

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(НИУ «БелГУ»)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ УГЛЕРОДНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-
ДУГОВЫМ МЕТОДОМ**

Выпускная квалификационная работа
обучающейся по направлению подготовки
22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения
группы 07001415
Фонсека Пирес Дионисе

Научный руководитель:

Доцент, к.ф.-м.н., Галкина М. Е.

Консультант:

Проф., к.ф.-м.н., Колпаков А. Я.

БЕЛГОРОД 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	6
1.1 Углеродные покрытия: особенности структуры и свойств	6
1.2 Импульсный вакуумно-дуговой метод получения углеродных покрытий	12
1.3. Магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HIPIMS).....	14
1.4 Методы исследования твердости тонких покрытий	16
1.4.1 Микроиндентирование	16
1.4.2 Метод скрайбирования (царапания)	19
1.4.3 Метод инструментального индентирования.....	20
1.4.4 Наноиндентирование.....	22
1.4.5 Определение истинной твердости покрытия по результатам измерения микротвердости системы «покрытие – подложка»	24
1.4.6 Методы динамического определения твердости.....	29
1.5 Микротвердость углеродных покрытий и методы ее измерения	30
1.6 Постановка задачи исследования	37
Глава 2 Материал и методики исследования	38
2.1 Материал исследования.....	38
2.2 Методика подготовки образцов.....	38
2.3 Методики получения покрытий	39
2.4 Методика измерения микротвердости.....	40
2.5 Методика исследования структуры покрытий	40
Глава 3 Результаты исследований и их обсуждение	42

3.1 Результаты исследования микротвердости углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS	42
3.2 Результаты исследования структуры углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS	46
3.3 Экономическое обоснование внедрения разработки	54
Глава 4 Технологическая часть.....	51
4.1 Процесс нанесения покрытия	51
4.2 Маршрутная карта нанесения и измерения микротвердости алмазоподобных углеродных покрытий.....	52
4.3 Правила безопасности и охраны труда	
Заключение	57
Список использованной литературы.....	59

Введение

В течение последних двух десятилетий пленки (покрытия) алмазоподобного углерода (АПП) или в иностранной литературе diamond-like carbon films (DLC) представляют огромный интерес. Благодаря уникальному сочетанию физических, химических и механических свойств АПП находят широкое практическое применение, в частности, в оптике, микроэлектронике, медицине и других областях в качестве многофункциональных, защитных и биофункциональных покрытий. По мере развития методов получения алмазоподобных покрытий, а также становления таких новых направлений как экстремальная электроника, наноэлектроника и физика наноструктур, области возможных применений этих материалов вышли за рамки традиционных, а их нанокластерная структура стала объектом интенсивных исследований фундаментального плана. Вот почему до сих пор сохраняется устойчивый и повышенный интерес к этим материалам.

Свойства твердых покрытий на основе аморфного углерода (а-С покрытия), наносимых методом физического вакуумного осаждения (PVD), напрямую зависят от соотношения атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией электронов.

Экспериментальные исследования методов получения углеродных покрытий показали преимущество импульсного вакуумно-дугового метода перед другими технологиями по многим показателям, в том числе, многократное превосходство по скорости осаждения покрытий. А именно, он позволяет получать существенно большие плотности плазмы и, кроме того, регулировать величину энергии ионов и температуру подложки. Основными параметрами процесса, обеспечивающими формирование углеродного алмазоподобного покрытия, являются температура подложки (не выше 200 °С) и средняя энергия ионов углерода (порядка 40 - 100 эВ). Углеродные покрытия, полученные вышеуказанным методом, обладают высокой твердостью, достигающей значений, соответствующих натуральному алмазу

(до 60-120 ГПа). Однако этот метод имеет свои ограничения, которые связаны с наличием макрочастиц в продуктах эрозии катода, что ухудшает качество поверхности покрытия.

Используемый ранее магнетронный метод распыления материалов позволяет получать углеродные покрытия с более высоким качеством поверхности (меньшей степенью шероховатости), однако степень ионизации материала катода недостаточна для получения покрытий с высокой адгезией. В настоящее время широкое распространение получает импульсный метод магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS), который позволяет частично исключить этот недостаток магнетронного метода.

Определение микротвердости тонких покрытий вследствие их малой толщины, является сложной технической задачей, которая требует применения современного оборудования для анализа поверхности и большого объема исследований.

Таким образом, целью работы является выбор оптимальной методики исследования микротвердости алмазоподобного углеродного покрытия, полученного импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS .

Глава 1 Обзор литературы

1.1. Углеродные покрытия: особенности структуры и свойств

Углеродное покрытие – это структура, состоящая из комбинаций алмазных (sp^3 –) и графитоподобных (sp^2 –) фаз (связей). Такие покрытия обычно являются аморфными, что говорит о наличии ближнего порядка и отсутствии дальнего атомарного порядка в структуре покрытия.

Алмазоподобные углеродные покрытия (АПП) отличаются исключительно высокими механическими свойствами и трибологическими характеристиками. Установлено, что свойства этих покрытий сильно зависят от метода и параметров процесса их формирования.

Как известно, углерод может образовывать множество аллотропных модификаций из-за его валентности и имеет три типа гибридизации валентных электронов: sp^3 –, sp^2 – и sp^1 – [1].

Алмаз, имеющий sp^3 -гибридизацию атомов углерода, обладает исключительно высокой твердостью (100 ГПа) и теплопроводностью (до 2000 Вт/м·К), химической стойкостью, оптической прозрачностью в диапазоне от ИК (инфракрасного) до УФ (ультрафиолетового) излучения, широкой запрещенной зоной (5,49 эВ), низкой скоростью истирания и низким коэффициентом трения. Благодаря своим свойствам данный материал перспективен для создания износостойких и антикоррозийных покрытий на режущих механических инструментах, защитных и антиотражающих покрытий, элементов инфракрасной и видимой оптики, детекторов излучения и т.д. (рис.1.1 а). Графит, имеющий sp^2 -тип гибридизации, является мягким, имеет высокую удельную электропроводность и низкий коэффициент трения, но высокую скорость истирания. Графит широко используется как твердотельный смазочный материал (рис. 1.1 б). Аморфный углерод может иметь любую комбинацию sp^3 –, sp^2 – и даже sp^1 – связей в структуре (рис.1.1 в), с возможным наличием до 60 % атомов водорода [2].

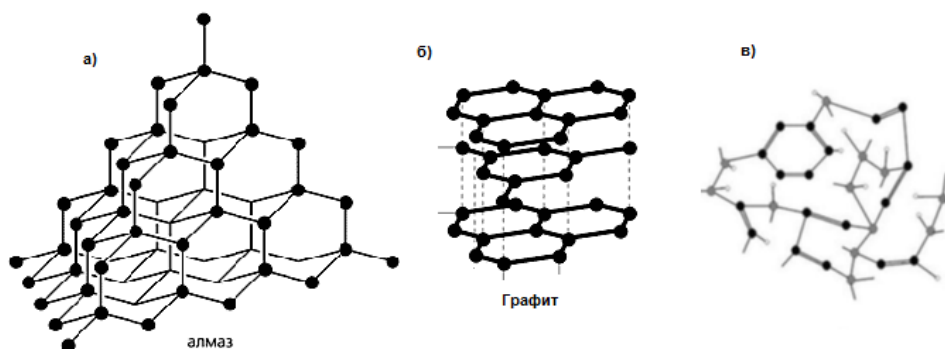


Рис. 1.1 Структура углерода в алмазе (а), графите (б) и аморфном углероде (в) [2]

В зависимости от наличия водорода в структуре, пленки делят на две большие группы:

1) Полученные при помощи графитовых мишеней и содержащие в основном углерод в своей структуре, называемые аморфным углеродом (а-С) или тетраэдральным аморфным алмазом (та-С).

2) Полученные в результате реакции водорода и углерода, называемые гидрогенизированным аморфным углеродом (а-С:Н) [3].

При разработке углеродных покрытий основная задача состоит в том, чтобы получить материал со свойствами, максимально близкими алмазу. Для достижения этого необходимо создать материал со структурой, в которой количество sp^3 - связей увеличено по сравнению со структурой графита [4].

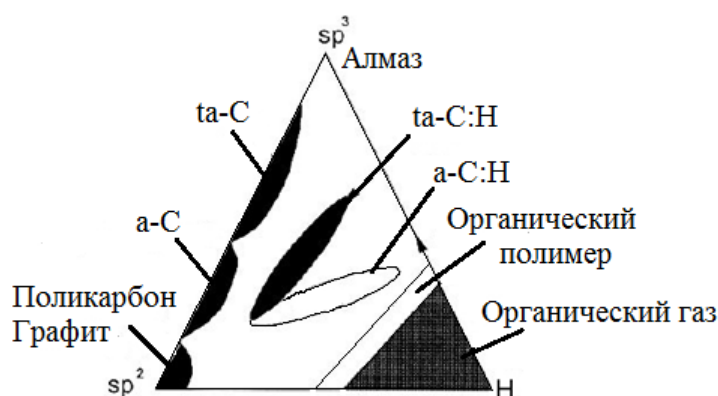


Рис. 1.2 Схематическая диаграмма возможных областей существования различных типов алмазоподобных фаз [4]

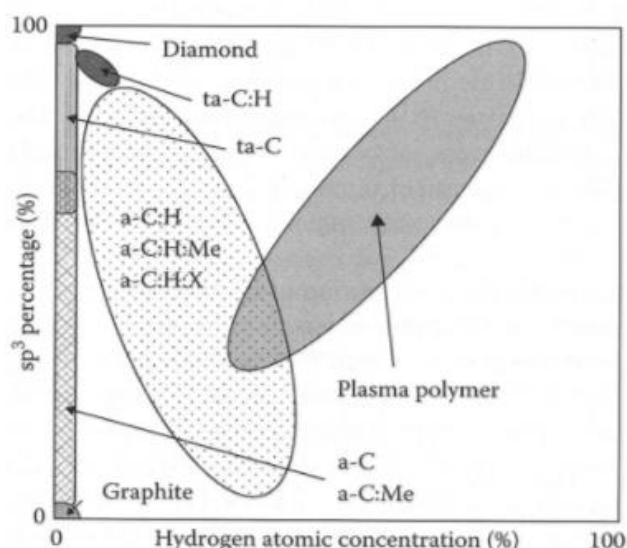


Рис.1.3 Классификация углеродных покрытий в зависимости от концентрации sp^3 – фаз [5]

Свойства DLC и ta-C покрытий зависят от количества существующих sp^3 – и sp^2 – фаз, которые, в конечном счете, могут быть связаны с процессом осаждения. На рис. 1.3 показан процент sp^3 - связей для различных форм углерода и две крайние структуры, алмаз и графит, и каждая комбинация связи между ними. Микроструктуры варьируются от чисто аморфных до нанокристаллических. Очевидно, что твердость возрастает с увеличением соотношения sp^2/sp^3 - фаз [5].

Одним из крупнейших препятствий для использования DLC-покрытий является то, что высокий уровень внутренних напряжений наблюдается во время нанесения покрытия, особенно с высоким соотношением sp^2/sp^3 – фаз. Отмечено, что покрытия с 90% содержанием sp^3 – фазы имеют внутренние напряжения сжатия близкие к 10 ГПа (рис. 1.4), в то время покрытия a-c:H, содержащие большое количество водорода и sp^2 - связанных углеродных структур с практически отсутствующей sp^3 –фазой обычно имеют наименьшие внутренние напряжения (< 1 ГПа). Покрытия с высокими внутренними напряжениями (> 1 ГПа) склонны к расслаиванию, приводящему к катастрофическому разрушению.

