

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ
MATERIALS SCIENCES AND ENGINEERING, METALLURGY

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-3-183-189>
УДК 621.795.3;667.6;666.29;678.026.3



Оригинальная статья

И. П. Акула^{1*}, В. Г. Залесский¹, Н. М. Чекан¹, Е. В. Овчинников²

¹Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академика Купревича, 10, 220084, Минск, Республика Беларусь
²Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ
АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА**

Аннотация. Получены фторсодержащие покрытия алмазоподобного углерода (DLC, от англ. diamondlike carbon) методом CVD осаждения с использованием деструкции газообразных углеводородов высокоэнергетическим ионным источником с анодным слоем. Исследован химический состав, структура, поверхностная энергия, механо-трибологические характеристики синтезированного тонкопленочного материала. Показано, что содержание фтора в осажденных покрытиях достигает 31 ат.%. Установлено, что присутствие фтора в покрытии DLC способствует формированию нанодисперсных графитоподобных структур. Фторсодержащие покрытия с большим содержанием sp^2 -гибридизированных атомов углерода и фрагментов графита демонстрируют снижение твердости. Такие покрытия обладают очень низким коэффициентом трения на уровне 0,03–0,07 в силу малого значения поверхностной энергии, которая может быть снижена в 1,5 раза по сравнению с беспримесным DLC. Установлено, что различные содержания фтора в тонкопленочном материале алмазоподобного углерода по-разному сказываются на взаимодействии покрытия DLC с полярными/неполярными диэлектриками. Результаты исследований могут быть использованы для технологии получения твердосмазочных материалов в узлах трения машин и механизмов, а также представляют интерес для медицины, пищевой промышленности, производства пластмасс, химических волокон в качестве химически инертных и коррозионностойких покрытий.

Ключевые слова: алмазоподобный углерод, фтор, поверхностная энергия, твердость, трение, изнашивающая способность

Конфликт интересов: в составе авторского коллектива – член редакционной коллегии доктор физико-математических наук В. Г. Залесский.

Информация об авторах: Акула Игорь Петрович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0009-0003-6929-8335>. E-mail: shark@phti.by; Залесский Виталий Геннадьевич – доктор физико-математических наук, директор Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: v.zalesski@phti.by; Чекан Николай Михайлович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией наноматериалов и ионно-плазменных процессов Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: chekan@phti.by; Овчинников Евгений Витальевич – доктор технических наук, профессор кафедры машиноведения и технической эксплуатации автомобилей Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. E-mail: ovchin@grsu.by

Вклад авторов: Акула Игорь Петрович – формирование покрытий DLC : F, исследование механо-трибологических характеристик покрытий, написание и оформление текста статьи; Залесский Виталий Геннадьевич – постановка задач исследований, интерпретация результатов исследований, редактирование текста статьи; Чекан Николай Михайлович – исследование химического состава и структуры покрытий, интерпретация результатов исследований; Овчинников Евгений Витальевич – определение поверхностной энергии покрытия.

* Corresponding author / Автор, ответственный за переписку.

Для цитирования: Фторсодержащие покрытия алмазоподобного углерода / И. П. Акула [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2024. – Т. 69, № 3. – С. 183–193. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-3-183-193>

Поступила в редакцию: 18.04.2024

Доработанный вариант: 19.08.2024

Утверждена к публикации: 17.09.2024

Подписана в печать: 24.09.2024

Original article

Igor P. Akula^{1*}, Vitali G. Zalesski¹, Nikolai M. Chekan¹, Evgeniy V. Ovchinnikov²

¹Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus

²Yanka Kupala State University of Grodno,
22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus

FLUORINE CONTAINING DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS

Abstract. Fluorine containing diamond-like carbon (DLC) coatings were obtained by CVD deposition using the destruction of gaseous hydrocarbons by a high-energy ion source with an anode layer. The chemical composition, structure, surface energy, mechano-tribological characteristics of the synthesized thin-film material were studied. It has been shown that the fluorine content in the deposited coatings reaches 31 at.%. It has been established that the presence of fluorine in the DLC coating promotes the formation of nanodispersed graphite-like structures. Fluorine containing coatings with a high content of sp^2 hybridized carbon atoms and graphite fragments show a decrease in hardness. Such coatings have a very low coefficient of friction at the level of 0.03–0.07 due to the low surface energy, which can be reduced by 1.5 times compared to pure DLC. It has been established that different fluorine contents in thin-film diamond-like carbon material have different effects on the interaction of the DLC coating with polar/non-polar dielectrics. The research results can be used for the technology of producing solid lubricants in friction units of machines and mechanisms, and are also of interest for medicine, the food industry, the production of plastics, and chemical fibers as chemically inert and corrosion-resistant coatings.

Keywords: diamond-like carbon, fluorine, surface energy, hardness, friction, wear ability

Conflict of interest: the author's team includes a member of the Editorial Board Dr. Sci. (Physics and Mathematics) Vitali G. Zalesski.

Information about the authors: Igor P. Akula – Cand. Sci. (Engineering), Leading Researcher at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0009-0003-6929-8335>. E-mail: shark@phti.by; Vitali G. Zalesski – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Director at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: v.zalesski@phti.by; Nikolai M. Chekan – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Nanomaterials and Ion-Plasma Processes at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: chekan@phti.by; Evgeniy V. Ovchinnikov – Dr. Sci. (Engineering), Professor of the Department of Mechanical Science and Technical Operation of Automobiles at Yanka Kupala State University of Grodno. E-mail: ovchin@grsu.by

Contribution of the authors: Igor P. Akula – deposition of DLC : F coatings, study of the mechano-tribological characteristics of coatings, writing and design of the article; Vitali G. Zalesski – setting research objectives, interpreting research results, editing the text of the article; Nikolai M. Chekan – study of the chemical composition and structure of coatings, interpretation of research results; Evgeniy V. Ovchinnikov – determination of the surface energy of the coating.

