

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Кафедра материаловедения и нанотехнологий

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОМ**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
28.03.03 Наноматериалы
очной формы обучения
группы 07001416
Пересыпкина Артема Константиновича

Научный руководитель:
с.н.с., к.ф.-м.н.
Галкина Марина Евгеньевна

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1 Основная часть..... | 5 |
| 1.1 Литературный обзор. Алмазоподобные углеродные покрытия: особенности структуры и свойства..... | 5 |
| 1.2 Влияние легирования на свойства алмазоподобных углеродных покрытий. | 8 |
| 1.3 Влияние отжига на структуру и свойства углеродных покрытий..... | 9 |
| 1.4 Вакуумно-дуговой метод нанесения покрытий..... | 11 |
| 1.5 Процесс нанесения покрытий..... | 12 |
| 1.6 Трибологические исследования покрытий..... | 14 |
| 1.7 Трибологические исследования углеродных покрытий и углеродных покрытий легированных вольфрамом..... | 15 |
| Постановка задачи исследования..... | 23 |
| Глава 2 Материал и методики исследования..... | 24 |
| 2.1 Методики и материал для исследований..... | 24 |
| 2.2 Метод нанесения углеродных покрытий легированных вольфрамом..... | 25 |
| 2.3 Оборудование вакуумно-дуговой установки..... | 26 |
| 2.4 Методика исследования кристаллической структуры и фазового состава..... | 28 |
| 2.5 Методика исследования кристаллической структуры и фазового состава. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ..... | 30 |
| 2.6 Методика измерения микротвердости. Измерение микротвердости..... | 33 |
| 2.7 Оборудование для измерения микротвердости методом Виккерса..... | 35 |
| 2.8 Методика отжига покрытий. Оборудование для отжига..... | 35 |
| 2.9 Методика исследования трибологических свойств..... | 38 |
| 2.10 Маршрутная карта изготовления, измерения микротвердости, износостойкости и отжига образцов CW..... | 41 |

| | |
|---|----|
| Глава 3 Результаты экспериментальных исследований..... | 43 |
| 3.1 Исследование рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа углеродных покрытий, легированных вольфрамом..... | 43 |
| 3.2 Результаты исследования микротвердости..... | 46 |
| 3.3 Результаты исследований трибологических характеристик углеродных покрытий, легированных вольфрамом до и после отжига..... | 48 |
| 3.4 Экономическое обоснование внедрения разработки | 51 |
| Глава 4 Техника безопасности и охрана труда..... | 53 |
| Выводы | 56 |
| Список литературы | 58 |

Введение

Тонкие твердые покрытия на основе углерода, обладающие твердостью, сравнимой с твердостью натурального алмаза, применяются для модифицирования поверхности различных инструментов и деталей точного машиностроения с целью повышения их характеристик: твердости, снижения коэффициента трения, устойчивости к высокотемпературному окислению и т.д. Методы физического осаждения этих покрытий (PVD) имеют много преимуществ, в частности более низкую температуру деталей в процессе осаждения покрытия, а также экологическую безопасность, так процесс реализуется в вакуумной камере без выброса в атмосферу вредных веществ. Для придания углеродным покрытиям тех или иных свойств их легируют различными элементами, в частности, вольфрамом.

Глава 1 Основная часть

1.1 Литературный обзор.

Алмазоподобные углеродные покрытия их особенности и свойства

Алмазоподобные углеродные возмещения (DLC) владеют почти абсолютно всеми качествами естественного бриллианта, но обладают беспорядочной (бесформенной) текстурой. Данный факт и считается фактором их наименьшей теплопроводимости, помимо этого, термостойкость DLC атмосфере воздуха порядка 400 – 450 °С, естественный бриллиант сгорает в атмосфере присутствие горячке режима 800 °С. Согласно сведениям множественных изучений в том числе и в вакууме при 600 °С в текстуре DLC происходят значительные перемены, , при этом изменения тем более значительные, чем меньше соотношение между алмазной фазой (sp^3 – гибридизация атомов углерода) и фазой графита (sp^2 – гибридизация атомов углерода). Таким образом, одним из путей повышения термостойкости DLC является повышение доли алмазной фазы в покрытии. Кроме того, учитывая, что основные изменения в свойствах покрытия происходят на границах (поверхность и переходная зона между подложкой и покрытием) необходимо оптимизировать по составу эти зоны. Возможен еще один путь – это легирование углеродной матрицы различными элементами. С научной и практической точки зрения представляет интерес последующая обработка полученного покрытия, в частности, регулируемый отжиг в вакууме, приводящий к частичному упорядочению аморфной матрицы.

Таким образом целью работы является изучение влияния отжига на микротвердость алмазоподобного углеродного покрытия.

Электронная конфигурация изолированного атома углерода (C) имеет вид $1s^2 2s^2 p^2$. Имея четыре электрона во внешней оболочке, углерод может образовывать химическую связь за счет sp^3 – , sp^2 – и sp^1 – гибридизации электронных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3

и 2 (рис.1). В зависимости от способа образования связей между атомами существуют, как упорядоченные, так и неупорядоченные (аморфные) структуры углерода, свойства которых изменяются в широких пределах. К упорядоченным структурам относятся, как давно известные аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, карбин) [1, 2], так и новые наноформы углерода: графен [3, 4], нанотрубки, фуллерены, наноалмазы [5-7].

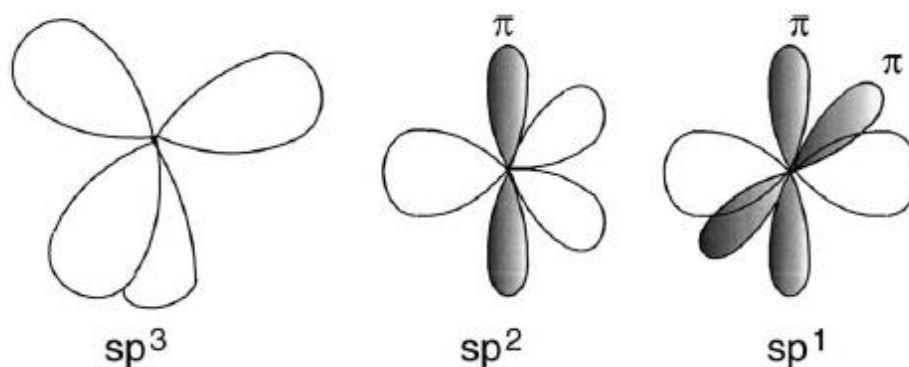


Рис. 1 sp^3 – , sp^2 – , sp^1 – гибридная связь.

В sp^3 – конфигурации, которая присуща алмазу, атомы углерода связаны четырьмя равноценными σ – связями, образуя тетраэдрическую структуру. В графите с sp^2 – гибридизацией электронов, три электрона каждого атома углерода образуют σ – связи в одной плоскости под углом 120° , а оставшийся не спаренный электрон образует π – связь в перпендикулярной плоскости. В результате sp^1 – гибридизации электронов, характерной для цепочных структур типа карбина, образуются две σ – связи под углом 180° друг к другу и в результате перекрывания двух орбиталей каждого из атомов – две π – связи.

К неупорядоченным структурам относятся углеродные пленки (покрытия), формируемые в условиях ионного облучения, которые в общем случае представляют собой мелкодисперсную (аморфную) основу

различного фазового состава с возможным включением кристаллов всевозможных модификаций углерода [7].

Свойства углеродных пленок определяются в первую очередь соотношением содержания связей с sp^3 – и sp^2 – гибридизацией атомных электронных орбиталей (доля sp^3 – и sp^2 – фазы) [1, 8-11]. Пленки с преобладанием sp^3 – фазы по своим свойствам приближаются к свойствам природного алмаза и называются пленками алмазоподобного углерода (АПУ), а в англоязычной литературе diamond-like carbon (DLC). Увеличение в пленках относительного содержания атомов с sp^1 – или sp^2 – гибридизацией валентных электронов соответственно смещает их свойства к свойствам карбинов и графитов.

Следует отметить, что DLC является общим названием как безводородных, так и водородсодержащих углеродных пленок, что, по мнению автора работы [10] является некорректным. В данном обзоре мы не будем рассматривать синтез и свойства водородсодержащих пленок.

Углеродные пленки, в которых преобладает sp^2 – гибридизация, обычно обозначают a-C (amorphous carbon), а пленки с преобладанием sp^3 – гибридизации имеют обозначение ta-C (tetrahedral amorphous carbon) [8,11].

Исследование литературы, отданной углеродным напылению, выявил, то что отличия в способах и в том числе и незначительные различия в научно-технических параметрах осаждения напыления вызывают существенные отличия в их текстуре и свойствах [8].

Согласно многочисленным исследованиям структурного состояния DLC пленок, представленных в обзорах [1, 8, 10, 11] и работах [13, 14-16], все они являются аморфными с возможным содержанием микро и нанокристаллических включений разных модификаций углерода. Атомная структура этих пленок характеризуется лишь ближним порядком в расположении атомов, дальний порядок – отсутствует. В зависимости от

доминирующей структуры ближнего порядка DLC пленки условно делят на две категории: ta-C пленки, в которых преобладает sp^3 – связь; и a-C пленки, в которых преобладает sp^2 – связь

1.2 Влияние легирования на свойства алмазоподобных углеродных покрытий

Легирование наноразмерных углеродных напылений считается значимым действием и характеризуется введением разных компонентов в их текстуру с целью свершения многофункциональности и усовершенствования качеств согласно взаимоотношению к безупречному DLC напылению [16]. Легирующие элементы в разной степени влияют на величину внутренних напряжений, микротвердость и модуль упругости покрытий. [16] Существует большое количество публикаций о легировании наноразмерных углеродных покрытий.

Вольфрам тугоплавкий металл и образует определенные соединения с углеродом. Связи типа C–C и W–C более слабые по сравнению с sp^3 – связями, что наверняка способствует уменьшению внутренних напряжений, связанных с бомбардировкой ионами углерода. Уменьшение внутренних напряжений можно связать с превращением sp^3 – связей в sp^2 – связи в структуре покрытий.

Кроме того установлено, то что сила ионов углерода много меньше, нежели сила ионов вольфрама. Подобным способом в ходе осаждения ta-C:W покрытия, ионы вольфрама, владея огромной энергией, предоставляют ему огромное число энергии, формируют тепловые вершины в локальных областях покрытия. Вследствие этого совершается снижение локальной деформации, сопряженной с бомбардировкой ионов, и, таким образом, повышение доли sp^2 – фазы в покрытиях.

Авторами работы [14] в результате структурных исследований установлено, что при содержании вольфрама от 20 до 50 ат.%, структура покрытия состоит из кристаллических наночастиц WC, диспергированных в углеродной матрице. При содержании вольфрама ниже 20 ат.% структура покрытия состоит из аморфного карбида WC и аморфного углерода.

При легировании вольфрамом DLC покрытий, будут изменяться механические свойства последних. Внутренние напряжения могут уменьшаться, при небольших добавках вольфрама с 11 до 4,3 ГПа [8]. Это связано с уменьшением sp^3 фазы в покрытии. Размер трещин же увеличивается по сравнению с чистым DLC покрытием. Это можно объяснить, связав трещинообразование с внутренними напряжениями [4]. Уменьшение внутренних напряжений ведет к увеличению трещин.

Соответственно полученные нами углеродные покрытия легированные вольфрамом с меньшими внутренними напряжениями, обладают большим уровнем трещинообразования.

Создателями [3] определено, что имеется взаимосвязь внутренних усилий с избыточным вхождением вольфрама, присутствие достаточного его содержания в покрытии, степень внутренних усилий возрастает. Это объясняется тем, что внутренние напряжения в аморфных WC доменах вносят свой вклад, при определении общего напряжения в покрытии.

1.3 Влияние отжига на свойства легированных алмазоподобных углеродных покрытий

Отжигом называют – термическую обработку, при которой происходит полная или частичная релаксация напряжений. Термическая обработка может привести к изменениям, которые делятся на два вида:

- 1) Изменения структурных составляющих. К ним относятся напряженное состояние материала, изменения формы, размеров, структуры и ориентации кристаллических зерен.

2) Изменение химического состава материала. Может сглаживаться неоднородный состав и образовываться другая фаза при взаимодействии с окружающей атмосферой, созданной для очищения материалов или придания ему заданных поверхностных свойств. Все эти изменения могут происходить одновременно. Термическая обработка приводит к интенсификации диффузионных процессов. При возникновении различных дефектов могут возникать атомные механизмы диффузии. Эти дефекты, в зависимости от их типа, могут, как ускорять диффузионные процессы, так и замедлять их, выполняя роль ловушек для мигрирующих атомов. Разнообразные механизмы диффузии обусловлены различными особенностями структуры материала и разнообразием типов дефектов. Процесс отжига дефектов, уменьшающий внутренние напряжения зависит от времени и температуры отжига. Это влияет на перестройку дефектов с определенной энергией миграции. Каждая температура отжига имеет уровень снижения внутренних напряжений, что при дальнейшей достаточно длительной термообработке величина напряжений не изменяется.

