

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

REGULATION OF ION BOMBARDMENT PARAMETERS FOR PREPARATION OF LOW-FRICTION COATINGS WITH IMPROVED PROPERTIES

Р.И. Романов¹, С.Н. Григорьев², В.Ю. Фоминский¹, М.А. Волосова²
R.I. Romanov¹, S.N. Grigoriev², V.Yu. Fominski¹, M.A. Volosova²

¹*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское ш. 31, Москва, Россия, e-mail: limpo2003@mail.ru*

²*Московский государственный технологический университет СТАНКИН, Вадковский пер.1, Москва, Россия*

Low-friction WSe_x coatings were prepared by pulsed laser deposition using two modes, i.e., the deposition under vacuum conditions and the deposition in a buffer gas (He) at a pressure of 2–10 Pa. Gas was used to change the energetic parameters of laser-induced atomic flux and to modify thus the conditions of the coatings growth. The modification of the structure and the composition of the coatings had a significant effect on their tribological behavior.

Приводятся результаты исследований по определению механизма влияния условий осаждения лазерно-иницированного плазменного потока на структурно-фазовые характеристики твердосмазочных покрытий и установлению корреляции между изменениями этих характеристик и модифицированием их трибологических свойств. В качестве объекта исследования выбран диселенид вольфрама, один из перспективных твердосмазочных материалов, проявляющий улучшенные по сравнению с традиционным материалом – дисульфидом серы – трибологические свойства при осложненных условиях (повышенные температуры и влажность). Тонкопленочные покрытия WSe_x создавались методом импульсного лазерного осаждения, которое проводилось как в вакуумных условиях (давление остаточного газа 10⁻⁴ Па), так и в буферном газе (гелии) при давлении 2- 10 Па. Температура подложки, изготовленной из стали марки ШХ-15, поддерживалась равной комнатной. Толщина покрытий составляла ~400 нм.

Химический состав покрытий исследовался методом обратного резерфордского рассеяния ионов гелия (ОРРИ). Для анализа трибологических свойств проводились испытания на машине трения по схеме “неподвижный шарик – вращающийся диск”. Триботесты проводились без смазки на воздухе с относительной влажностью ~50%. Шарик диаметром 3 мм был изготовлен из стали типа ШХ-15.

Нагрузка на шарик составляла 1 Н. Скорость скольжения была равна 10 см/с. После трибоиспытаний поверхность диска и стального шарика исследовалась методом оптической профилометрии и микроскопии.

Исследования методом ОРПИ показали (рис.1), что использование буферного газа, содержащего молекулы с малой массой, позволяло эффективно регулировать химический состав и структурное состояние покрытий WSe_x , формируемых осаждением лазерно-иницированного плазменно-парового потока. При давлении газа ~ 8 Па формировались покрытия стехиометрического состава ($x=2$). При этом из-за преимущественно малоуглового рассеяния потока атомов W и Se на легких молекулах гелия потери в скорости осаждения покрытий практически отсутствовали. Структура покрытий, полученных в г азе, характеризовалась более упорядоченной слоистой упаковкой атомов на наноровне, чем у вакуумно-осажденных покрытий.

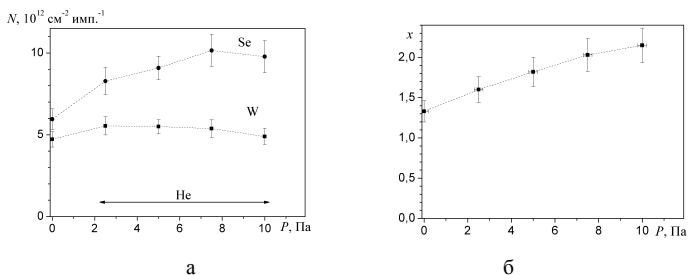


Рис. 1. Скорость осаждения W и Se (а) и их соотношение в покрытиях WSe_x (б) при осаждении лазерно-иницированного потока из мишени WSe_2 в вакууме и в He газе различного давления.