For citation: Akula I. P., Zalesski V. G., Chekan N. M., Ovchinnikov E. V. Fluorine containing diamond-like carbon coatings. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 183–193 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-3-183-193>

Received: 18.04.2024

Modified: 19.08.2024

Approved for publication: 17.09.2024

Signed to the press: 24.09.2024

Введение. Углерод является достаточно активным химическим элементом, который может находиться в различных аллотропных состояниях. Например, в покрытиях алмазоподобного углерода содержатся структуры, характерные как для алмаза, так и графита по типу гибридизации химических связей. В то же время сами покрытия DLC (DLC, от англ. diamond-like carbon) представляют собой аморфный материал [1]. Легируя такого рода покрытия определенными добавками, можно управлять механическими свойствами, задавать требуемую электропроводимость, изменять поверхностную энергию, теплофизические, оптические и другие свойства [2, 3].

Сами легирующие добавки могут не только образовывать химическую связь с углеродом, но и внедряться в структуру материала по типу замещения, способствуя изменению соотношения sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода как в сторону увеличения, так и в сторону умень-

шения. В последние годы в литературе упоминается достаточно широкий спектр химических элементов, используемых для модификации тонкопленочных покрытий DLC [2, 3]. Наибольшее распространение получили следующие направления легирования DLC покрытий:

- добавки различных металлов, таких как Cu, Ti, Ni, Cr, Mo, W и др.;
- неметаллические добавки: N, Si, F.

Установлено, что покрытия DLC, модифицированные фтором (DLC : F), являются перспективным тонкопленочным материалом [4–8]. Соединения углерода с фтором образуют чрезвычайно прочную химическую связь, при этом поверхностная энергия принимает низкие значения [9], что находит широкое применение, например, в медицинской технике при создании имплантатов с высокой биосовместимостью, а также в трибологических приложениях. Свободная поверхностная энергия такого материала является определяющим фактором, который влияет на свойства поверхности и межфазных взаимодействий, таких как адсорбция, смачивание, адгезия и т. д.

Цель исследования – определить преимущества покрытий DLC : F, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-методом, от англ. Chemical vapor deposition) активацией молекул и радикалов реакционных углеводородных газов с использованием ионного источника с анодным слоем.

Формирование тонкопленочного материала DLC : F и методы его исследования. На рис. 1 приведена схема получения покрытия DLC : F с применением высокоэнергетического ионного источника с анодным слоем. В экспериментах использовалась вакуумная установка УВНИПА-1-001 (Россия), оборудованная источником ионов «Радикал» ИИ-4-0,15. Подложка (1), в качестве которой использовалась пластина кремния, устанавливалась с держателем (2) на центральной позиции планетарной карусели в вакуумной камере (3). Предварительно поверхность подложки для очистки от органических загрязнений обрабатывалась в течение 30 мин с помощью ионного источника (4) ионами аргона, напускаемого из баллона (8). Параметры работы ионного источника в режиме очистки были следующие: давление аргона – $1,8 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение – 3500 В, сила тока – 80 мА. Для повышения эффективности очистки на подложку подавалось отрицательное напряжение смещения 1000 В через блок (9). Остаточное давление в вакуумной камере перед формированием покрытия составляло $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для получения покрытия DLC : F использовались ацетилен (C_2H_2) и тетрафторметан (CF_4), которые напускались в вакуумную камеру их баллонов (10 и 9 соответственно). Скорость подачи реакционных газов регулировалась системой натекания газов (7). Варьируемым параметром выступало отношение парциальных давлений C_2H_2 и CF_4 . Контроль давления в вакуумной камере выполнялся вакуумметром (6), оснащенный датчиком давления ионизационного типа (5). В качестве основы для нанесения покрытий DLC : F использовались пластины полированного монокристаллического кремния. Условия осаждения покрытий DLC : F приведены в табл. 1.

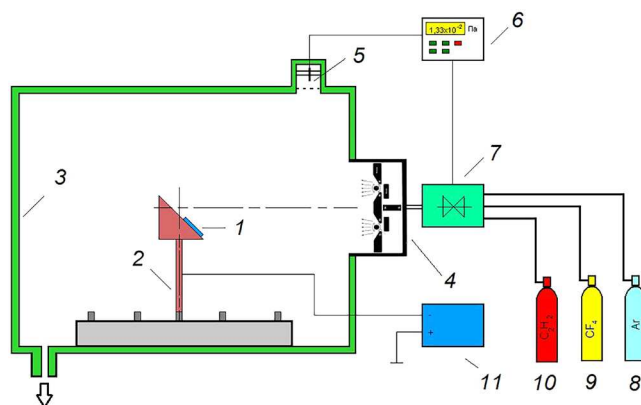


Рис. 1. Схема эксперимента по осаждению покрытий DLC : F: 1 – подложка; 2 – держатель подложки; 3 – вакуумная камера; 4 – ионный источник; 5 – датчик давления; 6 – вакуумметр; 7 – система натекания газов; 8 – баллон с Ar; 9 – баллон с CF_4 ; 10 – баллон с C_2H_2 ; 11 – блок напряжения смещения

Fig. 1. Scheme of the experiment on the deposition of DLC : F coatings: 1 – substrate; 2 – substrate holder; 3 – vacuum chamber; 4 – ion source; 5 – pressure sensor; 6 – vacuum meter; 7 – gas leakage system; 8 – Ar gas cylinder; 9 – CF_4 gas cylinder; 10 – C_2H_2 gas cylinder; 11 – offset voltage unit

Таблица 1. Условия осаждения покрытий DLC : F
Table 1. Conditions for the deposition of DLC : F coatings

№ образца	Давление (P, мПа)			Напряжение разряда (U, В)	Ток разряда (I, А)	Время осаждения (T, мин)
	C ₂ H ₂	CF ₄	общее			
1	2,7	–	2,7	1000	0,1	180
2	2,4	0,6	2,9–3,1			240
3	2,1	1,0	3,0–3,2			240
4	–	1,8	1,8			240