Вольфрам при внедрении в углерод, как известно, образует карбиды вольфрама. Исследуемый образец содержал δ -профиль из 5×10^{15} атомов, расположенный между двумя слоями с *ta*-C структурой толщиной порядка 25 нм. Образец был затем разрезан на 4 части, которые анализировались методом резерфордского рассеяния, после чего были отожжены в вакууме в течение 10 минут. Полученные спектры были проанализированы с помощью *RUMP* компьютерного кода [6]. Полученные результаты представлены в левой части рисунка 2. Количество вольфрама, интегрированного в *ta*-C покрытия, в спектре варьируется от 3 до 4×10^{15} , указывая на то, что большая часть осажденных ионов вольфрама, количество которых составляло 5×10^{15} , присутствует в образце. В спектре очевиден небольшой сдвиг пика, что связано с небольшими неоднородностями в толщине слоя по всему образцу.

Толщина верхнего слоя углерода, которая ответственна за сдвиг пика вольфрама в полученном спектре, изменяется в интервале около 5 нм, что составляет приблизительно 10% от общей толщины покрытия. Это является довольно существенным значением для ошибки при определении толщины покрытия. Пик в исходных данных был установлен с использованием функции Гаусса. Ширина пика не изменяется значительно в каждом из полученных после отжига спектров при температурах вплоть до 1000°C. Следовательно, вольфрам является стабильным в ta-C матрице и не диффундирует в ней. После отжига в течение 10 минут при температуре 1200°C пик расширяется и можно увидеть легкую структуру двойного пика, что связано с диффузией вольфрама к верхней части углеродного покрытия, параллельно графитизации.

1.4 Вакуумно-дуговое нанесение покрытий

Вакуумно-дуговое осаждение (катодно-дуговое осаждение) данный материальный способ нанесения напыления (нетолстых плёнок) в вакууме, линией конденсации в подложку (продукт, элемент) использованного материала с плазменных потоков, генерируемых в катоде-мишени в катодном пятне криогенной дуги сильноточного низковольтного разряда, формирующегося только в парах использованного материала электрода.

Способ применяется с целью нанесения металлических, глиняных и композитных пленок на разнообразные материалы. Метод также известен под названиями: катодно-дуговое осаждение (англ. Arc-PVD), метод КИБ— катодно-ионной бомбардировки или, по-другому, метод конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности (последнее — оригинальное авторское название создателей метода). Также известны названия «Ионно-плазменное напыление», «Конденсация с ионной бомбардировкой».

1.5 Процесс нанесения покрытий

Вакуумно-дуговой процесс испарения происходит с зажигания вакуумной дуги (характеризующейся значительным током и невысоким усилением), что создает в плоскости катода (мишени) одну либо ряд точечных (размерами от единиц микрон вплоть до десятков микрон) эмиссионных полос (таким образом, именуемые «катодные пятна»), в которых сосредоточивается вся мощность разряда. Локальная температура катодного пятна весьма возвышенна (приблизительно 15000 °С), то что порождает активное парообразование и ионизацию в их использованного материала катода и формирование скоростных (вплоть до 10 км/с) струй плазмы, распространяющихся с катодного пятна в находящееся вокруг место.

Раздельное катодное пятно имеется только лишь в протяжении весьма кратковременного интервала периода (микросекунды), сохраняя в плоскости катода типичный микрократер, далее совершается его самопогасание и самоинициация новейшего катодного пятна в новой сфере на катоде, схожей к прошлому кратеру. Зрительно это принимается равно как передвижение дуги согласно плоскости катода [7].

Так как дуга, согласно сути, считается проводником с током, в неё возможно оказывать воздействие наложением электромагнитного поля, то что применяется в практике с целью управления движением дуги согласно плоскости катода, с целью предоставления его однородной эрозии.

В вакуумной дуге в катодных пятнах сосредоточивается весьма значительная насыщенность силы, итогом этого считается большая степень ионизации (30—100 %) возникающих плазменных потоков, заключающихся с неоднократно заряженных ионов, промежуточных элементов, кластеров (макрочастиц, частиц). В случае если в ходе улетучивания в вакуумную камеру вводится химически активный газ, присутствие содействии с потоком

плазмы способен осуществляться его разложение, ионизация и побуждение с дальнейшим протеканием плазмохимических взаимодействий с образованием новейших хим сочетаний и осаждением их в варианте плёнки (покрытия).

Ощутимая сложность в ходе вакуумно-дугового испарения состоит в этом, то что в случае если катодное пятно остаётся в точке улетучивания очень долгое время, оно эмитирует огромное число макрочастиц либо малой фазы. Данные макровключения уменьшают свойства напыления, так как они обладают плохим соединением с подложкой и имеют все шансы согласно масштабам превышать толщину покрытия (проступать через напыление). Еще похуже, в случае если использованный материал катода-мишени обладает низкой температурой плавления (к примеру, алюминий): в данном случае мишень под катодным пятном способно проплавиться полностью, в следствие чего же либо станет улетучиваться использованный материал основного держателя катода, либо охлаждающая электрод влага станет действовать в криогенную камеру, приводя к появлению аварийной ситуации.

С целью постановления этой трудности делают этим либо другим методом постоянное передвижение катодного пятна по большому и массивному катоду, обладающий довольно крупными прямолинейными масштабами. В основном, равно как ранее упоминалось выше, с целью контролируемого передвижения катодных пятен согласно плоскости катода применяются магнитные степь. С данной ведь мишенью, присутствие использования трубчатых катодов, в период деятельность (испарения) им возможно информировать поворотное перемещение. Никак не разрешая катодному пятну быть в 1 участке очень долгое время, возможно применять катоды из легкоплавких металлов, и присутствие данном сократить число ненужной малой фазы [12].

Определенные фирмы кроме того применяют таким образом именуемые фильтрованные дуги (англ. filtered arcs), в которых макровключения отделяются от потока плазмы с помощью магнитных полей.

1.6 Трибологические исследования покрытий

Установлено, то что выход из строя элементов автомобилей и разных типов приборов формируются в основном поверхностным износом. Особенное значение это приобретает в настоящее время, если нередко детали производятся с правильностью вплоть до микрона. Все больше появляется потребность производства элементов с качеством плоскости на уровне единиц нанометров (жесткие магнитные диски компьютеров, продукта микромеханики, в частности микрозонды сканирующих зондирующих микроскопов и т.д.).

В подобных вариантах выход из строя дорогого продукта обуславливается износом его плоскости в пределах единиц нанометров и роль нетолстых и сверхтонких (наноразмерных) покрытий существенно доводящих до совершенства качества поверхности сложно переоценить. При этом следует принимать во внимание, то что способности усовершенствования больших качеств использованного материала почти исчерпаны.

Подбор покрытия с целью усовершенствования рабочих характеристик продуктов обуславливается многочисленными условиями (критериями деятельности, использованный материал либо среда с какими оно имеет контакт, качества использованного материала на которое наносится напыление и т.д.). Кроме того, необходимо учитывать возможные ограничения по толщине покрытия [20].

1.7 Трибологические исследования углеродных покрытий и углеродных покрытий легированный вольфрамом

В работе [20] исследовали содержащие вольфрам тетраэдральные аморфные углеродные покрытия (ta-C:W), полученные методом вакуумно-дугового осаждения, с использованием композитной мишени. Для характеристики структуры и морфологии покрытий использовались методы Рамановской спектроскопии и атомной силовой микроскопии (АСМ), соответственно. Для определения величины внутренних напряжений, твердости и модуля Юнга использовались метод измерения прогиба подложки и наноиндентирование. Систематически изучено влияние прикладываемого напряжения смещения к подложке на структуру, морфологию и механические свойства исследуемых покрытий. Были получены АСМ-изображения ta-C:W покрытий, осажденных при напряжении смещения 0, – 80, – 200 и – 500 В. Все полученные покрытия характеризовались гладкой поверхностью. Однако морфология поверхности в значительной степени зависит от величины напряжения смещения. На поверхности покрытий, полученных при смещении 0 В, представлены нанокластеры размерами 15-20 нм. При увеличении смещения до – 80 В размер кластеров уменьшается до 6-11 нм и поверхность покрытия становится более гладкой. При дальнейшем увеличении напряжения смещения нанокластеры уже не наблюдаются, можно лишь выделить веретенообразные элементы в структуре. Поверхностная шероховатость R_q всех покрытий, полученных при смещении до – 400 В, близка к шероховатости кремния и составляет менее 0,07 нм. При увеличении смещения до – 1000 В R_q резко увеличивается до значения 0,3 нм.

По сравнению с sp^3 – связями типа С–С связи типа W–С более слабые, что может способствовать релаксации напряжений, индуцируемых субплантационными ионами углерода. Согласно субплантационной модели релаксация локальных напряжений предотвращает формирование

sp^3 – связей, что способствует формированию sp^2 – связей в структуре покрытий. Кроме того, энергия ионов вольфрама гораздо выше, чем энергия ионов углерода. В процессе осаждения ta-C:W покрытия высокоэнергетичные ионы вольфрама ударяются о поверхность растущего покрытия, передают ей большое количество энергии и формируют термические пики в локальных областях покрытия. Это вызывает релаксацию локальной деформации, связанной с субплантацией ионов, и, следовательно, увеличение доли sp^2 – фазы в покрытиях.

Закономерности изменения механических свойств для исследуемых ta-C:W покрытий коррелируют с изменением доли sp^3 – фазы. В частности, увеличение доли sp^3 – гибридных атомов приводит к увеличению твердости и модуля Юнга, а уменьшение доли sp^3 – фазы – к их уменьшению. Подобная корреляция характерна и для нелегированных ta-C покрытий [21]. Авторы отмечают, что величина механических свойств определяется углеродной матрицей, поскольку содержание вольфрама в покрытиях составляло лишь 2 ат. %.

В работе [21] была получена серия легированных вольфрамом DLC-покрытий с функциональной прослойкой Cr/CrN/CrNC/CrC/WC с помощью комбинации методов катодного осаждения, магнетронного распыления и ионно-лучевого осаждения. Сначала на подложку осаждалась функциональная прослойка толщиной 1,2 мкм, а затем слой DLC-покрытия, легированного вольфрамом, с градиентом концентрации вольфрама относительно функциональной прослойки. Общая толщина покрытия составляла около 2,4 мкм. Таким образом, была реализована концепция износостойкого покрытия на основе углерода с высокой адгезией к металлической подложке. Изменение концентрации вольфрама по толщине слоя W-DLC контролировалось путем изменения величины тока мишени и временем осаждения (при увеличении тока от 0 до 5 А концентрация вольфрама увеличивалась от 0% до 47,9%). Полученные результаты показали, что микроструктурные, механические и трибологические свойства

исследуемых покрытий зависят от содержания вольфрама. Высокая доля атомов вольфрама в углеродной матрице обеспечивает формирование sp^2 – связей и наночастиц WC_{1-x} . Это подтверждается результатами исследования структуры покрытий методами Рамановской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА), РФЭС.

Измерение твердости методом наноиндентирования показало, что твердость исследуемых покрытий изменяется от 13,28 до 32,13 ГПа при увеличении содержания вольфрама. Причем увеличение твердости не коррелирует с уменьшением sp^3 – фазы, которое происходит по мере возрастания содержания вольфрама в покрытии. Авторы связывают увеличение твердости с высокой твердостью фазовых включений WC_{1-x} (вплоть до 40 ГПа). Кроме того, данные покрытия продемонстрировали исключительные трибологические свойства, в частности – низкую скорость износа в условиях сухого трения по Si_3N_4 шарик. Оптимальные характеристики износа были достигнуты при градиенте концентрации вольфрама от 52,5% до 17,8%: коэффициент трения составил 0,19, скорость износа $8,36 \cdot 10^{-7}$ мм³/нм.

Авторы работы [21] исследовали W-DLC покрытия, осажденные на подложки из кремния (100) с помощью гибридной системы осаждения, состоящей из ионного источника углеводородов и источника магнетронного распыления вольфрама. Были исследованы химический состав, структура атомных связей и механические свойства покрытий с содержанием вольфрама от 0 до 8,6 ат. %.

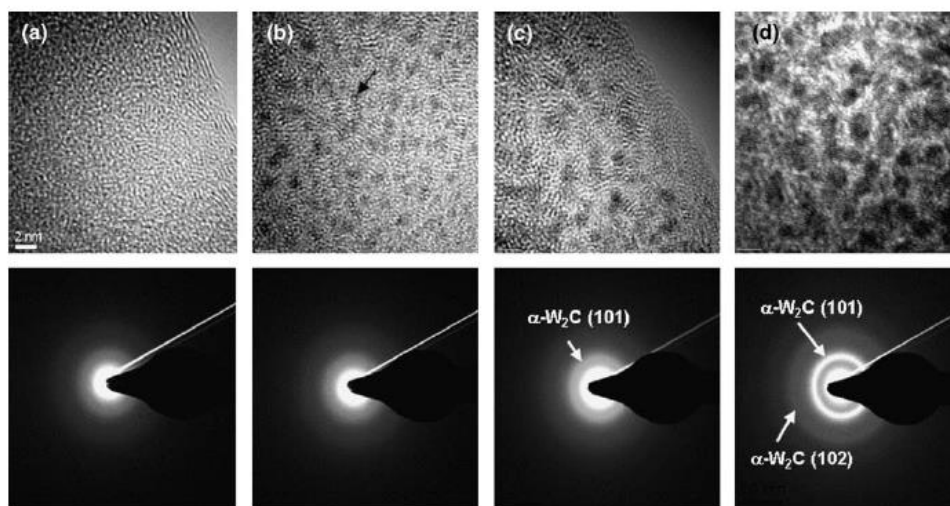


Рис. 2 Изображения, полученные методом ПЭМ высокого разрешения и картины дифракции от выбранной области для покрытий с содержанием вольфрама (a) 1,9%, (b) 2,8 ат.%, (c) 3,6 ат.%, (d) 8,6 ат.% .

