

**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
( Н И У « Б е л Г У » )**

**ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИИ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра материаловедения и нанотехнологий**

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДА НА СВОЙСТВА АМОРФНЫХ  
АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ (АУП), ПОЛУЧАЕМЫХ  
ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ**

**Диссертация на соискание академической степени  
магистра**

Направление подготовки  
150100.68 Материаловедение и технологии материалов,  
магистерская программа «Конструкционные наноматериалы»

**2 курса**

**Муратбекова Таншолпан Мухтаровна**

Научный руководитель  
Зав. НИЛ ионно-плазменных технологии,  
профессор кафедры материаловедения и  
нанотехнологий  
Колпаков А.Я

Рецензент:  
Доктор физико-математических наук  
Иванов М.Б

## Содержание

Обозначения и сокращения .....	3
Введение .....	4
Глава 1. Аналитический обзор .....	6
1.1 Области применения, потенциальные возможности АУП.....	6
1.2 Методы получения тонких твердых покрытий .....	13
1.2.1 Вакуумное термическое испарение .....	14
1.2.2 Ионно-плазменные методы распыления .....	18
1.2.3 Вакуумно-дуговое распыление .....	22
1.2.4 Химические методы осаждения твердых покрытий .....	25
1.3 Свойства АУП.....	26
1.4 Методы получения АУП.....	34
1.5 Выбор направления исследований.....	36
Глава 2. Экспериментальная часть.....	37
2.1 Описание экспериментального оборудования.....	39
2.2 Методики проведения исследований.....	42
2.2.1 Исследование структуры покрытий методом рамановской спектроскопии.....	42
2.2.2 Исследование микротвердости.....	43
2.2.3 Исследование адгезионной прочности.....	45
2.2.4 Исследование трибологических характеристик.....	46
Глава 3. Результаты исследований и их анализ.....	48
3.1 Результаты исследования структуры.....	48
3.2 Результаты и сравнение измерения микротвердости.....	51
3.3 Результаты исследования адгезионной прочности.....	54
3.4 Трибологические исследования.....	57
Заключение.....	58
Список используемой литературы.....	59

## Обозначения сокращения

АУП – алмазоподобное углеродное покрытие

DLC – diamond-like carbon (алмазоподобный углерод)

FPAD - filtered pulsed arc discharge

ESCA – electron spectroscopy for chemical analysis

PVD – Physical Vapor Deposition (физический метод осаждения)

CVD – Chemical Vapor Deposition (метод химического осаждения)

АСБ – баллас (тип поликристалла алмаза)

АСПК – карбонадо (тип поликристалла алмаза)

DCP – Digital Cinema Package

КП – катодное пятно

КПД – коэффициент полезного действия

a-C – аморфный углерод (amorphous carbon)

ПТНБ – поликристалл твердого нитрида бора

КР – комбинационное рассеяние

## Введение

Создание материалов с новыми свойствами является одной из актуальных задач в науке и технике. Известно, что свойства твердых тел во многом зависят от свойств поверхности. Модифицирование поверхности различных деталей, в том числе путем обработки ускоренными частицами, а также нанесением тонких покрытий, позволяет кардинально улучшить их эксплуатационные характеристики в целом. К таким характеристикам могут быть отнесены твердость, термостойкость, износостойчивость, электрические свойства и т.д.

Алмазоподобные углеродные покрытия (АУП) обладают практически всеми свойствами натурального алмаза, но отличаются неупорядоченной аморфной структурой. Эти покрытия могут применяться на инструментах, применяемых для металлообработки алюминиевых сплавов, для снижения коэффициента трения деталей машин, а также на деталях имплантатов для повышения их биосовместимости, кроме того они могут использоваться в нанотехнологии, в частности в микромеханике.

Уникальные свойства АУП определяются в первую очередь их структурой, они обычно имеют неупорядоченную аморфную структуру с некоторым содержанием микро и нанокристаллических включений различных аллотропических модификаций углерода. Структуру этих покрытий можно охарактеризовать только наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка в расположении атомов.

Свойства АУП зависят от метода и технологических параметров их получения, в данной работе предполагается применять импульсный вакуумно-дуговой метод, позволяющий в больших диапазонах регулировать энергию ионов углерода без приложения ускоряющего потенциала к подложке. При этом характеристики получаемой углеродной плазмы, и соответственно свойства покрытий зависят от параметров процесса.

**Объектом** исследования являются углеродные покрытия, сформированные импульсным вакуумно-дуговым методом

**Предметом** исследования являются структура, микротвердость, адгезионная прочность, внутренние напряжения и морфология поверхности.

**Целью** данной работы является определение зависимостей основных свойств углеродных покрытий от параметров процесса (напряжения и емкости накопителя).

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

1. Составление аналитического обзора по теме исследования
2. Освоение методик проведения эксперимента
3. Получение тестовых образцов для исследований
4. Исследование структуры покрытий методами электронной микроскопии
6. Исследование микротвердости
7. Исследование адгезионной прочности
8. Исследование трибологических характеристик
9. Анализ полученных результатов.

### **Научная новизна работы**

Установлена связь между параметрами импульсного вакуумно-дугового разряда, определяемыми емкостью накопителя и его напряжением, и основными свойствами алмазоподобных углеродных покрытий. Показано, что изменяя эти параметры можно влиять на твердость, адгезионные и трибологические характеристики этих покрытий и создавать многослойные покрытия с заданным набором свойств.

# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

## 1.1 Области применения, потенциальные возможности АУП

Алмазоподобные углеродные покрытия - инновационный материал, находящий применение в металлообработке, медицине, машиностроении и других областях промышленности, где необходимо обеспечить повышение срока службы инструментов, низкий коэффициент трения, биоинертность и т.д.

Высокая износостойкость DLC покрытий позволяет открыть широкие возможности их применения в производстве мерительных инструментов, шаблонов, наконечников активного контроля, щупов, а также для существенного повышения триботехнических характеристик узлов, работающих в условиях сухого трения [1].

Перспективными DLC покрытия делают их оптические свойства, которые находят применение для защиты и просветления оптических элементов из германия, кремния, селенида цинка. К таким элементам могут быть отнесены окна ИК систем, работающих в условиях повышенной запыленности внешней среды и морского тумана. В связи с тем, что DLC пленки достаточно прозрачны в видимом диапазоне излучения, представляется возможным их применение для защиты и просветления элементов солнечных батарей на основе аморфного гидрогенизированного кремния [2].

О перспективности применения DLC в пассивных и активных элементах и структурах современной микроэлектроники свидетельствуют результаты работы [3].

Металлообработка. Алмазоподобные покрытия наносятся на режущие инструменты. Наибольший эффект достигается при обработке медных, алюминиевых, титановых сплавов, стеклопластиков. Благодаря низкому коэффициенту трения, режущий инструмент не увязывает в металле, а высокая прочность покрытия защищает рабочую поверхность, которая продлевает время использования инструмента до несколько раз. Также способствует коррозионной защите деталей ,литейных и пресс-форм. Нанесение DLC-

напыления на литейные и пресс-формы значительно увеличивает срок их службы [4].

Положительные результаты получены при использовании инструментов с DLC покрытиями для выглаживания и полировки изделий из меди, латуни, алюминия, сталей, твёрдых сплавов и сверхтвёрдых материалов на базе кубического нитрида бора. Применение выглаживателей из высокоуглеродистой инструментальной стали с DLC покрытиями позволило снизить шероховатость обрабатываемых изделий из немагнитных материалов (Al, Cu, латунь, бронза) на 2 – 3 класса. При этом изготовление выглаживателя из инструментальной стали, включая заточку, полировку и нанесение покрытия, обходится дешевле, чем изготовление выглаживателя из поликристаллов АСБ и АСПК [5].

Применение в микроэлектронике и нанoeлектронике. В сегодняшние дни на производстве микроэлектронной промышленности растет потребность в нанесении тонких металлических и диэлектрических пленок на различные поверхности. Алмазные и алмазоподобные пленки представляют интерес для применения в микроэлектронике и нанoeлектронике. В таком случае также используют уникальные автоэмиссионные свойства углеродных покрытий. Оригинальные разработки проводит в данном направлении группа исследователей под руководством Э.А. Ильичева (НИИФП, г. Зеленоград) [6]. Предпринята попытка создания твердотельного нанотриода, схема которого приведена на рисунке 1.1.1.

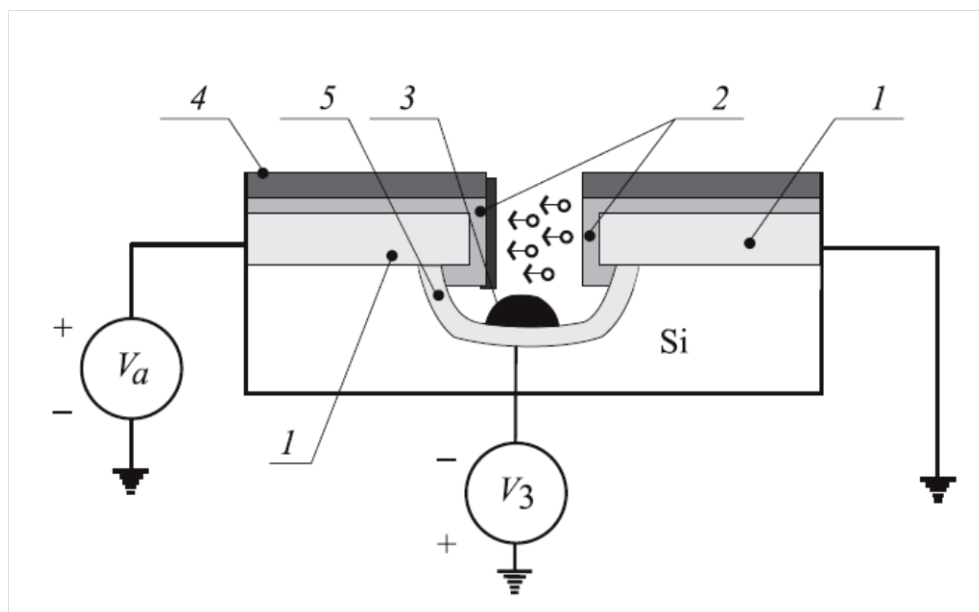


Рисунок 1.1.1 Схема вакуумного твердотельного нанотриода: 1 – нелегированное алмазное покрытие, алмазное покрытие, 2 - легированное бором, 3 – затвор, металлический электрод.

Одним из примеров применения тонких и наноразмерных покрытий в нанотехнологии являются изделия микромеханики (в международной классификации – MEMS), являются кантилеверы (микрорезонансы) сканирующих зондовых микроскопов. Износостойкие зонды с проводящим углеродным покрытием используются для окислительной нанолитографии. Толщина углеродного покрытия, легированного азотом, получаемого методом импульсного вакуумного распыления графитового катода, запатентованного НИУ «БелГУ», порядка 70 нм. Удельное сопротивление покрытия: 0.5 – Ом\*см.

На рисунке 1.1.2 представлен внешний вид кантилевера с покрытием серии DCP 11, представленного в каталоге устройств и инструментов для нанотехнологии компании NT-MDT.



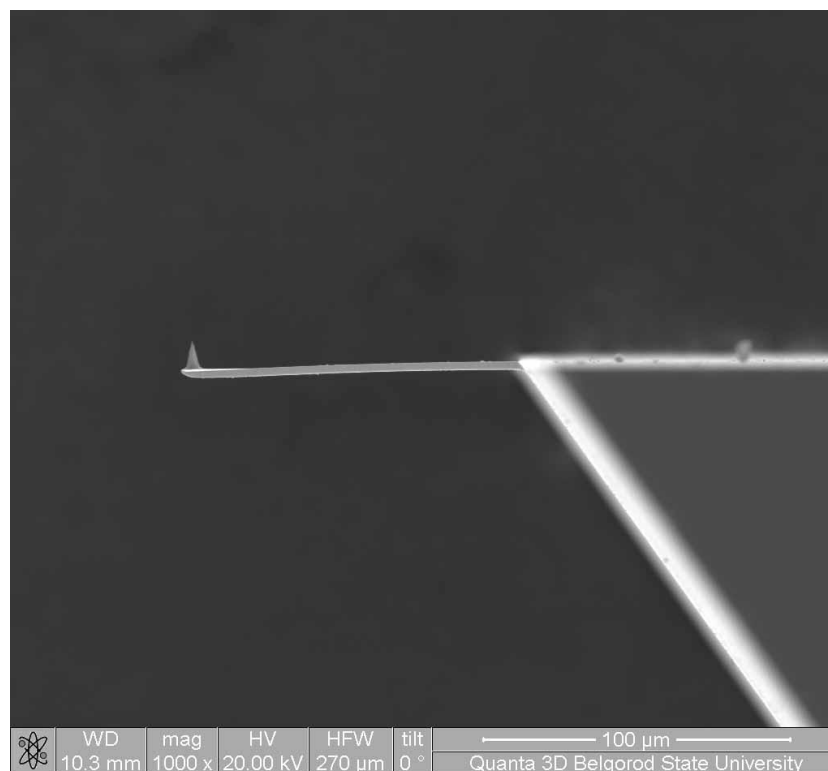


Рисунок 1.1.2 Внешний вид балки кантилевера DCP 11 с углеродным алмазоподобным покрытием, легированным азотом.

Применение наноразмерного углеродного покрытия на кантилеверах позволяет существенно повысить их эксплуатационные характеристики.

Еще одним направлением, активно развиваемым в США (USA, Sandia National Laboratories, Albuquerque), является создание устройств микромеханики на основе микрорезонаторов (осцилляторов), из алмазоподобного углерода, которые могут быть использованы в микроминиатюрных датчиках. Механические осцилляторы применяются в электромеханических резонаторах, фильтрах, а также в датчиках: в химии, биологии, в качестве датчиков давления, ускорения и т. д. Миниатюризация механических осцилляторов позволяет работать на более высоких частотах, а также повысить их чувствительность. Высокий модуль упругости алмазных и алмазоподобных покрытий делает перспективным использование этого материала для изготовления балок осцилляторов (рис. 1.1.3) [7].



Рисунок 1.1.3 Электронно-микроскопический снимок структур осцилляторов, созданных Sandia National Laboratories на основе алмазоподобных углеродных покрытий.

Применение в машиностроении и авиастроении. С середины 90-х годов компания BALZERS наносит на отдельные автомобильные детали покрытие BALINIT-C, которое является градиентным покрытием WC:C (карбид вольфрама с переходом в вольфрамсодержащий алмазоподобный углерод). Данное покрытие защищает поверхность от износа в условиях интенсивных нагрузок. Покрытие работоспособно в условиях смазки и при кратковременном отсутствии масла, ресурс покрытия небольшой. Покрытие BALINIT-C и другие аналогичные покрытия алмазоподобного углерода используются в подшипниках качения фирм Timken и SKF. Эти подшипники применяются в машиностроении в условиях, когда рабочие температуры не превышают 300-350°C, при наличии смазки.

На рисунке 1.1.4 можно увидеть применение покрытий, получаемых по технологии компании BALZERS в узлах автомобиля Формулы 1.



Рисунок 1.1.4 Применение покрытий, получаемых по технологии компании BALZERS.

Применение вращающихся металлических дисков с DLC покрытиями для полирования цветных металлов, а также сталей У10, ШХ15 и твёрдого сплава ВК6 позволило получить зеркальные поверхности с шероховатостью, соответствующей 13 классу чистоты. Инструментом с DLC покрытиями полируют и такие сверхтвёрдые материалы как гексанит - Р и ПТНБ [8, 9]. Нанесение DLC плёнок толщиной 1 мкм на переднюю и заднюю режущие кромки свёрл диаметром 1 мм из стали Р6М5 повышает стойкость этих свёрл в 1.5...3 раза при сверлении стеклопластика. Результаты исследований функциональных свойств покрытий в условиях высоких скоростей скольжения легли в основу разработок газодинамических опор и вакуумных электростатических подвесов для высокоскоростных гироскопов нового поколения. В качестве антифрикционной пары трения здесь используется «безизносная» пара покрытий DLC–TiN. Представляется весьма перспективным применение этих покрытий в прецизионных узлах сухого трения в широком диапазоне относительных скоростей скольжения трущихся поверхностей в воздушной среде, в атмосфере инертных газов и водорода, в вакууме (в гироскопах, центрифугах, подшипниках с газовой смазкой, в поршневых парах компрессоров и т. п.) [5].

Применение в медицине. Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) в настоящее время широко применяются в медицине. Так как биосовместимость DLC отличная, то они используются в качестве покрытий на металлических имплантатах для улучшения их совместимости с тканями организма. Ткань может хорошо прилипать к углеродному имплантату и поддерживать прочные связи на межфазной границе. Кроме того, в присутствии крови, белок образует слой, который предотвращает формирование кровяных сгустков на углеродной поверхности. Углеродно-волоконные имплантаты могут способствовать быстрому нарастанию ткани и успешно используются для восстановления связи.

Высокая стойкость DLC к воздействию агрессивных сред, стойкость в условиях эрозионного воздействия и полная биологическая индифферентность определяют привлекательность этого материала для использования в медицине (защитные покрытия в производстве хирургического и другого инструментария, в протезировании суставов, клапанов сердца и т. п.).