Толщина покрытия DLC : F измерялась на микроинтерферометре МИИ-4 (Россия). Информация о химическом составе сформированных покрытий была получена с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU (Чехия), оснащенного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 350 X-max 80 с безазотным детектором X-max 80 Standart. Структура тонкопленочного материала исследовалась методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (Беларусь). В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер с длиной волны 473 нм. Твердость покрытий определялась методом индентирования на микротвердомере Struers Duramin 5 (Дания) при нагрузке 25 г на алмазный наконечник Кнупа. Трибологические характеристики исследовались на трибометре (Беларусь), работающем по схеме «палец–диск» с использованием в качестве контртела шарика из стали ШХ15 с диаметром 5,5 мм и твердостью 63 HRC. Движение контртела осуществлялось по окружности с диаметром 20 мм при частоте вращения диска 80 об/мин без применения смазки. Нагрузка на образец составляла 1 Н. Исследование трибологических свойств проводилось при температуре $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ и относительной влажности окружающей среды 50 %. В связи с существенно более высокой твердостью покрытия DLC : F по сравнению с твердостью контртела процессы изнашивания контактирующих тел оценивались по объему материала, удаленного с контртела, по формулам определения объема шарового сегмента. Для исследования влияния содержания фтора в покрытии DLC : F на поверхностную энергию покрытия использовалась стандартная методика определения угла смачиваемости. В качестве исходных материалов применялось вазелиновое масло (неполярное вещество) и дистиллированная вода (полярное вещество).

Полученные результаты и их анализ. Как показало исследование, добавление фторсодержащего газа существенным образом сказывается на формировании покрытия DLC : F. На рис. 2 показана зависимость скорости роста покрытия от давления CF₄. Как можно видеть, на начальном этапе добавка небольшого количества тетрафторметана приводит к возрастанию скорости осаждения, вероятно, за счет уменьшения десорбции радикалов ацетилена и атомов углерода из-за повышения общего давления газов в вакуумной камере, что в свою очередь приводит к увеличению вероятности их встраивания в структуру растущего покрытия. Рост давления более 5 мПа вызывает линейное уменьшение скорости роста покрытия DLC : F. В условиях избытка CF₄ ионы фтора начинают действовать как травящий агент, способствующий образованию летучих соединений фтора с углеродом и их удалению откачной системой оборудования. Косвенно такое предположение подтверждается тем, что в атмосфере чистого газа CF₄ наблюдается формирование покрытия минимальной толщины порядка 0,10–0,12 мкм в течение даже 4 ч работы ионного источника.

Характерный спектр энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на примере образца № 3, на котором присутствуют линии углерода и фтора, а также основы – кремниевой пластины, представлен на рис. 3. Данные по элементному составу для всех образцов приведены в табл. 2. Можно видеть, что максимальное содержание фтора в покрытии достигает 31 ат.% при давлении фторметана порядка 10 мПа. Похожие результаты получены в [4], в данном исследовании покрытия DLC : F осаждались из смеси CF₄ : CH₄, где по мере роста содержания фторметана в газовой смеси увеличивалась концентрация фтора в покрытии. Также подобные результаты отмечены в работе [10], в которой тонкие пленки CF_x были получены методом магнетронного осаждения из смесей газов Ar/CF₄ Ar/C₄F₈. Сообщается, что в зависимости от давления реакционного газа содержание фтора в покрытии находилось в пределах 15–35 ат.%. Это коррелирует с результатами,

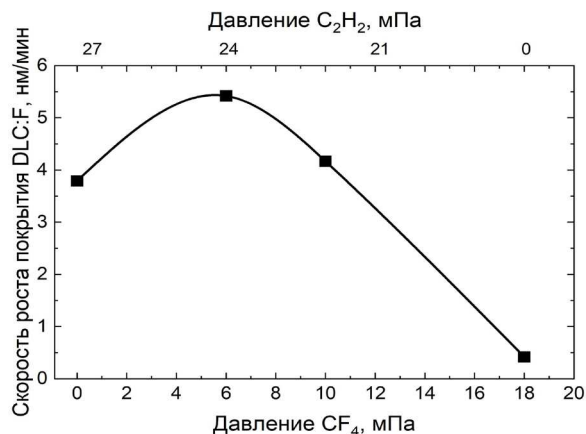


Рис. 2. Влияние давления CF₄ на скорость роста покрытия DLC : F

Fig. 2. Effect of CF₄ pressure on the growth rate of the DLC : F coating

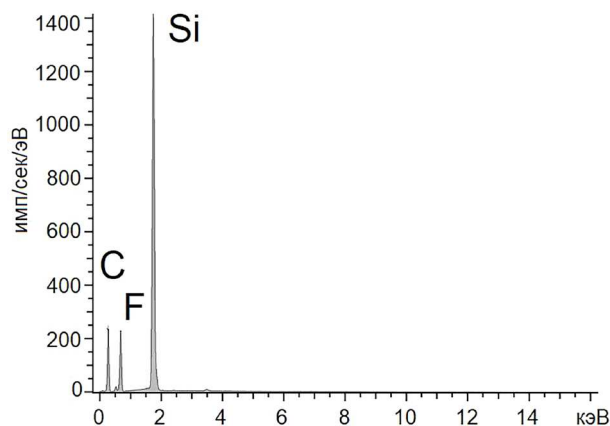


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр покрытия DLC : F

Fig. 3. Energy-dispersive spectrum of DLC : F coating

полученным авторами настоящей работы. Обращает на себя внимание тот факт, что полученное при разложении чистого фторметана покрытие (образец 4) содержит меньше фтора, чем покрытия, полученные при разложении смеси газов CH₂/CF₄. Вероятно, этот факт объясняется активной ролью «избыточного» фтора в качестве травителя, что согласуется с данными по скорости осаждения покрытия DLC : F (см. рис. 2).