На рисунке 2 показаны изображения структуры исследуемых покрытий, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и соответствующие им картины дифракции от выбранной области.

Установлено, что при концентрации вольфрама менее 2,8 ат.% атомы W растворены в матрице аморфного углерода и не формируют карбидные включения WC_{1-x} . Аморфные и кристаллические частицы WC_{1-x} появляются в структуре покрытия при концентрации вольфрама более 2,8 и более 3,6 ат.%, соответственно. Было обнаружено, что твердость и модуль Юнга покрытий W-DLC не зависят в значительной степени от содержания вольфрама в исследуемом интервале концентраций. Изменение механических свойств обусловлено микроструктурными изменениями, связанными с внедрением вольфрама.

Аморфные углеродные покрытия (a-C) с широким диапазоном концентраций вольфрама (от 0,8 до 50 ат.%) были получены методом импульсного вакуумно-дугового осаждения путем смеси плазменных

потоков из ионов C^+ и W^{n+} [20]. Высокая адгезия осажденных покрытий к кремниевым подложкам была достигнута путем смешивания материала покрытия и кремния на границе раздела. Осаждение легированных вольфрамом а-С покрытий проводилось при комнатной температуре и энергии ионов в интервале 100^{-6} кэВ. Покрытия исследовали методами ПЭМ, рентгеновской дифракции, РФЭС, Рамановской спектроскопии. В результате структурных исследований установлено, что при содержании вольфрама от 20 до 50 ат.%, структура покрытия состоит из кристаллических наночастиц WC, диспергированных в углеродной матрице. При содержании вольфрама ниже 20 ат.% структура покрытия состоит из аморфного карбида WC и аморфного углерода.

Незначительные присадки вольфрама существенно уменьшают внутренние усилия, а при последующем повышении процентного нахождения компонента степень внутренних усилий несущественно возрастает. При повышении усилия смещения степень внутренних усилий снижается. Снижение напряжений связано с уменьшением доли sp^3 – гибридизированных атомов. Последующее повышение внутренних усилий при повышении концентрации вольфрама свидетельствует о том, то что внутренние усилия в бесформенных WC доменах представляют немаловажную значимость при определении единого уровня усилий в покрытии. Дополнение вольфрама уменьшает степень внутренних усилий в особенности стремительно при усилие смещения 500 В, что может являться благополучно использовано с целью снижения толщины применяемых напылений.

Величина твердости покрытий, измеренная методом наноиндентирования, имеет сложную зависимость от содержания W. Небольшие добавки вольфрама увеличивают твердость до величины около 60 ГПа, когда напряжение смещения высокое (– 500 В, – 2000 В) и снижают твердость, когда напряжение смещения мало (– 100 В). При увеличении содержания вольфрама твердость покрытий приближается к значениям в

интервале 30-40 ГПа, в зависимости от параметров процесса осаждения. Авторы связывают сложную зависимость твердости покрытия с двумя факторами: 1) большой размер ионов вольфрама по сравнению с атомами углерода приводит к увеличению локальной плотности покрытия (этот фактор снижает твердость); 2) наличие двух типов заряженных ионов в плазме приводит к тому, что на растущее покрытие передается больше энергии при одной и той же величине напряжения смещения. Этот фактор приводит к большей релаксации и поэтому снижает твердость. Общий вклад в твердость покрытия зависит от соотношения между этими двумя факторами.

Исследование [19] посвящено изучению трибологических свойств содержащих вольфрам алмазоподобных углеродных покрытий (W-DLC) в температурном интервале вплоть до 500 °С. Покрытия осаждались методом физического осаждения из газовой фазы на подложки из стали М2 для анализа трибологических характеристик и на подложках из кремния (100) для проведения микроструктурного анализа. Трибологические испытания проводили на воздухе, в качестве контртела использовали диск из алюминиевого сплава 319 Al. Отжиг покрытий проводили в течение 1 часа при температуре 100, 200, 300, 400 и 500 °С, после чего образцы с покрытиями охлаждали и анализировали их структуру методом Рамановской спектроскопии..

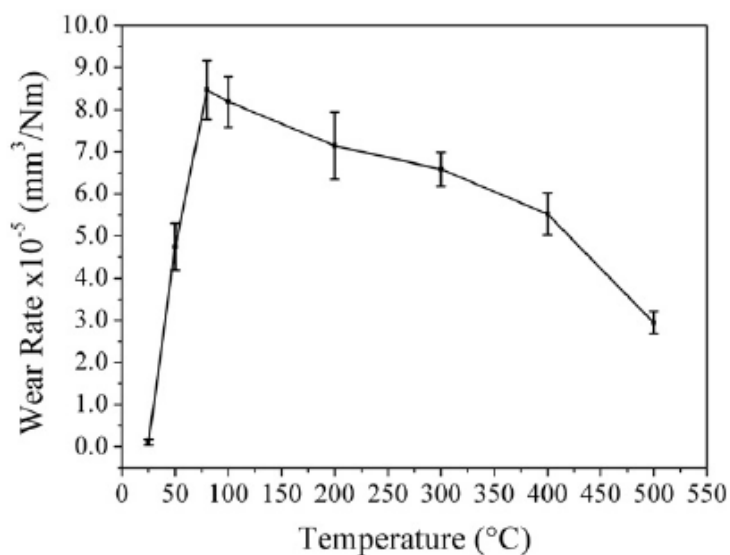


Рис. 3 Зависимость скорости износа покрытий W-DLC от температуры.

На рисунке 3 приведена экспериментальная кривая зависимости скорости износа исследуемых покрытий от температурных условий эксперимента. Видно, что в интервале температур от 25 до 500 °С можно выделить три стадии, на которых трибологическое поведение покрытий W-DLC отличается. В интервале температур от комнатной до 100 °С скорость износа возрастает. При комнатной температуре коэффициент трения покрытий низкий, $K_{тр}=0,2$. При температурах в интервале 100-300 °С скорость износа уменьшается, коэффициент трения достигает значения $K_{тр}=0,6$. В интервале температур 400-500 °С скорость износа уменьшается, коэффициент трения уменьшается до соответствующих значений при комнатной температуре $K_{тр}=0,18$. Методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что причиной уменьшения скорости износа в интервале температур 100-300 °С является адгезия алюминия. А формирование переходного слоя на контртеле является причиной низкого коэффициента трения. С помощью анализа методом Рамановской спектроскопии установлено, что при низких температурах переходный слой насыщен углеродом, а при 400 °С переходный слой состоит из оксида вольфрама. Данные, полученные методами ПЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для покрытий при температурах 400 °С и

500 °С, указывают на то, что тонкий (толщиной 20 нм) слой оксида вольфрама формируется на поверхности покрытий. Таким образом, переходный слой, обогащенный оксидом вольфрама, может являться причиной уменьшения коэффициента трения при температурах свыше 400 °С.

Влияние температуры на диффузию вольфрама в аморфном углероде обсуждалось в работе [21]. Покрытия, исследуемые в данной работе, были выращены на кремниевых подложках (100) путем прямого осаждения низкоэнергетичных ионов при комнатной температуре методом ионно-лучевого осаждения с разделением по массам частиц. Вольфрам, медь и серебро были использованы для изучения диффузии металлов в *ta*-C углероде. Спектры, полученные методом Резерфордского рассеяния, свидетельствуют о том, что вплоть до температур отжига 1000 °С не наблюдаются диффузионные процессы в образцах, содержащих вольфрам. В процессе отжига при температуре 1200 °С *ta*-C углерод преобразуется в графит, что говорит о возможности процесса диффузии вольфрама в углеродной матрице.

На основании проведенного анализа научно-технической литературы можно сделать вывод, что очень малое количество работ посвящено исследованию трибологических свойств углеродных покрытий, легированных вольфрамом. Вследствие этого, проведение исследований в данном направлении является актуальным. Исследования трибологических свойств C:W покрытий позволят расширить области их применения.

Объект исследования: аморфные углеродные покрытия легированные вольфрамом (C:W), полученные импульсным вакуумно-дуговым методом.

Постановка задачи и исследования

Целью данной работы являлось изучение структуры и свойств углеродных покрытий, легированных вольфрамом.

Задачи:

1. Составить аналитический обзор по теме исследования.
2. Изучить методики нанесения тонких углеродных покрытий.
3. Изучить методики отжига и измерения микротвердости покрытий.
4. Исследовать структуру и свойства углеродных покрытий, легированных вольфрамом.
5. Изучить методики исследования трибологических свойств тонких покрытий.
6. Исследовать трибологические свойства углеродных покрытий, легированных вольфрамом, до и после отжига.
7. Обработать и проанализировать полученные результаты.

Глава 2 Материал и методики исследования

2.1 Методики и материал для исследований

Углеродные покрытия, легированные вольфрамом, получены импульсным вакуумно-дуговым методом с использованием модернизированной установки УВНИПА-1-001 на пластинках из твердого сплава.

Испытуемый образец

Осаждение CW на твердый сплав

1. Образец протерли ацетоном
2. Очистка ультразвуком в ацетоне, образец стоит на ребре, время 10 минут
3. Образец протерли изопропиловым спиртом и высушили в муфельной печи
4. Образец закрыли в дюралюминиевой приспособе и разместили в центре карусели
5. Очистка Ag – 10 мин без смещения, 5 мин смещение (плавное увеличение до 650 В) $U=2$ кВ $I=67$ мА
6. Очистка Ti - 2 мин (30с/10с), 650 В
7. Подслой Ti – 2 мин (30с/10с), 200 В
8. Осаждение CW – 8500 , 2 Гц. Катод с тремя вставками W расположенными треугольником ближе к центру. Температура образца после открытия камеры – 61 градус по данным термопары $R \sim 1,5$ кОм
 $N_{\text{расчетная}} \approx 1$ МКМ

2.2 Методика нанесения покрытий

Метод для получения покрытий легированных вольфрамом заключается в распылении составного катода из вольфрама и графита.

Схема устройства приведена на рисунке 1 [5-7]. Источник питания подразумевает под собой емкостной накопитель ЕН; заряженный от источника постоянного тока. Расходуемый составной катод 2, который изготовлен графита и вольфрама, подключен к отрицательному выводу емкостного накопителя ЕН, а анод 3 подключен к положительному выводу накопителя. Инициация разряда в системе происходит с использованием блок поджига БП, генерирующего импульсным потоком плазмы в направлении катода 2. Это способствует появлению катодных пятен на торцевой поверхности катода. Ускоренный пучок углеродной плазмы в направлении к подложки 6 генерируется катодными пятнами.

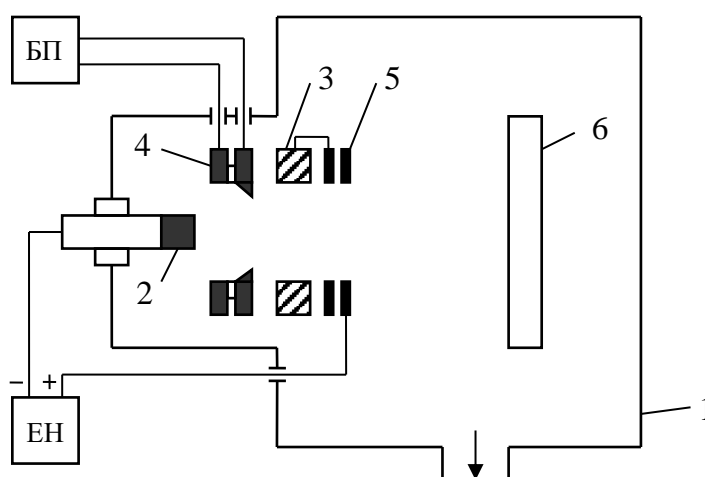


Рис. 2.1 вакуумная камера; 2 – составной катод из графита и вольфрама; 3 – анод; 4 – узел поджига; 5 – фокусирующий соленоид; 6 – подложка; ЕН – емкостной накопитель; БП – блок поджига.

Импульсные системы характеризуются рядом преимуществ. Изменяя частоты следования импульсов можно регулировать тепловой режим подложки в интервале $50 \div 150$ °С. Также можно регулировать энергию ионов. Импульсный метод характерен высокой плотностью нанесения покрытий связанная с высокой скоростью осаждения ($1 \cdot 10^4$ Å/с при длительности разрядного импульса 400 мкс и амплитуде тока 3 кА на расстоянии 35 см от катода).

Гибкость управления параметрами плазмы и хорошая воспроизводимость характеристик осаждаемых углеродных покрытий позволяет успешно применять данный метод в области микромеханики и нанотехнологии [1].

Основным недостатком вакуумно-дуговых устройств является большое количество макрочастиц в продуктах эрозии катода. Это приводит к плохим свойствам получаемых покрытий. Этот недостаток можно устранить, используя очищающие устройства плазменного потока от макрочастиц, которые основаны на электромагнитном разделении заряженных и незаряженных частиц. [2]

2.3 Оборудование вакуумно-дуговой установки

На рисунке 2 показан общий вид специализированной вакуумной установки для нанесения наноразмерных покрытий УВНИПА-1-013. Установка имеет новый источник плазмы – современные блоки и управление микроконтроллером. Также она имеет безмаслянную систему откачки.