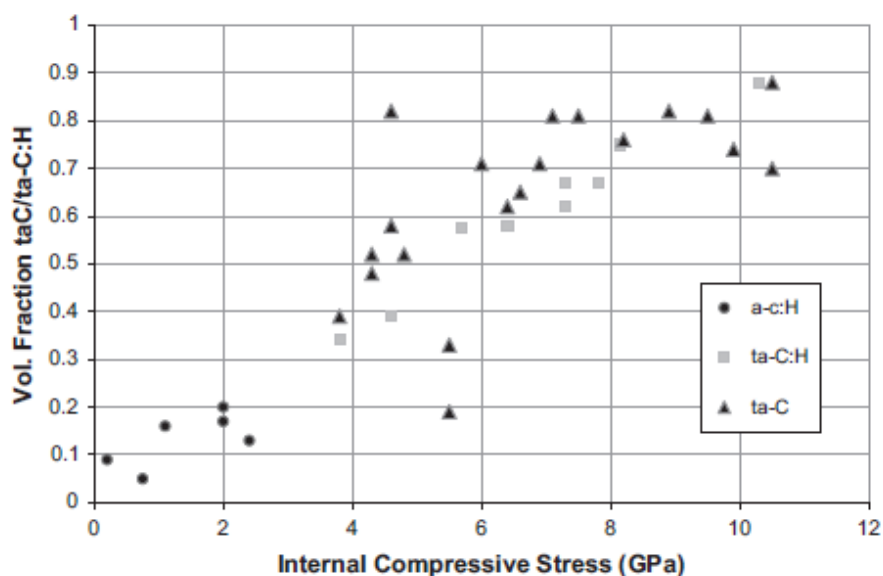


Рис. 1.4 График внутренних напряжений DLC с разным соотношением sp^2/sp^3 – фаз [6]

Разные методики и режимы работы оборудования так же позволяют получать разные по свойствам углеродные покрытия. Сравнение основных свойств различных аморфных и кристаллических форм углерода можно увидеть в таблице 1 [7].

Таблица 1.

Сравнение основных свойств различных аморфных и кристаллических форм углерода [7]

Структура	a-C, ta-C	a-C:H	Алмаз	Графит
Свойства				
sp^3 , %	40-70	50	100	0
Кристаллическая решетка	Аморфная	Аморфная	Кубическая	Гексагональная
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	3,1	1,2 – 2,3	3,52	2,3
Удельное сопротивление, Ом·см	$3 \cdot 10^{11}$	< 1	10^{16}	10^{-2}
Зона оптической видимости, эВ	2,5	1,1 – 1,7	55	0
Модуль упругости, ГПа	100 – 800		1000 – 1200	686, ($\parallel a$); очень мал при ($\perp a$).

Твердость, ГПа	10 – 80	2 – 10	100	
Термостойкость, °С	> 700	> 200	> 700	> 700

Из таблицы 1 видно, что чем выше доля sp^3 - связей, тем ближе свойства такого материала к алмазу (в частности, если судить по величине твердости) [5]. Покрытие DLC обладает отличными механическими свойствами, такие как высокая твердость, высокий модуль упругости, низкий коэффициент трения и низкий износ. Благодаря своей аморфной структуре, углеродное покрытие не имеет границ между зернами, что позволяет ему быть очень гладким материалом. Кроме того, углеродные покрытия являются химически инертными, био- и хемосовместимыми.

Свойства углеродных покрытий можно изменять в зависимости от требуемой функциональности, добавляя в структуру иные материалы такие, как Si, N, атомы металла, F [8].

На рис. 1.5 схематически представлены характеристики твердости для материалов и покрытий, которые упрочняют те или иные функциональные поверхности.

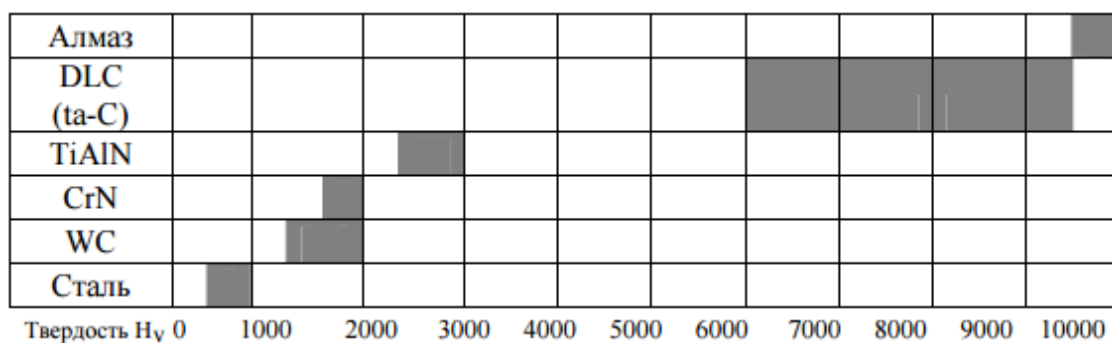


Рис. 1.5 Диаграмма сравнительных характеристик твердости для различных материалов и покрытий [4]

Видно, что по сравнению с другими известными упрочняющими материалами алмазоподобные покрытия, так называемого тетраэдрического аморфного углерода (ta-C), по характеристикам твердости наиболее близки к

алмазу. Такое увеличение свойств покрытий та-С можно получить путем высокоэнергетических воздействий на поверхность растущего углеродного конденсата, для чего в настоящее время широко используются методы вакуумной ионно-плазменной технологии [4].

Наличие всех этих свойств делает углеродные покрытия привлекательными для многих направлений и дает широкий спектр применений в разных областях промышленности (таблица 2) [9].

Таблица 2.

Применение углеродных покрытий в зависимости от их свойств [9]

Свойства	Способы	Приложения
Прозрачность в видимом свете и инфракрасный диапазон. Оптический диапазон: 1–4 эВ	Оптические покрытия	Противобликовые, отражающие и износостойкие покрытия для инфракрасной оптики
Химическая инертность по отношению к кислотам, щелочам и органическим растворителям	Химически инертные покрытия, покрытия имплантантов	Защита от коррозии магнитных носителей информации, биомедицинская совместимость и безопасность
Высокая твердость, $H = 5 - 80$ ГПа, низкий коэффициент трения: $< 0,01-0,7$	Износостойкие покрытия, покрытия имплантантов, смазочные покрытия	Магнитные жесткие диски, магнитные ленты, бритвенные лезвия (подшипник, шестерни)
Гладкость в наноразмерах, низкая шероховатость	Очень тонкие покрытия < 5 нм	Напыление на магнитные носители
Широкий спектр электрических сопротивлений = $10^2 - 10^{16}$ Ом/см	Изоляционные покрытия, диэлектрические.	Изоляционное напыление
Низкая диэлектрическая константа < 4	Покрyтия с малой эмиссией	

1.2 Импульсный вакуумно-дуговой метод получения углеродных покрытий

Для получения углеродных алмазоподобных наноразмерных покрытий используют вакуумно-дуговое распылительное устройство, работающее в импульсном режиме, схема которого приведена на рис. 1.6. Источником питания этого устройства является емкостной накопитель 5, заряжаемый от источника постоянного тока. Расходуемый катод 4, изготовленный из графита, подключен к отрицательному выводу емкостного накопителя 5, анод – к положительному выводу накопителя. Для инициации разряда в этой системе используют кольцевой узел поджига 3, который генерирует импульсный поток плазмы в направлении катода 4, что вызывает появление катодных пятен на его торцевой поверхности. Катодные пятна, показанные на рис. 1.7, генерируют ускоренный пучок углеродной плазмы в направлении подложки 6.

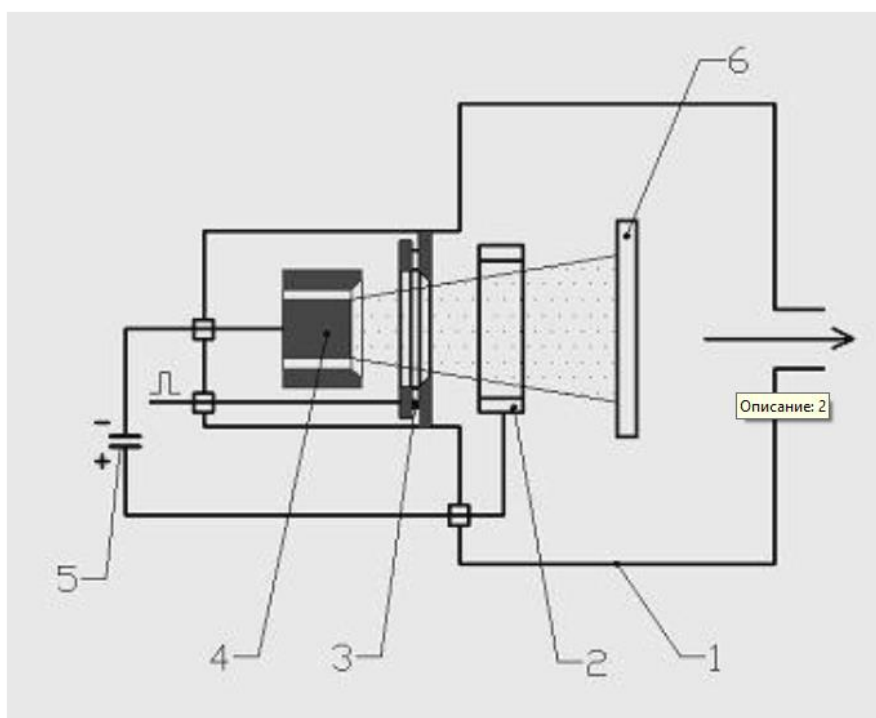


Рис. 1.6 Схема вакуумно-дугового распылительного устройства, работающего в импульсном режиме: 1 – вакуумная камера, 2 – анод основного разряда, 3 – кольцевой узел поджига, 4 – графитовый катод основного разряда, 5 – емкостной накопитель, 6 – подложка [10]



Рис. 1.7 Фотография катодных пятен на поверхности графитового катода [10]

Преимуществом импульсных систем является возможность получения плазмы большей плотности, по сравнению с устройствами непрерывного действия, а также возможность ускорения плазменного потока за счет больших токов разряда. Кроме того, импульсный режим работы позволяет дозировать тепловую нагрузку на подложке для поддержания температурного режима.

Общим недостатком вакуумно-дуговых устройств является большое количество макрочастиц в продуктах эрозии катода, что ухудшает свойства получаемых покрытий. Для устранения этого недостатка используют различные устройства очистки плазменного потока от макрочастиц, основанные на электромагнитном разделении заряженных и незаряженных частиц [10].

1.3 Магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HiPIMS)

Это новая PVD - технология для предварительной обработки подложки и нанесения покрытий. Как отражено в названии, (на англ. *high power impulse magnetron sputtering*) HiPIMS является технологией магнетронного распыления с важным отличием – мощность на катодах составляет $1 - 3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^2$ – это в 100 раз больше, чем в традиционном магнетронном распылении. Мощность используется в коротких импульсах и малом коэффициенте заполнения в размере 1%, во избежание перегревания изделия. Разряд стабилен и гомогенно распределяется по всей площади мишени, как показано на снимке на рис. 1.8 Блоки питания HiPIMS с активным дугогашением.



Рис.1.8 Снимок разряда HiPIMS, работающего на мишени 1200 см^2 [11]

При предельных мощностях, используемых на катоде, плазма около мишени достигает очень высоких плотностей $10^{13} - 10^{14}$ ионов/ см^3 (для сравнения: плотность плазмы в традиционном разряде постоянного тока составляет 10^{10} ионов/ см^3). Так как металлические атомы распыляются с мишени, они входят в плотную плазму и ионизируются с высокой эффективностью [11].

Можно утверждать, что HiPIMS является универсальным методом, объединяющим в себе преимущества дугового испарения и классического магнетронного распыления – возможность формирования высококонцентрированных ионно-плазменных потоков без наличия микрокапель.

Режим сильноточного импульсного магнетронного распыления может быть реализован на обычной магнетронной распылительной системе, предназначенной для работы в классических режимах (DC, MF). Ключевую роль здесь играет именно источник электропитания, обеспечивающий заданные параметры импульсов.

HiPIMS метод был разработан в конце 1990-х годов. С тех пор эта технология активно развивается в различных научно-исследовательских группах. Постоянно открываются все новые возможности HiPIMS, проявляющиеся в решение конкретных технологических задач, таких как, подавление гистерезисных эффектов в процессах реактивного распыления, получение сверхтвердых алмазоподобных покрытий, обработка подложек сложной формы, формирование ультратонких пленок и т.д.. Однако, несмотря на высокие перспективы, широкого внедрения HiPIMS в промышленности пока еще не произошло. Можно констатировать, что данная технология на данный момент не достигла требуемого уровня развития и обладает некоторыми недостатками. Рассмотрим наиболее значимые из них.

Один из недостатков HiPIMS заключается в снижении скорости осаждения покрытий, относительно классических режимов магнетронного распыления. Уменьшение скорости обусловлено эффектом «возвращения» ионизированных атомов обратно на мишень под действием электрического поля. Решение данной проблемы зачастую заключается в поиске компромисса между качеством покрытия и скоростью напыления. Также существуют работы, в которых показано, что для некоторых материалов данный недостаток может быть устранен путем оптимизации частоты и длительности импульсов или изменения напряженности магнитного поля [12].