Таблица 2. Содержание химических элементов в покрытии DLC : F

Table 2. Content of chemical elements in the DLC : F coating

Химический элемент	Содержание химического элемента, ат.%			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
C	100	94,33	68,76	84,67
F	0	5,67	31,24	15,33

На рис. 4 представлены обзорные спектры КРС для полученных покрытий. Предварительно все спектры были нормированы, то есть был вычтен фоновый сигнал фотолюминесценции, наличие которого является признаком частичной полимеризации формируемого покрытия [11]. Результаты показывают усиление асимметрии основного пика в области низких частот с ростом увеличения пропорции CF₄ : C₂H₂. Наиболее выражено этот эффект наблюдается для покрытия, полученного только из CF₄, когда на спектре становятся заметными два максимума в области 1400 и 1600 см⁻¹. Чтобы численно описать форму спектров, было выполнено разложение полученного сигнала на составляющие, соответствующие G- и D-пикам, характерным для алмазоподобных покрытий [12], определено их положение и ширина G пика, а также отношение интегральных интенсивностей D и G пиков I_D/I_G. Последний параметр является наиболее важным, так как низкочастотные колебания, соответствующие D-пику, означают наличие в покрытии DLC нанодисперсных графитоподобных структур, а его относительная интенсивность пропорциональна количеству графитоподобной

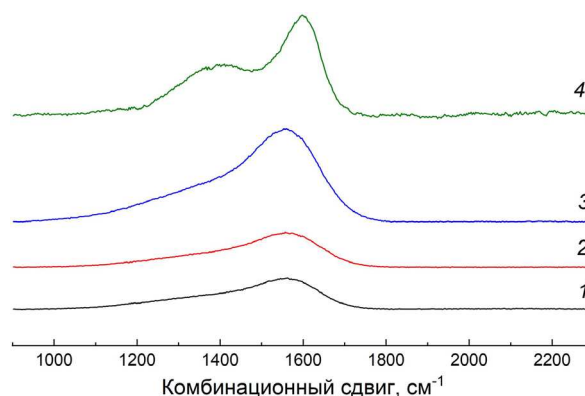


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света для покрытий DLC : F, полученных при частичном давлении CF₄ в газовой смеси 0 мПа (кривая 1), 6 мПа (кривая 2), 10 мПа (кривая 3), 18 мПа (кривая 4)

Fig. 4. Raman spectra for DLC : F coatings obtained at a partial pressure of CF₄ in a gas mixture of 0 mPa (curve 1), 6 mPa (curve 2), 10 mPa (curve 3), 18 mPa (curve 4)

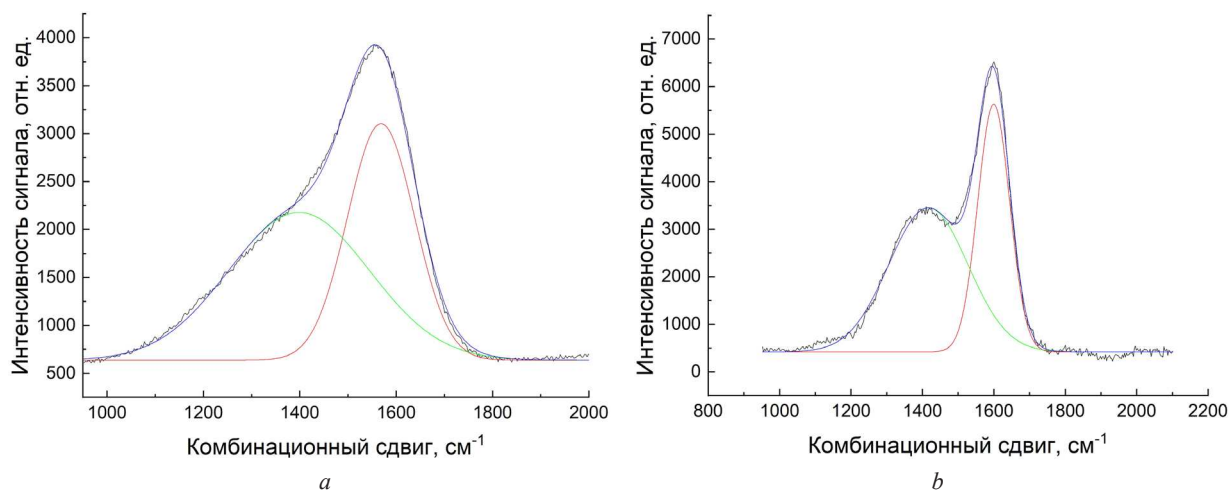


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света для образца 1 (a) и образца 4 (b)

Fig. 5. Raman spectra for the sample 1 (a) and for the sample 4 (b)

фазы. Результаты обработки спектров КРС для покрытий DLC (образец 1) и DLC : F (образец 4) приведены на рис. 5. Данные анализа спектров КРС представлены в табл. 3.

Результаты анализа спектров КРС показывают, что для покрытий, полученных при разложении смеси газов C_2H_2 и CF_4 , наблюдается незначительное смещение положения максимумов пиков D и G в область низких частот. В то же время увеличение содержания фтора в покрытии (см. табл. 2) приводит к повышению амплитуды сигнала G -пика при одновременном уменьшении его площади. Для D -пика наблюдается обратная картина. Таким образом, можно утверждать, что фтор в покрытии способствует росту отношения I_D/I_G и повышению графитной составляющей покрытия. Отдельно стоит упомянуть образец 4, полученный при деструкции только CF_4 в ионном пучке. Для такого материала структурные свойства существенно отличаются от предыдущих результатов, о чем говорит заметное смещение позиций D - и G -пиков в область высоких частот при минимальных значениях отношения I_D/I_G для всех полученных образцов покрытий, что означает уменьшение графитной составляющей вследствие ее преимущественного вытравливания фтором.