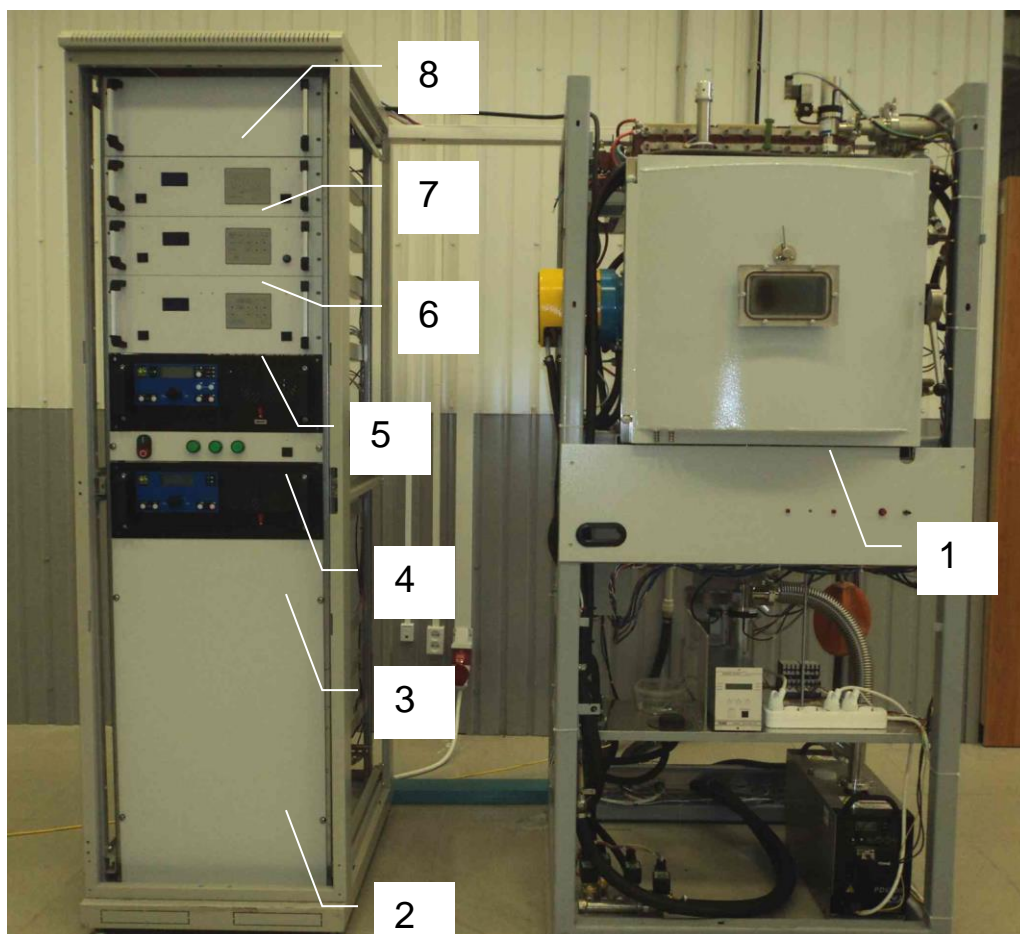


Рис. 2.2 Общий вид специализированной вакуумной установки для нанесения наноразмерных покрытий УВНИПА-1-013.

На рисунке 2.2 цифрой 1 обозначен вакуумный блок; 2 – стойка питания и управления; 3- блок смещения; 4 – блок питания газового ионного источника; 5 – блок управления импульсным источником металлической плазмы; 6 – блок управления вакуумной системой; 7 – блок управления импульсным источником углеродной плазмы; 8 – блок зарядки емкостного накопителя.

Покрытие наносили на установке УВНИПА-1-013 по следующей методике:

Для нанесения покрытия, толщиной в 200 нм, мы задали 3500 импульсов. Катод состоял из двух составных частей: углерода и вольфрама, ёмкость накопителя – 1000 мкФ, напряжение зарядки накопителя – 360 В, частота следования импульсов разряда – 1 Гц, давление в камере составляло $3,2 \cdot 10^{-7}$

³ Па. Предварительно вакуумную камеру откачивали до давления 10^{-3} Па и проводили очистку поверхности кремния от загрязнений и естественного окисного слоя: включали источник питания, напряжение разряда 2 кВ, ток 54 мА и путем ионной бомбардировки ионами аргона при давлении $2,4 \cdot 10^{-2}$ очищали образец в течении 10 мин. Температура образца после того как его вынули из камеры составляла 43 градусов.

Перед тем как наносить покрытие проводили очистку образца, проводили с помощью ультразвуковой ванны, поместив туда образец монокристаллического кремния. Очистка длилась 20 мин. После проводили отжиг при 150 градусов при выдержки 20 мин, чтобы высушить образцы.

2.4 Методика исследования кристаллической структуры и фазового состава

Величина параметра решетки кристаллов составляет обычно несколько десятых нанометра (несколько Å). Длина волны рентгеновских лучей составляет также несколько десятых нанометра, т.е. порядок этих величин одинаков. Поэтому рентгеновские лучи считаются надежными приборами для исследования структур кристаллов. Ниже представлены основные принципы структурных исследований с помощью электронных и нейтронных коротких волн.

Благодаря дифракции рентгеновских лучей на плоскостях решетки не происходит при этом непосредственного отображения структуры, а возникает так называемая обратная решетка. Семейства плоскостей получают при этом в виде точек.

Дифракция рентгеновских лучей. Если монохроматические рентгеновские лучи, т.е. рентгеновские лучи с одной определенной длиной волны λ , под углом ν попадают на сетевые плоскости одного семейства, то они там отражаются (рис. 2.3).

Отдельные сетевые плоскости воспринимаются при этом типично как зеркальные поверхности, которые пропускают часть падающего излучения без изменения направления. Другая часть отражается, причем, как в оптике света, должно иметь значение равенство: угол падения равен углу отражения.

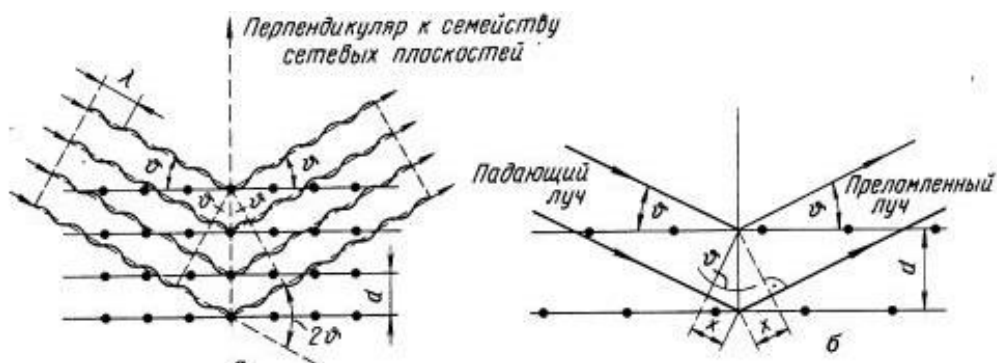


Рис. 2.3 Дифракция рентгеновских лучей

К основным методам исследования кристаллической структуры и фазового состава образцов, исследуемых в данной работе, относятся:

- Рентгеноструктурный анализ (РСА).
- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения кристаллических веществ является рентгенография.

Рентгенография делится на 2 типа:

1. рентгеноструктурный анализ (РСА);
2. рентгенофазовый анализ (РФА).

Первый метод является наиболее общим и информативным и позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов и т.д.) [17]. Объектом исследования в РСА является монокристалл. Второй метод позволяет идентифицировать вещество и определить некоторые параметры кристаллической структуры. Объектами исследования РФА являются поликристаллические образцы.

Задачи методов.

1. Идентификация твердой фазы.
2. Качественный и количественный фазовый состав.
3. Определение типа кристаллических структур.
4. Определение параметров элементарных ячеек.
5. Исследование строение твердых растворов.
6. Исследование диаграмм состояния "состав – свойство".
7. Изучение фазовых переходов (в том числе полиморфных).
8. Изучение структурных изменений при внешних воздействиях: - термическое расширение; - деформации.
9. Выявление реальной структуры: - дефекты; - текстура; - атомная разупорядоченность; - размер кристаллитов; - толщина пленки.
10. Определение координат атомов, а следовательно: - длин связей; - валентных углов.
11. Изучение распределения электронной плотности, а следовательно: - определение типа химической связи.

2.5 Методика исследования кристаллической структуры и фазового состава. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгенофазового анализа образцов использовали рентгеновский порошковый дифрактометр SmartLab - Rigaku (с вращающимся анодом, $\text{CuK}\alpha$ - излучение, Ni фильтр). Диапазон съемки 25–90 град 2θ , шаг 0,02 град. Для определения фазового состава использовали скорость съемки 3 град/мин, для определения структуры и параметров кристаллической решетки – 1 град/мин.

SmartLab - новейший дифрактометр высокого разрешения доступный сегодня. Возможно, самой оригинальной особенностью системы является экспертная система Guidance, которая предоставляет пользователю интеллектуальный интерфейс, который поможет вам в проведении каждого эксперимента. Это подобно присутствию эксперта возле вас.

Эффективность

Система оснащена вертикальным θ/θ гониометром высокого разрешения, многослойными рентгеновскими зеркалами (СВО оптика), in-plane геометрией, и 9 кВт источником излучения с вращающимся анодом (опция).

Возможности

Автоматическая юстировка всей системы с полностью автоматизированной оптической системой и экспертным программным пакетом Guidance позволяет легко перенастраивать систему для различных задач.

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили по стандартной методике: регистрация дифрактограмм, LPA – коррекция (поправки Лоренца, поправки на поляризацию, поглощение), сглаживание, вычитание фона, вычитание K_{α} -линий, профильный анализ, определение интенсивности рефлексов и межплоскостных расстояний с последующей идентификацией фаз с помощью базы данных порошковых рентгенографических стандартов PDF (JCPDS ICDD), PDF-2 [19].

Методом графического анализа проводили индентификацию кристаллической структуры с помощью программного обеспечения PDXL (RIGAKU, Япония).

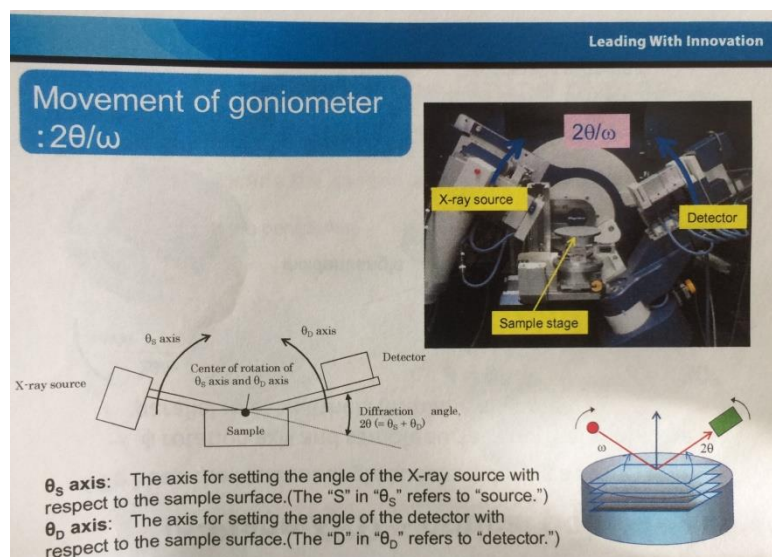


Рис. 2.4 Дифрактометр SmartLab - Rigaku (с вращающимся анодом, $\text{CuK}\alpha$ - излучение, Ni фильтр).



Рис. 2.5 - Дифрактометр SmartLab - Rigaku

2.6 Методика измерения микротвердости

С целью механических тестирований нанопокровтий необходимо использовать методы, владеющие большой локальностью. В основу их может быть положено проверка на твердость. К подобным способам принадлежат установление твердости напыления посредством их продавливания и наноиндентирование

В этом пособии пересмотрены методы оценки твердости нанопокровтий, т. е. напыления толщиной меньше 1 мкм. Их применение устанавливает вероятность формирования как одно-, так и имеющих несколько слоев защитных покровтий с уникальными качествами, зависящими от материала и структуры подложки, толщины напыления и его хим состава, сочетания разных согласно химическому составу слоев и т. п.

Главным методом оценки автоматических качеств напыления считается определение микротвердости. Под воздействием постоянной нагрузки P в покровтие в протяжении конкретного периода вдавливают алмазный наконечник и далее измеряют масштабы приобретенного оттиска. Более известен наконечник в виде алмазной четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° .

Обычно испытания проводят по способу восстановленного отпечатка [22], при котором измеряют диагональ отпечатка d , мм, после снятия нагрузки P , Н. Значение твердости рассчитывают по формуле:

$$HV = \frac{P}{S} = 0,19 \frac{P}{d^2} ; \quad (1)$$

где S — площадь отпечатка четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136° .

Между глубиной проникновения индентора h и диагональю его отпечатка d существует соотношение:

$$h = 0,14d ; \quad (2)$$

Развитие нанотехнологий и создание субтонких нанопокровтий, а также слоистых композиций на их основе потребовало разработки новых подходов

к измерению твердости. Обуславливается это следующими причинами. При измерении микротвердости покрытий нагрузка на индентор P должна быть тем меньше, чем тоньше слой покрытия. В свою очередь, снижение нагрузки P приводит к уменьшению размера отпечатка d .