Комбинация гидрофобности, нетоксичности, коррозионноустойчивости и твердости DLC позволяет использовать их в качестве идеальных покрытий на искусственных сердечных клапанах. В присутствии крови на углеродной поверхности формируется белковый слой, который предохраняет от образования кровяных сгустков.

DLC покрытия также применяются на *стендах* - внутрисосудистых протезах, предназначенных для восстановления просветов кровеносных сосудов сердца, мозга и других жизненно важных органов (см. рис. 1.1.5). Эти покрытия позволяют повысить способность выдерживать деформацию при раскрытии стента и создают надежный барьер против проникновения ионов тяжелых металлов, содержащихся в материале из которого изготовлен стент, в кровь и ткани.

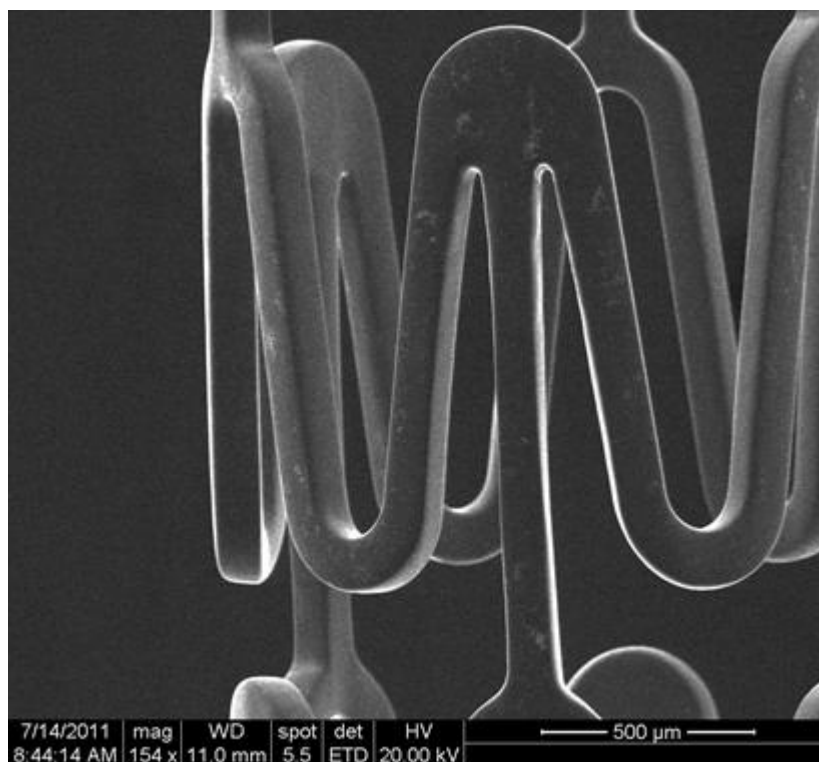


Рисунок 1.1.5 Электронно-микроскопическое изображение фрагмента внутрисосудистого протеза (стента).

В настоящее время в медицине применяются хирургические скальпели, покрытые DLC. Эти скальпели эффективны не только благодаря гидрофобным свойствам покрытия, но также благодаря остроте по сравнению с хирургическими стальными скальпелями. С радиусом кривизны приблизительно в 30 раз меньше, чем для стальных эквивалентов, скальпели с DLC покрытием позволяют получить значительно меньше разрывов ткани. В результате заживление происходит значительно быстрее и уменьшается образующийся шрам на ткани [10].

## 1.2. Методы получения тонких твердых покрытий

Рассмотрим основные методы получения тонких твердых покрытий, что необходимо для выбора наиболее предпочтительных для получения алмазоподобных углеродных покрытий.

### 1.2.1. Вакуумное термическое испарение

Метод можно разделить на три этапа:

1. Испарение вещества.
2. Распространение паров испаряемого вещества.
3. Конденсация паров испаряемого вещества на подложке и образование покрытия.

Давление паров испаряемого материала должно существенно превышать давление остаточных газов, а температура источника пара должна быть выше температуры подложки.

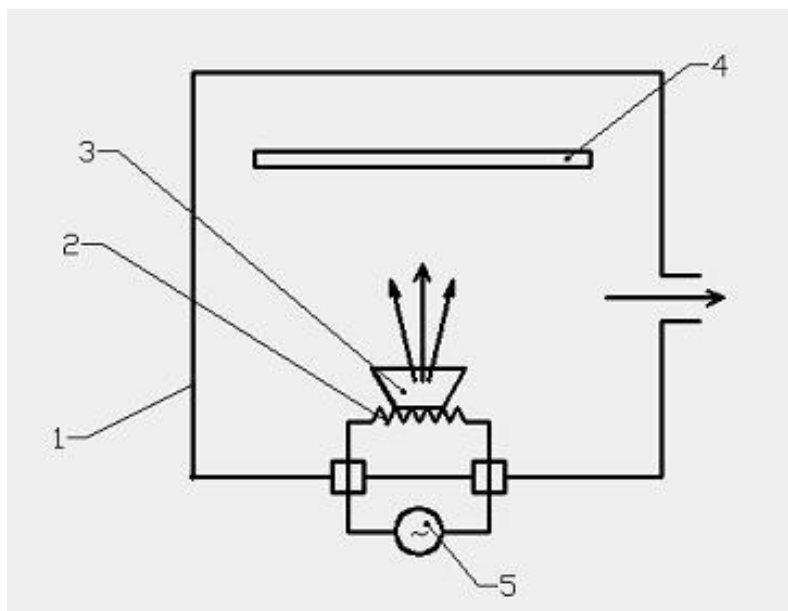


Рисунок 1.2.1.1 Схема вакуумного термического испарения: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – нагреватель, 3 – тигель с испаряемым материалом, 4 – подложка.

В этом методе испаряемый материал до температуры испарения нагревается различными способами: пропусканием электрического тока через испаритель, с помощью электронного или лазерного луча. Итого испаренные атомы осаждаются на подложке и тем самым образуют на ней покрытие. Скорость испарения материала зависит от температуры испарителя, которая является

основным параметром процесса. Скорость испарения, как число атомов испаряющихся с единицы поверхности в единицу времени, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$N_{\text{исп}} = \frac{n_n}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U_{a\partial}}{kT}\right) \quad (1.2.1.1)$$

где  $n_n$  - количество атомов на испаряемой поверхности,  $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с – период колебаний атомов около положения равновесия,  $U_{a\partial}$ - энергия связи атома с поверхностью, которая принимается равной энергии сублимации для данного вещества,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура испаряемой поверхности.

В зависимости от способа нагрева можно разделить на резистивные, электронные и индукционные, так как испаритель является основным элементом системы испарителя. Резистивные испарители изготавливаются из проволок или пластин тугоплавких металлов в соответствии со следующими требованиями:

- давление пара материала нагревателя при температуре испарения распыляемого материала должно быть мало;
- материал нагревателя должен смачиваться расплавленным материалом;
- материал нагревателя не должен вступать в химическую реакцию с испаряемым материалом.

Достоинствами резистивного нагрева являются низкая стоимость оборудования, безопасность в работе и малые габаритные размеры, высокий КПД. Факторы, которые ограничивают применение этих испарителей - это возможность загрязнения наносимого покрытия материалом нагревателя, а также малый ресурс работы из-за старения (разрушения) нагревателя, что требует его периодической замены. Резистивные испарители могут быть с непосредственным или с косвенным нагревом испаряемого вещества.

В испарителях с косвенным резистивным нагревом, испаряемое вещество нагревается за счет теплопередачи от нагревателя. Более универсальны, потому

что они позволяют испарять проводящие и непроводящие материалы в виде порошка, гранул, проволоки, ленты и другие [11].

Преимущество электронных испарителей – это возможность испарения тугоплавких материалов и большой срок службы, чем резистивных испарителей. Схема испарения с помощью электронного пучка приведена на рис. 1.2.1.2.

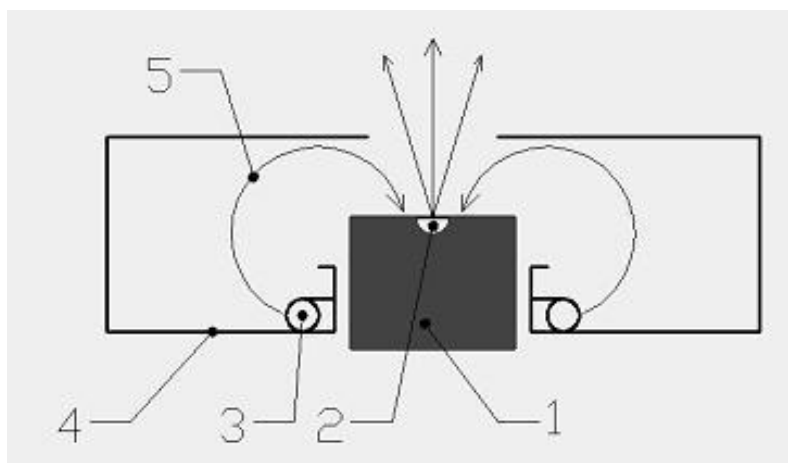


Рисунок 1.2.1.2 Схема испарения с помощью электронного пучка: 1- анод; 2 – испаряемый материал; 3 – кольцевой накаливаемый катод; 4 – диафрагма; 5 – траектория движения электронов в поперечном магнитном поле.

Эмитируемые нагретым катодом 3 электроны в виде пучка 5 вытягиваются электрическим потенциалом, приложенным между катодом 3 и анодом 1 через отверстие в диафрагме 4. При этом катод и диафрагма имеет большой отрицательный потенциал относительно анода. Электронный пучок 5 отклоняется в сторону тигля - анода 1 с испаряемым веществом 2 сильным поперечным магнитным полем.

Недостатками являются сложность аппаратуры питания и управления, трудность испарения металлов высокой теплопроводности (медь, алюминий, серебро, золото) из водоохлаждаемого тигля, необходимость частой замены катода, а также питания высокими напряжениями [12].

В индукционных испарителях для нагрева и испарения металла, находящегося в тигле 2 используется высокочастотное магнитное поле,



создаваемое индуктором 3. Для исключения загрязнения материала покрытия от тигля используют бестигельный индукционный испаритель, в котором взаимодействие электромагнитного поля, создаваемого индуктором, с вихревыми токами, которые наводятся в расплавленном металле, создают силы, которые удерживают металл во взвешенном состоянии внутри индуктора.

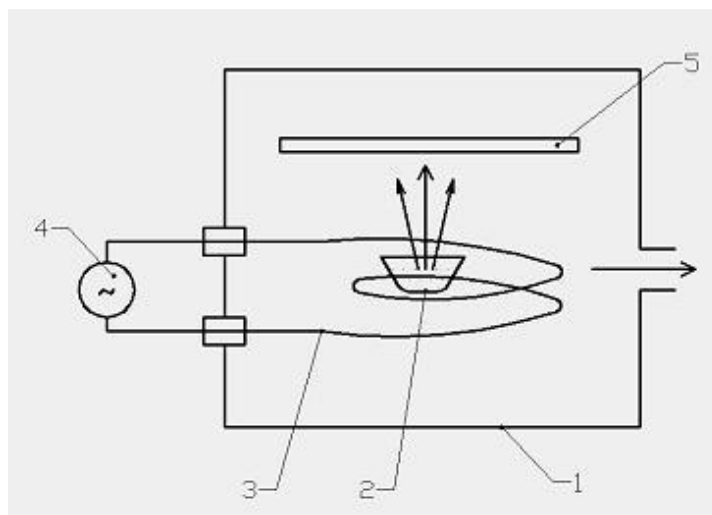


Рисунок 1.2.1.3 Схема испарения с индукционным нагревом: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – тигель с расплавленным материалом, 3 – индуктор, 4 – источник питания индуктора, 5 – подложка.

Термический метод испарения, в отличие от других методов нанесения покрытий, имеет такие достоинства как, повышенная производительность при загрузке и обработке подложек, высокая скорость испарения веществ, возможность вести процесс как в высоком вакууме, так и окислительной и восстановительной средах разряженного газа.

Но, также есть и недостатки данного метода. Это низкая производительность свойств покрытий, небольшой срок службы, высокая инерционность испарителей, невысокая адгезия покрытий к подложке, возникновение поверхностных структурных нарушений из-за вылета микрочастиц, которые нарушают непрерывность покрытия. Главным же недостатком этого метода является, что расплавленный этим методом материал имеет низкую энергию, которая не позволяет получать АПУ.

## 1.2.2 Ионно-плазменные методы распыления

В зависимости от параметров создаваемой плазмы различают основные виды ионно-плазменного распыления: магнетронное, высокочастотное, катодное [13, 14]. Один из известных методов нанесения пленок является катодное распыление, в котором для получения плазмы используют самостоятельный тлеющий разряд в среде рабочего газа, чаще всего это аргон. Катодное распыление имеет особую технологию получения покрытий то есть резкое уменьшение скорости напыления покрытия при реактивном распылении в результате образования на мишени химического соединения, который имеет низкую электропроводность.

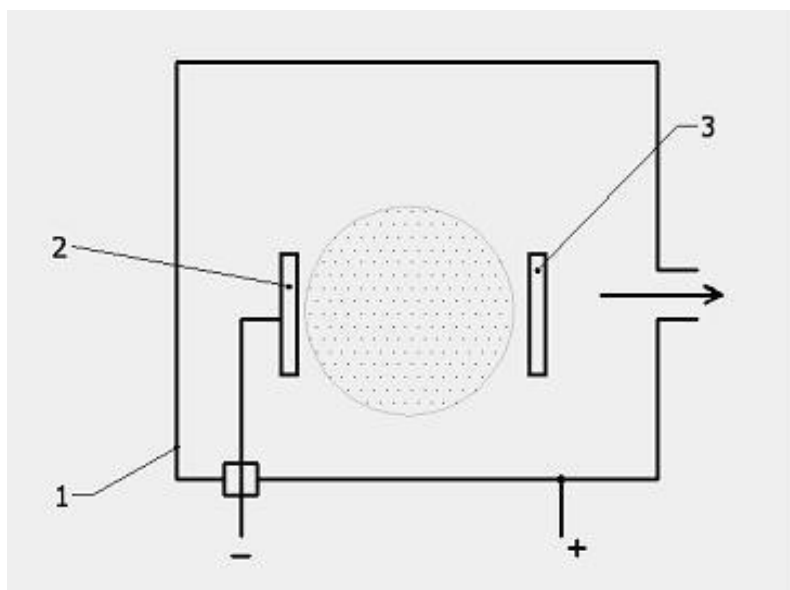


Рисунок 1.2.2.1 Двухэлектродная схема катодного распыления: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – распыляемая мишень, 3 – подложка.

Вследствие того, что скорость нанесения покрытий является низкой, она используется, в основном, для получения тонких защитных и антифрикционных покрытий на прецизионных деталях машин и приборов (опоры газовых подшипников, приборные подшипники скольжения и качения). Как материал получаемого покрытия используют, в основном,

дисульфид молибдена, серебро, золото индий, свинец.

Ионы из плазмы ускоряются в прикатодной области и бомбардируют мишень 2, на которую подают отрицательный ускоряющий потенциал порядка 0,5 – 1,0 кВ относительно корпуса вакуумной камеры 1, который является анодом. Распыленные атомы или молекулы материала мишени осаждаются на подложке 3, образуя покрытие.

Недостатками двухэлектродной системы катодного распыления являются низкая скорость осаждения покрытия, связанная с малой плотностью ионного тока, и большое рассеяние продуктов распыления на газе, а также загрязнение формируемого покрытия остаточным газом.

Для уменьшения давления рабочего газа и повышения степени ионизации газа, что позволяет получить большую плотность ионного тока на мишени, применяют трехэлектродную систему, представленную на рис. 3.9.

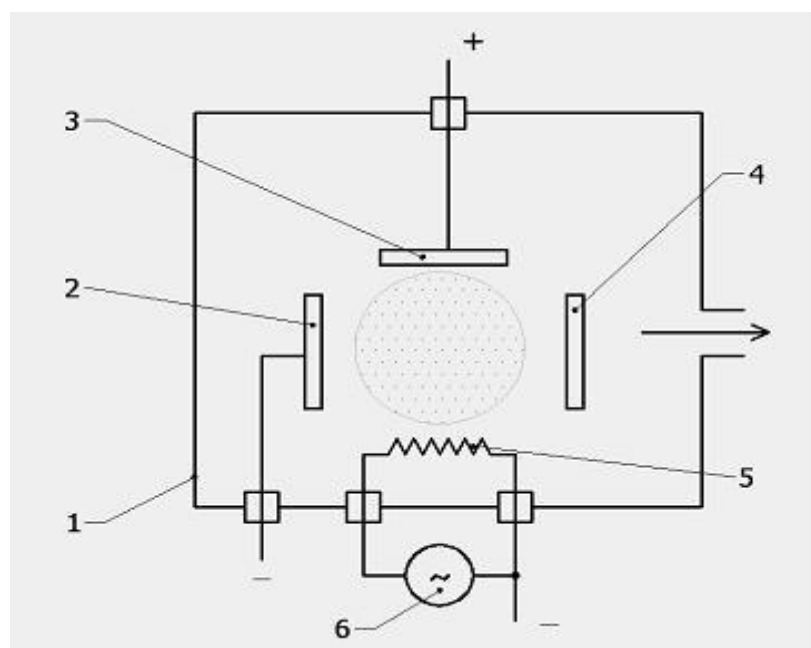


Рисунок 1.2.2.2 Трехэлектродная схема катодного распыления: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – распыляемая мишень, 3 – анод вспомогательного разряда, 4 – подложка, 5 – накаливаемый катод вспомогательного разряда, 6 – источник нагрева катода.