Таблица 3. Параметры спектров комбинационного рассеяния света для покрытий DLC : F

Table 3. Raman spectra parameters for DLC : F coatings

№ образца	Положение максимума пика, cm^{-1}		Ширина пика, cm^{-1}		I_D/I_G
	D	G	ΔD	ΔG	
1	1398,37	1568,53	0,70	163,87	0,76
2	1394,96	1568,26	0,64	148,05	0,89
3	1392,84	1564,25	0,55	145,46	0,90
4	1416,43	1599,54	0,61	89,48	0,69

В табл. 4 представлены результаты измерений, показывающие различный уровень взаимодействия покрытия с полярными/неполярными диэлектриками в соответствии с изменением содержания фтора в образце покрытия. Углы смачивания покрытия DLC : F при контакте с вазелиновым маслом имеют низкие значения, что говорит о гидрофильном характере взаимодействия между поверхностями. При этом по мере роста содержания фтора контактный угол существенно уменьшается. Иной характер носит взаимодействие фторсодержащего покрытия с дистиллированной водой. Контактные углы в данном случае имеют достаточно большие значения, что свидетельствует о преимущественно гидрофобном характере взаимодействия поверхностей.

Влияние содержания фтора в пленках алмазоподобного углерода на поверхностную энергию очень заметно. Как упоминается в [5], помимо небольшой доли $-C-CH-$ и $-C-O-$ связей, в покрытиях DLC : F присутствуют $C-C-$, $C-CF-$, $-CF-$ и $-CF_2-$ связи, где $C-C$ -связь является основой для тонкопленочного материала.

Таблица 4. Влияние содержания фтора на поверхностную энергию покрытий DLC : F

Table 4. Effect of fluorine content on the surface energy of DLC : F coatings

Параметр	Номер образца			
	1	2	3	4
Угол смачивания вазелинового масла, град	19,7	15,6	13,55	16,8
Угол смачивания водой, град	64,7	66,3	71,6	68,5
Дисперсионная компонента поверхностной энергии, мДж/м ²	8,3	6,4	2,7	4,9
Полярная компонента поверхностной энергии, мДж/м ²	82,4	76,0	59,4	69,5
Поверхностная энергия покрытия, мДж/м ²	90,8	82,3	62,2	74,4

Тип связей и их содержание изменяется с увеличением содержания фтора следующим образом: число C–CF-связей уменьшается, а число связей –CF увеличивается, в то время как поверхностная энергия уменьшается. В частности, при содержании фтора около 30 ат.% появляется связь –CF₂, содержание которой также увеличивается с ростом концентрации F. Связи, относящиеся к F, имеют соответствующую тенденцию влиять на поверхностную энергию. Таким образом, изменение поверхностной энергии в основном обусловлено сокращением числа C–CF-связей, а также ростом –CF- и –CF₂-связей с поверхностью покрытия. Влияние микроструктуры пленки на поверхностную энергию незначительно. Поверхностная энергия возникает от неуравновешенности сил между атомами или молекулами внутри и на границе раздела сред. Полярная составляющая является результатом взаимодействия постоянных и индуцированных диполей и образования водородных связей, тогда как дисперсионная компонента обусловлена силами взаимодействия, возникающими в результате флуктуаций пространственного распределения зарядов в молекулах [13]. Таким образом, изменение C–CF-, –CF- и –CF₂-связей в сторону уменьшения дисперсионной компоненты значительно снижает поверхностную энергию пленки.

Как видно из сопоставления данных табл. 2 и 4, имеет место монотонное уменьшение поверхностной энергии фторсодержащих покрытий DLC с увеличением содержания фтора. При этом данная зависимость для диапазона содержания фтора 0–31 ат.% является линейно убывающей, как показано на рис. 6. Наименьшую поверхностную энергию имеет образец 3 с содержанием фтора свыше 30 ат.%. Ее значение 62 мДж/м² в 1,5 раза ниже по сравнению с покрытием, не содержащим фтор.

Покрытия, полученные только из ацетилена, демонстрируют твердость порядка 35 ГПа (рис. 7). В то же время следует учесть тот факт, что толщина исследуемых образцов покрытий составляла около 0,3 мкм, потому измерялась твердость не самого покрытия, а системы «покры-

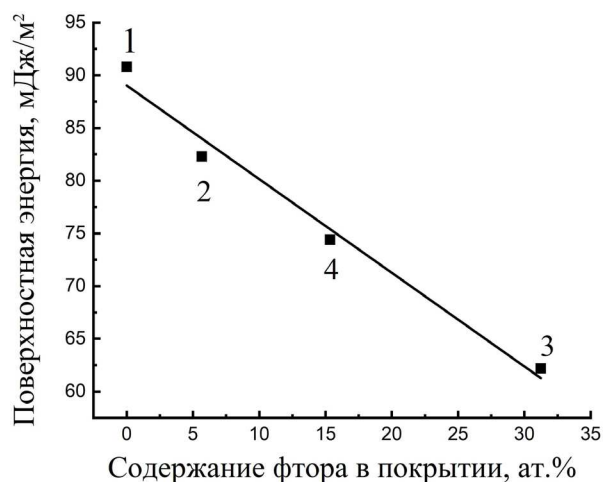


Рис. 6. Зависимость поверхностной энергии покрытия DLC : F от содержания фтора; 1–4 – номера образцов
 Fig. 6. Dependence of the surface energy of the DLC : F coating on the fluorine content; 1–4 – numbers of the sample