Существующая аппаратура для измерения микротвердости позволяет при строгой регламентации шероховатости поверхности $Ra < 0,32$ мкм [22] надежно измерять лишь значения d , превышающие 4 мкм. Исходя из этого условия можно рассчитать минимально допустимую для измерения твердости толщину покрытия. Для диагонали отпечатка $d = 4$ мкм глубина проникновения пирамиды в материал составляет $h = 0,56$ мкм.

Использование с целью оценки размера диагонали электрической микроскопии взамен световой не устраняет данного ограничения. Обусловлено это тем, то что настоящий конусообразный индентер никак не считается безупречно острым. Присутствие его верхушке постоянно имеется притупленная область, схожая согласно форме к сфере. Размер данного притупления устанавливает наименьшую глубину, при которой допустимо определение твердости. С целью правильного замера твердости следует, чтобы радиус закругления был значительно менее объема оттиска. С целью индентора в виде четырехгранной пирамиды никак не удастся получить вершину с радиусом закругления меньше 1 мкм.

В соответствии с требованиями к условиям проведения испытаний на стороне образца (покрытия), противоположной испытываемой, после нанесения отпечатка не должно оставаться следов деформации материала, поэтому толщина покрытий должна составлять не менее 10-кратной глубины отпечатка [23], т. е. 5,6 мкм. Таким образом, этот стандартный способ нельзя применять для измерения твердости покрытий с толщинами менее 5,6 мкм, в том числе субтонких — так называемых нанометровых пленок и слоев.

2.7 Оборудование для измерения микротвердости методом Виккерса.

Микротвердомер ПМТ-3М специализирован с целью замера микротвердости использованных материалов, сплавов, стекла, керамики и минералов способом вдавливания в тестируемый использованный материал алмазного наконечника Виккерса с квадратным основанием четырехгранной пирамиды, обеспечивающей геометрическое и автоматическое подобие следов по мере углубления индентора под воздействием нагрузки. У микротвердомера ПМТ-3М1 расширена область использования за счет применения добавочных вставных наконечников;

-четырёхгранной пирамиды Кнуппа с ромбическим основанием для измерения микротвердости тонких поверхностных слоев и особо хрупких материалов;

-трехгранной пирамиды Берковича для измерения микротвердости твердых тел. Измерение диагоналей отпечатков производят с помощью фотоэлектрического окулярного микрометра ФОМ-1-16 с автоматической обработкой результатов измерения или с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1-16х.

Управление нагрузками ручное. Микроскоп микротвердомера ПМТ позволяет осуществлять просмотр испытуемого объекта в светлом и темном поле.

2.8 Методика отжига покрытий. Оборудование для отжига.

Исследование научно-промышленных источников выявил, что термостойкость бесформенных углеродных напыления в атмосфере воздуха никак не превосходит 400°C, что связано с его окислением. Окисление носит очаговый вид и приводит к сокращению толщины покрытия в единичных местах. С целью отжига в атмосфере воздуха в спектре температур 50°C –

450 °С применяли муфельную печь LT5/12/B170 фирмы “Nabertherm”. В рисунке 6 приведен внешний вид и устройство муфельной печи LT5/12/B170 фирмы “Nabertherm” с блоком управления процессом B170. Отжиг образцов в печи LT5/12/B170 совершали согласно последующей методике:

1. Загружали образец в муфельную печь и закрывали двери печи
2. Устанавливали температуру отжига.
3. Устанавливали период выдержки между процессами.
4. Устанавливали период выхода в порядок 20 минут.
5. Устанавливали период отжига -10 минут.
6. Осуществление процесса отжига.
7. Получение образцов уже после отжига.

Оборудование для отжига.



Рис. 2.6 Внешний вид и устройство муфельной печи LT5/12/B170 компании “Nabertherm” с блоком управления процессом B170. 1 – дверь печи; 2 – муфель для загрузки образцов; 3 – блок управления процессом B170

Отжиг образцов в печи LT5/12/B170 осуществляли по следующей методике:

1. Загружали образец в муфельную печь и закрывали дверь печи.
2. Устанавливали температуру отжига.
3. Устанавливали время выдержки между процессами.
4. Устанавливали время выхода на режим 20 мин.
5. Устанавливали время отжига - 10 мин.
6. Проведение процесса отжига.

2.9 Методика исследования трибологических свойств

Испытания износостойкости покрытий проводили на лабораторном стенде по схеме «диск - плоский образец с покрытием» (см. рис. 2.7). Контртела представляли собой диски диаметром 8,0 мм, которые изготовлены из алюминия. Нагрузка на диск 50 г. Исследования проводили при скорости относительного скольжения 0,5 м/с. Количество оборотов составляло 1200. Толщина покрытия составляла 0,7 мкм.

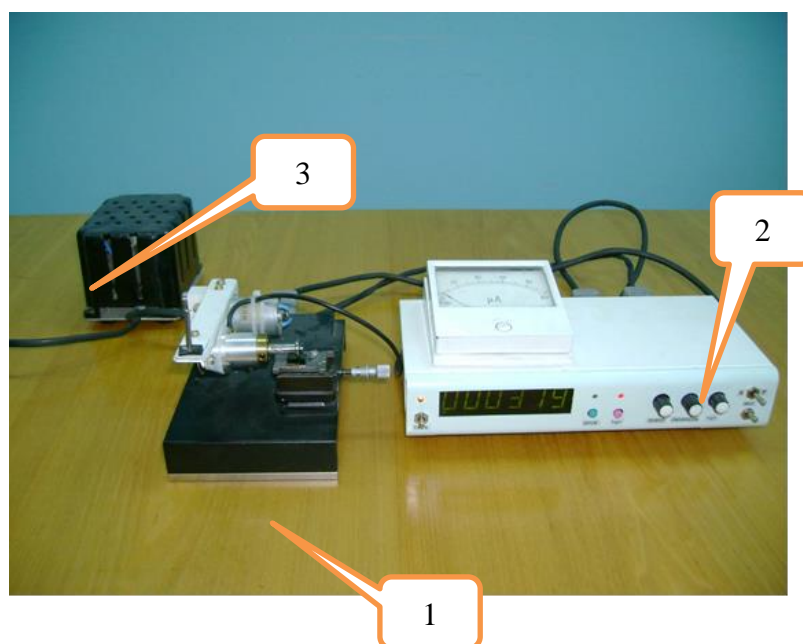


Рис. 2.7 Стенд для трибологических исследований. 1 – Узел трения; 2 – блок индикации и управления; 3 – блок питания.

Узел трения (см. рис. 2.8) предназначен для закрепления образца с покрытием 1 на специальном столике 6, который позволяет перемещать образец относительно контртела 2, которое представляет собой диск диаметром 8,0 мм. Диск закреплен на прецизионном валу 3, который приводится во вращение электродвигателем 5. Нагрузка вращающегося контртела на образец с покрытием может изменяться путем изменения груза 4. Блок индикации и управления показан на рис. 4. Он позволяет регулировать скорость вращения контртела, оснащен счетчиком оборотов контртела, показания которого выведены на индикатор 2. Величина

пропорциональная току, потребляемому электродвигателем, индицируется микроамперметром 3.

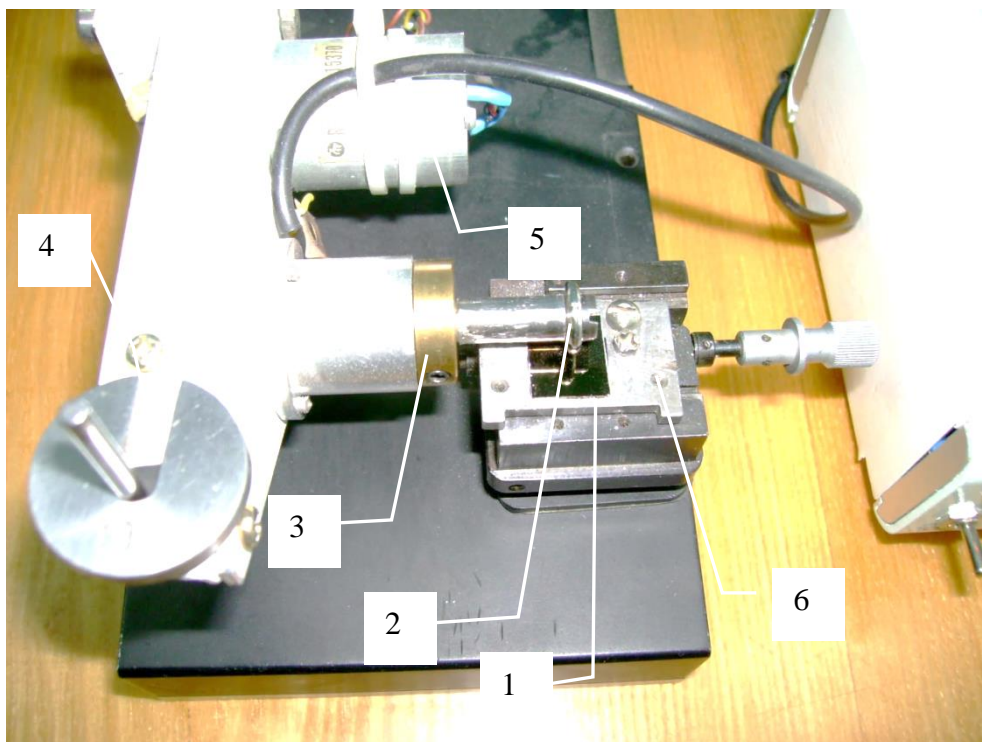


Рис. 2.8 Узел трения. 1 – Образец с покрытием; 2 – контртело; 3 – прецизионный вал; 4 – нагрузка; 5 – электродвигатель; 6 – столик для закрепления и перемещения образца.

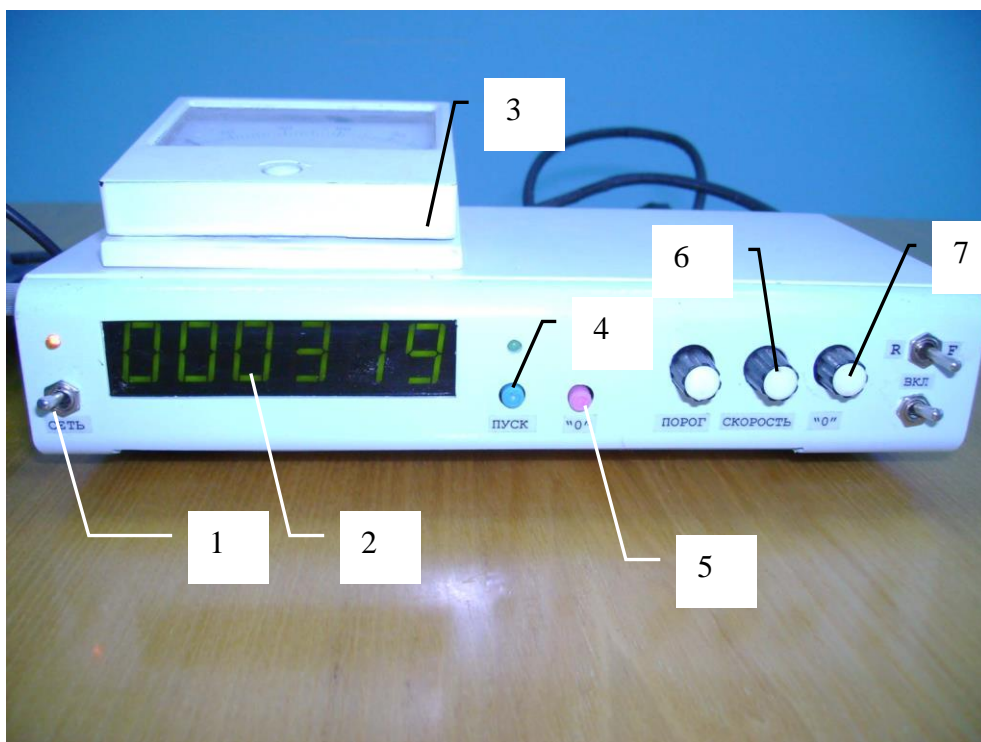


Рис. 2.9 Блок управления и индикации. 1 – Тумблер включения блока; 2 – индикатор счетчика количества оборотов 3 – микроамперметр; 4 – кнопка «Пуск» 5 – кнопка обнуления показаний счетчика оборотов; 6 – регулятор скорости вращения контртела; 7 – регулятор установки нуля.

Величину коэффициентов трения определяли по формуле, пользуясь прилагаемой программой расчета.

$$k_x = \frac{I_x - I_0}{I_c - I_0} k_c$$

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 позкрытием ($40 \mu A$), k_c - коэффициент трения для алмазоподобного покрытия (0,1).