1.4 Методы исследования твердости тонких покрытий

Одними из основных эксплуатационных свойств тонких пленок и покрытий являются механические свойства, а именно, микротвердость, которая характеризует механическую прочность тонкой пленки и пропорциональна пределу прочности материала и адгезии.

Физический смысл твердости с точки зрения механики процесса вдавливания есть работа, которую совершает вдавливаемое тело, преодолевающее сопротивление деформированию испытываемого материала. Измерение твердости при малых нагрузках называется микротвердостью или нанотвёрдостью в зависимости от величины нагрузки. Твердость является сложным интегральным свойством, зависящим от физико-химических, кристаллохимических (кристаллической структуры материала, валентности, химических связей и др.) и механических (упругость, хрупкость, пластичность, прочность и др.) свойств материала. На сегодняшний день используется большое число способов определения твердости, которые можно разделить на следующие группы:

- вдавливание твердого индентора разной формы в поверхность образца, которая, как правило, имеет плоскую поверхность; по скорости нагружения указанные методы делятся на статические и динамические;
- скрайбирование поверхности образца твердым индентором в форме шара, пирамиды, конуса, и т.п. [13].

1.4.1 Микроиндентирование

Метод измерения микротвердости вдавливанием алмазных наконечников регламентирован ГОСТ 9450-76 [14].

Число микротвердости определяют по стандартным таблицам в зависимости от формы индентора, нагрузки и размеров диагоналей отпечатка или по формуле (1). В качестве инденторов используют алмазные наконечники

различных форм, размера и предназначения. Существуют следующие методы индентирования:

1. *Метод измерения твердости по Виккерсу* предложен Смитом и Сендлендом. Заключается во вдавливании четырехгранной пирамиды с квадратным основанием (угол при вершине $\alpha = 136^\circ$). Твердость рассчитывается как отношение приложенной нагрузки P к площади поверхности отпечатка F :

$$HV = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где d — длина диагонали отпечатка, мм; P — нагрузка, г; HV — микротвердость, выраженная в МПа

Нагрузка P составляет 5...100 кгс. Диагональ отпечатка d измеряется при помощи микроскопа, установленного на приборе. Преимущество данного способа в том, что можно измерять твердость любых материалов, тонкие изделия, поверхностные слои. Высокая точность и чувствительность метода. При испытании тонких поверхностных слоев нагрузку надо выбирать таким образом, чтобы глубина отпечатка не выходила за пределы толщины поверхностного слоя, а сам отпечаток был бы достаточно четким. Использование индентора в виде алмазной пирамиды (в отличие от алмазного конического и шариковых инденторов в методе по Роквеллу) позволяет устранить недостаток, связанный с отсутствием подобия отпечатков, а, следовательно, исключить переводы твердости с одной шкалы на другую [10]. К тому же, углы квадратного отпечатка видны отчетливее, чем края круглого, поэтому измерение диагоналей квадратного отпечатка при разных нагрузках можно выполнить точнее, по сравнению с другими методами. Метод Виккерса дает высокую точность при измерении твердости тонких слоев, поскольку диагонали отпечатка примерно в 7 раз больше его глубины, поэтому даже при небольшой глубине проникновения пирамиды отпечаток получается достаточно четким. При испытании твердых и хрупких слоев около углов

отпечатка иногда образуются трещины (отколы), по виду которых можно судить о хрупкости измеряемого материала.

2. *Метод измерения твердости по Берковичу* трехгранной пирамидой с основанием в виде равностороннего треугольника; Используется при микротвердости более 10000 Н/мм² и при малых значениях нагрузки Р, а также при измерении твердости в нанодиапазоне с нагрузками менее 10 г. По боковой поверхности и высоте эта пирамида равновелика четырехгранной пирамиде с квадратным основанием, но отличается более совершенным заострением (без перемычки). Значение микротвердости (H_V) рассчитывают по формуле:

$$H_V = \frac{F}{S} = 0,16 \frac{F}{l_V^2}, \quad (2)$$

где l_V – высота проекции треугольного отпечатка

3. *Метод измерения твердости по Кнуппу* четырехгранной пирамидой с ромбическим основанием. Применяется для измерений на тонких слоях и на особо хрупких материалах, когда для других наконечников не выполняются требования по минимальному расстоянию центра отсчета от поверхности и для контроля поверхностной анизотропии. Число микротвердости (H_K) вычисляют по формуле:

$$H_K = \frac{F}{S} = 1,313 \frac{F}{l_K^2}, \quad (3)$$

где l_K - длинная диагональ отпечатка.

Наконечник Кнуппа для микротвердомера, удлиненная алмазная пирамида с углом между двумя длинными гранями 172°30' и с углом между двумя короткими гранями 130° в оправке.

На рис. 1.9 показаны формы отпечатков от инденторов Виккерса Берковича и Кнуппа [15].

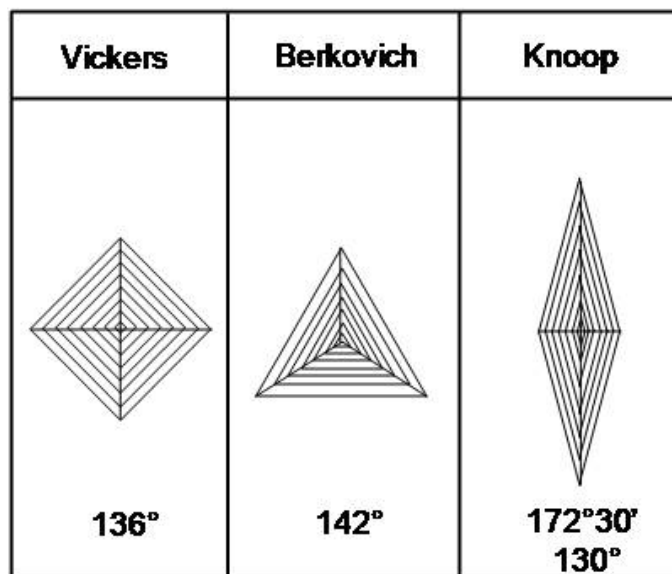


Рис. 1.9 Форма отпечатков от инденторов Виккерса, Берковича и Кнуппа [15]

1.4.2 Метод скрайбирования (царапания)

Метод скрайбирования заключается в нанесении на поверхность серии царапин движущейся (тянущей) силой T , на которую действует вертикальная нагрузка P . Процесс нанесения царапины состоит из образования отпечатка в момент касания индентора с образцом и дальнейшего его удлинения при приложении тянущего усилия. При этом могут иметь место три основных механизма образования царапины: удлинение отпечатка, полученного при вдавливании путем пластического деформирования материала без его отделения; резание материала с отделением стружки; хрупкое разрушение с диспергированием и скалыванием материала. Наличие того или иного механизма царапания зависит не только от исследуемого материала, но и от величины нагрузки на индентор, формы и материала индентора, скорости нанесения царапины и др.

Испытание на микротвердость [16] царапанием заключается в нанесении на испытуемую поверхность канавки и измерении ее ширины.

Число микротвердости определяют делением приложенной к алмазному наконечнику нормальной нагрузки на условную площадь контакта пирамиды

с испытываемой поверхностью. Для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием число микротвердости (H_p) вычисляют по формуле,

$$H_p = \frac{0,3782F}{b^2}, \quad (4)$$

если F выражена в Н ($H_p = \frac{0,3708F}{b^2}$, если F выражена в кгс).

Для трехгранной пирамиды с основанием в виде равностороннего треугольника число микротвердости ($H_{\nabla p}$) вычисляют по формуле,

$$H_{\nabla p} = \frac{0,3201F}{b^2}, \quad (5)$$

если F выражена в Н ($H_{\nabla p} = \frac{0,3138F}{b^2}$, если F выражена в кгс),

где F - нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н (кгс); b - ширина канавки, мм.

1.4.3 Метод инструментального индентирования

Метод, основанный на регистрации нагрузки и глубины вдавливания индентора в исследуемый материал, позволяет определять, кроме твердости, еще целый ряд физико-механических свойств [17]. Он является более информативным, чем методы измерения твердости по восстановленному отпечатку, так как фиксируется и пластическая и упругая составляющая деформации и во всем интервале нагрузок. Применение метода актуально как с точки зрения контроля свойств тонких поверхностных слоев, так и с точки зрения разработки новых покрытий.

Диаграмма зависимость нагрузки от глубины индентирования, используемая для определения твердости, приведена на рис. 1.10.

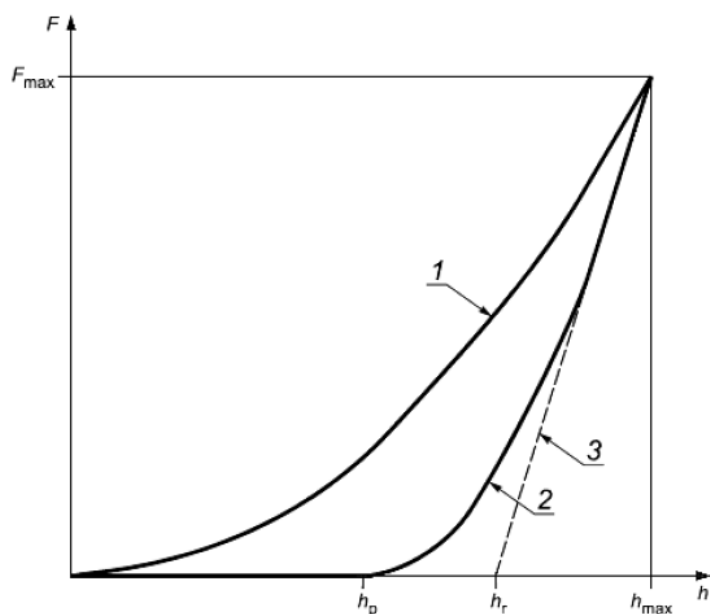


Рис. 1.10 Методика испытаний ($F - h$ - диаграмма - зависимость нагрузки от глубины индентирования) [18]:

- 1- кривая, соответствующая увеличению испытательной нагрузки (нагружение);
- 2 - кривая, соответствующая уменьшению испытательной нагрузки (разгрузка);
- 3 - касательная к кривой 2 при F_{max}

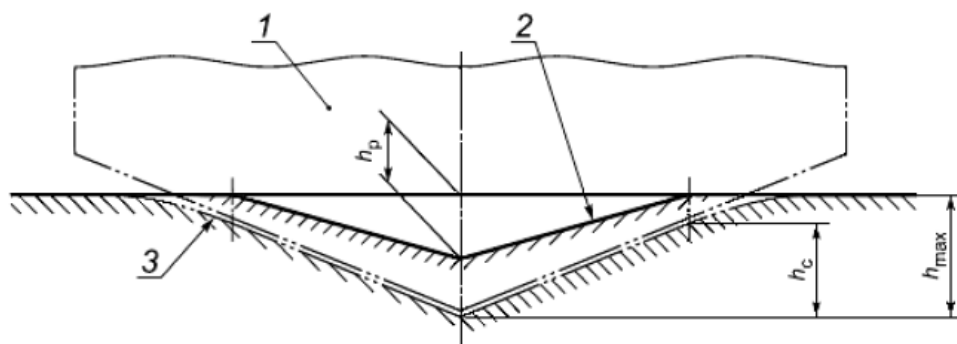


Рис. 1.11 - Схема продольного сечения зоны индентирования:

- 1 - наконечник;
- 2 - поверхность отпечатка в испытательном образце после полной разгрузки;
- 3 - поверхность соприкосновения испытуемого образца с наконечником при максимальной глубине индентирования и испытательной нагрузке [18]

Значения испытательной нагрузки F и соответствующей глубины индентирования h фиксируют в течение всего измерения. В результате

получают данные по прикладываемой нагрузке и соответствующей глубине индентирования как функции времени, $F - h$ - диаграмму.

Для достоверного определения нагрузки и соответствующей ей глубины индентирования, для каждого цикла испытаний важно установить нулевую точку индентирования для кривой $F - h$.

Твердость индентирования H_{IT} является характеристикой сопротивления постоянной деформации или разрушения образца.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p}, \quad (6)$$

где F_{max} - максимальная приложенная нагрузка;

A_p - площадь поперечного сечения контактной поверхности между наконечником и испытуемым образцом, определяемая по кривой возрастания нагрузки на $F - h$ - диаграмме и функции площади наконечника.