Эта система позволяет снизить давление рабочего газа в вакуумной камере 1 до  $10^{-2}$  Па за счет применения вспомогательного разряда между анодом 3 и накаливаемым катодом 5, интенсифицированным термоэлектронной эмиссией. Степень ионизации плазмы существенно повышается.

Итак, по приведенным в работах [15-17], можно выявить следующие преимущества и недостатки данного метода.

Преимуществами являются:

- возможность распыления тугоплавких металлов;
- низкое тепловое воздействие на изделие (нагревается только поверхность катода);
- возможность получения покрытий различного химического состава;
- обеспечение высокой равномерности осаждения покрытий.

Недостатки:

- небольшие скорости роста пленки (до 1 нм/с);
- высокая степень загрязнения покрытий атомами газовой фазы;
- незначительная адгезия покрытия так как, у них низкая энергия частиц и низкая степень ионизации.

Для того, чтобы снизить степень загрязнения поверхности и повысить адгезию, необходимо поддерживать температуру подложки достаточно высокой (400-500°C).

Для того, чтобы распылить мишени из диэлектрических материалов используют высокочастотное распыление. В этом методе применяют источник высокочастотного напряжения 3, который подключают между распыляемыми электродами 2 и 4. Высокочастотный потенциал заставляет электроны, обладающие большей подвижностью, чем ионы осциллировать между

распыляемыми электродами 2 и 4, ионизируя газ и создавая отрицательное смещение на мишенях, что приводит к их распылению.

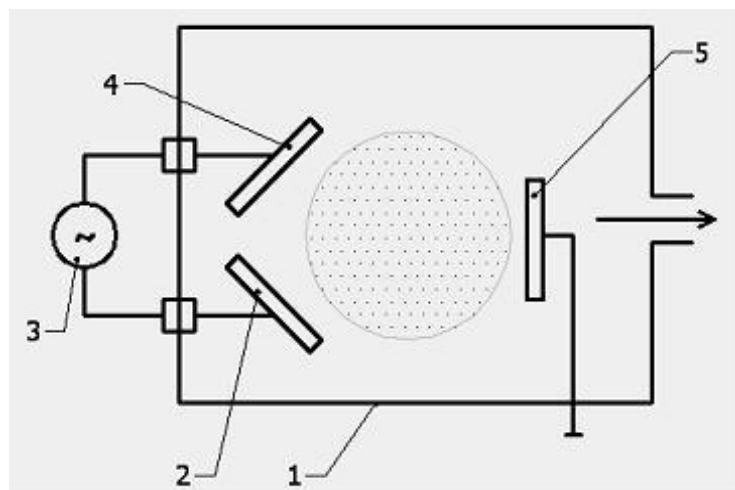


Рисунок 1.2.2.3 Схема высокочастотного распыления: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 и 4 – распыляемые мишени, 3 – источник высокочастотного напряжения смещения, 5 – подложка.

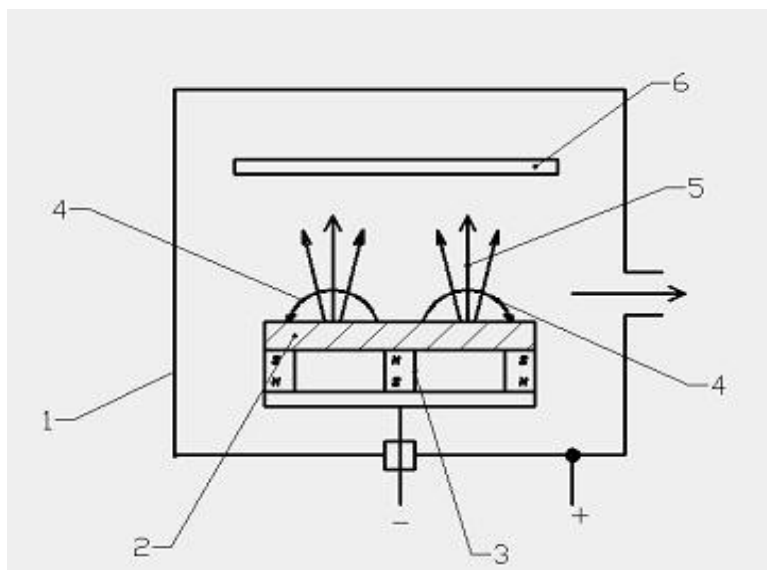


Рисунок 1.2.2.4 Схема магнетронного распылительного устройства: 1 – корпус вакуумной камеры, 2 – распыляемая мишень, 3 – магнитная система, 4 – силовые линии магнитного поля арочного типа, 5 – поток распыляемого материала мишени, 6 – подложка.

Метод магнетронного распыления является наиболее эффективным из методов ионно-плазменного распыления и поэтому используются многими компаниями,

которые выпускают оборудования для нанесения твердых износостойких покрытий.

Распыление материала мишени 2 осуществляется ионами рабочего газа, чаще всего аргона. На мишень подается отрицательный потенциал порядка 300 – 1000 В относительно корпуса вакуумной камеры 1, который обычно заземляется. Система магнитов 3 обеспечивает получение магнитного поля арочного типа 4, которое локализует аномальный тлеющий разряд у поверхности мишени. Электроны плазмы замагничены, и могут свободно передвигаться только вдоль силовых линий магнитного поля, что существенно увеличивает степень ионизации плазмы.

Общим недостатком рассмотренных методов является недостаточная степень ионизации продуктов эрозии материала катода.

### **1.2.3 Вакуумно-дуговое распыление**

Физический метод нанесения тонких пленок в вакууме, в котором из плазменных потоков, за счет конденсации на подложку материала происходит осаждение, называется вакуумно- дуговым распылением или катодно-дуговым осаждением.

Проанализировав все PVD методы получения АУП, исследователи [18] сделали вывод, что самыми удобными и перспективными являются методы осаждения из плазмы импульсных и стационарных дуговых разрядов в вакууме с применением средств очистки плазмы от макрочастиц катодного материала (графита).

Получение АУП с помощью вакуумно-дугового метода состоит из трех этапов: формирование высоко ионизированной плазмы в результате эрозии графитового катода катодными пятнами вакуумной дуги; транспортировка плазменного потока к подложке, обеспечивающая необходимый фазовый, энергетический и массовый состав переносимого материала; рост пленки на подложке.

В основе этих методов лежит катодная форма вакуумной дуги, представляющая собой электрический разряд, существующий исключительно в парах материала катода, поставляемых в результате эрозии из области катодных пятен, изучению которой посвящен ряд фундаментальных работ [16-19]. Такая форма вакуумной дуги реализуется в стационарном режиме при хорошо охлаждаемых электродах, причем анод должен иметь достаточно развитую поверхность, и в импульсном, если за время протекания тока электроды не успевают разогреваться до значительных температур.

Генератором плазмы в данном разряде является ярко светящееся катодное пятно (КП), в котором сконцентрирована вся энергия разряда и в котором происходят все основные процессы: испарение материала катода, ионизация, превращение в плазму и ускорение ионов. Визуально, катодные пятна находятся в постоянном движении, но это движение связано с погасанием одних пятен и возникновением новых в непосредственной близости от старых.

В стационарном режиме вакуумной дуги при токах  $< 100$  А коэффициент эрозии графитового катода (вынос массы на единицу заряда, прошедшего через катод) находится в диапазоне 17 – 25 мкг/Кл. Коэффициент эрозии графита не зависит от температуры катода [20].

А в случае импульсного вакуумно-дугового разряда коэффициент эрозии больше чем в стационарном режиме и сильно зависит от параметров разряда. Например, увеличение заряда емкостного накопителя от 0,12 Кл до 0,96 Кл приводит к уменьшению коэффициента эрозии графита от 144 мкг/Кл до 53 мкг/Кл, соответственно [21]. Зависимость коэффициента эрозии графитового катода от длительности импульса вакуумного дугового разряда установлена в работе [22]. Показано, что он уменьшается в 2,5 раза при увеличении длительности импульса от 0,25 до 1,5 мс.

Коэффициент эрозии катода сильно зависит от типа графита и скорости перемещения КП [23]. Чем выше плотность и меньше размеры пор графитового катода, тем больше величина коэффициента эрозии. Увеличение скорости

перемещения КП, путем повышения напряженности магнитного поля, приводит к уменьшению коэффициента эрозии для всех исследованных типов графита.

Метод осаждения АПУ покрытий из потока углеродной плазмы, генерируемой стационарной вакуумной дугой, описан в работах [2, 24, 25]. Преимущества данного метода перед другими технологиями связаны в первую очередь с такими показателями, как скорость осаждения и высокая степень ионизация углеродной плазмы. Основные недостатки метода связаны со сложностью удержания катодных пятен на рабочей поверхности катода и большим содержанием макрочастиц в углеродной плазме, наличие которых приводит к дефектности покрытия.

Импульсный вакуумно-дуговой метод не имеет выше перечисленных недостатков и имеет ряд других достоинств. Изменяя величину импульса разрядного тока можно в широких пределах регулировать энергию ионов углерода без дополнительных ускоряющих систем. Так, среднюю энергию ионов в диапазоне  $40 \div 80$  эВ можно регулировать с помощью напряжения на емкостном накопителе. Меняя частоту следования импульсов, можно поддерживать определенный тепловой режим подложки в интервале  $50 \div 150$  °С. Особой характеристикой импульсного метода является аномально высокая мгновенная скорость осаждения ( $1 \cdot 10^4$  Å/с при длительности разрядного импульса 400 мкс и амплитуде тока 3 кА на расстоянии 35 см от катода).

В качестве наиболее близкого аналога при выборе метода получения композиционных покрытий на основе углерода можно рассматривать стационарный вакуумно-дуговой метод [24, 25], его недостатком является недостаточная энергия ионов, что требует применения дополнительного электростатического ускорения ионов углерода на подложке. Импульсный вакуумно-дуговой метод [22 - 26] имеет преимущества по сравнению со стационарным методом получения сверхтвердых углеродных покрытий. Метод позволяет получать очень большие плотности плазмы и, кроме того, дозировать тепловую нагрузку на подложку. Особое значение эти преимущества имеют в случае применения наноразмерных углеродных покрытий на изделиях



микромеханики, а также в том случае, когда подложка изготовлена из диэлектрического материала или нетеплостойкого материала.

#### **1.2.4 Химические методы осаждения твердых покрытий (CVD - методы)**

Химические методы осаждения или Chemical Vapor Deposition (CVD)—это химический процесс, который используется для получения высокочистых твердых материалов. В основе данного метода лежат химические реакции в парогазовой среде в специальных печах. И при этом детали нагревают до 1000°C. Исходными продуктами реакции служат газообразные галогениды, взаимодействующие с другими газами ( водородом, аммиаком, окисью углерода и т.д). Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа.

С помощью CVD— процесса производят материалы различных структур таких, как монокристаллы, поликристаллы и аморфные тела. Примеры материалов: кремний, углеродное волокно, углеродные нанотрубки, вольфрам, карбид кремния, нитрид кремния,  $\text{SiO}_2$ , нитрид титана, различные диэлектрики, а также синтетические алмазы.

CVD – метод имеет следующие преимущества:

- достаточная простота реализации;
- возможность нанесения однородных по составу и толщине покрытий на детали сложной конфигурации;
- высокая скорость осаждения с одновременным сохранением высокого качества покрытия.

Недостатками этого метода являются высокая температура процесса, токсичность применяемых газов и хрупкость твердых покрытий, формируемых на деталях, которые могут быть изготовлены только из материалов с высокой термостойкостью, например, из твердого сплава [8, 14].

### 1.3 Свойства АУП

Рамановская спектроскопия (или спектроскопия комбинационного рассеяния света) – эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения вещества [27], который используют для исследований АУП. Комбинационное рассеяние света (КР) - это неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества, сопровождающееся заметным изменением его частоты [28]. Метод рамановской спектроскопии является эффективной методикой для определения структурных свойства различных кристаллов, в том числе и различных аллотропных форм углерода. Также данный метод является одним из наиболее мощных аналитических методов, применяемых при исследовании и разработке новых материалов: композитных, полупроводниковых, сверхпроводниковых, наноструктурных. Рамановский микроскоп позволяет наблюдать самые тонкие молекулярные эффекты непосредственно, визуально, соотнося изображение оптического или электронного микроскопа с двумерной или трехмерной картой, построенной по линиям в спектре КР. Именно поэтому, был выбран этот метод для исследования структуры алмазоподобного углеродного покрытия.

По результатам проведенных работ [29, 30], основными особенностями спектра КРС, полученного в видимой области (длина волны лазера 514 нм) являются пики G и D. Пик G обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с  $sp^2$  гибридизацией и лежит в диапазоне 1300 – 1800  $cm^{-1}$ .

Появление пика D в окрестности 1558 $cm^{-1}$  в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде, наоборот, указывает на процесс упорядочения.

D-мода является дисперсионной; она изменяется в зависимости от энергии возбуждения фотонов, даже когда G-пик не является дисперсионным. Мы увидим, что ее интенсивность тесно связана с наличием шестичленных ароматических колец.

D-пик возникает из ароматических колец. Начиная от графита, при фиксированном  $\lambda$ , соотношение интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  будет возрастать с увеличением разупорядоченности структуры. При увеличении разупорядоченности число кластеров возрастает, они становятся более мелкими и более искаженными, до тех пор, пока они не откроются. В аморфном углероде развитие D-пика указывает на процесс упорядочения, что прямо противоположно случаю с графитом [31, 32].

Отношение высоты D/G дает интенсивность и по соотношению интенсивности судили о нашей структуре, чем меньше это соотношение емкости и его напряжения, тем ближе к алмазоподобной структуре.

Испытание на твердость – наиболее массовое высокопроизводительное неразрушающее испытание материалов – занимает особо важное место среди средств контроля качества материалов. Огромные перспективы связаны с применением метода микротвердости для определения механических свойств особо твердых и хрупких тел. В работах [33, 34] были развиты теоретические основы испытания на статическую и динамическую твердость и осуществлена широкая программа установления связи параметров твердости с другими механическими характеристиками материалов. В этой же работе [34] говорится, что твердость можно определять по методам Бринеля, Роквелла, Виккерса, которые с практической точки зрения оказались наиболее удобными и представляющие испытание твердости путем статического вдавливания соответственно закаленного стального шарика, алмазного конуса с углом при вершине  $120^{\circ}$  и алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом между противоположными гранями  $136^{\circ}$ .

Приведенные в работах [35, 36], результаты исследования указывают, что определение твердости по Бринелю не является универсальным, так как с помощью закаленного шарика нельзя испытать твердость закаленной стали, а тем более твердых сплавов, минералов и других твердых тел, поскольку при этом будет сильно деформироваться сам шарик. Способ определения твердости

по Роквеллу также не универсален. Этот метод не дает возможности измерять твердость таких хрупких тел, как абразивные материалы, полупроводники, стекла и твердость тел микроскопического размера, таких, например, как структурные составляющие сплавов, вследствие того, что применяемые нагрузки слишком велики для этих целей и вызывают разрушение испытуемого тела.

Испытание твердости по Виккерсу [37], заключается во вдавливании в испытуемый материал правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом  $136^\circ$  между противоположными гранями. Этот метод, благодаря появлению приборов для определения микротвердости, приобрел характер наиболее универсального способа, так как, при нагрузках 1-200 гс, можно измерить твердость как самых хрупких материалов, так и тел микроскопических размеров. Отпечатки, сделанные пирамидальным  $136$ -градусным наконечником с разными нагрузками на одном и том же однородном твердом теле, имеют подобную форму, а следовательно, и твердость, рассчитываемая в виде отношения силы к площади поверхности отпечатка, должна быть постоянной величиной, не зависящей от величины нагрузки. Это подтверждается экспериментальными данными [38, 39].

Определение твердости по методу Виккерса является несложной и достаточно быстрой операцией. Углы квадратного отпечатка видны отчетливее, чем края круглого, поэтому измерение диагоналей квадратного отпечатка можно выполнить точнее, чем измерение диаметра. В результате точность определения твердости по Виккерсу выше, чем при испытаниях по Бринелю.

Твердость по Виккерсу HV, определяется как усилие, приходящееся на единицу поверхности отпечатка:

$$HV = \frac{2P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{кгс}/\text{мм}^2) \quad (1.3.1)$$

где  $P$ — нагрузка на пирамиду, кгс;  $\alpha$ — угол между противоположными гранями пирамиды ( $136^\circ$ );  $d$ — среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм [40].