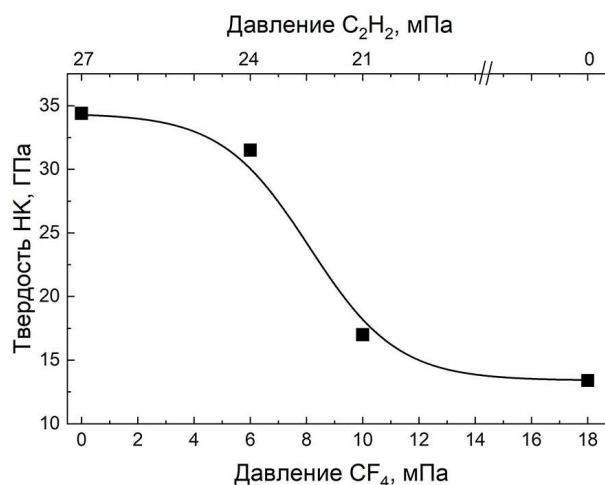


Рис. 7. Влияние отношения давления газов C₂H₂ : CF₄ на твердость покрытия DLC : F
 Fig. 7. Influence of the gas pressure ratio C₂H₂ : CF₄ on the hardness of the DLC : F coating

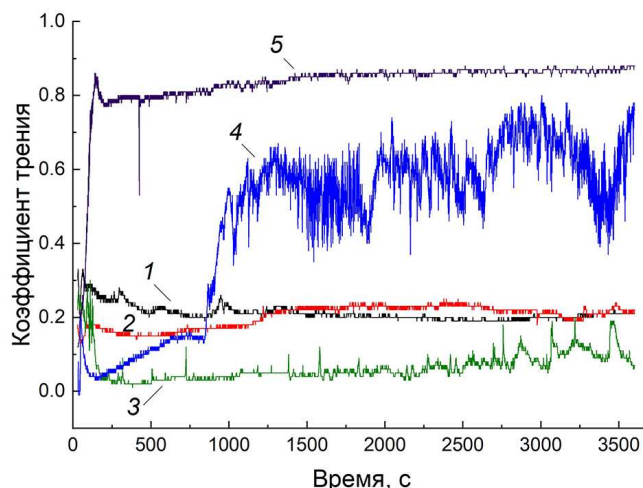


Рис. 8. Коэффициент трения покрытий DLC : F при давлении CF_4 0 мПа (кривая 1), 6 мПа (кривая 2), 10 мПа (кривая 3), 18 мПа (кривая 4), а также кремниевой основы (кривая 5)

Fig. 8. Coefficient of friction of DLC : F coatings at CF_4 pressure 0 mPa (curve 1), 6 mPa (curve 2), 10 mPa (curve 3), 18 mPa (curve 4), as well as silicon base (curve 5)

тие – основа», так как глубина индентирования составила около 30 % от толщины покрытия, что существенно больше регламентируемых < 10 % (ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников»). Это значит, что в действительности можно ожидать гораздо более высоких значений твердости полученных покрытий.

Результаты измерений показывают более чем двукратное снижение твердости до 14 ГПа по мере увеличения давления фтора в диапазоне 0–18 мПа. Аналогичные результаты получены в [5, 6], где в качестве газа-прекурсора углерода использовался метан и было установлено, что с увеличением отношения $CF_4 : CH_4$ твердость и модуль упругости покрытий DLC : F уменьшаются. Самая низкая твердость покрытия составляла 16 ГПа.

Одной из причин уменьшения твердости формируемой пленки являются изменения в ее микроструктуре с преобладанием содержания sp^2 -гибридизированных атомов углерода, то есть покрытия становятся более графитизированными при большем содержании фтора в них. Другой возможной причиной является уменьшение внутренних напряжений в покрытиях из-за содержания фтора в покрытиях [10].

Результаты трибологических испытаний представлены на рис. 8. Покрытия DLC, полученные при разложении ацетилен, демонстрируют устоявшийся коэффициент трения порядка 0,2. Небольшая добавка тетрафторметана к ацетилену в пропорции 1 : 1,6 существенно не изменила характер трения. В то же время в период приработки, в течение первых 10 мин испытаний, коэффициент трения покрытий составил около 0,16 и существенно ниже, чем для покрытий DLC (около 0,23). Рост отношения $CF_4 : C_2H_2$ до 1 : 2 позволил получить покрытие DLC : F с рекордно низким коэффициентом трения – порядка 0,03.

Однако после 40 мин испытаний коэффициент трения для данного образца вырос до 0,08, при этом на графике трения хорошо заметны выбросы сигнала по амплитуде до 0,15. Это характерно для пар трения, образующих довольно большое количество твердых частиц – продуктов изнашивания, попадание которых в зону контакта трибопары приводит к всплескам на кривой трения.

Для образца покрытия DLC : F, полученного в атмосфере только CF_4 , низкий коэффициент трения порядка 0,03 наблюдался в течение 3–5 мин после приработки контактирующих поверхностей. Затем наступило частичное разрушение покрытия в силу его малой толщины, что повлекло за собой увеличение коэффициента трения до значений 0,4–0,7.

Важной трибологической характеристикой твердых покрытий является их изнашивающая способность, определяемая по потере веса или объема контртела в результате, как правило, абразивного изнашивания. Для прецизионных пар трения, например подшипников качения, она часто выступает главной причиной выхода их из строя [14].