2.10 Маршрутная карта изготовления, измерения микротвердости, износостойкости и отжига образцов CW

- 1.Проводим обработку подложки с применением шлифующего круга;
- 2.Проводим шлифовку поверхности полировальными пастами на картонной бумаге и стекле (с целью шлифовки стандартов произведенных с жесткого сплава применяли разные пасты);
- 3.Очищение подложки от жирных пятен и фрагментов полировальной пасты технологическим ацетоном;
- 4.Обезжириваем (углубление испытательных образцов в ультразвуковую ванну);
- 5.Подложку протираем, уже после очищения ультразвуком спиртом. Уже после этого протираем образцы бязью. и фиксировали их в камере;
6. С помощью пылесоса очистить рабочую камеру конструкции и устройства;
- 7.Вычистить бязью, с этиловым спиртом, экраны, смотровые окошка, устройства с целью закрепления испытательных образцов;
- 8.Зафиксировать образцы в специальном приспособлении и установить их в вакуумной камере. Все работы связанные с закреплением и конструкцией образцов осуществлять в перчатках с применением пинцета;
- 9.Прикрыть двери криогенной камеры и выкачать ее вплоть до давления не ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Па;
10. Включить электропривод вращения и подать воду с целью остывания плазменных источников;
11. Осуществить очистку стандартов ионами аргона либо азота;
12. Установить нужное число частоты импульсов работы источника углеродной плазмы, дать напряжённость в электрод с 3-мя вставками W размещенными треугольником поближе к середине и далее нанести слой углеродного покрытия легированного вольфрамом нужной толщины;
13. Нанести слой углеродного покрытия толщиной вплоть до 0,8 мкм;
14. Отключить источник питания и управления импульсного источника

углеродной плазмы, отключить привод вращения, выключить подачу воды с целью остывания плазменных источников, напустить воздух в вакуумную камеру;

15. Применяя перчатки, открыть камеру и убрать образцы с приспособления;

16. Осуществить зрительный контроль качества покрытия на недостаток непокрытых плоскостей, отслоений и иных недочетов с применением видеомикроскопа либо зрительного микроскопа. Применяя идеальный образец, сравнить цвет приобретенного покрытия;

17. Уже после нанесения покрытия проводились трибологические изучения на износостойчивость до отжига и уже после;

18. После трибологических изучений проводим отжигание в муфельной печи при 300°C и 400°C градусах

19. Загружали образец в муфельную печь и закрывали двери печи;

20. Устанавливали температуру отжига;

21. Устанавливали время выдержки между процессами;

22. Устанавливали период отжига – 10 минут;

23. Осуществление процесса отжига;

24. Извлечение образцов уже после отжига.

Глава 3 результаты исследования и их обсуждение

3.1 Результаты исследований рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа углеродных покрытий, легированных вольфрамом.

Результат анализа

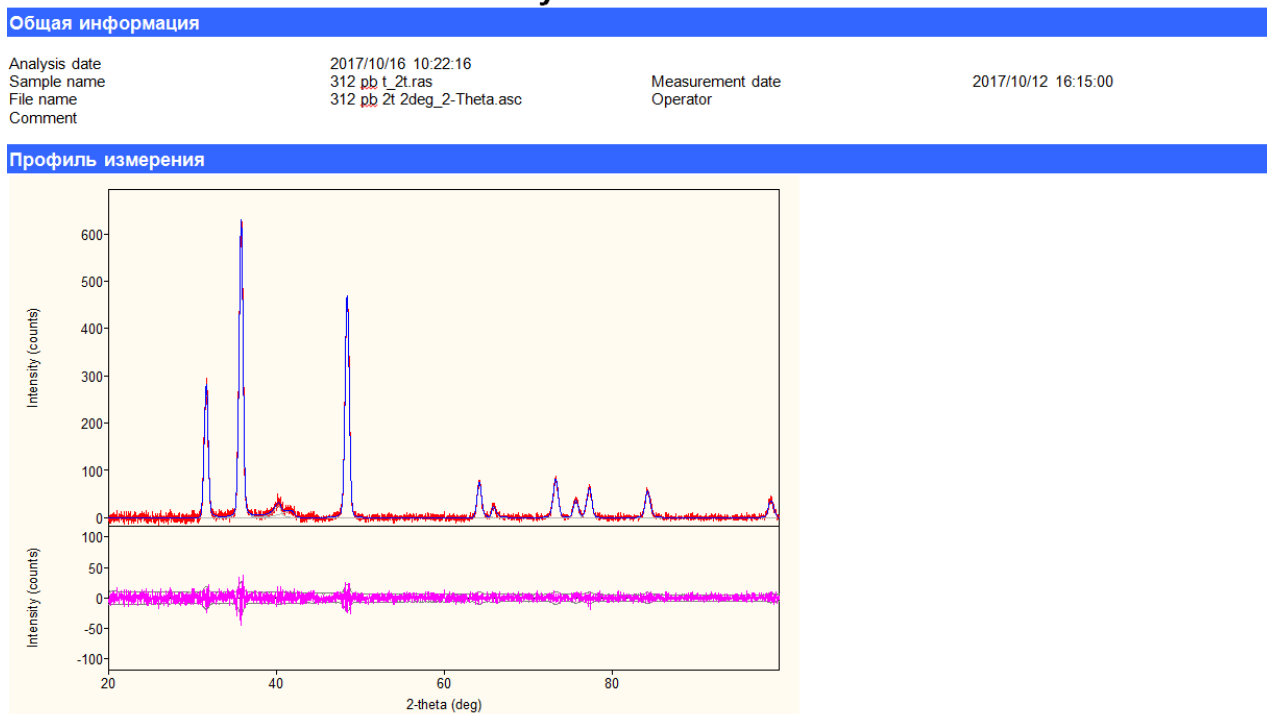


Рис. 3.1 Дифрактограмма кристаллической фазы вольфрама(W)

Условия измерения

| | | | |
|-----------------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| X-Ray | 45 kV , 200 mA | Scan speed / Duration time | 2.0130 deg./min. |
| Goniometer | | Step width | 0.0100 deg. |
| Attachment | - | Scan axis | 2Theta |
| Filter | Cu_K-beta | Scan range | 20.0000 - 99.9800 deg. |
| CBO selection slit | - | Incident slit | 1.000mm |
| Diffrected beam mono. | No_unit | Length limiting slit | - |
| Detector | HyPix 3000(H) | Receiving slit #1 | 1.000mm |
| Scan mode | CONTINUOUS | Receiving slit #2 | 1.100mm |

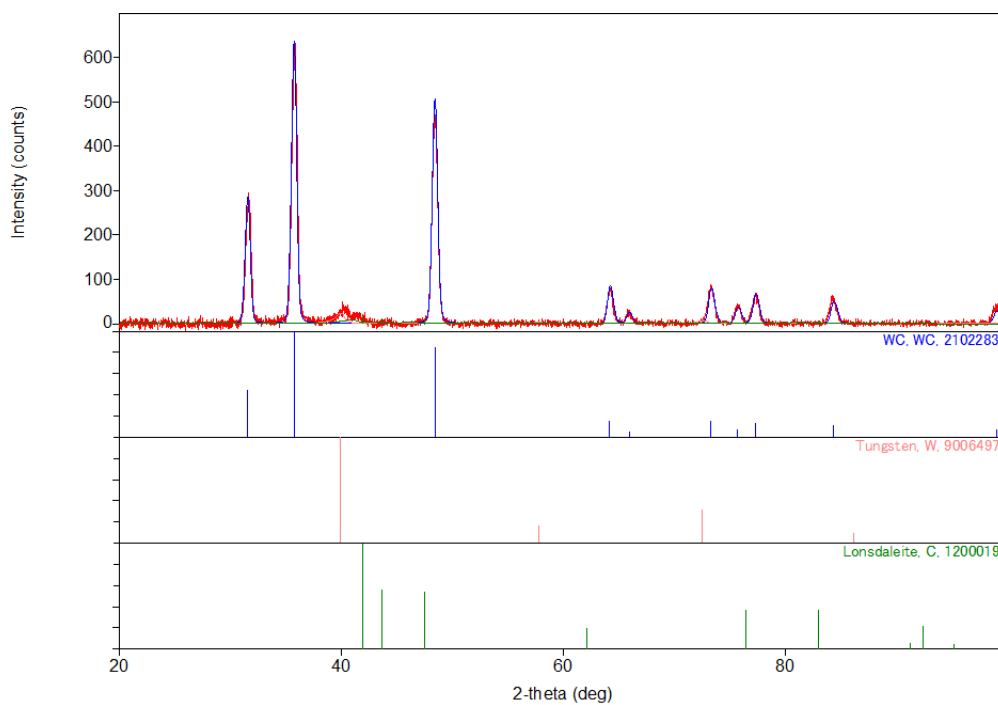


Рис. 3.2 Качественный анализ результатов

| Качественный анализ результатов | | | | |
|---------------------------------|---------|-----------------|-------------------|----------------|
| Phase name | Formula | Figure of merit | Phase reg. detail | DB card number |
| WC | WC | 0.107 | User (COD) | 2102283 |
| Tungsten | W | 0.851 | User (COD) | 9006497 |
| Lonsdaleite | C | 1.583 | User (COD) | 1200019 |
| Phase name | Formula | Space group | Phase reg. detail | DB card number |
| WC | WC | 187 : P-6m2 | User (COD) | 2102283 |
| Tungsten | W | 229 : Im-3m | User (COD) | 9006497 |
| Lonsdaleite | C | 186 : P63mc | User (COD) | 1200019 |

На дифрактограмме покрытия (рис.9) легированного вольфрамом вакуумно-дуговым методом отчетливо были видны три дифракционных максимума в области $2\theta \sim 32-47^\circ$. Проведенные исследования показали, что в покрытии присутствуют фазы чистого вольфрама, а также карбиды WC и W₂C. Точность в определении фазового состава для данного образца соответствует порядка 8%.

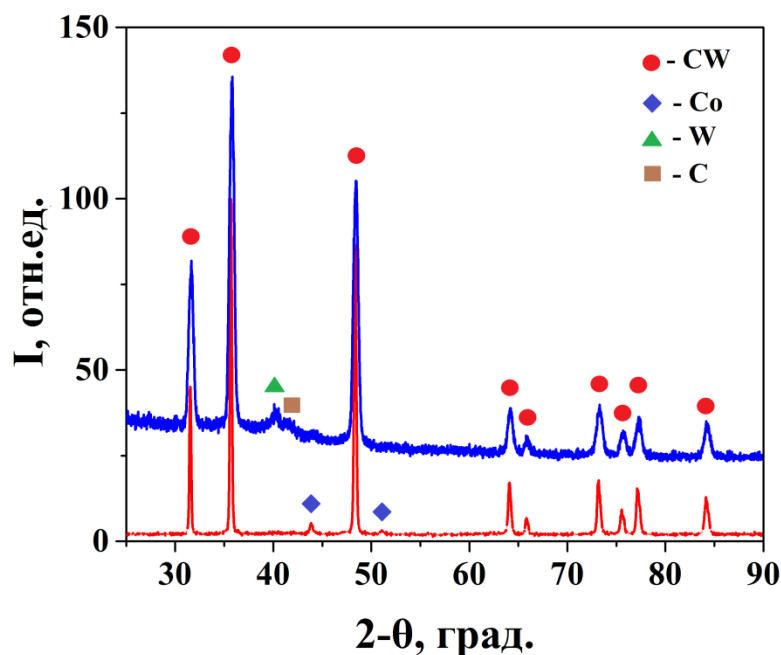


Рис. 3.3 Дифрактограмма образца легированного вольфрамом

Анализ показывает, что наблюдается качественное согласие полученных в данной работе и литературных данных. Наличие только качественного согласия связано, по-видимому, с тем, что в работах [15-18] приведены данные по межатомным связям для идеальных кристаллических структур, тогда как исследованные покрытия обладают существенной дефектной структурой, на что в первую очередь указывает вид рентгеновских дифракционных спектров.

Вольфрам имеет объемноцентрированную решетку с периодом $a=3.193 \text{ \AA}$. Карбид WC обладает гексагональной решеткой с периодами $a=2.906 \text{ \AA}$, $c=2.838 \text{ \AA}$, а карбид W₂C - орторомбической решеткой с периодами решетки $a=4.721 \text{ \AA}$, $b=6.030 \text{ \AA}$ и $c=5.180 \text{ \AA}$. По соотношениям интенсивностей соответствующих пиков было определено соотношение долей фаз W : WC : W₂C как 2 : 4 : 3.

Таблица 3.1 Фазовый состав и относительная доля фаз в исследованных покрытиях, легированных вольфрамом

| № образца 9 | Тип покрытия | Фазовый состав | Относительная доля фаз |
|-------------|--|-------------------------|------------------------|
| 1 | a-C:H:W(Ar+C ₂ H ₂) | W, WC, W ₂ C | 2 : 4 : 3 |

3.2 Результаты исследований микротвердости углеродных покрытий, легированных вольфрамом.

Подсчет микротвердости производился по следующей формуле:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin d/2}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2},$$

где F – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, кгс;

d – диагональ отпечатка, мм.