Создание сверхтвердых покрытий методом вакуумно-дугового осаждения является важным направлением промышленного применения [41, 42]. Но, при этом, необходимо учитывать, что кроме высокой твердости в сочетании с достаточной вязкостью материал сверхтвердых нанокomпозиционных покрытий должен обладать высокой адгезионной прочностью [43, 44]. Поэтому интересными представляются исследования гетерогенных систем “покрытие – подложка” с точки зрения концепции структурных уровней деформации, поскольку в условиях механического нагружения в этих системах происходит самосогласованное развитие пластического течения в условиях наличия высоких внутренних напряжений и их градиентов, наличие сопряжения высокопрочной, как правило, хрупкой поверхностной пленки с основным объемом материала, обладающим существенно более низкой прочностью и высокой пластичностью [45, 46].

Вопросы адгезионной прочности твердых тонких покрытий мало освещены в литературе. И, следовательно, исследование характеристик межфазного взаимодействия на границе покрытие – подложка, установление закономерностей влияния различных факторов на величину адгезионной прочности – это задачи, решение которых необходимо для совершенствования технологии получения сверхтвердых покрытий. Соответственно, одной из задач в моей диссертационной работе является исследовать адгезионную прочность углеродных алмазоподобных покрытий на подложках из твердого сплава, полученных вакуумно – дуговым методом.

Вопросам трибологии посвящено множество публикации [47] в научно-технической литературе, рассмотрены многие аспекты процессов трения и износа. Предметом трибологии является изучение деформационных,

динамических, тепловых, акустических, электрических, адгезионных и других процессов, вызываемых трением, проблемы работоспособности узлов трения машин, их энергетики и эффективности. Физические основы триботехнических процессов, протекающих в узлах трения, рассмотрены подробно в работах по трибологии, написанном Громаковским Д.Г. и Берковичем И.И [47, 48]. Изучение трения привлекало внимание многих ученых. Среди них М.В. Ломоносов, Леонардо да Винчи, И.Ньютон, Г. Амонтон, Ш. Кулон, а впоследствии Н.П. Петров, Н.Е. Жуковский, Б.В. Дерягин, А.Ю. Ишлинский, П.А. Ребиндер и многие другие. В современной промышленности под *трением* понимают широкий круг явлений, вызываемых взаимодействием соприкасающихся поверхностей твердых тел при их относительном перемещении.

Выбор покрытия для улучшения эксплуатационных характеристик изделий определяется многими факторами (условиями работы, материал или среда с которыми оно контактирует, свойства материала на которое наносится покрытие и т.д.). Кроме того, необходимо учитывать возможные ограничения по толщине покрытия [49].

Учитывая вышесказанное, механизмы износа и методики исследования трибологических характеристик тонких и наноразмерных покрытий имеют существенное отличие от методик исследования трибологических свойств объемных материалов [50, 51].

В случае исследования тонких покрытий необходимо учитывать следующие факторы:

- адгезионные свойства покрытия, то есть износостойкость покрытия в первую очередь определяется прочностью адгезионной связи покрытия с материалом подложки;

- твердость покрытия, и ее соотношение с твердостью подложки, т.е. если подложка недостаточно твердая для прикладываемой нагрузки, то нанесенное на нее покрытие не выполняет защитной функции (рис. 1.3.1);

- толщина покрытия - существует оптимальная толщина покрытий, превышение которой не приводит к повышению износостойчивости;

шероховатость поверхности;

условия испытаний;

размер и твердость частиц износа при контакте.

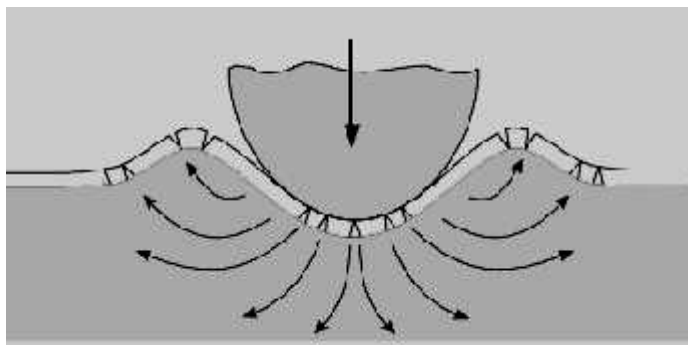


Рисунок 1.3.1 Разрушение твердого хрупкого покрытия на мягкой подложке.

Основные схемы испытаний, применяемые для исследования трибологических характеристик покрытий, приведены на рис. 1.3.2. На рисунке 1.3.2 (а) приведена схема «вращающееся контртело – неподвижный образец с испытываемым покрытием». При этой схеме испытаний задают скорость вращения контртела, которое может представлять собой диск или шар, к которому прикладывается нагрузка.

Углеродные алмазоподобные покрытия (DLC) обладают уникальными трибологическими характеристиками, а именно, низким коэффициентом трения (0,1 по стали). А износостойкость этих покрытий превышает в десятки раз износостойкость покрытий на основе нитридов металлов. Для сравнения коэффициент трения покрытия нитрида титана составляет 0,5 – 0,6.

Большинство DLC углеродных покрытий имеют аморфную структуру и могут синтезироваться физическими и химическими плазменными методами. В зависимости от методов осаждения и используемых углеродных источников химическая структура покрытий может также существенно отличаться, и такие различия могут, в свою очередь, привести к большим изменениям в их свойствах. На рисунке 1.3.3 показаны наноизносные характеристики углеродных алмазоподобных покрытий, полученных различными методами осаждения [52].

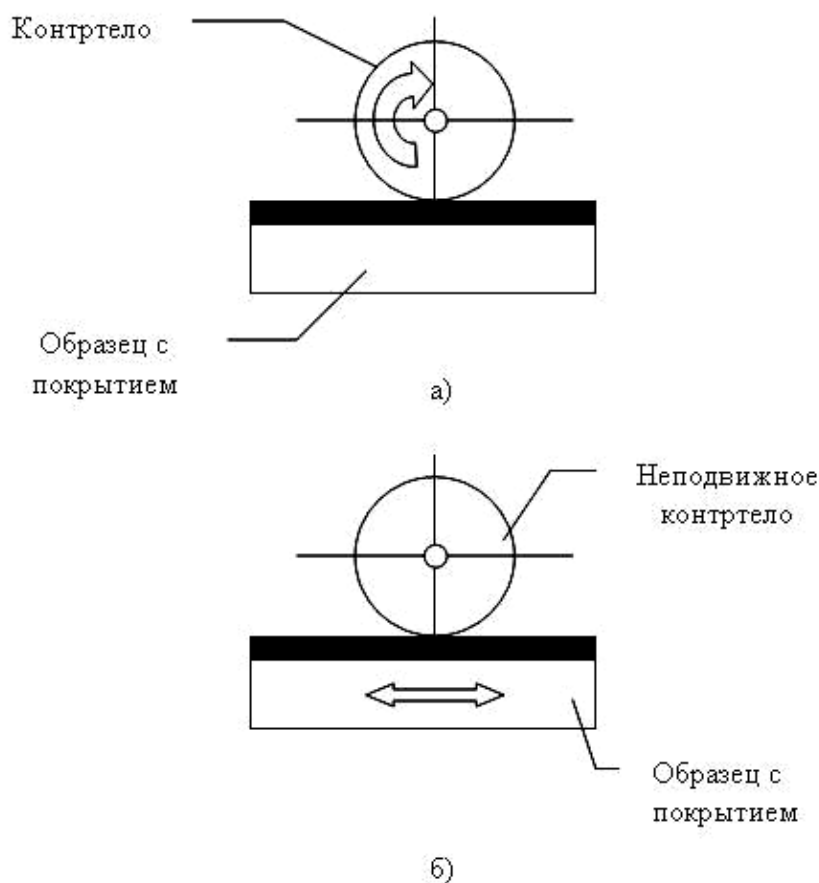


Рисунок 1.3.2 Схемы трибологических испытаний; а) вращающееся контртело (диск, шар) – неподвижный образец с покрытием; б) неподвижное контртело (диск, шар) – перемещающийся (вращающийся) образец с покрытием.



Условия испытаний и среда играют определяющую роль в трении и износе углеродных покрытий. В частности, коэффициент трения для различных DLC покрытий, находится в диапазоне 0,001-0,7. Это самый широкий диапазон трения среди всех других материалов или покрытий. Такое большое несоответствие в трибологоизносных свойствах DLC покрытий является результатом комплексной комбинации внутренних (характерных для пленки факторов) и внешних факторов (окружающих условий). В действительности, трение и режимы износа этих пленок чрезвычайно зависят от химической структуры. Внешние условия триботестирования (включая параметры материала, такие как материал подложки и материал контртела, контактное давление, характер движения, скорость, температура окружающей среды в процессе скольжения и природа и/или химия условий проведения испытаний) могут играть существенную роль.

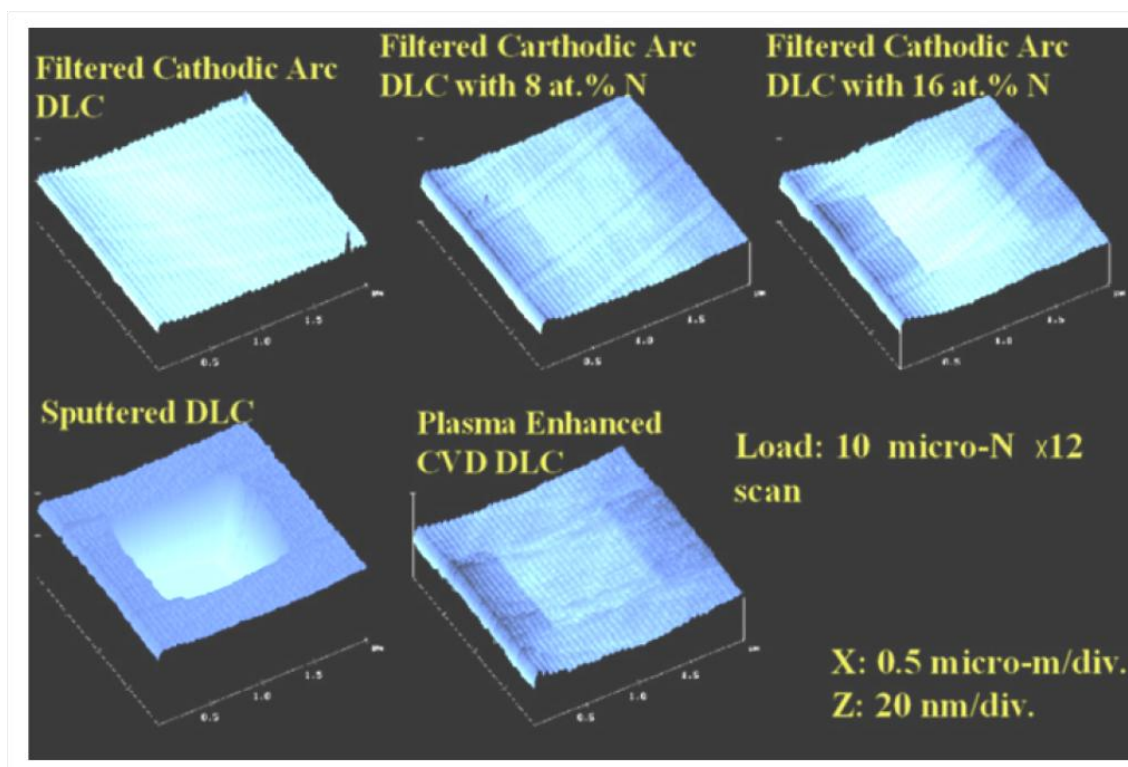


Рисунок 1.3.3 Наноизносные характеристики углеродных алмазоподобных покрытий DLC, полученных различными методами осаждения.

## 1.4. Методы получения АУП

Алмазоподобные углеродные покрытия – это твердые аморфные покрытия, обладающие всеми свойствами алмаза, особенность которых в том, что их получают практически на холодной подложке из углеродной плазмы с энергией ионов порядка 40-100эВ.

В 1971 г. была опубликована работа американских исследователей Айзенбрга и Шабота [53], в которой впервые были приведены [26] данные о получении АПП с использованием ионного источника с графитовым катодом (см. рисунок 1.4.1). В СССР аналогичные работы проводились Голяновым В.М. и Демидовым А.П., которые в в 1974 г. получили авторское свидетельство на способ получения искусственных алмазов. Они использовали метод катодного распыления графита в атмосфере инертного газа. Позднее Вейсмантель и соавторы предложили метод двух ионных источников. Большое значение имела работа Аксенова И.И. с соавторами, которые использовали вакуумно-дуговой разряд на графитовом катоде, а также систему очистки плазменного потока от макрочастиц для формирования АПП. Эта схема широко используется по настоящее время во многих научных центрах мира. Этот метод получил дальнейшее развитие, когда был создан импульсный метод формирования АПП (рисунок 1.4.1).

Исследователи Фраунгоферовского института в Германии использовали для инициации импульсного вакуумно-дугового разряда лазер. Технические решения, использующие лазерный метод инициирования импульсного вакуумно-дугового разряда запатентованы и использованы в оборудовании, выпускаемом компанией VTD и Swissnanocoat.

I. Aisenberg S., Chabot R. J. Appl. Phys., 42,2953 (1971)

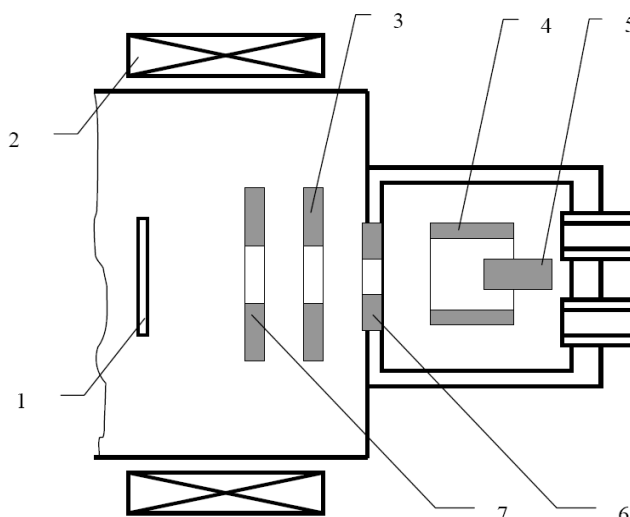


Схема установки для осаждения углеродных пленок из ионных пучков. 1 – Подложка; 2 – соленоид; 3 – вытягивающий электрод; 4 – анод; 5 – катод; 6 - диафрагма дифференциальной откачки; 7 – диафрагма.

Рисунок 1.4.1 Схема установки осаждения пленок с использованием ионного источника с графитовым катодом.

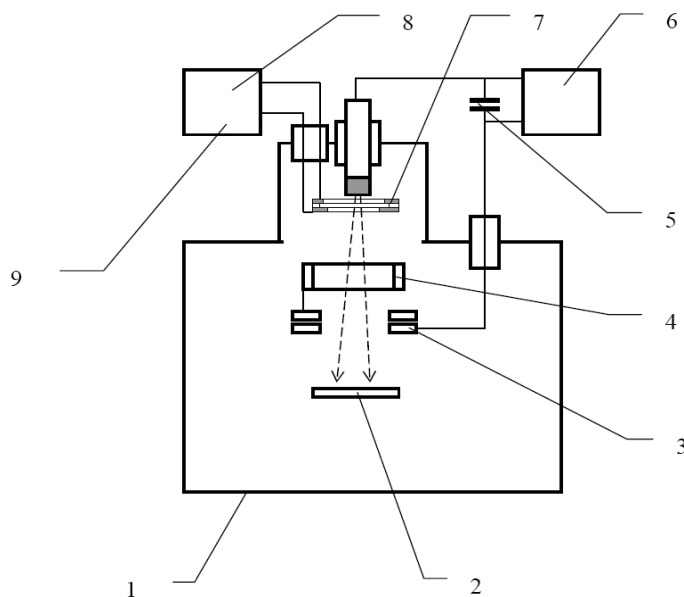


Схема установки для импульсного вакуумно-дугового осаждения углеродных алмазоподобных покрытий. 1 – Вакуумная камера; 2 – подложка; 3 – фокусирующий соленоид; 4 – анод; 5 – емкостной накопитель; 6 – блок зарядки емкостного накопителя; 7 – узел поджига; 8 – блок поджига; 9 – графитовый катод.

Рисунок 1.4.2 Импульсный метод формирования АПП.

## 1.5 Выбор направления исследований

Проанализировав публикации можно сказать, что исследований по выбранному нами направлению недостаточно, а именно не исследованы зависимости основных свойств АУП, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом от емкости накопителя и его напряжения. Согласно многочисленным исследованиям [7, 13, 27-39], свойства АУП зависят от метода и технологических параметров их получения, в данной работе предполагается применять импульсный вакуумно-дуговой метод, позволяющий в широких пределах регулировать энергию ионов углерода без приложения ускоряющего потенциала к подложке.

В соответствии с вышесказанным, **объектом** исследования являются углеродные покрытия, сформированные импульсным вакуумно-дуговым методом.

**Предметом** исследования являются структура, микротвердость, адгезионная прочность углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом.

**Целью** данной работы является определение зависимостей структуры, микротвердости и адгезионной прочности углеродных покрытий от параметров процесса (напряжения и емкости накопителя).

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

1. Составление аналитического обзора по теме исследования
2. Освоение методик проведения эксперимента
3. Получение тестовых образцов для исследований
4. Исследование структуры покрытий методами рамановской спектроскопии
6. Исследование микротвердости
7. Исследование адгезионной прочности
8. Исследование трибологических характеристик
9. Анализ полученных результатов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание экспериментального оборудования

На рисунке 2.1.1 приведен общий вид модернизированной установки УВНИПА-1-001 применяемой для нанесения углеродных покрытий.