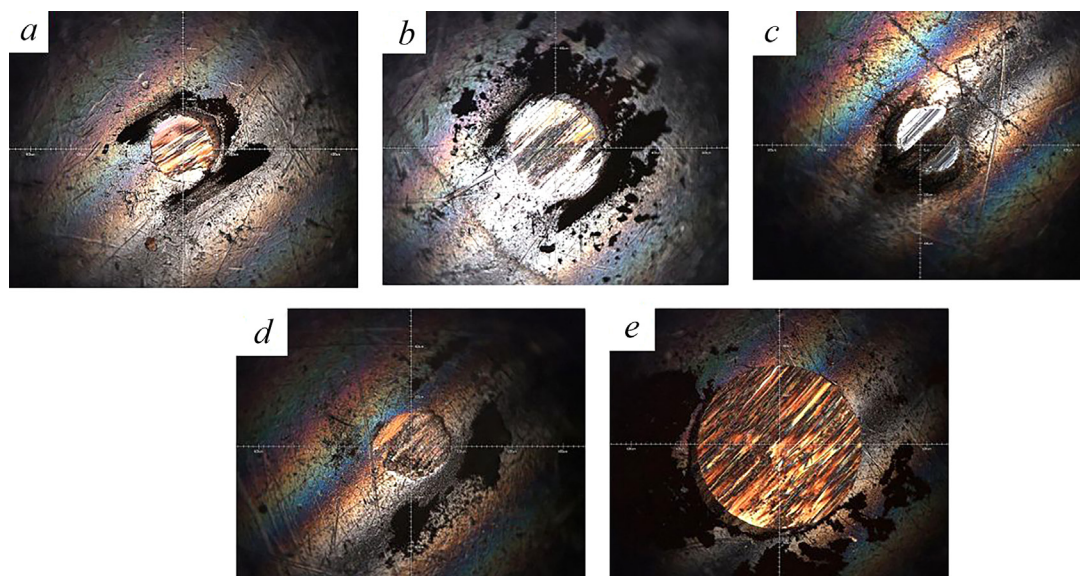


Рис. 9. Область износа контр-тела после трения с покрытием DLC : F, полученным при давлении CF_4 0 мПа (a); 6 мПа (b); 10 мПа (c); 18 мПа (d) и с чистым кремнием (e)

Fig. 9. Area of wear of the counter-body after friction with the DLC : F coating obtained at a CF_4 pressure of 0 mPa (a); 6 mPa (b); 10 mPa (c); 18 mPa (d) and with pure silicon (e)

На рис. 9 представлено полученное при увеличении 10^{\times} изображение области износа стального контртела, по которому можно характеризовать контактные процессы в зоне трения. Изнашивание стального шарика происходит равномерно и сопровождается формированием площадки в виде круга, что дает возможность довольно точно рассчитать износ контртела. На периферии дорожки трения скапливаются твердые частицы, являющиеся продуктами изнашивания стального шарика и в меньшей степени – покрытия (на рис. 9 они имеют вид черных размытых участков). Наличие интерференционных полос свидетельствует о разогреве зоны контакта и близлежащих участков, достаточном для формирования оксидных пленок металлов, из которых состоит контртело (цветные полосы в зоне трибологического контакта и вокруг них). Расчеты выделяющейся удельной тепловой мощности в зоне трения дают значения от 30 до 180 мВт/мм^2 для малых и сравнительно высоких коэффициентов трения соответственно, что вполне достаточно для значительного нагрева при испытаниях на трение в течение 1 ч. Данные по диаметру пятна контакта (\varnothing), объемного износа ($V_{\text{изн}}$) и скорости изнашивания контртела (W) при контакте с различными покрытиями DLC : F приведены в табл. 5.

Таблица 5. Износ контртела ШХ15

Table 5. Wear of counter-body ШХ15

Параметр	Номер образца				Образец без покрытия
	1	2	3	4	
Диаметр пятна контакта, \varnothing , мм	0,25	0,40	0,35	0,32	0,68
Объемный износ, $V_{\text{изн}}$, $\text{мм}^3 \cdot 10^{-5}$	7,2	47,5	27,8	19,4	398,3
Скорость изнашивания контртела, W , $\text{мм}^3/\text{Нм} \cdot 10^{-7}$	4,0	26,2	15,5	10,7	220,0

Присутствие фтора в покрытии алмазоподобного углерода несколько повышает износ контртела, но в то же время без покрытия этот параметр в 8–20 раз выше при трении стального шарика с таким материалом, как твердый полированный кремний. Износ покрытия в целом закономерно снижается с уменьшением коэффициента трения. Наименьшую изнашивающую способность имеет образец покрытия 1, полученный без фтора, для которого износ стального шарика по сравнению с кремниевой пластиной без покрытия уменьшается в 55 раз. Несмотря на то что фторсодержащие покрытия имеют значительно более низкие значения коэффициента трения, их изна-

шивающая способность является существенно более высокой. Возможным объяснением этому факту является особенность структуры фторированных DLC-покрытий, терминирующим элементом которых является фтор или фрагменты связей C–CF, –CF и –CF₂ [15]. Фтор, будучи сильным окислителем, при трибоконтакте активно взаимодействует с обновляемой поверхностью металла, вызывая его повышенное химико-абразивное изнашивание.

Заключение. Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что использование CVD метода получения покрытий из ионных источников позволяет получать покрытия DLC : F с содержанием фтора до 31 ат.%. Методами КРС показано, что присутствие фтора в покрытии DLC способствует формированию в нем нанодисперсных графитоподобных структур. Фторсодержащие покрытия DLC являются более мягким алмазоподобным материалом с большим содержанием sp²-связанных атомов углерода и фрагментов графита. Такие покрытия обладают очень низким (на уровне 0,03–0,07) коэффициентом трения в силу малого значения поверхностной энергии, которая при достаточно большом содержании фтора (порядка 30 ат.%) может быть снижена в 1,5 раза. На изнашивающую способность покрытий сильное влияние оказывает наличие фтора, вызывающее, по всей видимости, химико-абразивное изнашивание материала контртела.

Результаты исследований могут быть использованы для разработки технологии получения твердосмазочных материалов в узлах трения, представляющих интерес прежде всего для медицины, пищевой промышленности, производства пластмасс, химических волокон.

