рис. 6. Характерные спектры МРС для микрочастиц износа, сохранившихся на краях трека после трибоиспытаний: (а) покрытие с Ni и (б) покрытие с Ti.

текал износ пленки WS_2 , затем в контакт с контртелом вступал углеродный слой. Явного изменения в состоянии углеродной пленки при этом не наблюдалось. При износе покрытия, содержащего титановую пленку-катализатора, формировались участки, в которых сигнал от покрытия полностью отсутствовал. При этом в треке образовывались участки, с высоким содержанием углеродной фазы, в которой отсутствовало соединение C–S. Трибовоздействие как усиливало графитизацию, так и вызывало образование участков с выраженной аморфизацией.

МРС-исследования частиц износа на покрытии, содержащем никель, показали (рис. 6а), что они содержали WS_2 и графитоподобную фазы. При этом в целом состояние углеродной фазы практически не изменялось. Только для некоторых частиц обнаружено формирование фазы C–S, что проявилось в появлении слабого пика на 1440 см^{-1} . Можно предположить, что эти частицы могли формироваться из-за трибо-активированной миграции серы из пленки WS_2 в пленку g-C и затем удаляться из области контакта. Для частиц износа покрытия, содержащего титан, было характерно присутствие фазы C–S, а также более выраженная графитизация и образование оксидов вольфрама (пик на $\sim 800\text{ см}^{-1}$) (рис. 6б). Следует отметить, что однослойное покрытие WS_2 в аналогичных условиях испытаний демонстрировало коэффициент трения не ниже 0.04.

ВЫВОДЫ

Формирование многослойных покрытий, содержащих нанослои WS_2 и графитоподобного углерода, может обеспечивать достаточно низкий коэффициент трения (0.013) при испытаниях в

условиях пониженной влажности воздуха. “Встраивание” углеродных слоев между слоями WS_2 способствует формированию оптимальной текстуры пленок WS_2 , которая достаточно легко формируется только в пленках нанометровой толщины. Необходимо образование слоистой структуры, в которой плоскости скольжения ориентированы параллельно поверхности образца. При этом важную роль может играть природа металлических интерфейсных пленок, которые используются для активирования роста графитоподобного состояния углерода. Применение никеля оказывается предпочтительным по сравнению с применением титана, который вызывал формирование фазы C–S, повышенная концентрация которой оказывает негативное влияние на трибологические свойства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Zhenbin G., Xiaolong J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 413. P. 381–386. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.057>
2. Fominski V., Demin M., Nevolin V. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10 (4). P. 653. <https://doi.org/10.3390/nano10040653>
3. Григорьев С.Н., Фоминский В.Ю., Неволин В.Н. и др. // Перспект. матер. 2014. № 8. С. 31–41.
4. Berman D., Narayanan B., Cherukara M. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9 (1). P. 1164. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03549-6>

5. Jiang B., Zhao Z., Gong Z. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 520, P. 146303.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146303>
6. Cao H., Momand J., Syari'ati A. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 28843–28854.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06061>
7. Kumar P., Lahiri I., Mitra A. // Result Phys. 2019. V. 14. P. 102350.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102350>
8. Fominski V., Fominski D., Romanov R. *et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10 (12). P. 2456.
<https://doi.org/10.3390/nano10122456>

Effect of Interface Ni and Ti Films on Antifriction Properties of Nanolayer Thin-Film WS₂/g-C Coatings

R. I. Romanov^{1, *}, D. V. Fominskii¹, V. A. Kas'yanenko¹, M. D. Gritskevich¹, and V. Yu. Fominskii¹

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: limpo2003@mail.ru

Received July 06, 2022; revised July 06, 2022; accepted July 11, 2022

Abstract—Model thin-film coatings containing laminar WS₂ films and nanometer-thick carbon films are created by the reactive pulsed laser deposition technique. To activate the growth of the graphite-like state, the carbon films (g-C) were deposited on the surface of nickel or titanium films formed between WS₂ and g-C layers. It is found that the WS₂/Ni/g-C/WS₂ coating is apt to manifest a very low coefficient of friction (less than 0.013) in tests in dry air without lubrication. The coating with a titanium interface film does not possess such properties. The structural state of the coating before and after the tribotest was monitored by micro-Raman spectroscopy (MRS). Possible causes of the different behavior of coatings with the chosen metal film.

Keywords: thin films, coefficient of friction, wear, amorphous structure