Уравнение (6) определяет твердость как отношение максимальной приложенной нагрузки, разделенной на площадь поперечного сечения контактной поверхности между наконечником и испытуемым образцом. Это определение соответствует предложенному Мейером [18].

1.4.4 Наноиндентирование

Метод индентирования, когда глубина внедрения индентора не превышает 200 нм называется наноиндентированием [19]. Метод измерения твердости наноиндентированием не стандартизован. Миниатюризация объектов исследования повысила интерес к изучению механических свойств различных материалов в субмикро- и нанометровом масштабе [10]. Данные исследования актуальны в различных областях применения, например, для износостойких и многослойных покрытий, микроэлектромеханических устройств, элементов интегральных микросхем и т.д. Вследствие этого, с

середины 80-х гг. метод непрерывной регистрации сил вдавливания и глубины отпечатка стал квалифицироваться как наноиндентирование.

Любой нанотвердомер содержит: силовую ячейку, с помощью которой выполняется программируемое нагружение; прецизионный датчик перемещений, непрерывно регистрирующий глубину погружения зонда-индентора во времени, электронный контроллер, осуществляющий первичную обработку информации и управление прибором; персональный компьютер РС с пакетом специальных программ. В качестве индентора используется трехгранная пирамида Берковича с углом при вершине $\alpha = 65,3^\circ$. Выбор такой формы индентора обусловлен тем, что существует возможность придать ему гораздо большую остроту, чем четырехгранной пирамиде. Нагрузка индентора варьируется от единиц микроньютонов до тысяч миллиньютонов с дискретностью до долей наноьютонов или от наноьютона до десятков миллиньютонов. Величина нагрузки регулируется величиной приложенного напряжения или тока, протекающего через активную катушку генератора силы. Разрешающая способность таких систем достигает $10^{-12} - 10^{-13}$ м, хотя на практике ограничивается величиной 0,1 нм вследствие неизбежных тепловых флуктуаций и низкочастотных механических вибраций. Весь цикл измерения и обработки информации в таких устройствах полностью автоматизирован и осуществляется с помощью компьютера: сначала необходимо установить образец, выбрать на его поверхности область тестирования и ввести параметры нагружения, затем приборы с высокой точностью автоматически производят обработку результатов исследования.

Новой разработкой прошлого десятилетия явилось объединение наноиндентирования с атомно-силовой микроскопией. Сначала была предпринята попытка заменить кремниевую иглу кантилевера зондового микроскопа на стандартный индентор. Величина нагрузки определялась по величине прогиба кантилевера АСМ, жесткость которого заведомо известна. Твердость вычислялась по отношению этой нагрузки к площади отпечатка по данным АСМ. Однако контуры отпечатка на поверхности образца сложно

определить с большой точностью и достоверностью даже при высокой разрешающей способности АСМ. Вследствие этого был установлен емкостной датчик смещения на кантилевер зондового микроскопа, с помощью которого появилась возможность количественно измерять твердость по глубине отпечатка, а также профиль отпечатка и рельеф поверхности вокруг него.

Стандартный тест на нанотвердость проводится обычно в квазистационарных условиях нагружения. Цикл нагружение – разгрузка при наноиндентировании длится обычно десятки или даже сотни секунд. Временное разрешение стандартных нанотестеров невелико: примерно 10 измерений в секунду. Это ограничивает применение наноиндентирования для моделирования условий реальных наноконтактных процессов, при которых длительность контакта составляет от 10^{-6} до 10^{-2} с. Новые методы обработки результатов наноиндентирования позволяют разделить вклад масштабного и скоростного факторов и получить большой объем информации с одного образца, не разрушая его. Это дает большие преимущества при испытании наноструктурированных или малоразмерных объектов.

1.4.5 Определение истинной твердости покрытия по результатам измерения микротвердости системы «покрытие – подложка»

Тонкие твердые покрытия являются сложным объектом для исследования. При испытании на микротвердость тонких покрытий выше описанными методами нагрузку следует выбирать таким образом, чтобы глубина отпечатка не выходила за пределы толщины покрытия, а сам отпечаток был бы достаточно четким. Толщина образца должна быть не менее 1,5 диагонали отпечатка. Однако, в случае покрытий нанометровой и микронной толщины (10 нм – 2 мкм), осажденных на толстые подложки, данное условие выполнить крайне сложно. Продавливание системы «покрытие – подложка» накладывает ограничения на определение истинной твердости покрытия.

Для определения истинной твердости тонких покрытий была разработана методика, основанная на продавливании покрытия и подложки [13]. Данный способ был разработан в основном для измерения твердости нанопокровов, т.е. покрытий, имеющих толщину до 1 мкм. Твердость измеряют в условиях статического нагружения по восстановленному отпечатку, но при продавливании покрытия индентором (рисунок 9)

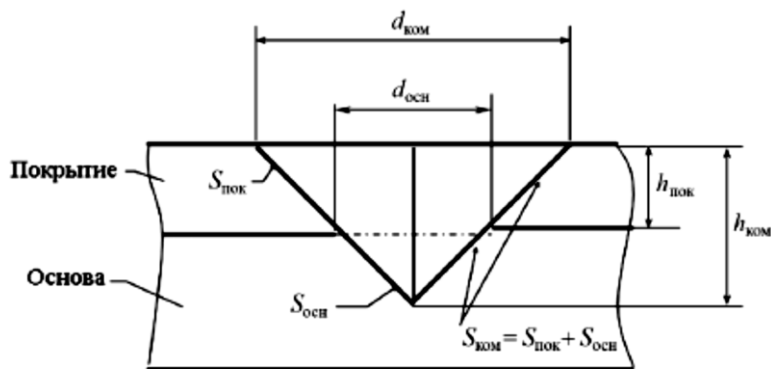


Рис. 1.12 Геометрические параметры отпечатка алмазной пирамиды при измерении твердости основы с покрытием: $d_{ком}$, $d_{осн}$ – диагональ отпечатка индентора, приходящаяся, соответственно, на композицию и основу; $S_{ком}$, $S_{осн}$, $S_{пок}$ – площадь отпечатка индентора, приходящаяся, соответственно, на композицию, основу, покрытие; $h_{ком}$ – толщина композиции или глубина вдавливания индентора в композицию; $h_{пок}$ – толщина покрытия [13]

Исходя из схемы деформации композицию, состоящую из основы и покрытия, можно рассматривать как двухфазную статистическую систему, в которой одной фазой является материал покрытия, второй — материал основы. Свойства таких систем подчиняются правилу аддитивности, поэтому для такой композиции можно записать:

$$HV_{комп} = nHV_{пок} + (1 - n)HV_{осн}, \quad (7)$$

где $HV_{\text{КОМП}}$, $HV_{\text{ПОК}}$ и $HV_{\text{ОСН}}$ – твердости композиции, покрытия и основы соответственно; n – доля твердости покрытия в твердости композиции.

Отсюда следует, что истинная твердость покрытия будет вычисляться по формуле

$$HV_{\text{ПОК}} = \frac{HV_{\text{КОМП}} - (1-n)HV_{\text{ОСН}}}{n}, \quad (8)$$

Значение n можно найти как отношение площади отпечатка индентора, приходящейся на покрытие $S_{\text{ПОК}}$, к площади всего отпечатка индентора, приходящейся на композицию $S_{\text{КОМП}}$:

$$n = \frac{S_{\text{ПОК}}}{S_{\text{КОМП}}}. \quad (9)$$

Для расчетов удобно использовать выражение:

$$n = 1 - \frac{(h_{\text{КОМП}} - h_{\text{ПОК}})^2}{h_{\text{КОМП}}^2}. \quad (10)$$

Силу на индентор P задают таким образом, чтобы обеспечить продавливание покрытия, причем размер отпечатка d должен быть более 4 мкм. Для этого используют различные значения нагрузки P , определяют $d_{\text{КОМП}}$, рассчитывают $h_{\text{КОМП}}$ ($h_{\text{КОМП}} = 0,14d$) и выбирают значение P , при котором $d_{\text{КОМП}} > 4$ мкм и $h_{\text{КОМП}} > h_{\text{ПОК}}$; по формуле (9) определяют отношение n и затем по формуле (8) рассчитывают твердость $HV_{\text{ПОК}}$.

Минимальная толщина покрытия, твердость которого можно измерить способом продавливания индентором, зависит от твердости основы и покрытия. В том случае, когда покрытие имеет максимально высокую твердость 10000 HV и нанесено на достаточно твердую основу (1000 HV), его толщина при определении твердости должна составить не менее 1,6 мкм. Для мягкой основы (100 HV) и покрытия (200 HV) толщина последнего должна быть не менее 14,2 мкм.

Одна из поразительных характеристик систем с покрытием – зависимость их твердости от приложенной нагрузки или глубины индентора.

Эта зависимость означает, что просто повторение значения твердости системы в любой момент нагрузки не достаточно, чтобы полностью описать реакцию. Для того, чтобы оценить это, удобно ввести безмерный параметр длины шкалы, называемый относительной глубиной вдавливания (ОГВ), обозначается β .

Метод моделирования [20] показал эффективность для обеих систем – мягкие-на-твердых и твердых-на-мягких, и он способен справиться со смешанными реакциями на деформацию (пластического течения, трещин и межфазного расслоения).

Фундаментальный результат, полученный в результате подхода вдавливанием, заключался в том, что реакция может быть точно предсказана с помощью моделирования в виде:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2}, \quad (11)$$

где H_c – твердость системы, H_f – твердость пленки, H_s – твердость подложки, k – безразмерный параметр материала. Ключевой переменной в приведенной формуле является β – относительная глубина вдавливания, которая представляет собой отношение максимальной глубины проникновения индентора к толщине покрытия: $\beta = h_{г\text{л}}/h_{\text{пок}}$.

Для целей анализа и сравнения данную формулу используют в виде

$$H = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + (\beta/\beta_0)^X}, \quad (12)$$

где $k = \beta_0^{-X}$; β_0 – значение относительной глубины проникновения индентора, при котором твердость составляет 50% от максимально достижимой твердости покрытия (рис. 10).

Когда твердость находится в зависимости от относительной глубины вдавливания, как показано на рис. 1.13 а, график может выглядеть похоже на эффект размера вдавленности, где H растет без явных ограничений. Однако,

когда логарифмический масштаб используется для относительного глубинного вдавливания, наблюдается нехарактерный коленообразный профиль, как показано на рис. 1.13 б, построены с использованием одних и тех же данных, что и выше. Этот профиль позволяет нам оценить полный спектр твердости системы, а в зависимости от толщины покрытия; испытание на твердость при любой нагрузке может поставить нас в любом месте вдоль этой кривой.

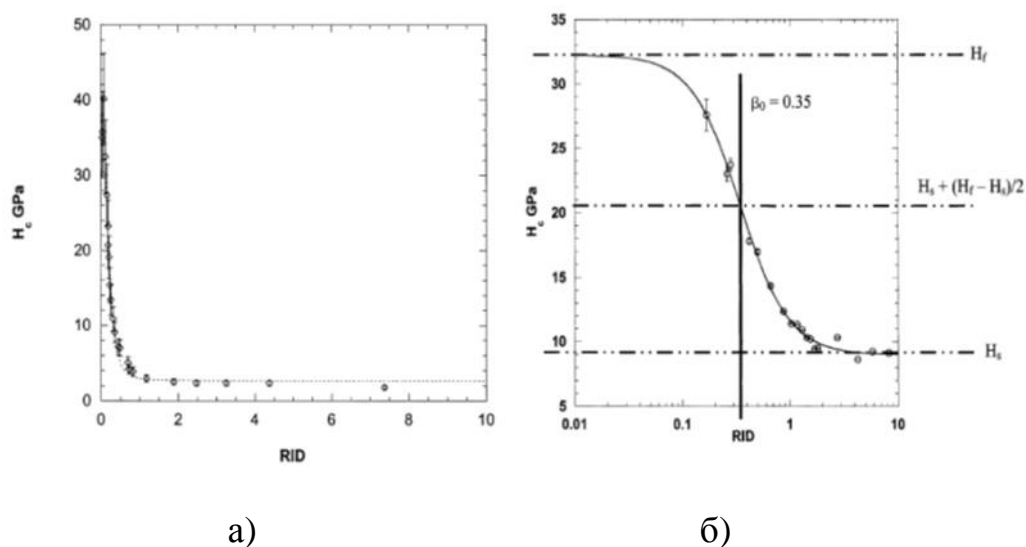


Рис. 1.13. Зависимость твердости системы от относительной глубины проникновения индентора: а – истинная шкала; б – логарифмическая шкала [20]

Поэтому надо выяснить, что происходит во всем диапазоне ОГВ. Представляет интерес изучение способов реагирования в процессе развития, с повышением ОГВ, более подробно.