Рисунок 2.1.1 Общий вид модернизированной установки УВНИПА-1-001.

Технологический процесс нанесения наноразмерного углеродного покрытия реализуется в вакууме. В моем случае, для получения углеродного покрытия используется импульсный вакуумно-дуговой метод, в основе которого – распыление материала графитового катода в катодных пятнах, которые являются концентрированными источниками углеродной плазмы. Основное отличие от других методов получения твердых углеродных покрытий – импульсный характер процесса, что позволяет в широких пределах регулировать длительность разряда для поддержания необходимого температурного режима подложки, а также энергию ионов углерода для формирования покрытия с нужными свойствами.

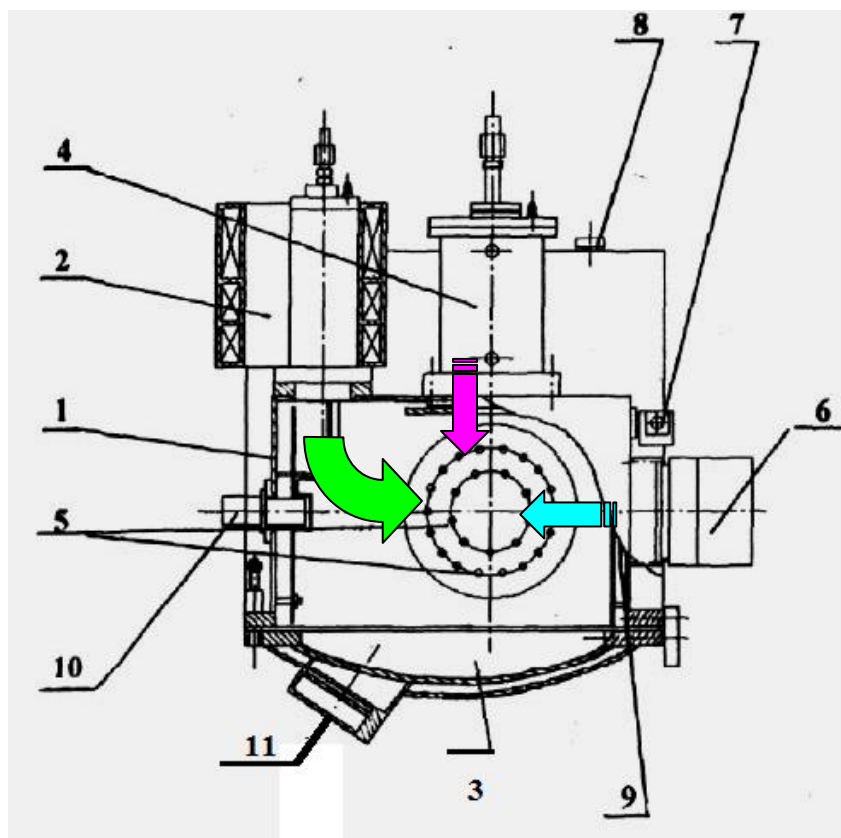


Рисунок 2.1.2 Схема установки УВНИПА-1-001: 1 – вакуумная камера; 2 – вакуумно-дуговой источник металлической плазмы с системой очистки плазменного потока от макрочастиц; 3 – дверь вакуумной камеры; 4 – импульсный источник углеродной плазмы; 5 – ввод вращения для закрепления деталей; 6 – ионный газовый источник; 7 – привод заслонки, 8 – датчик для измерения высокого вакуума; 9 – заслонка; 10 – датчик инфракрасного излучения; 11 - смотровое окно.

Вакуумная камера 1 изготовлена из нержавеющей стали на которой смонтированы: вакуумно-дуговой источник металлической плазмы с системой очистки плазменного потока от макрочастиц 2, импульсный источник углеродной плазмы 4, ионный газовый источник 6, устройство для закрепления деталей 5.

Ионный газовый источник используется для предварительной подготовки поверхности подложек с целью обеспечения высокой адгезионной прочности покрытия к материалу подложки, вакуумно-дуговой источник

металлической плазмы с системой очистки плазменного потока от макрочастиц применяют обработки поверхности ускоренными ионами металла, при этом используют электростатическое ускорение ионов путем приложения отрицательного ускоряющего потенциала к подложке. Основными параметрами при этом являются величина ускоряющего потенциала, ток разряда, время обработки. Импульсный источник углеродной плазмы используют для формирования алмазоподобного углеродного покрытия. Для добавления в наноразмерное углеродное покрытие легирующего элемента может быть использован источник металлической плазмы, графитовый катод с необходимыми добавками, а также технологический газ, к примеру азот.

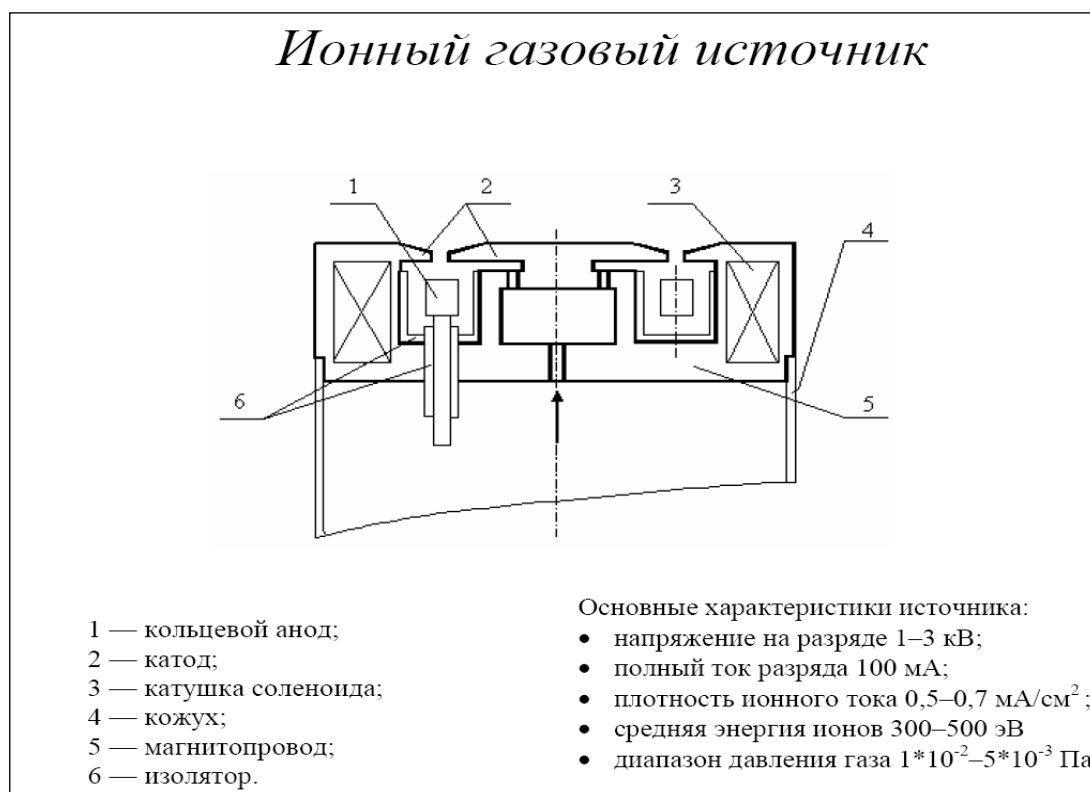


Рисунок 2.1.3 Схема ионного газового источника.

На рисунке 2.1.3 приведена схема ионного газового источника и его основные характеристики. Рабочий газ подается в кольцевой межэлектродный промежуток ионизируется в электрическом разряде, превращается в плазму. После этого происходит извлечение ионов и их

ускорение. Данный источник относится к и типу источников с замкнутым дрейфом электронов. Электроны замагничены, а ионы ускоряются электрическим полем, которое определяется конфигурацией магнитного поля.

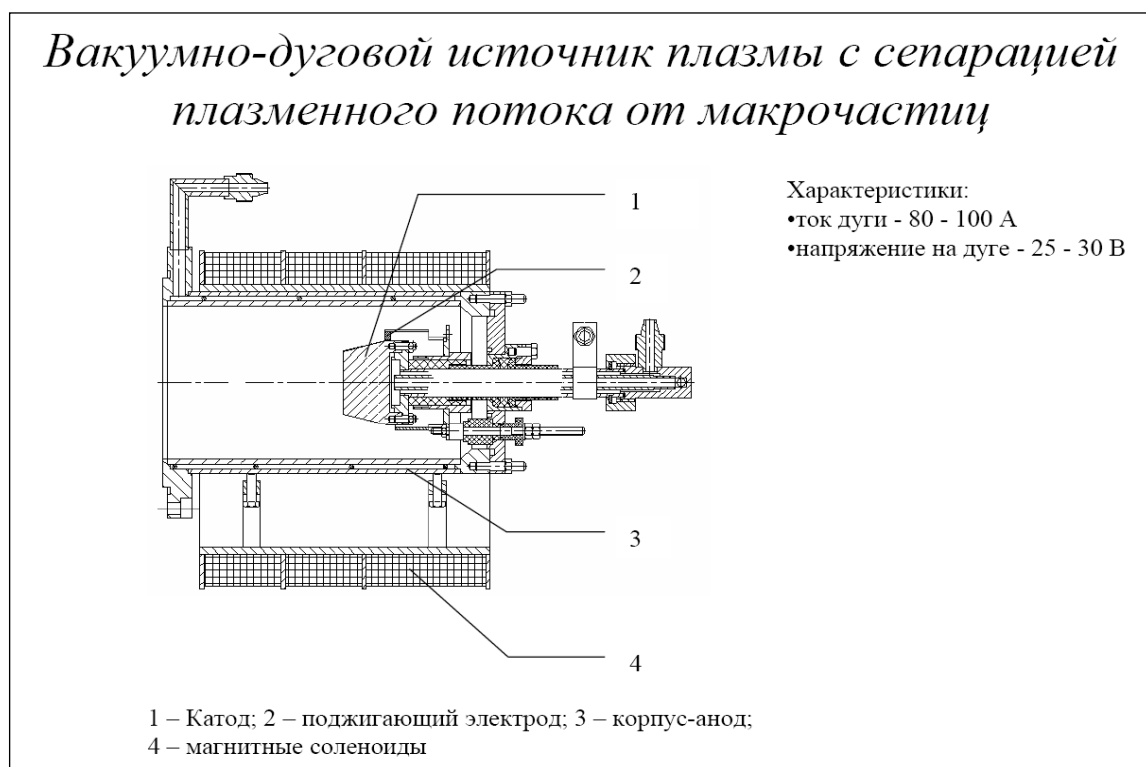


Рисунок 2.1.4 Устройство вакуумно-дугового источника плазмы с сепарацией плазменного потока от микрочастиц.

На рисунке 2.1.4 показано устройство вакуумно-дугового источника металлической плазмы с системой очистки (сепарации) плазменного потока от макрочастиц вылетающих с катода. Источник состоит из расходуемого металлического катода 1, корпуса-анода 3, магнитных соленоидов 4, служащих для удержания катодных пятен на рабочей торцевой поверхности катода, а также поджигающего электрода 2. Особенностью данного источника является несимметричное расположение катода 1 относительно оси соленоидов, что приводит к отклонению плазменного потока. Незаряженные частицы движутся прямолинейно, что и обуславливает эффект сепарации плазменного потока.



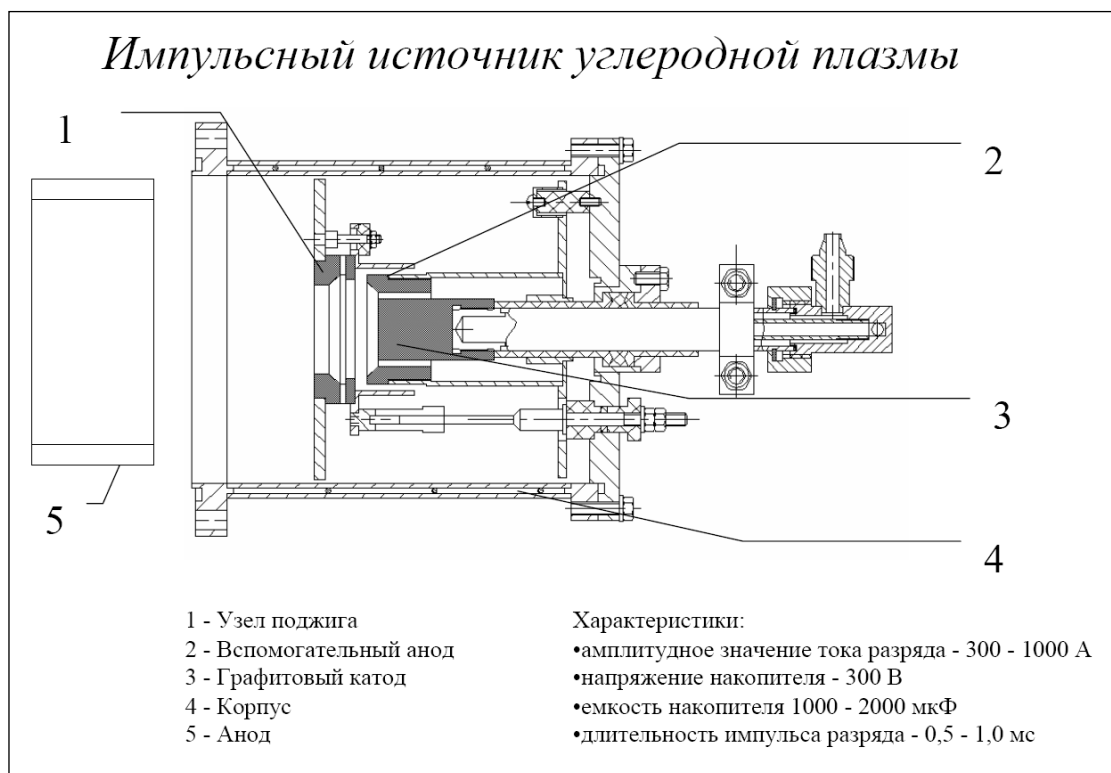


Рисунок 2.1.5 Схема импульсного источника углеродной плазмы.

На рисунке 2.1.5 показан импульсный источник углеродной плазмы с расходуемым графитовым катодом 3, анодом 5 и системой кольцевого поджига 1. Узел поджига состоит из двух кольцевых электродов, изготовленных из графита, между которыми расположено керамическое кольцо. Инициация импульсного разряда производится путем подачи напряжения между электродами, что приводит к генерации плазмы в сторону катода и к возникновению на нем катодных пятен. Источником питания импульсного разряда является емкостной накопитель, заряжаемый от источника постоянного тока.

В качестве подложки служили образцы из твердого сплава, на который наносили углеродное покрытие толщиной порядка 1 мкм импульсным вакуумно-дуговым методом. Изменяли величину емкости накопителя в пределах 1000 мкФ и 2000 мкФ, а также напряжение в пределах 200 В – 400 В. Полученные образцы углеродных покрытий были подвергнуты отжигу при температуре 400<sup>0</sup>С в атмосферном воздухе.

## 2.2 Методики проведения исследований

### 2.2.1 Исследование структуры покрытий методом рамановской спектроскопии

Учитывая, что углеродное алмазоподобное покрытие имеет неупорядоченную аморфную структуру, использование электронной микроскопии зачастую не позволяет определить ее особенности. Поэтому для характеристики этого объекта применяют спектроскопию комбинационного рассеяния, или рамановскую спектроскопию. Для получения спектров комбинационного рассеяния использовали Рамановский конфокальный спектрометр LabRamHR с длиной волны лазера 532 нм. По результатам работ [29, 30], основными особенностями спектра КРС, полученного в видимой области являются пики G и D. Пик G обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с  $sp^2$  гибридизацией и лежит в диапазоне 1300 – 1800  $см^{-1}$ . Появление пика D в окрестности 1558 $см^{-1}$  в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде, наоборот, указывает на процесс упорядочения.

D-мода является дисперсионной; она изменяется в зависимости от энергии возбуждения фотонов, даже когда G-пик не является дисперсионным. Мы увидим, что ее интенсивность тесно связана с наличием шестичленных ароматических колец.

D-пик возникает из ароматических колец. Начиная от графита, при фиксированном  $\lambda$ , соотношение интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  будет возрастать с увеличением разупорядоченности структуры. При увеличении разупорядоченности число кластеров возрастает, они становятся более мелкими и более искаженными, до тех пор, пока они не откроются. В аморфном углероде развитие D-пика указывает на процесс упорядочения, что прямо противоположно случаю с графитом [31]. Отношение высоты D/G дает интенсивность и по соотношению интенсивности судили о нашей структуре,

чем меньше это соотношение емкости и его напряжения, тем ближе к алмазоподобной структуре.

### 2.2.2 Исследование микротвердости

Для исследований микротвердости углеродных покрытий использовали метод испытания твердости по Виккерсу [37], который заключается во вдавливании в испытуемый материал правильной четырёхгранной алмазной пирамиды с углом  $136^\circ$  между противоположными граням.