Динамика атомарного потока, образующегося в результате лазерного облучения мишени WSe_2 и перемещающегося в буферном газе заданного состава и давления, анализировалась с помощью математической модели [1]. Анализ энергетических распределений осаждаемых атомов Se и W, бомбардирующих растущее покрытие, показал, что после прохождения буферного газа концентрация высокоэнергетических частиц в потоке существенно уменьшалась, и максимум распределения смещался в область меньших энергий. Расчеты по методике [2] показали, что данный факт может обуславливать увеличение концентрации Se, так как коэффициент распыления Se заметно уменьшается при уменьшении энергии падающих частиц. Одновременно с подавлением преимущественного распыления Se буферный газ оказывал существенное влияние на эффективность дефектообразования, вызванного бомбардировкой покрытия

высокоэнергетичными частицами. Для оценки числа смещаемых в каскадных процессах атомов использовалась формула Кинчина-Пиза, согласно которой число смещенных атомов N_d зависит от энергии внедряющегося атома E_{impl} и эффективной пороговой энергии смещения E_d и рассчитывается по выражению $N_d = E_{impl}/2E_d$. Значение пороговой энергии смещения атомов в приповерхностной области существенно зависит от ряда факторов (дефектности структуры, химического состояния, локального окружения) и может составлять 10 – 20 эВ. В результате торможения потока существенно уменьшалась эффективность дефектообразования от внедрения атомов с энергиями 50 – 600 эВ. Расчеты среднего значения числа смещений на атом покрытия \bar{N}_d , вызванного бомбардировкой атомами Se и W, показали, что при осаждении в вакууме $\bar{N}_d \sim 4$, а при осаждении в гелии давлением 8 Па $\bar{N}_d \sim 2$. Очевидно, что сильно разупорядоченный характер упаковки атомов в WS_x покрытия, полученном в вакууме, обуславливался чрезмерно высокой дозой бомбардировки. Расчеты внутренних механических напряжений по результатам измерения изгиба кремниевой пластины показали, что для таких покрытий характерны высокие растягивающие напряжения величиной ~ 270 МПа. При осаждении в буферном газе тип напряжений не изменялся, однако величина напряжений уменьшалась примерно в два раза.

При осаждении покрытий на основе дихалькогенидов переходных металлов бомбардировка считается принципиально необходимой для активирования поверхности и инициирования процессов послойного наращивания атомной упаковки с базисной ориентацией. В случае превышения дозы бомбардировка может разрушать базисно-ориентированную упаковку атомов и стимулировать рост покрытий, в который базисные плоскости оказываются ориентированными перпендикулярно поверхности подложки. Нанокристаллы с такой ориентировкой решетки менее подвержены разрушению под воздействием бомбардирующих частиц, чем базисно-ориентированные нанокристаллы, так как падающие частицы могут эффективно каналировать между удаленными на относительно большое расстояние базисными плоскостями, не вызывая их разрушения. Вероятно, такие условия реализовались при осаждении покрытий WSe_x в He при давлении 8 Па.

Комплексные изменения химического и структурного состояния покрытий WSe_x , полученных в He газе при давлении 8 Па, обуславливали существенные изменения трибологических свойств покрытий, которые проявились в смене механизма разрушения и изнашивания (рис.2). Покрытия, полученные осаждением в вакууме,

обладали хорошими антифрикционными свойствами на начальном этапе тестирования. Коэффициент трения на влажном воздухе составлял 0,05. Однако они подвергались достаточно быстрому растрескиванию и полному разрушению при дальнейших испытаниях (после 300 циклов). В результате этого коэффициент трения возрастал до 0,5.

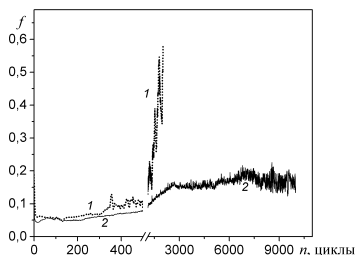


Рис.2. Влияние условий осаждения лазерно-иницированного потока на коэффициент трения покрытий WSe_2 , полученных в вакууме (1) и в He при давлении 8 Па (2).

Коэффициент трения для покрытия, полученного осаждением в He, оказался несколько ниже, чем для вакуумно-осажденного покрытия, и это покрытие изнашивалось в основном из-за постепенного удаления слоев WSe_2 . Локальные разрушения этого покрытия из-за нарушения адгезии развивались лишь после 3000 циклов. Однако полного отслаивания покрытия не происходило, и контакт контртела и покрытия в основном формировался на поверхности твердосмазочного слоя. В результате даже после 10^4 циклов скольжения коэффициент трения не превышал 0,15. Изменение механизма изнашивания покрытия обусловило существенно снижение скорости изнашивания стального контртела, коэффициент износа которого в паре с покрытием, полученным осаждением в гелии, уменьшился более чем на порядок по сравнению с вакуумно-осажденным покрытием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках базовой части государственного задания на НИР (Организация научных исследований).

1. S.N. Grigoriev, V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, A.G. Gnedovets, M.A.Volosova, Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 282 (2013) 607.
2. S.N. Grigoriev, V.Yu. Fominski, A.G. Gnedovets, R.I. Romanov, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 7000.