Список использованных источников

1. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Mater. Sci. Eng.* – 2002. – Vol. R37. – P. 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
2. Sánchez-López, J. C. Doping and Alloying Effects on DLC Coatings / J. C. Sánchez-López, A. Fernández // *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications* / eds.: C. Donnet, A. Erdemir. – New York: Springer, 2008. – P. 311–338. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_12
3. Effects of element doping on the structure and properties of diamond-like carbon films: a review / Haibo Sun [et al.] // *Lubricants.* – 2023. – Vol. 11, № 4. – Art. ID 186. <https://doi.org/10.3390/lubricants11040186>
4. Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD / G. Q. Yu [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 219, Iss. 3–4. – P. 228–237. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00644-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00644-5)
5. Deposition of PTFE thin films by ion beam sputtering and a study of the ion bombardment effect / J. L. He [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 1998. – Vol. 135, Iss. 1–4. – P. 512–516. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00630-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00630-7)
6. Guo-Qing Yu. Effects of thermal annealing on amorphous carbon nitride films by r. f. PECVD / Guo-Qing Yu, Seung-Hoon Lee, Jung-Joong Lee // *Diam. Relat. Mater.* – 2002. – Vol. 11, Iss. 9. – P. 1633–1637. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00111-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00111-5)
7. Bacterial deposition to fluoridated and non-fluoridated polyurethane coatings with different elastic modulus and surface tension in a parallel plate and a stagnation point flow chamber / D. P. Bakker [et al.] // *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* – 2003. – Vol. 32, Iss. 3. – P. 179–190. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(03\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(03)00159-0)
8. Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films / M. Ishihara [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2006. – Vol. 15, Iss. 4–8. – P. 1011–1014. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.12.037>
9. Memming, R. Properties of polymeric layers of amorphous hydrogenated carbon produced by a plasma-activated chemical vapour deposition process I: Spectroscopic investigations / R. Memming // *Thin Solid Films.* – 1986. – Vol. 143, Iss. 3. – P. 279–289. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90181-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90181-1)
10. Reactive high power impulse magnetron sputtering of CF_x thin films in mixed Ar/CF₄ and Ar/C₄F₈ discharges / S. Schmidt [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 542. – P. 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.165>
11. Ferrari, A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, № 20. – P. 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
12. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Philos. Trans.: Math., Phys. Eng. Sci.* – 2004. – Vol. 362, Iss. 1824. – P. 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
13. Surface energy of amorphous carbon films containing iron / J. Chen [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89, Iss. 12. – P. 7814–7819. <http://doi.org/10.1063/1.1375808>
14. Котов, С. Ю. Влияние вакуумно-плазменного упрочнения элементов качения на долговечность подшипника / С. Ю. Котов, Г. Я. Беляев // *Наука и техника.* – 2014. – № 2. – С. 57–61.
15. Relationship between static friction and surface wettability of orthodontic brackets coated with diamond-like carbon (DLC), fluorine- or silicone-doped DLC coatings / Sh. Akaike [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2016. – Vol. 61. – P. 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.016>

References

1. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, 2002, vol. R37, pp. 129–281. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
2. Sánchez-López J. C., Fernández A. Doping and alloying effects on DLC coatings. Donnet C., Erdemir A. (eds.). *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. New York, Springer, 2008, pp. 311–338. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_12
3. Haibo Sun, Lv Yang, Huaichao Wu, Limei Zhao. Effects of element doping on the structure and properties of diamond-like carbon films: a review. *Lubricants*, 2023, vol. 11, no 4, art. ID 186. <https://doi.org/10.3390/lubricants11040186>
4. Yu G. Q., Tay. B. K., Sun Z., Pan L. K. Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 219, iss. 3–4, pp. 228–237. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00644-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00644-5)
5. He J. L., Li W. Z., Wang L. D., Wang J., Li H. D. Deposition of PTFE thin films by ion beam sputtering and a study of the ion bombardment effect. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998, vol. 135, iss. 1–4, pp. 512–516. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00630-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00630-7)
6. Guo-Qing Yu, Seung-Hoon Lee, Jung-Joong Lee. Effects of thermal annealing on amorphous carbon nitride films by r. f. PECVD. *Diamond and Related Materials*, 2002, vol. 11, iss. 9, pp. 1633–1637. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00111-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00111-5)
7. Bakker D. P., Huijs F. M., Vries J. de, Klijnstra J. W., Busscher H. J., Mei H. C. van der. Bacterial deposition to fluoridated and non-fluoridated polyurethane coatings with different elastic modulus and surface tension in a parallel plate and a stagnation point flow chamber. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, vol. 32, iss. 3, pp. 179–190. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(03\)00159-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(03)00159-0)
8. Ishihara M., Kosaka T., Nakamura T., Tsugawa K., Hasegawa M., Kokai F., Koga Y. Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films. *Diamond and Related Materials*, 2006, vol. 15, iss. 4–8, pp. 1011–1014. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.12.037>
9. Memming R. Properties of polymeric layers of amorphous hydrogenated carbon produced by a plasma-activated chemical vapour deposition process I: Spectroscopic investigations. *Thin Solid Films*, 1986, vol. 143, iss. 3, pp. 279–289. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90181-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90181-1)
10. Schmidt S., Goyenola C., Gueorguiev G. K., Jensen J., Greczynski G., Czigány Zs., Hultman L. Reactive high power impulse magnetron sputtering of CF_x thin films in mixed Ar/CF_4 and Ar/C_4F_8 discharges. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 542, pp. 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.165>
11. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
12. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, vol. 362, iss. 1824, pp. 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
13. Chen J., Lau S. P., Tay B. K., Chen G. Y., Sun Z., Tan Y. Y., Tan G., Chai J. W. Surface energy of amorphous carbon films containing iron. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, iss. 12, pp. 7814–7819. <http://doi.org/10.1063/1.1375808>
14. Kotov S. Yu., Belyaev G. Ya. Influence of rolling element vacuum-plasma strengthening on bearing life. *Nauka i tekhnika = Science & Technique*, 2014, no. 2, pp. 57–61 (in Russian).
15. Akaïke Sh., Kobayashi D., Aono Y., Hiratsuka M., Hirata A., Hayakawa T., Nakamura Y. Relationship between static friction and surface wettability of orthodontic brackets coated with diamond-like carbon (DLC), fluorine- or silicone-doped DLC coatings. *Diamond and Related Materials*, 2016, vol. 61, pp. 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.016>