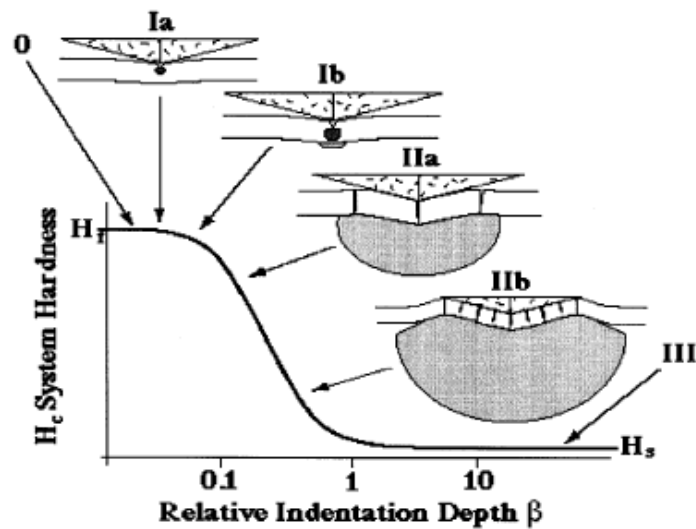


Рис. 1.14 Эволюция системы «покрытие-подложка» при увеличении нагрузки на индентор [20]

Рис. 1.14 – это схема, представленная Корсунским и др., показывающая схематическое изображение такого развития. Видно, что пластичность покрытия доминирует над реакцией при низких нагрузках, а с увеличением проникновения, разрушение покрытия становится основным способом реагирования. Этот процесс можно разделить на три основных этапа. На стадии I, локальная пластичность пленки и подложки не наблюдается. На II стадии, покрытие трескается и системы концентрических трещин развиваются. Наконец, на третьем этапе, фрагментация покрытия очень широка, и твердость падает до значений, близких к твердости подложки.

1.4.6 Методы динамического определения твердости

Основаны на падении индентора (обычно сферической формы) определенной массы с некоторой высоты на нормальную плоскость образца. К ним относится, например, метод измерения твердости по Шору. Для определения твердости используется либо высота отскока индентора, либо площадь получаемого отпечатка. На этой основе различаются, соответственно, упруго-динамический и пластико-динамический методы. Динамическая твердость вычисляется так же, как и твердость по Бринеллю.

Приборы для определения твердости динамическим нагружением удобны, имеют малый размер и легко транспортируются, что позволяет проводить испытания в любых условиях, в том числе, испытывать большие заготовки, не вырезая образцов. Однако при этом достигается значительно меньшая точность по сравнению со статическим нагружением, что ограничивает область применения этого метода предварительной оценкой или сортировкой материала [13].

1.5 Микротвердость углеродных покрытий и методы ее измерения

Для углеродных пленок, выступающих в качестве защитных покрытий от сил трения, твердость представляется одним из наиболее важных свойств заданного материала.

В общем случае большая твердость является следствием большой энергии когезии (сцепления) коротких межатомных ковалентных связей. Одновременно твердость материала изменяется в зависимости от микроструктуры, т.е. наличия микропустот, примесей и др. Твердость углеродных пленок в зависимости от условий получения изменяется в пределах $150... 9000$ кгс/мм² по Виккерсу, причем как и в случае внутренних напряжений основное влияние на твердость оказывает энергия осаждающихся ионов. Твердость углеродных пленок увеличивается с увеличением потенциала подложки [21].

Микротвердость широко используемых покрытий составляет величины от 10 до 45 ГПа, определенные по методу Виккерса.

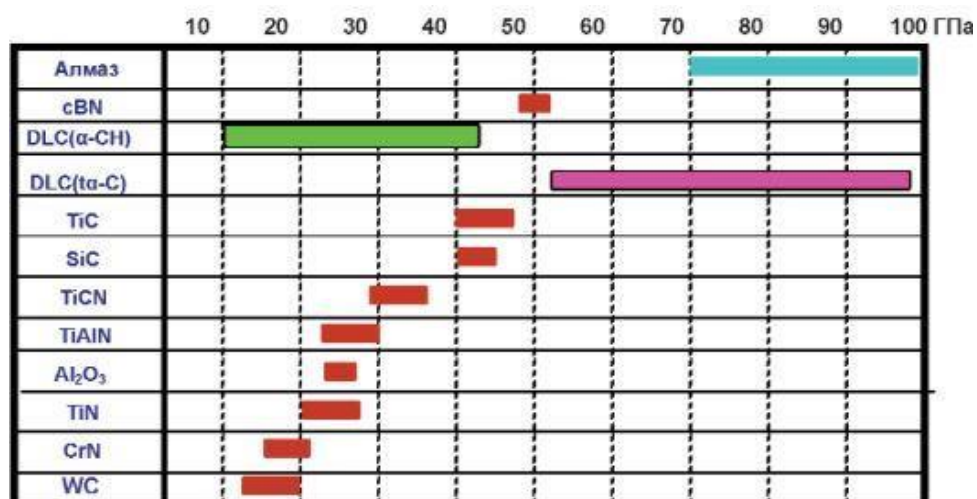


Рис. 1.15 Микротвердость по Виккерсу различных покрытий [22]

Для оценки механических свойств объемных материалов — нанокристаллических и композиционных на основе наноструктурированных элементов — можно использовать обычные стандартные способы. Однако покрытия нанометровой толщины (далее — нанопокрyтия), осажденные на толстые подложки, являются сложным объектом для механических испытаний. Поскольку толщина подложки намного больше толщины покрытия, обычные механические испытания (растяжение, сжатие, кручение) в данном случае неприемлемы. В основу их может быть положено испытание на микротвердость.

Наиболее распространенным методом изучения физико-механических свойств материалов на субмикронном уровне является измерительное динамическое индентирование (ИДИ), известное также как метод «кинетической твердости». По мере накопления полученных этим методом экспериментальных данных о твердости и адгезии DLC-пленок стало очевидно, что полученные результаты часто бывают ошибочными. Причина лежит в ряде влияющих на измерения факторов. Наиболее критичны из них — шероховатость поверхности, остаточные напряжения и "эффект подложки", заключающийся в том, что для системы пленка-подложка регистрируемый при измерении отклик зависит от свойств пленки и подложки, причем влияние

последней растет с увеличением глубины внедрения индентора. Измеряемые значения механических свойств сильно зависят также от нагрузки и глубины проникновения, при которой проводятся измерения. При измерении механических свойств пленок принято считать, что влияние подложки ничтожно мало при глубине индентирования меньше или равной $1/10$ толщины пленки. Однако в случае DLC к этому эмпирическому правилу следует относиться с большой осторожностью. Существуют различные полуэмпирические модели расчета свойств пленки из данных метода ИДИ, но почти все они имеют ограниченную область применения с точки зрения взаимовлияния свойств пленки и подложки. Кроме того, как правило, в таких моделях не учитываются реальная форма наконечника и шероховатость поверхности. Еще одна проблема – для DLC условия проведения измерений не удовлетворяют общепринятому понятию твердости, определяемому в ИДИ как среднее контактное давление под индентором при достижении устойчивой пластической деформации исследуемого материала. Во многих случаях для DLC это условие не выполняется, поскольку при взаимодействии индентора с материалом преобладает упругая деформация. В результате метод дает существенно завышенные значения твердости.

При измерении твердости DLC в наномасштабе метод склерометрии (нанесение и анализ царапин) имеет ряд преимуществ по сравнению с вдавливанием. В частности, один из способов устранения влияния преобладающей упругой деформации при измерении твердости – наблюдение при склерометрии остаточного следа царапины. При этом существует возможность определить нагрузку начала пластической деформации (на поверхности покрытия появляется видимый след) [23].

Для механических испытаний нанопокровий следует применять способы, обладающие высокой локальностью. К таким методам относятся определение твердости покрытий путем их продавливания и наноиндентирование [24]. Авторами [13] рассмотрены способы оценки твердости нанопокровий, т.е. покрытий толщиной менее 1 мкм. Их

использование определяет возможность создания как одно-, так и многослойных защитных покрытий с уникальными свойствами, зависящими от материала и структуры подложки, толщины покрытия и его химического состава, сочетания различных по химическому составу слоев и т.п.

В качестве примера наноиндентации в покрытие DLC, в таблице 3 приведены основные значения измеренных величин: модуля упругости и микротвердости, полученные методом наноиндентирования на «НаноСкан-3D» для двух образцов. Первый образец, металлический плоский диск толщиной 2 мм выполненный из стали 30, поверхность которого в области индентирования отполирована до шероховатости Rz 0,006. Вторым образцом, металлический плоский диск аналогичный предыдущему, отполированный до шероховатости Rz 0,006 на поверхность которого осаждалась пленка АПП.

Из данной таблицы следует, что среднее значение микротвердости поверхности металлической подложки с углеродным покрытием (АПП) увеличивается в 2 раза по сравнению с твердостью стального диска (материала подложки). Отметим, что глубина продавливания в данном эксперименте составляет ≈ 20 нм, данная величина существенно меньше толщины нанесенной пленки. В соответствии с теорией Герца контактное напряжение, которое возникает в образце в результате действия зонда, зависит от прилагаемой нагрузки. Зависимости микротвердости системы пленка - металлическая подложка и металлической подложки от величины прилагаемой нагрузки приведены на рис. 1.16. При исследовании было отмечено, что при минимальных нагрузках микротвердость системы пленка - металлическая подложка в 2,5 выше, однако с ростом нагрузки влияние твердости подложки начинает оказывать существенное влияние.

Сравнение микротвердости образцов: металлическая подложка без пленки и системы углеродная пленка - металлическая подложка [13]

Глубина, нм	Модуль упругости (ГПа)		Твердость (ГПа)	
	сталь	покрытие на металле	сталь	покрытие на металле
13		106,6		5,1
15		137,9		4,9
17		158,9		4,4
20	124,1	89,2	2,93	4,07
21		92,7		3,91
22		71,4		4,02
26		70,6		3,62
31	121,8		1,65	
32	122,4		1,67	

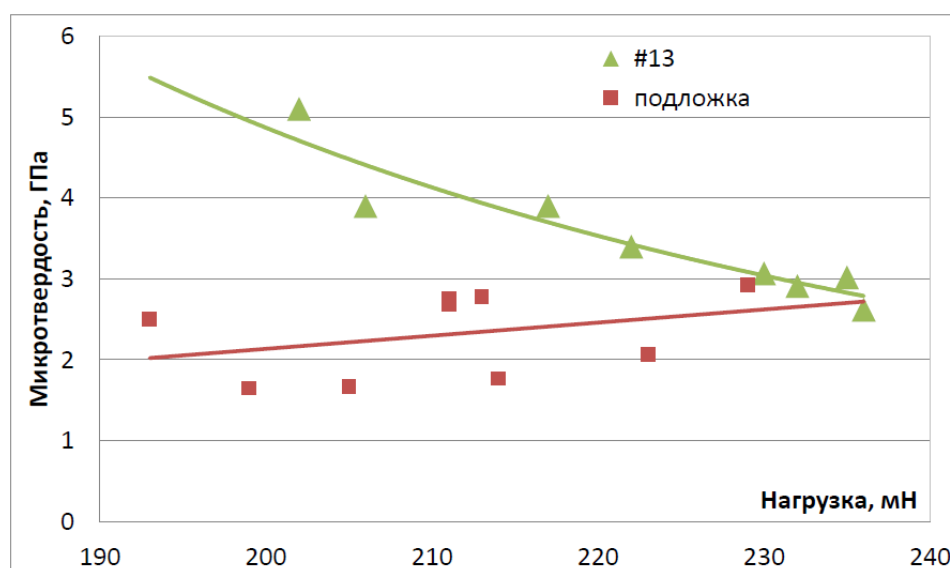


Рис. 1.16 Зависимость микротвердости системы пленка- подложка от прилагаемой нагрузки в сравнении с микротвердостью металлической подложки [13]

Так же было проведено исследование влияния облучения ионами аргона и твердых углеродных покрытий, легированных азотом, толщиной 50 - 100 нм на микротвердость и трещиностойкость кремния [25]. Азотосодержащие углеродные покрытия толщиной 50 и 100 нм были получены на кремниевых подложках из монокристаллического кремния с ориентацией (100) с помощью импульсного вакуумно-дугового источника углеродной плазмы с графитовым катодом марки МПГ-6 при напуске в камеру азота до давления 0,1 Па.