Микротвердость покрытия определяли на твердомере ПМТ - 3М, с использованием пирамиды Виккерса, при нагрузках 150, 175, 200, 250, 300 и 500г, время нагружения составляло 15с. Размеры отпечатка измеряли на цифровом микроскопе КН – 7700.

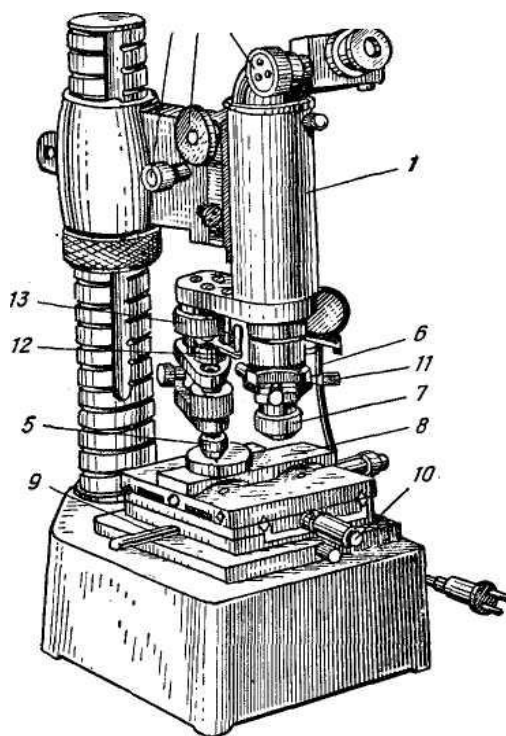


Рисунок 2.2.2.1 Схема прибора ПМТ-3М для измерения микротвердости: 1 — микроскоп; 2 — макрометрический винт; 3 — микрометрический винт; 4 - окулярный микрометр; 5 — шток с алмазной пирамидой; 6 —

опакиллиуминатор; 7 — объектив; 8 — стол для установки микрошлифа; 9 — ручка стола; 10 — винт стола; 11 — регулировочные винты; 12 - грузы; 13 — ручка нагружения.

Твердость по Виккерсу HV, определяли как усилие, приходящееся на единицу поверхности отпечатка:

$$HV = \frac{2P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{кгс/мм}^2) \quad (2.2.2.1)$$

где P— нагрузка на пирамиду, кгс;  $\alpha$ — угол между противоположными гранями пирамиды ( $136^\circ$ ); d— среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм [40].

Прибор типа ПМТ-3М имеет штатив 1вертикального микроскопа с тубусом, перемещающимся вверх и вниз с помощью макрометрического и микрометрического винтов. Прибор снабжен двумя объективами для просмотра микрошлифа при увеличениях в 478 и 135 раз. Окуляр увеличивает в 15 раз.

Алмазная пирамидка имеет угол между гранями при вершине  $136^\circ$ , т. е. такой же, как и в пирамиде для измерения по Виккерсу. Нагрузка для вдавливания пирамиды создается грузами. В приборе применяют грузы от 1 до 500 г в зависимости от особенностей изучаемой структуры и задач исследования. Установленный образец просматривают через окуляр.

С помощью двух винтов столик перемещается в двух перпендикулярных направлениях, что позволяет перемещать микрошлиф и выбрать на нем участок, в котором необходимо измерить твердость. Этот участок следует разместить в середине поля зрения микроскопа — точно в вершине угла неподвижной сетки. Затем устанавливают грузы, поворачивают с помощью ручки столик на  $180^\circ$  (от одного упора до другого) для подведения выбранного участка образца под алмазную пирамиду. После этого медленным (в течение

5—8 с) поворотом ручки приблизительно на  $180^\circ$  опускают шток с алмазной пирамидой так, чтобы алмаз коснулся образца. В этом положении выдерживают образец под нагрузкой 15 с, после чего, поворачивая ручку в исходное положение, поднимают шток с алмазом. Затем поворачивают столик на  $180^\circ$  и возвращают образец в исходное положение под объектив микроскопа для измерения диагонали отпечатка. Для получения более точного результата измеряли твердость изучаемого участка образца 4-5 раз.

### 2.2.3 Исследование адгезионной прочности

Для испытаний покрытий в целях определения адгезионной и когезионной прочности, стойкости царапанию и механизма разрушения использовали скретч – тестер REVETEST (CSM Instruments). Для того, чтобы определить адгезионную прочность покрытия на его поверхность при непрерывно нарастающей нагрузке наносили царапины алмазным сферическим индентором типа “Роквелл С” с радиусом закругления 200 мкм. Схема скретч-тестера «REVETEST» приведена на рисунке 2.2.3.1.

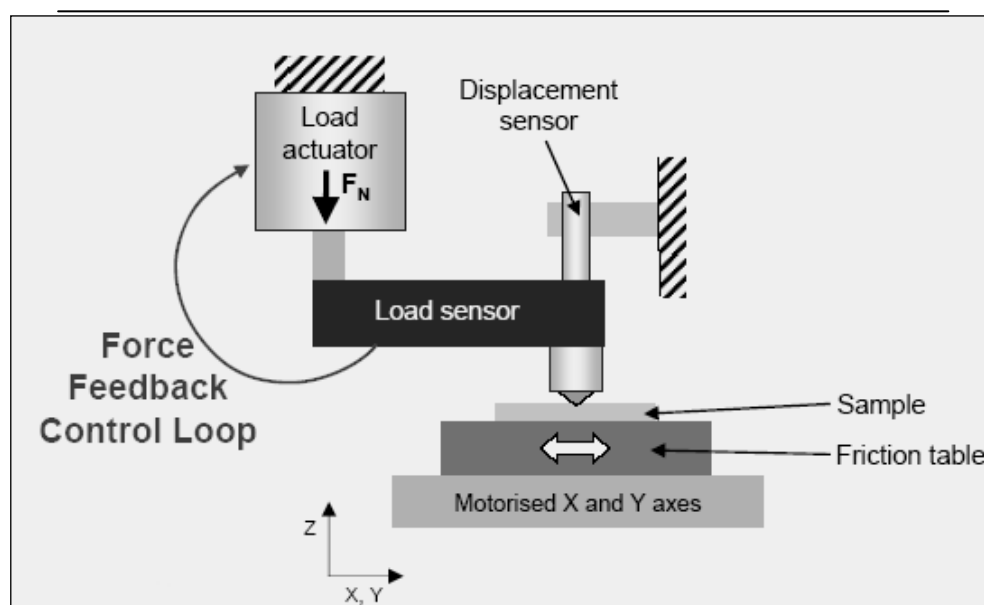


Рисунок 2.2.3.1 Схема скретч-тестера «REVETEST».

Методика позволяет проводить контролировать динамику изменения коэффициента трения и сигнала акустической эмиссии при увеличении нагрузки на индентор в выбранном диапазоне нагрузки на индентор. Резкое изменение коэффициента трения и появление сигнала акустической эмиссии свидетельствуют о нарушении сплошности покрытия. При этом фиксируются характерные точки на диаграмме нагружения, которые затем сопоставляются с оптическими изображениями следов индентора на покрытии. Схема определения адгезионной прочности приведена на рисунке 2.2.3.2.

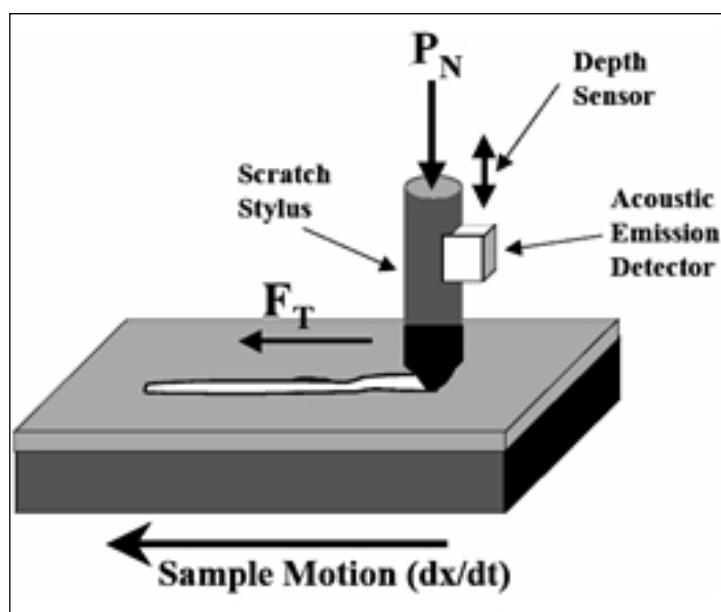


Рисунок 2.2.3.2 Схема испытания на приборе.

#### 2.2.4 Исследование трибологических характеристик

Испытания износостойкости покрытий проводили на лабораторном стенде по схеме «диск - плоский образец с покрытием» (см. рис. 2.2.4.1). Контртело представляло собой диск диаметром 8,0 мм, которые изготовлен из стали 12X18H10T. Нагрузка на диск 50 г. Исследования проводили при скорости относительного скольжения 0,5 м/с. Определяли начальный и конечный коэффициенты трения до и после отжига при температуре 400 °С.



Рисунок 2.2.4.1 Стенд для трибологических исследований. 1 – Узел трения; 2 – блок индикации и управления; 3 – блок питания.

Величины коэффициентов трения определяли по формуле (2.2.4.1), пользуясь прилагаемой программой расчета.

$$k_x = \frac{I_x - I_0}{I_c - I_0} k_c \quad (2.2.4.1)$$

где  $k_x$  - определяемый коэффициент трения,  $I_x$  - показания микроамперметра при испытаниях,  $I_0$  - ток холостого хода ( $30 \mu A$ ),  $I_c$  - показания микроамперметра при испытаниях эталонного образца с алмазоподобным покрытием ( $40 \mu A$ ),  $k_c$  - коэффициент трения для алмазоподобного покрытия (0,1).

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

### 3.1 Результаты исследования структуры покрытия

Данное исследование было проведено на Рамановском конфокальном микроспектрометре LabRamHR с длиной волны лазера 532 нм.

На рисунке 3.1.1 приведен общий вид исходного спектра. Чтобы получить информацию о положениях пиков G и D, мы представили экспериментально полученные спектры КРС в виде суммы двух кривых Гаусса, представленных на рисунке 3.1.2.

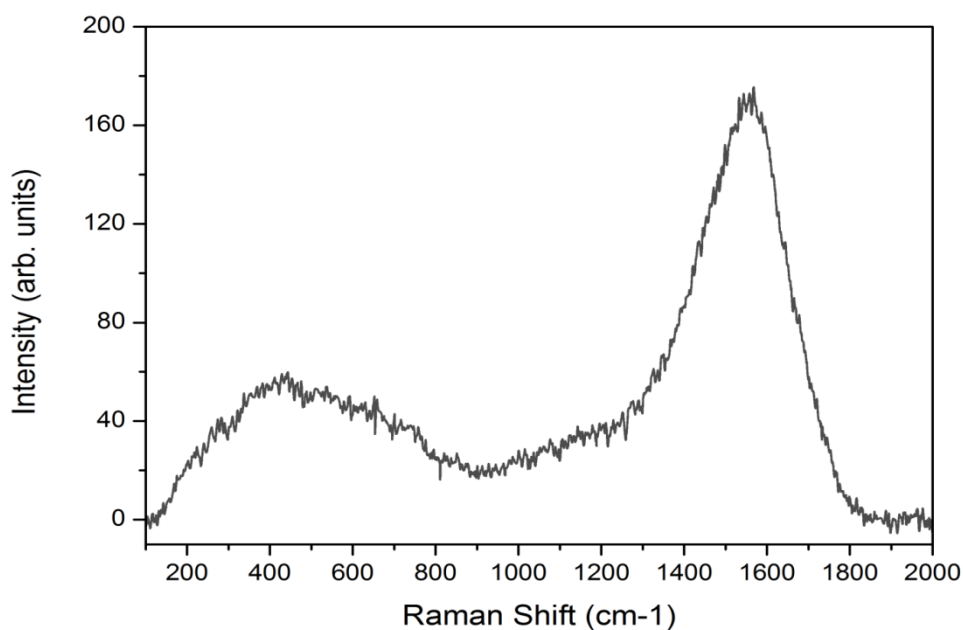


Рисунок 3.1.1 Общий вид исходного спектра.



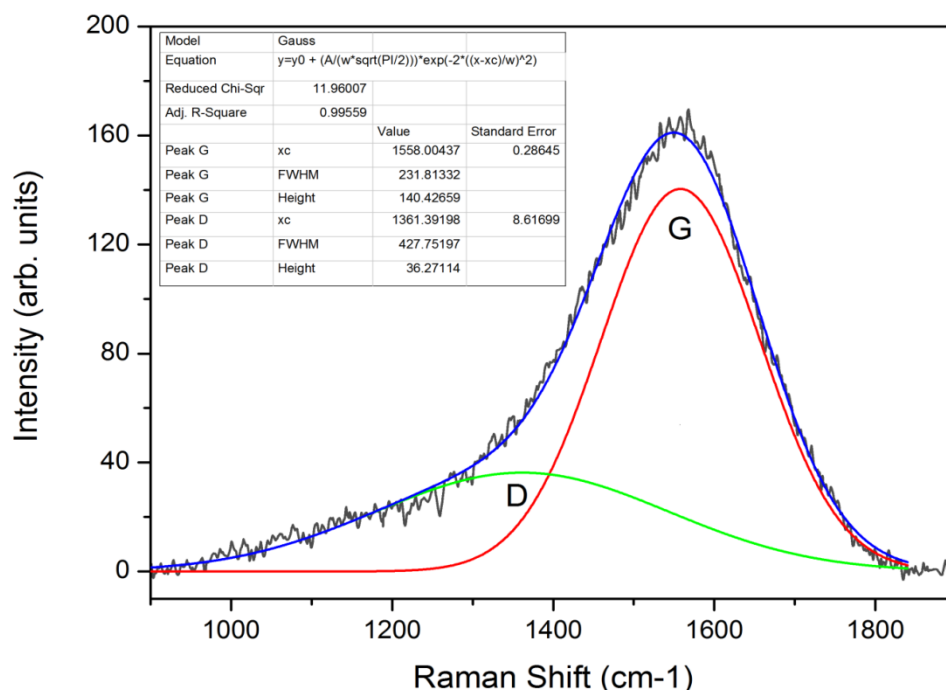


Рисунок 3.1.2 Разложение полученных спектров.

Основными особенностями спектра КРС полученного в видимой области (длина волны лазера 532нм) являются пики GиD. Пик G обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с  $sp^2$ -гибридизацией и лежит в диапазоне 1300-1800  $cm^{-1}$ . Появление пика D в окрестности 1558 $cm^{-1}$  в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде, наоборот, указывает на процесс упорядочения (рисунок 3.1.2).

В итоге, можно сказать, что спектры остались без изменения. Содержание  $sp^2$ -фазы во всех образцах одинаково. И отжиг при температуре 400 $^{\circ}C$  не приводит к заметным изменениям структуры (как таковой графитизации нет). Основные заметные изменения происходят при  $t > 400^{\circ}C$ .

На рисунках 3.1.3 и 3.1.4 представлены в виде диаграмм результаты обработки спектров углеродных покрытий, полученных при различных параметрах.

По этим диаграммам, можно сказать, что изменения после отжига есть, но они не существенные. Однако установлено, что наименьшее соотношение D/G

(наибольшее содержание  $sp^3$ -фазы) обнаружено при емкости 2000мкФ и напряжении 400В.

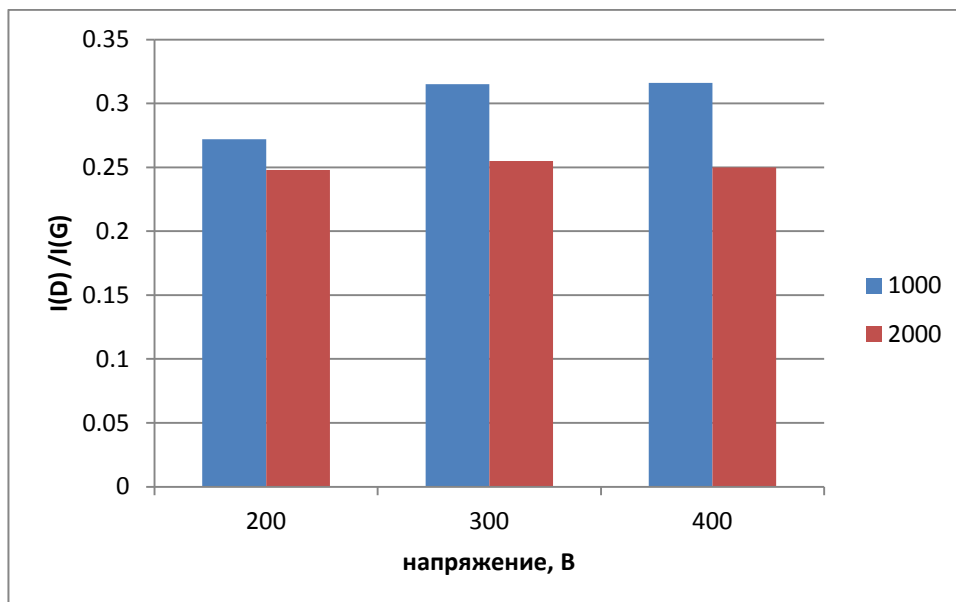


Рисунок 3.1.3 Результаты обработки спектров углеродных покрытий в исходном состоянии.