1000 кгс/мм² = 9,8 ГПа

| Отжиг при 300 градусах | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------|------|---------|---------|--------|--------|--------|-------------------------|----------------------------|-------------|---------|
| m, гр | F, кгс | F, Н | d1, мкм | d2, мкм | d, мкм | t, мкм | HV | HV, кгс/мм ² | h (глубина отпечатка), мкм | $\beta=h/t$ | HV, ГПа |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,5 | 22,2 | 21,35 | | 2031,7 | 2033,7 | 2,99 | #ДЕЛ/0! | 19,9 |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,9 | 21,6 | 21,25 | | 2050,9 | 2052,9 | 2,98 | #ДЕЛ/0! | 20,1 |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,7 | 21,5 | 21,10 | | 2080,1 | 2082,2 | 2,95 | #ДЕЛ/0! | 20,4 |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,5 | 21,9 | 21,20 | | 2060,6 | 2062,6 | 2,97 | #ДЕЛ/0! | 20,2 |
| | | | | | 21,23 | | 2055,8 | 2057,8 | 2,97 | #ДЕЛ/0! | 20,2 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 14,7 | 16,2 | 15,45 | | 2327,8 | 2330,1 | 2,16 | #ДЕЛ/0! | 22,9 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 14,8 | 15,7 | 15,25 | | 2389,3 | 2391,6 | 2,14 | #ДЕЛ/0! | 23,5 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 18,8 | 16,9 | 17,85 | | 1743,9 | 1745,6 | 2,50 | #ДЕЛ/0! | 17,1 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 14,7 | 16,1 | 15,40 | | 2343,0 | 2345,3 | 2,16 | #ДЕЛ/0! | 23,0 |
| | | | | | 15,99 | | 2201,0 | 2203,2 | 2,24 | #ДЕЛ/0! | 21,6 |
| 200 | 0,2 | 1,96 | 11,5 | 12,7 | 12,10 | | 2530,2 | 2532,6 | 1,69 | #ДЕЛ/0! | 24,8 |
| 200 | 0,2 | 1,96 | 11,7 | 13,2 | 12,45 | | 2389,9 | 2392,2 | 1,74 | #ДЕЛ/0! | 23,5 |
| | | | | | 12,28 | | 2460,0 | 2462,4 | 1,72 | #ДЕЛ/0! | 24,1 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 7,3 | 8,2 | 7,75 | | 3083,8 | 3086,8 | 1,09 | #ДЕЛ/0! | 30,3 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 7,1 | 8,2 | 7,65 | | 3164,9 | 3168,0 | 1,07 | #ДЕЛ/0! | 31,1 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 6,6 | 7,5 | 7,05 | | 3726,6 | 3730,2 | 0,99 | #ДЕЛ/0! | 36,6 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 7,6 | 8,1 | 7,85 | | 3005,7 | 3008,6 | 1,10 | #ДЕЛ/0! | 29,5 |
| | | | | | 7,58 | | 3245,3 | 3248,4 | 1,06 | #ДЕЛ/0! | 31,9 |

Рис. 3.4 Результаты измерения микротвердости после 300° С отжига.

| Отжиг при 400 градусах | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------|------|---------|---------|--------|--------|--------|-------------------------|----------------------------|-------------|---------|
| m, гр | F, кгс | F, Н | d1, мкм | d2, мкм | d, мкм | t, мкм | HV | HV, кгс/мм ² | h (глубина отпечатка), мкм | $\beta=h/t$ | HV, ГПа |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,5 | 21,82 | 22,27 | | 1867,3 | 1869,1 | 3,12 | #ДЕЛ/0! | 18,3 |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,9 | 21,15 | 21,48 | | 2007,2 | 2009,1 | 3,01 | #ДЕЛ/0! | 19,7 |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,7 | 21,71 | 22,35 | | 1854,0 | 1855,8 | 3,13 | #ДЕЛ/0! | 18,2 |
| 500 | 0,5 | 4,9 | 20,5 | 21,93 | 22,15 | | 1887,6 | 1889,4 | 3,10 | #ДЕЛ/0! | 18,5 |
| | | | | | 22,06 | | 1904,0 | 1905,9 | 3,09 | #ДЕЛ/0! | 18,7 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 14,7 | 15,49 | 16,76 | | 1978,2 | 1980,1 | 2,35 | #ДЕЛ/0! | 19,4 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 14,8 | 15,64 | 16,99 | | 1925,0 | 1926,8 | 2,38 | #ДЕЛ/0! | 18,9 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 18,8 | 15,41 | 16,76 | | 1978,2 | 1980,1 | 2,35 | #ДЕЛ/0! | 19,4 |
| 300 | 0,3 | 2,94 | 14,7 | 15,86 | 17,10 | | 1900,3 | 1902,1 | 2,39 | #ДЕЛ/0! | 18,7 |
| | | | | | 16,90 | | 1945,4 | 1947,3 | 2,37 | #ДЕЛ/0! | 19,1 |
| 200 | 0,2 | 1,96 | 11,5 | 12,71 | 13,72 | | 1967,9 | 1969,8 | 1,92 | #ДЕЛ/0! | 19,3 |
| 200 | 0,2 | 1,96 | 11,7 | 12,71 | 13,16 | | 2139,0 | 2141,1 | 1,84 | #ДЕЛ/0! | 21,0 |
| | | | | | 13,44 | | 2053,5 | 2055,4 | 1,88 | #ДЕЛ/0! | 20,2 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 7,3 | 7,54 | 8,18 | | 2768,1 | 2770,8 | 1,15 | #ДЕЛ/0! | 27,2 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 7,1 | 8,44 | 9,11 | | 2231,8 | 2233,9 | 1,28 | #ДЕЛ/0! | 21,9 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 6,6 | 7,87 | 7,87 | | 2990,5 | 2993,4 | 1,10 | #ДЕЛ/0! | 29,4 |
| 100 | 0,1 | 0,98 | 7,6 | 7,65 | 8,66 | | 2469,7 | 2472,1 | 1,21 | #ДЕЛ/0! | 24,2 |
| | | | | | 8,46 | | 2615,0 | 2617,6 | 1,18 | #ДЕЛ/0! | 25,7 |

Рис. 3.5 Результаты измерения микротвердости после 400° С отжига.

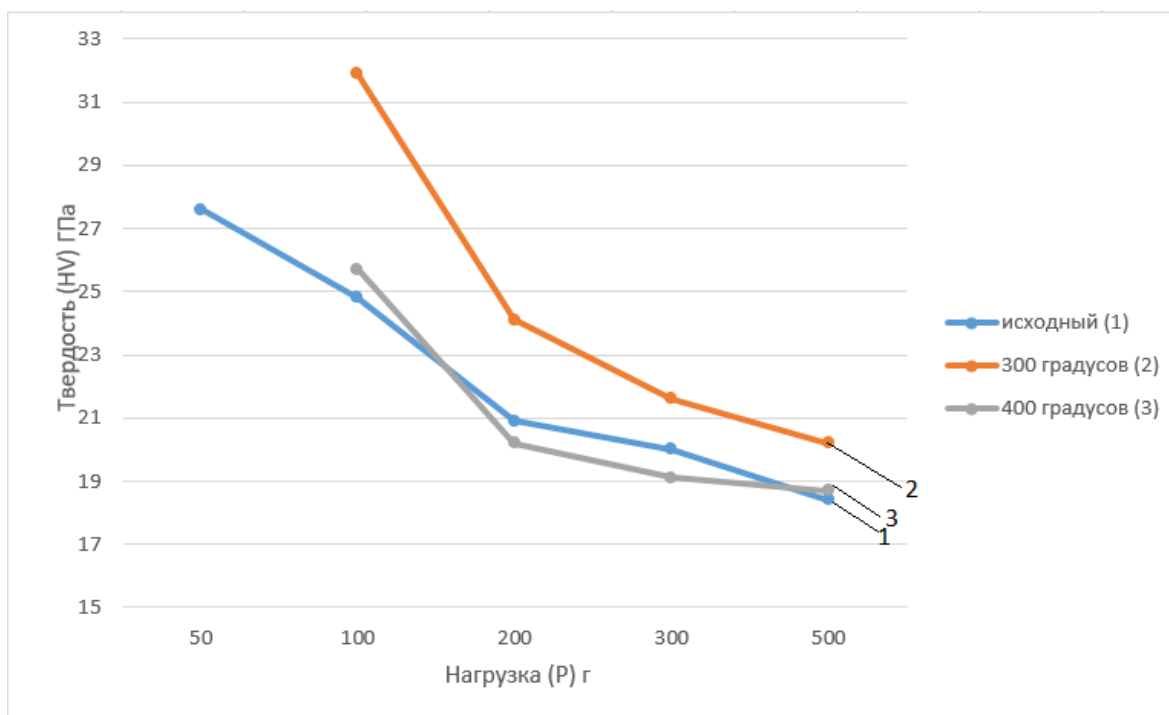


График 3.1 Результаты измерения микротвердости до отжига и после.

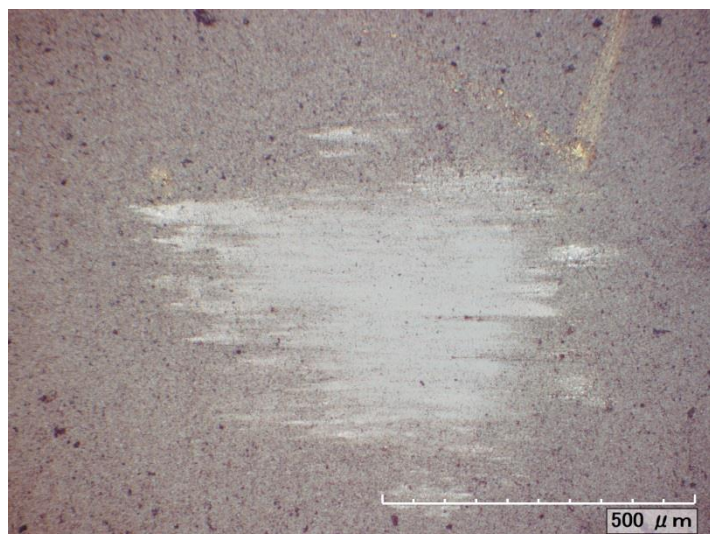
3.3 Результаты исследований трибологических характеристик углеродных покрытий, легированных вольфрамом

Таблица 3.2 Расчет коэффициента трения C:W (образец 1).

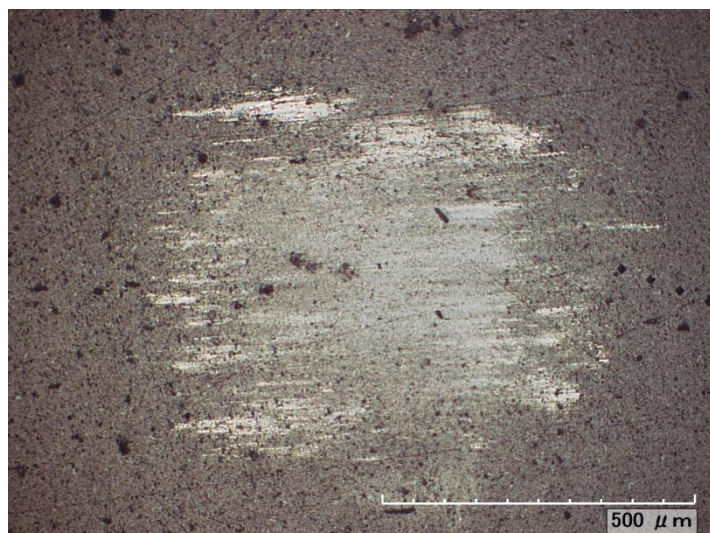
| № обр. | I_x | I_o | I_c | k_c | $I_c - I_o$ | $I_x - I_o$ | k_x |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------|
| 1 | 55 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 25 | 0,28 |
| 2 | 54 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 24 | 0,27 |
| 3 | 55 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 25 | 0,28 |
| 4 | 54 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 24 | 0,27 |
| 5 | 55 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 25 | 0,28 |
| 6 | 56 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 26 | 0,29 |
| 7 | 54 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 24 | 0,27 |
| 8 | 55 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 25 | 0,28 |
| 9 | 54 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 24 | 0,27 |
| 10 | 55 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 25 | 0,28 |
| $X_{cp.}$ | 54,7 | 30 | 39 | 0,1 | 9 | 24,7 | 0,27 |
| ΔX | 1,02 | - | - | - | - | 1,01 | 1,03 |
| $\varepsilon, \%$ | 1,86 | - | - | - | - | 4,09 | 318,4 |

Из ранее проведенных испытаний известно, что коэффициент трения углеродного покрытия составляет 0,1, таким образом, коэффициент трения углеродного покрытия, легированного вольфрамом в 2,7 раза больше.

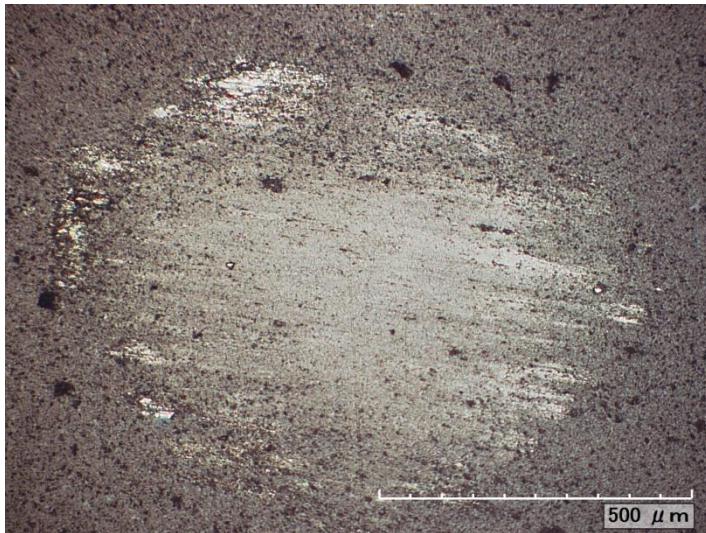
В дальнейшем образцы подвергались отжигу при температуре 300 °С и 400°С, а затем проводились исследования их трибологических свойств после отжига.