Микроиндентирование, а также измерение длин трещин, образующихся при микроиндентировании кремниевой пластины и кремниевой подложки с углеродным покрытием, легированным азотом, проводили на микротвердомере ПМТ-3, оснащенный пирамидой Виккерса, при нагрузках 0,098 ... 0,588 Н при комнатной температуре. Время внедрения индентора в поверхность материала составляло 15 с.

На рис. 1.17 приведены сканы отпечатков индентора на поверхности кремниевой подложки с углеродным покрытием толщиной 100 нм, легированным азотом, и на кремнии без покрытия.

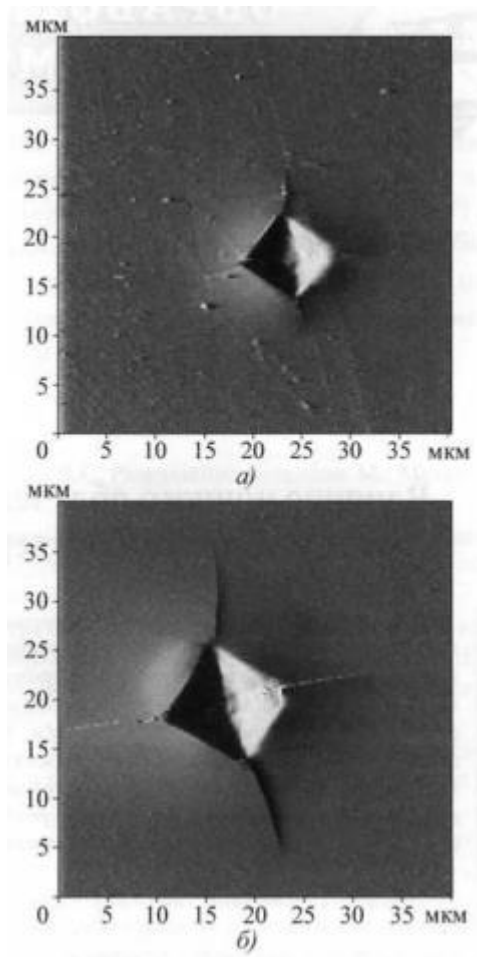


Рис. 1.17 Сканы отпечатков индентора на кремнии без покрытия (а) и на поверхности кремниевой подложки с углеродным покрытием толщиной 100 нм, легированным азотом (б) [25]

На рис. 1.18 приведены зависимости микротвердости от нагрузки и толщины углеродного покрытия на кремнии. Проанализировав эти зависимости, можно утверждать, что наличие углеродного покрытия толщиной 100 нм позволяет повысить микротвердость поверхности кремния и получить стабильные значения этой величины в диапазоне нагрузок от 0,098 до 0,588 Н. Сверхтвердое углеродное покрытие перераспределяет нагрузку и уменьшает в значительной степени локализацию напряжений при индентировании, о чем свидетельствует отсутствие явно выраженных ступеней на отпечатке от индентора.

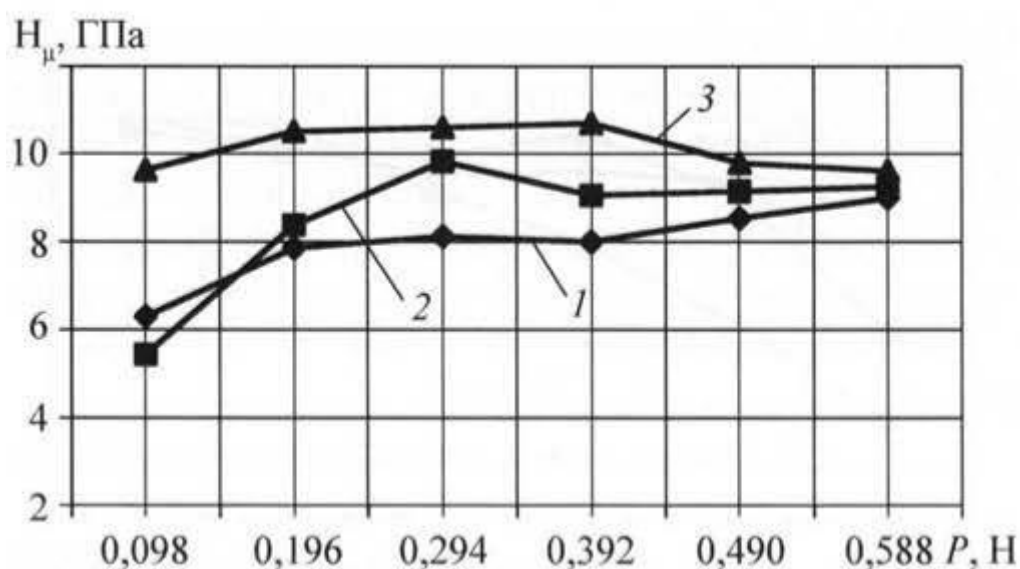


Рис. 1.18 Зависимости микротвердости H_{μ} от нагрузки P и толщины h углеродного покрытия на кремнии: 1 - кремний без покрытия; 2 - кремний с легированным азотом углеродным покрытием толщиной 50 нм; 3- кремний с легированным азотом углеродным покрытием толщиной 100 нм [25]

1.6. Постановка задачи исследования

Целью данной работы является выбор оптимальной методики исследования микротвердости алмазоподобного углеродного покрытия, полученного импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Составление аналитического обзора литературы по теме исследования.
2. Освоение методики подготовки образцов перед нанесением углеродных покрытий.
3. Нанесение алмазоподобного углеродного покрытия импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS.
4. Исследование микротвердости полученных покрытий и их структуры.
5. Анализ полученных результатов исследований.

Глава 2 Материал и методики исследования

2.1. Материал исследования

В качестве материала исследования использовали следующие тестовые образцы:

- исходный твердый сплав (инструментальный твердый сплав на основе карбида вольфрама со связкой кобальта) (образец 1);
- 395 – твердый сплав с углеродным покрытием толщиной 1 мкм, полученным методом HiPIMS (образец 2);
- 396 – твердый сплав с углеродным покрытием толщиной 1 мкм, полученным импульсным вакуумно-дуговым методом (образец 3).

2.2. Методика подготовки образцов.

Даже самое хорошее и качественное покрытие не будет обладать высокими защитными свойствами, если неправильно произведена предварительная подготовка поверхности.

В качестве образцов использовали твердый сплав с размерами: толщина - 20 мм, диаметр - 5мм.

Шлифование проводилось с использованием шлифовального круга ГОСТ 5.1580-75, который состоит из основы и абразивного материала на основе алмаза с размером зерна. Следующим шагом для подготовки поверхности образцов, является *полировка* поверхностного слоя полировочными пастами на картонной бумаге и стекле. Для полировки образцов изготовленных из твердого сплава использовали пасты из синтетических алмазов (ГОСТ 25593-83): 1) АСМ 40/28 ПВМ; 2) АСМ 28/20 ПВМ; 3) АСМ 20/14 ПВМ; 4) АСМ 14/10 ПВМ; 5) АСМ 10/7 ПВМ; 6) АСМ 7/5 НОМ; 7) АСМ 5/3 НОМ; 8) АСМ 3/2 ПВМ; 9) АСМ 1/0 НОМ. При этом использовали пасту с последовательным уменьшением размера зерна пасты.

После полировки тестовые образцы очистили от жировых пятен и остатков полировочной пасты. Для этого протерли образцы техническим ацетоном, который соответствует ГОСТу 2768-84.

Завершающим шагом подготовки является обезжиривание (погружение тестовых образцов в ультразвуковую ванну в отдельной емкости). Образцы выставляются на ребро в емкости и туда добавляем технический ацетон, так что бы образцы скрылись. После чего мы опускаем эту емкость в ультразвуковую ванну и выставляем таймер на 10 минут.

Далее протираем образцы после очистки ультразвуком спиртом, который соответствует ГОСТу 13950-84. После этого протирали образцы чистой бязью. И закрепляли их в приспособление.

Приспособление необходимо для отвода тепла от образцов вакуумной камере при их обработке, так как DLC с наибольшей микротвердостью получается при температуре не выше 100 – 150 °С.

2.3. Методика получения покрытия

Углеродные покрытия толщиной порядка 1 мкм осаждали в вакууме на полированные подложки, изготовленные из инструментального твердого сплава на основе карбида вольфрама со связкой кобальта. Перед нанесением покрытия вакуумную камеру откачивали до давления 4×10^{-3} Па и проводили очистку поверхности подложки ионами аргона с использованием газового ионного источника при следующих режимах: напряжение разряда 2 кВ; ток разряда 100 мА; давление аргона 0.5 Па; отрицательное напряжение смещения на подложке 2 кВ; время очистки 10 мин. Технологические параметры метода HiPIMS: давление аргона в камере 0.6 Па; сбалансированный режим разряда со стабилизацией по мощности 1.8 кВт; напряжение разряда 900 – 1000 В; длительность импульса 60 мкс; частота следования импульсов 4 кГц; средний ток разряда 1.8 – 2.0 А; отрицательное напряжение смещения на подложке 150 В; расстоянии катод – подложка 90 мм; скорость осаждения 30 нм/мин.

Технологические параметры метода импульсным вакуумно-дуговым методом давление в камере 8×10^{-3} Па; амплитуда импульса разряда 1 кА; длительность импульса 1.2 мс; напряжение разряда 300 В; частота следования импульсов 3 Гц; отрицательное напряжение смещения на подложку не подавалось (плавающий потенциал); мгновенная скорость осаждения 1.8 нм/импульс. Температура подложки в процессе осаждения покрытий выше описанными методами не превышала 70 °С. Катоды изготовлены из графита марки МПГ-6.

2.4. Методика измерения микротвердости

Для определения микротвердости тестовых образцов использовали две методики: метод восстановленного отпечатка после вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием (по Виккерсу) (ГОСТ 9450-76) с использованием микротвердомера ПМТ-3 и метод «инструментального индентирования» (ISO 14577-1) с использованием индентора в виде трехгранной алмазной пирамиды Берковича (ISO 14577-1) на динамическом микротвердомере Shimadzu DUH-211S.

2.5 Методика исследования структуры покрытий

Структуру покрытий можно исследовать такими методами как рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная (ИК) спектроскопия, просвечивающий электронный микроскоп и рамановская спектроскопия. Так как вышеуказанные методы не позволяют исследовать структуру аморфных материалов какими являются углеродные покрытия, то нами была выбрана для исследования рамановская спектроскопия или спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (известная также как рамановская) позволяет получить информацию о структуре и составе углеродных пленок. Эти спектры являются индикаторами наличия различных

химических связей в материалах. Известно, что углерод с sp^2 или с sp^3 - типами гибридизации имеет соответственно свои отличительные спектры. Типичные спектры графита, алмаза, наноалмазов и аморфного углерода представлены на рис. 2.1 [4].

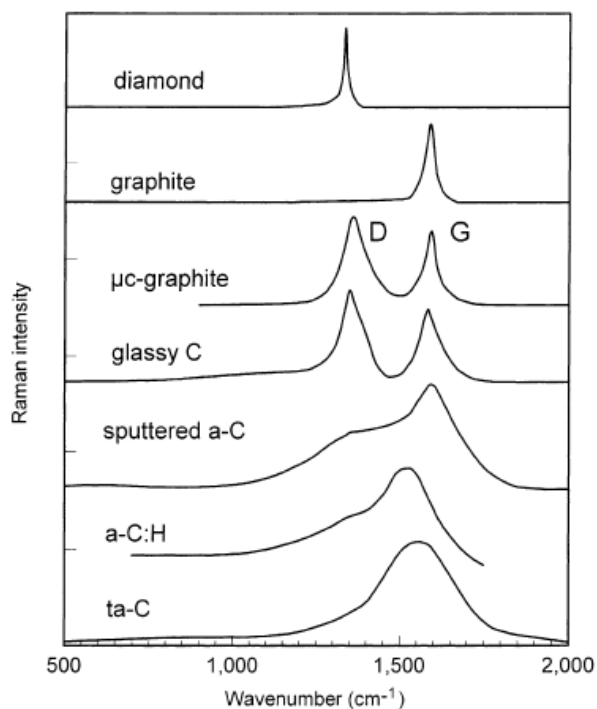


Рис.2.1 Характерные рамановские спектры углеродных пленок [4]

В данной работе для исследования структуры исследования углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS, использовали спектрометр «LabRAM HR Evolution», длина лазерного излучения 532 нм, мощность 50 мВт.