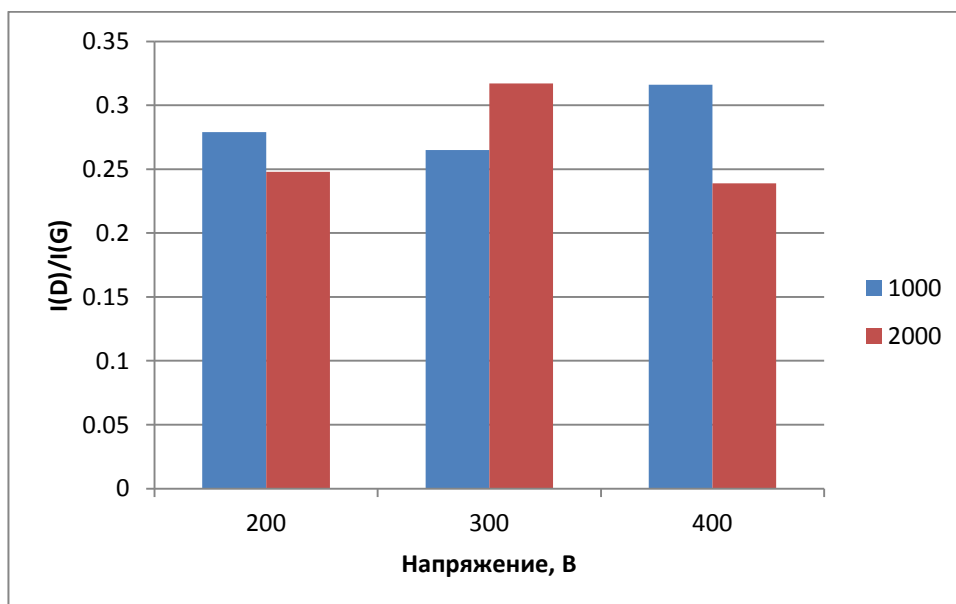


Рисунок 3.1.4 Результаты обработки спектров углеродных покрытий после отжига при температуре 400<sup>0</sup>С.



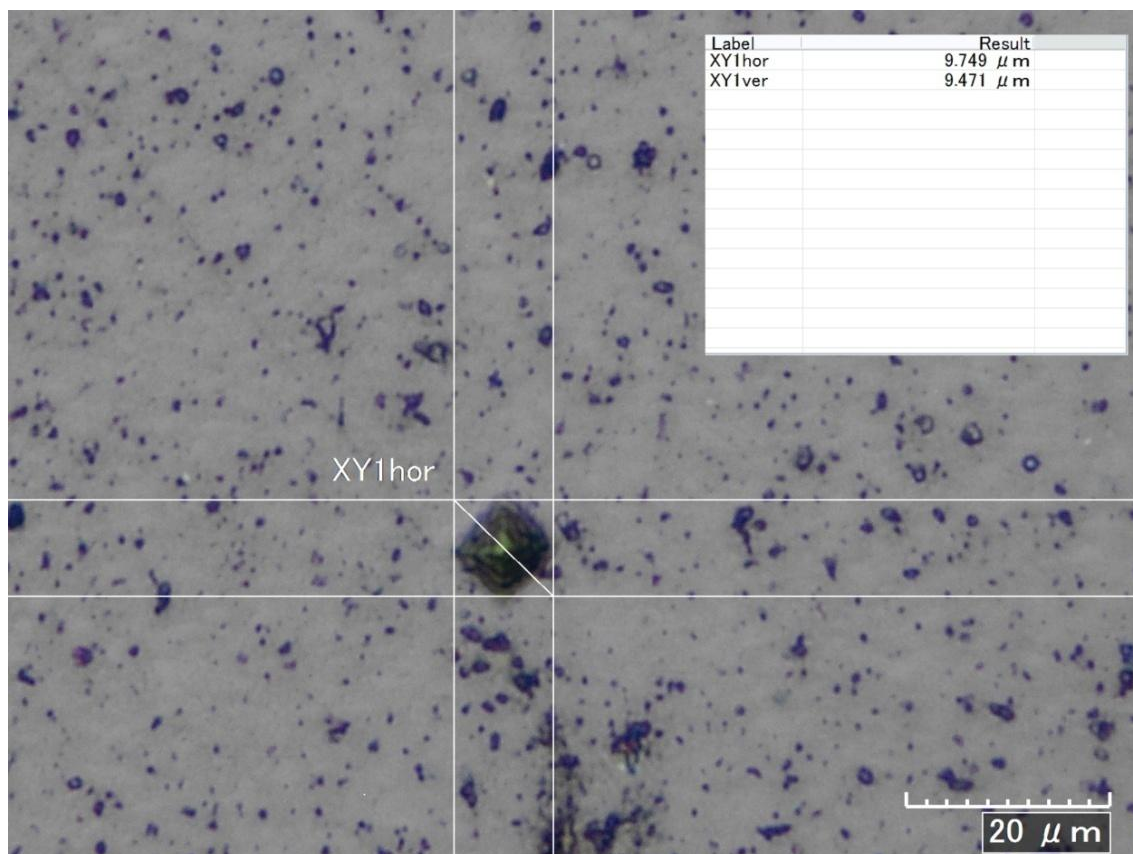


Рисунок 3.2.2 Микрофотография отпечатка при нагрузке 150 г

На рисунке 3.2.2 показана микрофотография отпечатка при нагрузке 150г, полученная на цифровом оптическом микроскопе КН-7700. Посмотрев на данные рисунки, можно сравнить и сказать, что при больших нагрузках, края отпечатка четко видны, а при очень малых нагрузках могут получиться недостаточно точные результаты.

На рисунке 3.2.3 приведены зависимости микротвердости от нагрузки на индентор для различных режимов получения углеродных покрытий.

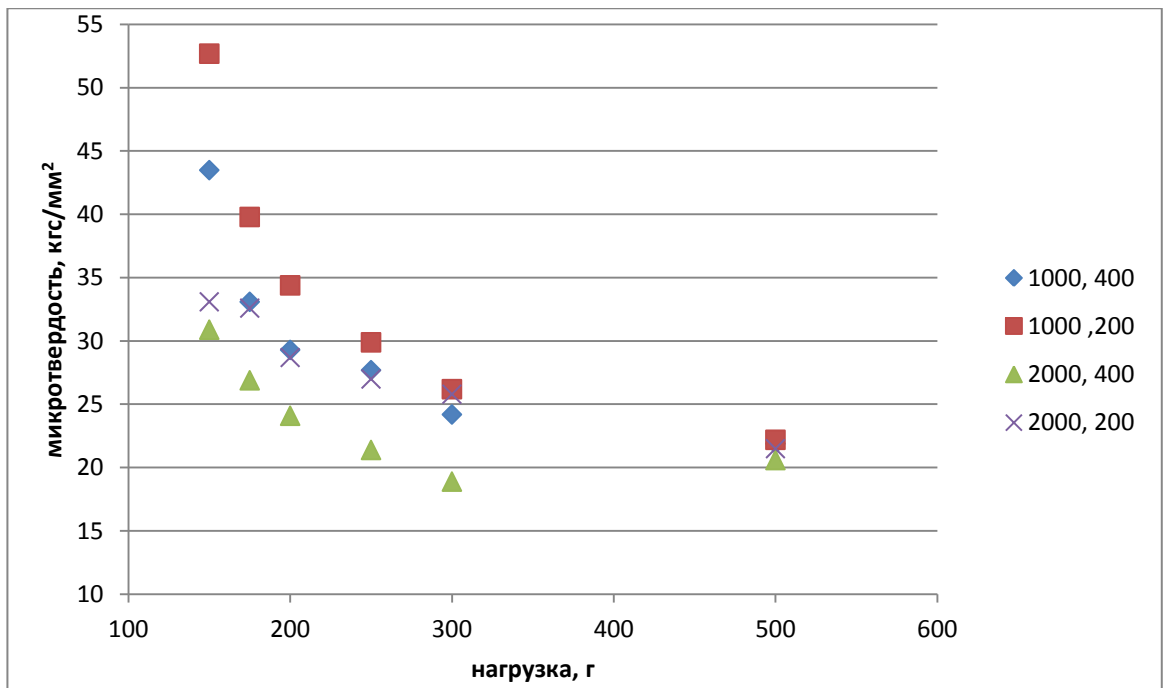


Рисунок 3.2.3 Зависимость микротвердости углеродных покрытий полученных при различных параметрах процесса от нагрузки на индентор.

Наибольшая микротвердость наблюдается при  $C=1000\text{мкФ}$  и  $U=200\text{В}$ .

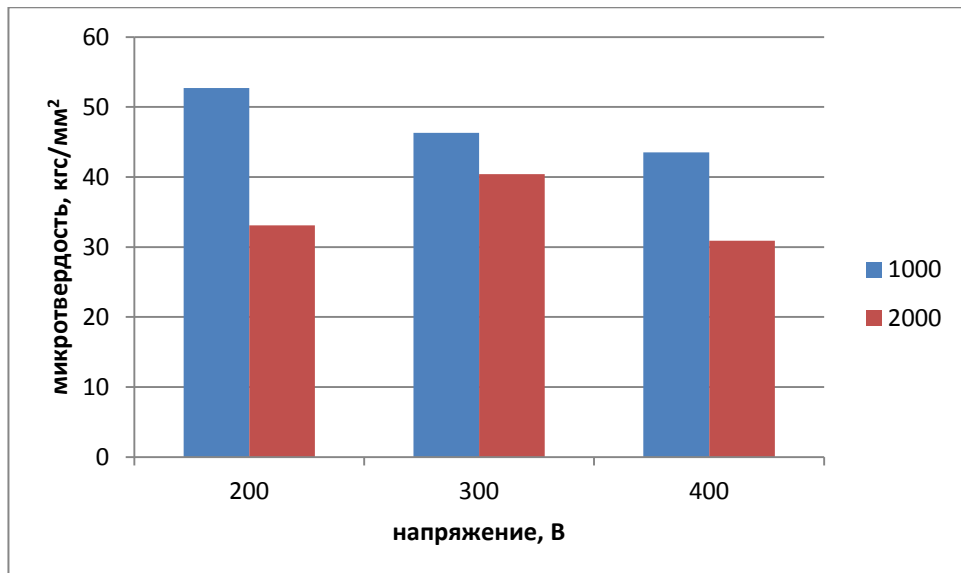


Рисунок 3.2.4 Сравнение значений микротвердости образцов до отжига

Наибольшее значение микротвердости наблюдается при емкости  $1000\text{ мкФ}$  и при напряжении  $200\text{В}$ .

На рисунке 3.2.5 приведены диаграммы микротвердости образцов углеродных покрытий после отжига при температуре 400<sup>0</sup>С.

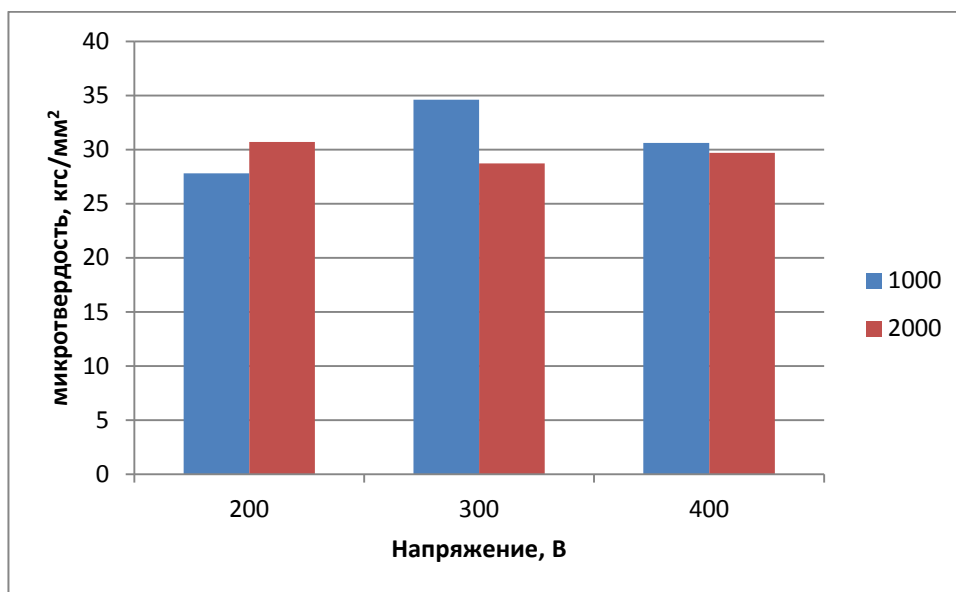


Рисунок 3.2.5 Сравнение значений микротвердости образцов после отжига

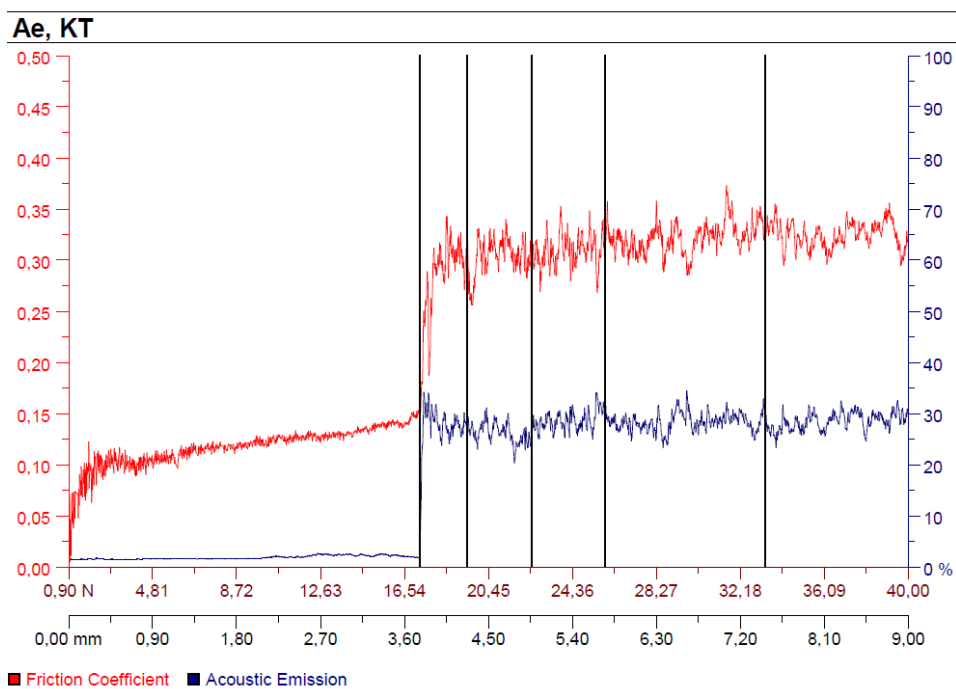
При отжиге 400<sup>0</sup>С значение микротвердости углеродных покрытий для всех режимов уменьшается, что вероятно связано с уменьшением величины внутренних напряжений в них, вносящих вклад в величину микротвердости.

### 3.3 Результаты исследования адгезионной прочности

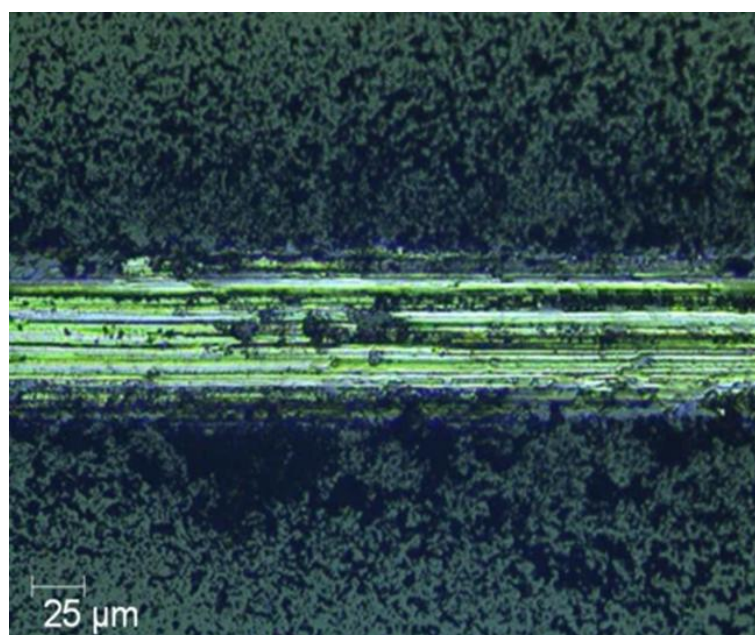
Адгезионные характеристики покрытий исследовали на скретч-тестере REVETEST компании CSM Instruments. На рисунке 3.3.1 показаны результаты испытаний адгезионной прочности алмазоподобного углеродного покрытия.

На рисунках 3.3.2 и 3.3.3 приведены результаты исследования адгезионной прочности до и после отжига.

Наибольшая адгезионная прочность наблюдаются при емкости 2000 мкФ и напряжении 300 В.



a)



б)

Рисунок 3.3.1 Результаты адгезионных испытаний углеродных покрытий : а) зависимости коэффициента трения и сигнала акустической эмиссии от приложенной нагрузки; б) внешний вид царапины.