а) образец 1



б) образец 1 после отжига
T=400°С



в) образец 2 после отжига
T=400°C

Рис. 3.6 (а,б,в) Следы трения алюминиевого контртела после 1200 оборотов на поверхности покрытия С:W до отжига (а) и после отжига (б), а также на поверхности покрытия С после отжига при температуре 400°C

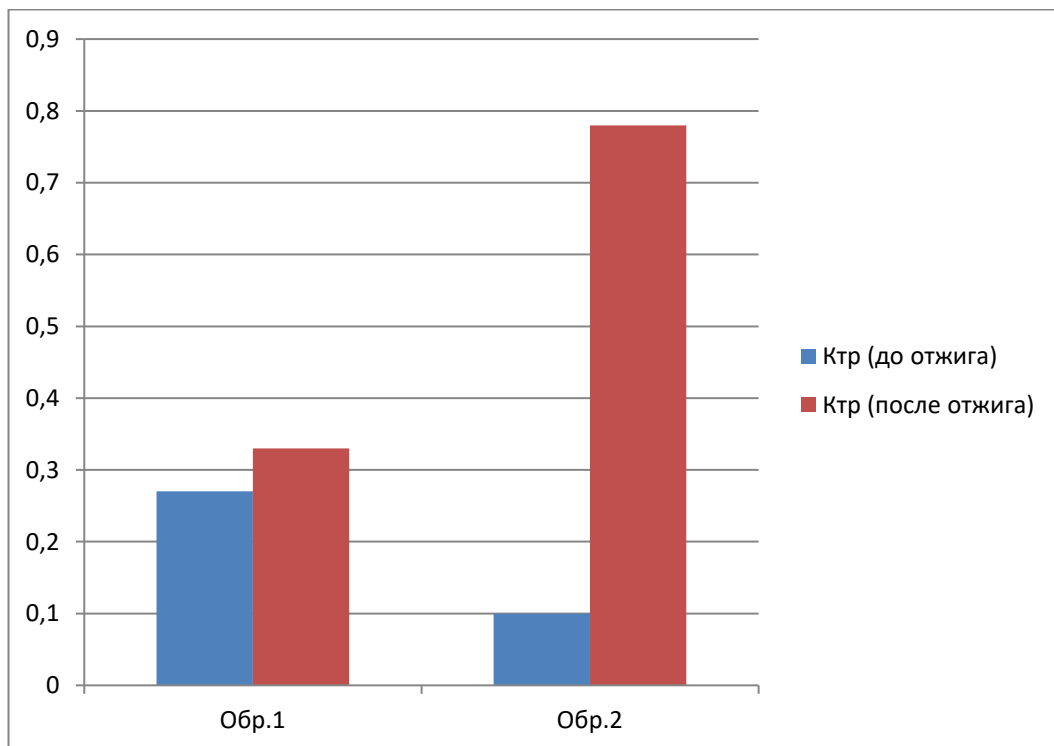


Рис. 3.7 Коэффициенты трения исследуемых образцов: обр1 (покрытие С:W) образец 2 (покрытие С) до и после отжига

Коэффициент трения после отжига при 400°C для нелегированного углеродного покрытия составил 0,78 (увеличился в 7.8 раза относительно

начального коэффициента трения до отжига). Для легированного вольфрамом углеродного покрытия после отжига (400 °С) коэффициент трения составил 0,33 (увеличился в 1,2 раза). Таким образом, можно сделать вывод, что отжиг приводит к увеличению начального коэффициента трения нелегированного углеродного покрытия, этот эффект проявляется в меньшей степени для углеродного покрытия, легированного вольфрамом.

3.4 Экономическое обоснование внедрения разработки

Алмазоподобные углеродные покрытия (СW) обладают высокой твердостью, низким коэффициентом трения, жаростойкостью, биологической совместимостью могут использоваться для повышения эксплуатационных характеристик инструментов, деталей машин, медицинских имплантатов и др. изделий.

Свойства этих покрытий во многом зависят от способа их получения. В рамках проведенных исследований мы установили, что углеродные покрытия получаемые вакуумно-дуговым методом), обладают более высокими характеристиками.

Исходя из этого с экономической точки зрения целесообразно использовать импульсный вакуумно-дуговой метод, что позволит повысить срок службы и эксплуатационные характеристики различных изделий, это позволит снизить эксплуатационные расходы, увеличить ресурс работы различных изделий. Кроме того, учитывая низкий коэффициент трения СW, можно снизить энергозатраты и расход топлива. Дополнительный эффект может быть получен за счет уменьшения затрат на переналадку дорогостоящего оборудования.

Необходимо отметить экологическую безопасность технологии получения СW физического осаждения (вакуумно-дуговым методом), что исключает загрязнение окружающей среды. Кроме того, в техпроцессе не используются токсичные вещества.

Глава 4 Техника безопасности и охрана труда

Правила безопасности и охраны труда

При выполнении работ в НИЛ проблем разработки и внедрения ионно-плазменных технологий НИУ «БелГУ» необходимо соблюдать следующие правила безопасности и охраны труда:

1. Общие требования охраны труда

1.1. К работе допускаются лица, изучившие инструкцию по эксплуатации и ремонту специализированной вакуумной установки для нанесения алмазоподобных углеродных покрытий УВНИПА-1-013, а также другого оборудования, установленного в лаборатории.

1.2. К выполнению работ допускаются сотрудники, в установленном порядке прошедшие инструктаж по охране труда на рабочем месте.

1.3. Нахождение в лаборатории посторонних лиц запрещено.

1.4. В лаборатории или в непосредственной близости от нее должны находиться подручные средства пожаротушения.

1.5. В доступном месте должна находиться укомплектованная аптечка первой медицинской помощи.

1.6. Должны быть оборудованы места хранения спецодежды, средства индивидуальной защиты, рабочего инструмента.

2. ТРЕБОВАНИЯ ОХРАНЫ ТРУДА ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ

2.1. Включить электроосвещение, проветрить помещение.

2.2. Надеть спецодежду, приготовить рабочий инструмент и средства индивидуальной защиты.

2.3. Проверить надежность заземления частей установки, целостность изоляции электрокабелей и надежность их подсоединения, отсутствие течей в системе водоснабжения, надежность крепления защитных кожухов.

3. ТРЕБОВАНИЯ ОХРАНЫ ТРУДА ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

3.1. Не оставлять безнадзорными работающие установки, на время отсутствия отключать их от сети.

3.2. При возникновении неисправности выключить установку и сообщить об этом наладчику.

3.3. При работающей или включенной установке защитные кожуха не снимать.

3.4. Работать в спецодежде, применять защитные очки, при выгрузке деталей из камеры пользоваться пинцетом.

3.5. Не допускать скопления лишних деталей в рабочей зоне.

3.6. В полном объеме следовать технологическому режиму и правилам эксплуатации установок и другого оборудования.

4. ТРЕБОВАНИЯ ОХРАНЫ ТРУДА В АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ

4.1. При прекращении подачи электроэнергии выключить все электроустановки.

4.2. При возникновении пожароопасной ситуации эвакуировать людей из помещения, сообщить о случившемся службе эксплуатации НИУ «БелГУ», попытаться подручными средствами ликвидировать очаг возгорания, при необходимости вызвать пожарную команду.

4.3. Пострадавшим оказать первую медицинскую помощь, при необходимости вызвать скорую помощь.

4.4. Электропроводку, электроустановки тушить углекислотными огнетушителями, предварительно произвести отключение от электросети.

5. ТРЕБОВАНИЯ ОХРАНЫ ТРУДА ПО ОКОНЧАНИИ РАБОТЫ

5.1. Приспособления, изделия и инструменты сложить в отведенных для этого местах.

5.2. Произвести уборку на рабочих местах.

5.3. Отключить установки от силовой электросети.

5.4. Закрыть водопроводные вентили.

5.5. Убрать спецодежду, защитные средства в места их хранения.

5.6. Выключить электроосвещение.

5.7. Запереть входные двери, ключи сдать на хранение.

Выводы

В ходе выполнения данной работы исследованы структура и свойства углеродных покрытий, легированных вольфрамом (C:W), полученных импульсным вакуумно-дуговым методом. Данный метод получения выбран вследствие наличия ряда преимуществ, во-первых, этот метод позволяет осаждать покрытия при более низкой температуре деталей, что существенно расширяет ассортимент материалов, которые могут быть использованы в качестве подложки, во-вторых, является экологически безопасным, так процесс реализуется в вакуумной камере без выброса в атмосферу вредных веществ.

По рентгендифракционным данным проведен расчет и исследование поведения функций радиального распределения атомов в материале покрытий. Было установлено, что рассчитанные величины межатомных расстояний качественно подтверждают результаты проведенного фазового анализа для всех исследованных образцов покрытий.

Отжиг на воздухе приводит к существенному повышению твердости образца с углеродным покрытием (как для легированного вольфрамом) относительно исходных значений. Оптимальный отжиг твердого сплава легированного вольфрамом составляет 300 С. При отжиге до 400 градусов наблюдается ухудшение трещиностойкости, по отношению к покрытию до отжига. При температуре 400 градусов начинает уменьшаться толщина покрытия в местах расположения макрочастиц, образовавшихся в результате распыления катода. Присутствие крупных отягощений в индентер (500 г) в отдельных вариантах прослеживается скалывание углеродного покрытия уже после отжига в области отиска, то что никак не прослеживается для углеродного покрытия, легированного вольфрамом. Легирование углеродного покрытия вольфрамом дает возможность увеличить термоустойчивость покрытия.

Исходя из проведенных исследований можно сказать, что отжиг приводит к увеличению начального коэффициента трения нелегированного углеродного покрытия, этот эффект проявляется в меньшей степени для углеродного покрытия, легированного вольфрамом.

Список литературы

1. Wang Ai-Ying, Lee Kwang-Ryeol, Ahn Jae-Pyoung, Han Jun Hee. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique // Carbon. – V. 44. – P. 1826–1832.
2. Monteiroa O.R., Delplancke-Ogletree M.-P., Brown I.G. Tungsten-containing amorphous carbon flms deposited by pulsed vacuum arc // Thin Solid Films. – V. 342. – P. 100-107.
3. Kroger H., Ronning C., Hofsass H., Neumaier P., Bergmaier A., Gorgens L., Dollinger G.. Diffusion in diamond-like carbon // Diamond and Related Materials. – 2013. – V. 12. – P. 2042–2050
4. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering R. - 2012. - Vol. 37. - P. 129-281
5. Diamond and Related Materials 10 1011-1016. Thick, well-adhered, highly stressed tetrahedral amorphous carbon.
6. Diamond & Related Materials 18 (2011) 1028–1030. Diamond like carbon used as antireflective coating on crystalline silicon solar cells M.H.Oliveira Jr. ,D.S. Silva, A.D.S. Cortes, M.A.B. Namani, F.C. Marques
7. А.Я. Колпаков, А.И. Поплавский, М.Е. Галкина, И.В. Суджанская, И.Ю. Гончаров, О.А. Дручинина, Н.В. Стригунов, В.А. Харченко, О.Ю. Мерчанский // Свойства наноразмерных углеродных покрытий легированных азотом, вольфрамом и алюминием, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом ИД «Белгород» НИУ «БелГУ» 2010
8. А.Я Колпаков, М.Е. Галкина. - Тонкие твердые покрытия. Методы их получения, свойства и применение. – учебное пособие, Белгород
9. Combley F.H. An investigation of the crystal structure of antiferromagnetic chromium / Combley F.H. // Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry – V.24. – P.142.

10. Browne J.D. An investigation of the antiferromagnetic transition of CrN / Browne J.D., Liddell P.R., Street R., Mills T. // *Physica Status Solidi A: Applied Research*– V.1. – P.715.
11. McClune F. New X-Ray Powder Diffraction Patterns from the JCPDS Associateship / McClune F. // *Powder Diffraction*– V.1. – P.77.
12. Д. С. Аксёнов, И. И. Аксёнов, В. Е. Стрелецкий, Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы. - *Вопросы атомной науки и техники* с. 106.
13. Cheng Y.H., Tay B.K., Lau S.P., Shi X. Influence of substrate bias on the structure and mechanical properties of ta-C:W films deposited by filtered cathodic vacuum arc // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V. 146-147. – P. 398–404.
14. Lifshitz Y., Lempert G.D., Rotter S. et al .The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic (sp^3/sp^2) nature of carbon films deposited by ion beams // *Diamond and Related Materials*. – V. 3. – P. 542-546.
15. Robertson J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H // *Diamond and Related Materials*. – 1994. – V. 3. – P. 361-368
16. Wang Ai-Ying, Lee Kwang-Ryeol, Ahn Jae-Pyoung, Han Jun Hee. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique // *Carbon*. – 2011. – V. 44. – P. 1826–1832.
17. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд. Иностранной литературы. 364 с.
18. Рентгенография. Спецпрактикум. / Под ред. А.А.Кацнельсона. М.: Изд. МГУ. 240с.
19. Основы трибологии. Трение. Износ. Смазка / Под ред. А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 664 с.
20. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: Учебник для вузов / И.И. Беркович, Д.Г. Громаковский; Под ред. Д.Г. Громаковского; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 268 с.

21. Chen X., Peng Zh., Fu Zh., Wu S., Yue W., Wang Ch. Microstructural, mechanical and tribological properties of tungsten-gradually doped diamond-like carbon films with functionally graded interlayers // Surface & Coatings Technology. – 2011. – V. 205. – P. 3631–3638.
22. Григорович В.К. Твёрдость и микротвёрдость металлов. - М.: Наука, - 230 с. Рецензент: А.И. Пятак, профессор, д. ф.-м. н., ХНАДУ.
23. НОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАНО И МИКРОТВЕРДОСТИ МАТЕРИАЛОВ В.И. Мощенок, профессор, к. т.н., ХНАДУ, М.М. Ляховицкий, ст. научн. сотр., к. т.н.