Глава 3 Результаты исследований и их обсуждение

3.1 Результаты исследования микротвердости углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS

Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов методом по Виккерсу представлены в таблице 4 и на рис.3.1. На рис. 3.2 показаны изображения отпечатков от индентора на системе «твердый сплав – углеродное покрытие», полученных при нагрузках 50 г (а) и 500 г (б) с использованием оптического микроскопа высокого разрешения.

Таблица 4

Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов методом по Виккерсу

№ образца	Нагрузка, г	Микротвердость: HV, ГПа
1	50	26
	100	20
	200	18
	300	17,5
	500	17
2	50	33
	100	24,9
	200	21,3
	300	20,7
	500	18,8
3	50	-
	100	-
	200	46
	300	35,5
	500	28

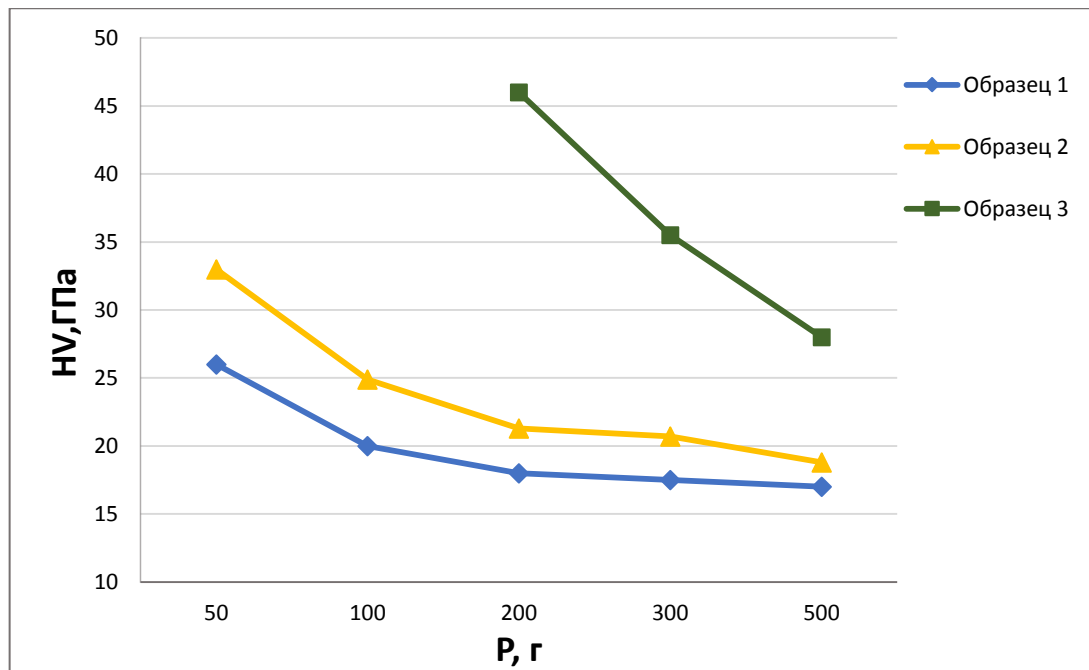


Рис. 3.1 Зависимость микротвердости исходного твердого сплава (◆) (образец 1) и системы «твердый сплав – углеродное покрытие» (▲) (образец 2) и (■) (образец 3) от нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику

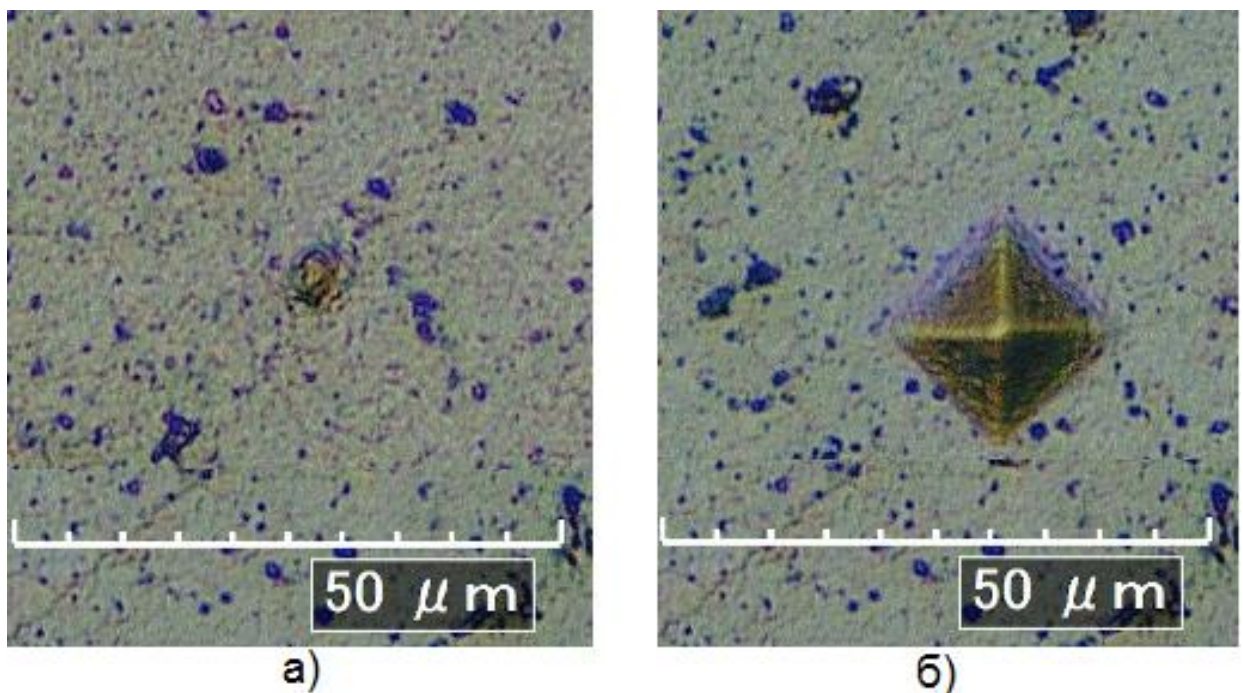


Рис 3.2 Изображения отпечатков от индентора на системе «твердый сплав – углеродное покрытие» при нагрузках 50 г (а) и 500 г (б), полученные с использованием оптического микроскопа высокого разрешения

Для каждого выбранного значения нагрузки на индентор наибольшее значение твердости соответствует твердому сплаву с углеродным покрытием, полученным импульсным вакуумно-дуговым методом (образец 3). Стоит отметить, что при нагрузках ниже 200 г в случае использования метода по Виккерсу отпечаток на образце 3 отсутствовал или не имел четких границ, вследствие чего не представлялось возможным его измерить (см. рис. 3.2). Данный факт свидетельствует о высокой твердости данного образца. Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование метода по Виккерсу при малых нагрузках неприемлемо для системы «твердый сплав - углеродное покрытие».

Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов методом «инструментального индентирования» представлены в таблице 5 и на рис. 3.3.

Таблица 5

Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов методом «инструментального индентирования»

Образец	Нагрузка, г	Нит, ГПа
1	50	18,9
	100	18
	200	17,7
	500	16
	1000	15,3
2	50	22
	100	20,2
	200	19,7
	500	18
	1000	17,5
3	50	58,9
	100	59,3
	200	41,2
	500	24,1
	1000	21,5

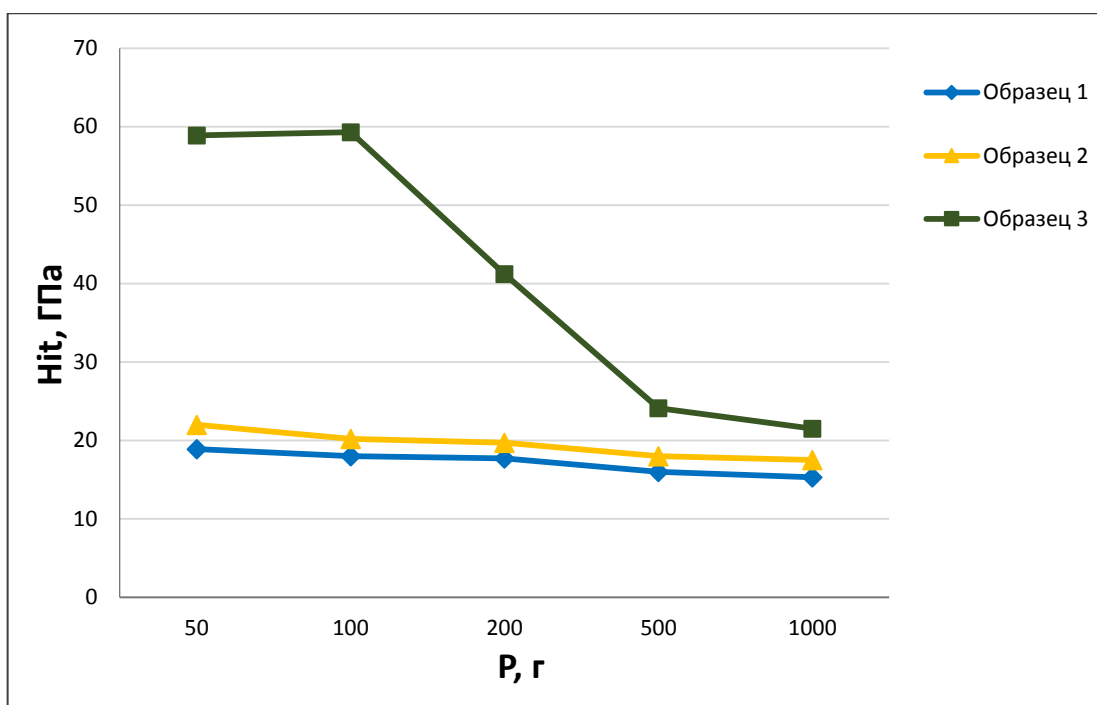


Рис. 3.3 Зависимость микротвердости исходного твердого сплава (◆) (образец 1) и системы «твердый сплав – углеродное покрытие» (▲) (образец 2) и (■) (образец 3) от нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику

В случае использования метода «инструментального индентирования» индентирования удалось зафиксировать величину микротвердости при всех нагрузках, причем ее значение было ниже для образца №1 и №2 и выше для образца №3 по сравнению с методом измерения по Виккерсу.

Однако, измеренные характеристики не являются истинными значениями твердости покрытия, они отражают характеристики системы «основа + покрытие». При максимальной нагрузке на индентор (500 г) наблюдается, что покрытие позволяет повысить микротвердость твердого сплава в 1,6 раза (61 %) в случае использования метода по Виккерсу в 1,4 раза (72 %) при использовании метода «инструментального индентирования».

Высокая твердость углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом, связана с высоким содержанием sp^3 -

гибридизованных атомных орбиталей валентных электронов или sp^3 -фазы, что подтверждается литературными данными.

Наиболее целесообразно использовать для исследования микротвердости системы «основа + покрытие» метод «инструментального индентирования», который позволяет измерять ее величину и при малых нагрузках на индентор, а также является более точным. Данный факт обусловлен рядом преимуществ, а именно, вследствие того, что происходит непрерывное внедрение наконечника в испытуемый образец под действием плавно возрастающей нагрузки, позволяет определять твердость и другие механические характеристики материала путем совместного измерения нагрузки и перемещения наконечника во время индентирования. Также отсутствие необходимости измерения отпечатка оптическим микроскопом позволяет автоматизировать процесс контроля и набирать большой объем результатов измерений для статистической обработки, что кардинально повышает достоверность измерений.