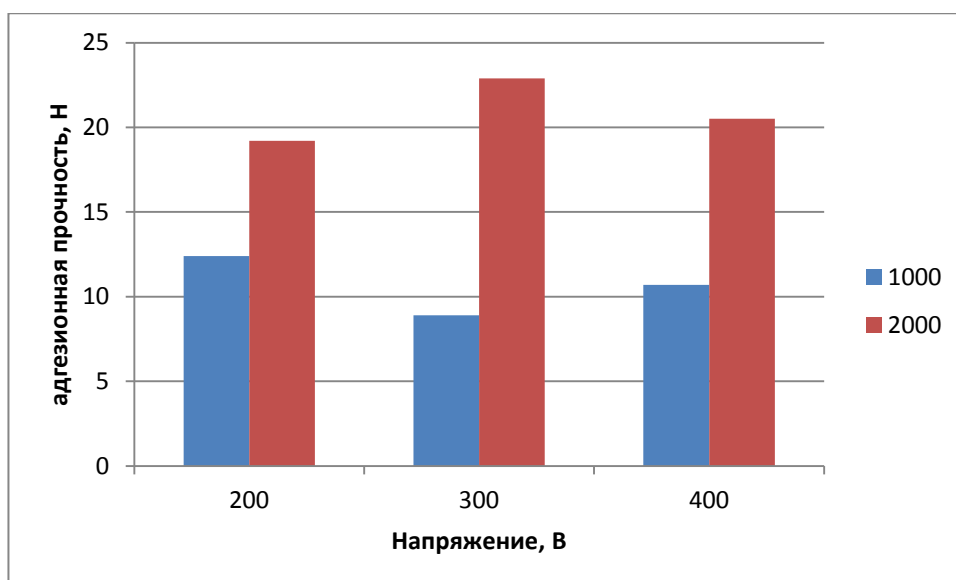


Рисунок 3.3.2 Диаграмма усредненных значений адгезионной прочности неотожженных образцов.

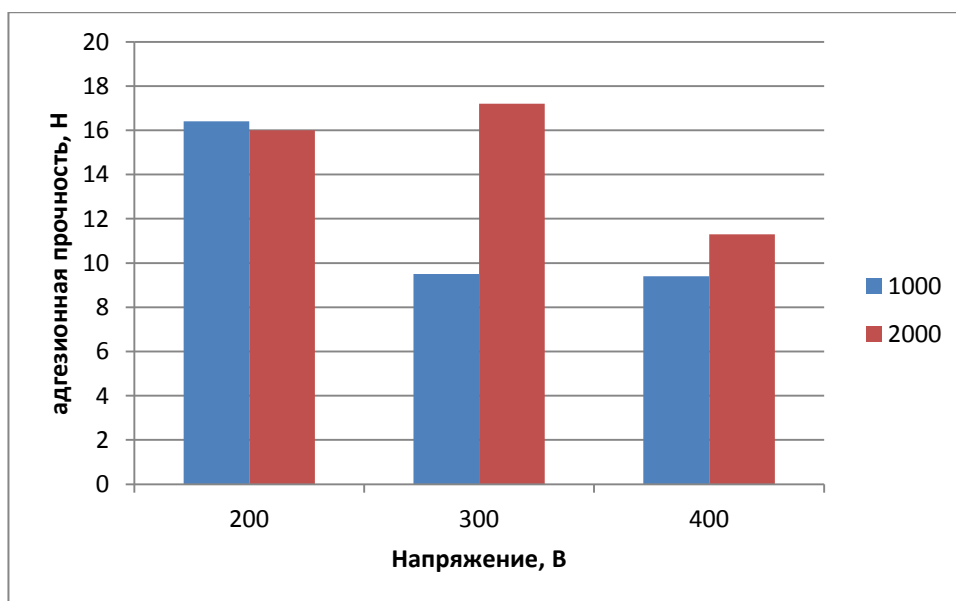


Рисунок 3.3.3 Диаграмма усредненных значений адгезионной прочности после отжига 400<sup>0</sup>С.

После отжига адгезионная прочность уменьшается, но в различной степени, что связано с диффузией радиационных дефектов к стокам, одним из которых является граница раздела между покрытием и подложкой.



### 3.4 Трибологические исследования

На рисунке 3.4.1 приведены результаты определения коэффициентов трения углеродных покрытий, полученных при различных значениях емкости и напряжения емкостного накопителя. Коэффициенты трения покрытий определяли в исходном состоянии и после отжига в атмосфере воздуха при температуре 400 °С, при этом определяли значение начального коэффициента трения ( $K_n$ ) и установившееся его значение ( $K_y$ ).

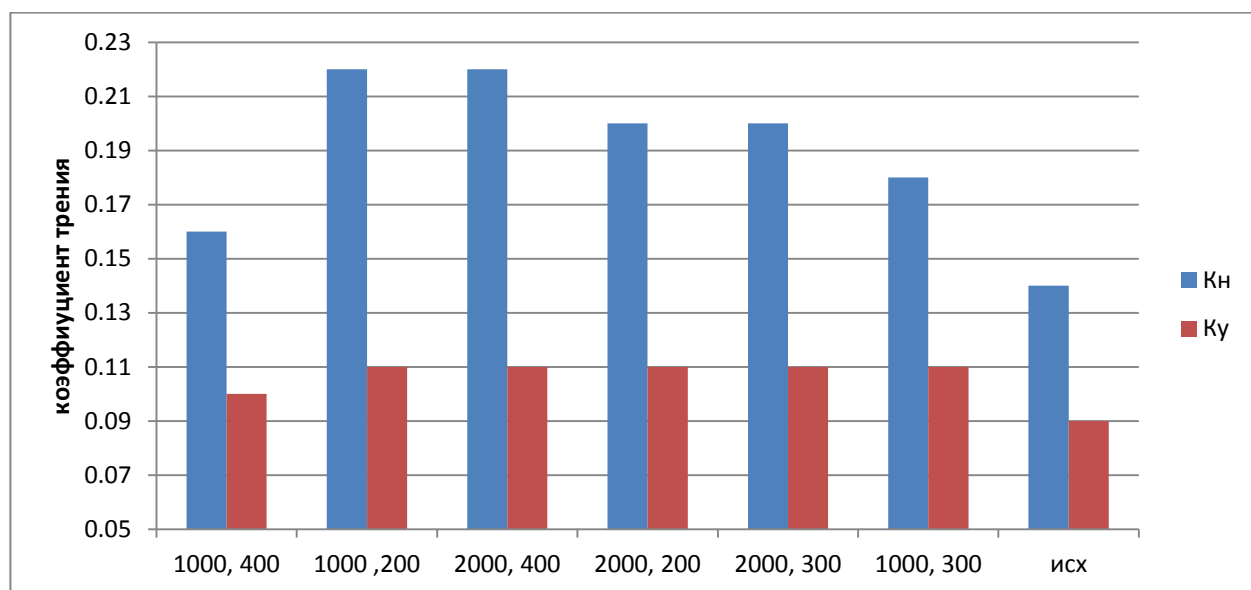


Рисунок 3.4.1 Результаты определения коэффициентов трения углеродных покрытий, полученных при различных значениях емкости и напряжения емкостного накопителя в исходном состоянии и после отжига при температуре 400 °С.

По результатам трибологических испытаний установлено, что в исходном состоянии коэффициент трения углеродных покрытий полученных в различных режимах практически одинаков ( $K_n = 0,14$ ;  $K_y = 0,09$ ). После отжига коэффициент трения всех покрытий существенно увеличивается, при этом наименьшим начальным и установившимся коэффициентом трения обладает углеродное покрытие полученное при емкости накопителя 1000 мкФ и напряжении на нем 400 В ( $K_n = 0,16$ ;  $K_y = 0,1$ ).

## Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. По результатам рамановской спектроскопии изменение напряжения емкостного накопителя, являющегося источником питания импульсного вакуумно-дугового разряда в пределах от 200 В до 400 В, а также емкости накопителя в пределах 1000 мкФ и 2000 мкФ не приводит к существенным изменениям структуры алмазоподобного углеродного покрытия, но при этом изменяются основные его характеристики.
2. Наилучшие трибологические характеристики получены при емкости накопителя 1000 мкФ и напряжении 400 В.
3. Наилучшие адгезионные свойства покрытия получены при напряжении 200 В, для двух величин емкости накопителя (1000 мкФ и 2000 мкФ).
4. Различия в свойствах покрытий могут быть результатом изменения основных параметров импульса (длительности и величины импульсного разрядного тока).
5. Полученные результаты могут быть использованы для получения углеродных алмазоподобных покрытий на основе слоев с нужными свойствами в зависимости от их области применения.

## Список использованной литературы

1. Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Тонкие и наноразмерные твердые покрытия / Учебное пособие, 2014.
2. Аксёнов И.И., Стрельницкий В.Е. Вакуумно-дуговой синтез алмазоподобного углерода // УДК 537.534.2:679.826, с.116–117.
3. Ротнер С.М., Мокрицкий В.А. Алмазоподобные пленки в микроэлектронике //Proc. ISTFE, 2001, Kharcov, Ukraine, p.114 –115.
4. Аксенов I.I. Formation of RadialFiltered Streams of Vacuum-Arc Erosion Plasma //Proc. “4th Int. Symp. Vac. Tech. And Equip.” Kharkov, Ukr., 2001, p.139– 145.
5. Аксенов I.I., Khoroshikh V.M., Lomino N.S., Ovcharenco V.D., Zadneprovsky Yu.A. Transformation of Axial Vacuum-Arc Plasma Flows into Radial Streams and Their Use in Coating Deposition //IEEE Trans. on Plasma Sci. 1999, v.27, N4, p.1026–1029.
6. Чайковский Э.Ф., Пузиков В.М., Семенов А.В. Алмазоподобные пленки углерода / Обзор.инф. сер. «Монокристаллы и особо чистые вещества». – М.: НИИТЭХИМ, 1985, 365 с.
7. Аксёнов И.И., Падалка В.Г., Стрельницкий В.Е. Некоторые свойства алмазоподобных углеродных покрытий и возможные области их применения //Сверхтвердые материалы, 1979, №1, с.25–28.
8. Олевский С.С. и др. Особенности структуры и химического состава алмазоподобных углеродных пленок // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1982. - №7. - С. 118-125.
9. Алмаз: справочник / Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневецкий А.С – Киев: Наукова думка, 1981. – 78 с.
10. Technology and market perspective for future Value Added Materials. Final Report from Oxford Research AS Luxembourg [Electronic recourse] / Publications Office of the European Union, 2012. — Mode of access:

[http://ec.europa.eu/research/industrial\\_ technologies/pdf/technology-market-perspective en.pdf](http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/technology-market-perspective_en.pdf). — Date of access: 10.12.2014.

11. Стрельницкий В.Е. Рентгенографическое исследование метастабильной модификации кубического алмаза // ДАН УССР, 1976, А, №5, с.459–461.
12. Стрельницкий В.Е и др. Промежуточная фаза кристаллического углерода // ДАН УССР, 1977, А, №8, с.760–762.
13. Стрельницкий В.Е., Падалка В.Г., Вакула С.И. Некоторые свойства алмазоподобных пленок, полученных при конденсации потока углеродной плазмы в условиях использования ВЧ-потенциала // ЖТФ, 1978, т.48, №2, с.377–381.
14. Голянов В.М., Демидов В.П. Способ получения искусственных алмазов. А.с. СССР 1973г., №411037.
15. Weissmantel C., Erler H., Reisse G. Ion beam techniques for thin and thick film deposition // Surf. Sci. - 1979. - Vol. 86. - № 2. - P. 207-221.
16. Андреев А.А. и др. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. — 236 с.
17. Аксенов, И.И., Стрельницкий В.Е. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода // Алмазные пленки и пленки родственных материалов: сб. докл. 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001. - С. 96-105.
18. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. — 212 с.
19. Блинов И.Г. и др. Вакуумные сильноточечные плазменные устройства и их применение в технологическом оборудовании микроэлектроники. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1974.
20. Sethuraman S.K., Chatterton P.A., Barrault M.R. A study of the erosion rate of vacuum arcs in a transverse magnetic field // Journal of Nuclear Materials. - 1982. - Vol. 111-112. - P. 510 – 516.
21. Камышанченко Н.В., Ковалева М.Г., Колпаков А.Я., Поплавский А.И. Влияние величины заряда емкостного накопителя на процесс абляции

- графита в импульсном вакуумно-дуговом разряде // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2006. - №5. - С.30–31.
22. Никитин В.М., Колпаков А.Я., Гончаров И.Ю. Влияние длительности импульса сильноточного вакуумно-дугового разряда на величину коэффициента эрозии графитового катода // Научные ведомости. – Белгород: БелГУ. - 2001. - №2 (15). - С. 12 – 15.
23. Kandah M., Meunier J-L. Erosion Study on Graphite Cathodes Using Pulsed Vacuum Arcs // IEEE Transactions on plasma science. - 1996. - Vol. 24. - N. 2. - P. 523 – 527.
24. Аксенов И.И. и др. Высокоэффективный источник чистой углеродной плазмы // ЖТФ. - 1980. - Т. 50. - №9. - С. 2000-2004.
25. Стрельницкий, В.Е. Вакуумно-дуговой синтез алмазоподобных пленок: история, последние разработки, применение, перспективы // Вопросы атомной науки и техники. - 2002. - №6. - С. 125 – 133.
26. Аксенов И.И. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме //УФЖ, 1979, т.24, №4, с.515–525.
27. Сущинский М.М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. – 576с.
28. Гусева Е.В., Орлов Р.Ю. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия).Применение в минералогии и материаловедении. С.33 – 35.
29. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. 37. P. 129—281.
30. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. 2000. Vol. 61, N 20. P. 14095—14107.
31. Raman C.V., Krishnan K.S. // Nature. 1928. Vol. 121.P. 510.
32. Стрельницкий В.Е. и др. О некоторых свойствах алмазоподобных углеродных покрытий, полученных конденсацией вещества из плазменной фазы //Письма в ЖТФ, 1978, N4, p.1355–1358.

33. Вернелло В.В. Измерение твердости металлов. М., Издательство стандартов, 1965. С. 55.
34. Марковец М.П. Сб.: Исследования в области измерения твердости. «Труды метрологических ин-тов» СССР, вып.1 (151). Из - во стандартов, 1967, стр.58-60.
35. Григорович В.К. Сб.: Новое в области испытаний на микротвердость. М., «Наука», 1974, стр.21 – 25.
36. ГОСТ 10717-64. Приборы для измерения микротвердости вдавливанием алмазной пирамиды. М., Изд-во стандартов, 1964.
37. Сб.: Методы испытания на микротвердость. Приборы. М., « Наука », 1965.
38. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г и др.Материаловедение: учебник для вузов// 3-е издание – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.- 648 с.
39. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. М.: Металлургия, 1975.- 447 с.
40. Гогоберидзе Д. Б. Твердость и методы ее измерения. М., Машгиз, 1952.
41. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. № 2. С.119 – 130.
42. Шауцуков А.Г. Современное представление о возможных механизмах адгезии металлических пленок к различным подложкам // Прикладная физика. 2006. № 5. С. 16 – 21.
43. Береснев В.М., Турбин П.В., Ковалева М.Г., Колесников Д.А., Маликов Л.В., Грудницкий В.В., Стадник Ю.С., Букальцева Ю.С / Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом // Физическая инженерия поверхности. 2010. Т. 8. № 4. С. 314 – 320.

44. Veprek S., Reiprich S. A concept for design of novel superhard coatings // *Thin solid films*. 1995. V.268. P. 64 – 67.
45. Пат. 2430986 РФ. Способ формирования сверхтвердого аморфного углеродного покрытия в вакууме / А.А. Москвитин, А.И. Маслов, А.Я. Колпаков, А.И. Поплавский.
46. Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Поплавский А.И., Манохин С.С / Влияние степени легирования азотом и толщины на электропроводность и морфологию наноразмерных углеродных покрытий на кремний // *Российские нанотехнологии*. 2011. Т. 6. № 3 – 4. С. 43 – 46.
47. Основы трибологии. Трение. Износ. Смазка / Под ред. А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 2001, 664 с.
48. Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: Учебник для вузов/ Под ред. Д.Г. Громаковского; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2000. С.268
49. Семенов А.П. Трибологические свойства и вакуумные ионно-плазменные методы получения алмазных и алмазоподобных покрытий // *Трение и износ*. 2009. Т. 30. № 1. С.83-102. 2.
50. Семенов А.П., Хрущов М.М. Влияние внешней среды и температуры на трибологические свойства алмазных и алмазоподобных покрытий // *Трение и износ*. 2010. Т. 31. №2. С.195-217.
51. Matthews A., Franklin S., and Holmberg K. Tribological coatings: contact mechanisms and selection // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – V.40. – 2007. – P.5463–5475.
52. Балабанов В.И., Беклемышев В.И., Махонин Н.И. Трибология для всех. – М., 2002, 208 с.
53. Aisenberg S., Shabot R.S. Ion-beam deposition of diamond-like carbon films // *J. Appl. Phys.*, 1971, v.42, N7, p.2953–2958.