3.2 Результаты исследования структуры углеродных покрытий, полученных импульсным вакуумно-дуговым методом и методом HiPIMS

Структурные исследования проводили с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре «LabRAM HR Evolution», длина лазерного излучения 532 нм, мощность 50 мВт. Основными отличительными особенностями спектров комбинационного рассеяния углеродных материалов в области 900-2000 см^{-1} являются G и D – пики, которые находятся в областях 1560 и 1360 см^{-1} , соответственно, для видимого излучения лазера. Пики D и G обусловлены sp^2 - гибридизацией атомов углерода. Пик G обусловлен растяжением связей всех пар атомов sp^2 как в кольцах, так и в цепях. Таким образом, пик D обусловлен дыхательными модами атомов sp^2 в кольцах. Характерные пики углерода D и G установлены с использованием Breit–Wigner-Fano (BWF) и Лоренциана, соответственно.

Анализ спектров проводили по положению D и G - пиков, отношению их интенсивности $I(D)/I(G)$, а также по величине $FWHM(G)$ согласно модели описывающей три стадии изменения структуры углеродных материалов [26]:

- (1) идеальный графит \rightarrow нанокристаллический графит (nc-G);
- (2) нанокристаллический графит (nc-G) \rightarrow аморфный углерод (a-C);
- (3) аморфный углерод (a-C) \rightarrow тетраэдрический аморфный углерод (ta-C).

Для NiPIMS покрытий $Pos(G) = 1575 \text{ см}^{-1}$, $FWHM(G) = 143 \text{ см}^{-1}$, $Pos(D) = 1359 \text{ см}^{-1}$, $I(D)/I(G) = 0.97$. Указанные параметры соответствуют стадии (2), следовательно, структура покрытия, полученного методом NiPIMS, представляет собой промежуточное состояние между nc-G и a-C, в котором доля sp^2 -фазы больше 80%, а размер sp^2 кластеров около 1.3 нм. Спектр покрытий полученных импульсным вакуумно-дуговым методом хорошо описывается одной функцией BWF, без использования Лоренциана, соответственно $I(D)/I(G) = 0$, $Pos(G) = 1557 \text{ см}^{-1}$, $FWHM(G) = 279 \text{ см}^{-1}$. Структура покрытия, полученного методом импульсным вакуумно-дуговым, представляет собой тетраэдрический аморфный углерод (ta-C), в котором доля sp^3 -фазы порядка 85%. Процентное содержание sp^2 , sp^3 – фаз указано на основании используемой модели [27].

В спектре Рамана ta-C покрытия, полученного методом импульсным вакуумно-дуговым, особый интерес вызывает природа происхождения широкой полосы около 500 см^{-1} . Подобная полоса наблюдается также в спектрах нанокристаллического алмаза с размером кристаллитов менее 10 нм, где ее появление связывают с аморфным углеродом в sp^3 -состоянии [28]. В работе [29] на основании моделирования установлено, что пик $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ не связан с комбинационными колебаниями алмазных нанокристаллитов, по мнению авторов, он обусловлен дефектами, поверхностными структурами, аморфными материалами или любыми другими не алмазными материалами. Авторы работы [30], основываясь на моделировании, полосу около 500 см^{-1} приписывают поперечным колебаниям углерода в форме карбиноподобных

sp^1 -цепей, упорядоченных в гексагональной структуре с межцепочечным расстоянием около 0.5 нм, названных линейно-цепочечным углеродом (LCC). При этом полоса $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ характерная для карбина в спектре пленок LCC имеет относительно низкую интенсивность. В работе [31] проведены *ab initio* расчеты резонансных спектров комбинационного рассеяния в *ta-C*, из которых следует, что в видимой области лазерного излучения спектр Рамана возникает от sp^2 связанных атомов углерода. Расчеты *ab initio* также показывают, что sp^3 – фазу можно увидеть только с помощью УФ-возбуждения выше 4 эВ, что подтверждается наличием пика Г при $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемый только в УФ-спектрах Рамана, для C-C sp^3 -колебаний. Стоит также отметить наличие в низкочастотной области спектра углеродного покрытия, полученного методом HiPIMS, двух слабых широких полос $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 700 \text{ см}^{-1}$. Мы считаем, что появление полос в низкочастотной области спектра Рамана (ниже 800 см^{-1}) связано с sp^2 атомы углерода. Эти полосы могут служить дополнительным индикатором степени упорядоченности аморфных углеродных структур, их интенсивность возрастает с ростом беспорядка и снижается по мере упорядочивания.

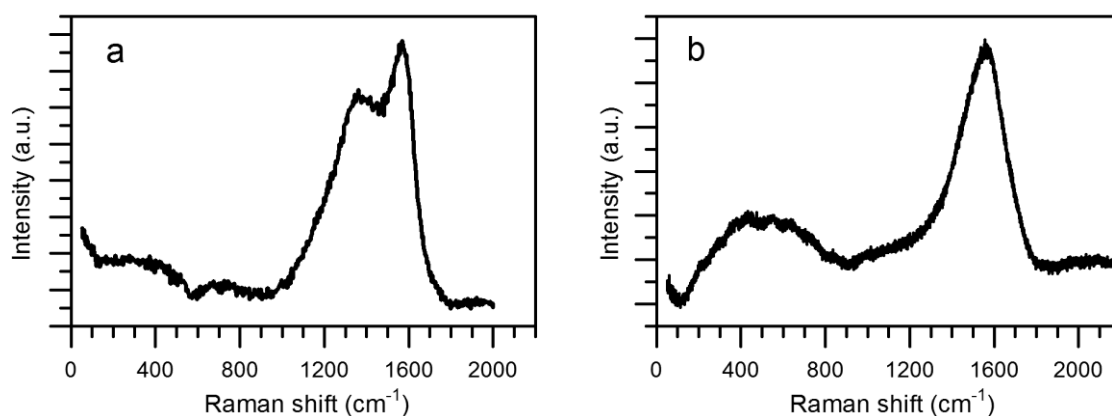


Рис. 3.4. Спектры Рамана углеродных покрытий, полученных методами HiPIMS (a) и импульсным вакуумно-дуговым методом (b)

Таким образом, установлено, что методом HiPIMS получены углеродные покрытия, которые по своим свойствам не уступают покрытиям,

описанным в работах [32,33]. Однако по твердости эти покрытия существенно уступают покрытиям, полученным методом импульсным вакуумно-дуговым методом. Определяющую роль в данном случае играет соотношение sp^3 - и sp^2 -фаз в покрытиях. По результатам анализа спектров Рамана структура покрытия, полученного методом HiPIMS, представляет собой промежуточное состояние между sp^3 -G и sp^2 -C, с размером sp^2 кластеров около 1.3 нм.

3.3 Экономическое обоснование внедрения разработки

Благодаря уникальному сочетанию физических, химических и механических свойств, таких как, высокая твердость, низкий коэффициент трения, биологическая совместимость алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) находят широкое практическое применение, в частности, в оптике, микроэлектронике, медицине и других областях в качестве многофункциональных, защитных и биофункциональных покрытий.

Свойства и структура этих покрытий напрямую зависят от способа их получения. В данной работе для получения углеродных покрытий использованы два метода: импульсный вакуумно-дуговой метод и импульсный метод магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS). Затраты на реализацию и стоимость оборудования для получения углеродных покрытий методами PCAD и HiPIMS примерно одинаковые. Для углеродных пленок, выступающих в качестве защитных покрытий от сил трения, твердость представляется одним из наиболее важных свойств заданного материала. Однако покрытия нанометровой толщины, осажденные на толстые подложки, являются сложным объектом для механических испытаний. Поскольку толщина подложки намного больше толщины покрытия, обычные механические испытания (растяжение, сжатие, кручение) в данном случае неприемлемы. Поэтому для исследования твердости углеродных покрытий, полученных вышеуказанными методами, используют методы микроиндентирования. Нами использованы два метода исследования микротвердости системы «твердый сплав – углеродное покрытие»: метод

восстановленного отпечатка после вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием (по Виккерсу) и метод «инструментального индентирования» с использованием индентора в виде трехгранной алмазной пирамиды Берковича. Использование метода «инструментального индентирования» позволило измерять величину микротвердости и при малых нагрузках на индентор, вследствие чего были получены более точные результаты. Установлено, что нанесение углеродных покрытий позволяет повысить микротвердость твердого сплава в диапазоне 1,4 - 1,6 раза, что с экономической точки зрения целесообразно позволит повысить срок службы различных изделий, а также снизит эксплуатационные расходы и увеличит ресурс работы различных изделий.

Глава 4 Технологическая часть

4.1 Процесс нанесения покрытия

Технологический процесс нанесения углеродного алмазоподобного покрытия (DLC) проходит на установке УВНИПА-1-001. Для получения углеродного алмазоподобного покрытия используется импульсный вакуумно-дуговой метод, в основе которого лежит распыление материала графитового катода в катодных пятнах, которые являются концентрированными источниками углеродной плазмы. Отличие от других методов получения DLC – импульсный характер процесса, что позволяет регулировать длительность разряда и энергию ионов. Особенности данного метода позволяют поддерживать необходимый температурный режим подложки, а также формировать покрытия с заданными свойствами.

Метод HIPIMS использует высоковольтный короткий импульс энергии, сфокусированный на материале мишени для генерирования плазмы высокой плотности, что приводит к высокой степени ионизации материала покрытия в плазме. Путем импульсного воздействия целевого материала покрытия всплесками энергии высокого напряжения с длиной ~ 100 мкс порядка $[кВт/см^2]$ но с относительно малой продолжительностью или «временем срабатывания» менее 10%, позволяет проводить ионизацию большей части материала мишени распыления в облаке плазмы без перегрева мишени и других компонентов системы. Мишень имеет возможность охладиться в течение преобладающего времени «отключения», что приводит к низкой средней мощности катода 1-10 кВт, что помогает поддерживать стабильность процесса.

4.2 Маршрутная карта нанесения и измерения микротвердости алмазоподобных углеродных покрытий

1. Провести шлифование подложки с использованием шлифовального круга.

2. Провести полировку поверхностного слоя полировочными пастами на картонной бумаге и стекле (для полировки образцов изготовленных из твердого сплава использовали пасты из синтетических алмазов (ГОСТ 25593-83)).

3. Очистить подложки от жировых пятен и остатков полировочной пасты техническим ацетоном.

4. Обезжирить в моющем растворе (погружение тестовых образцов в ультразвуковую ванну).

5. Протереть подложку этиловым спиртом после очистки ультразвуком. Затем протереть образцы чистой бязью и закрепить их в приспособлении.

6. С помощью пылесоса обработать рабочую камеру установки и приспособления.

7. Очистить бязью, с этиловым спиртом, экраны, смотровые окна, приспособления для закрепления тестовых образцов.

8. Закрепить образцы в специальном приспособлении и установить их в вакуумной камере. Все работы связанные с закреплением и установкой образцов проводить в хлопчатобумажных перчатках с использованием пинцета.

9. Для импульсного вакуумно-дугового метода:

9.1.1. Закрывать дверь вакуумной камеры и откачать её до давления не ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

9.1.2. Включить привод вращения и подать воду для охлаждения плазменных источников.

9.1.3. Произвести очистку образцов ионами аргона с использованием газового ионного источника.

9.1.4. Задать необходимую частоту и количество импульсов источника углеродной плазмы.

9.1.5. Нанести слой углеродного покрытия толщиной до 1 мкм.

9.1.6. Выключить блок питания и управления импульсного источника углеродной плазмы, выключить привод вращения, отключить подачу воды для охлаждения плазменных источников, напустить воздух в вакуумную камеру.

9.2. Для метода HIPIMS:

9.2.1. Закрывать дверь вакуумной камеры и откачать её до давления не ниже $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

9.2.2. Включить привод вращения и подать воду для охлаждения источников.

9.2.3. Произвести очистку образцов ионами аргона с использованием газового ионного источника.

9.2.4. Подать отрицательное напряжение смещения на образец 150 В.

9.2.5. Произвести напуск аргона в камеру до давления 0,6 Па.

9.2.6. Включить блок питания магнетронного источника и задать напряжение разряда, частоту и длительность импульсов.

9.2.7. Нанести слой углеродного покрытия толщиной до 1 мкм.

9.2.8. Выключить блок смещения, блок питания и управления магнетронного источника углеродной плазмы, выключить привод вращения, отключить подачу воды для охлаждения источников, напустить воздух в вакуумную камеру.

10. Используя хлопчатобумажные перчатки, открыть камеру и снять образцы с приспособления.

11. Провести визуальный контроль качества покрытия на отсутствие непокрытых поверхностей, отслоений и других недостатков с использованием видеомикроскопа или оптического микроскопа. Используя эталонный образец, сравнить цвет полученного покрытия.

12. Измерить микротвердость системы «покрытие-подложка» по методу восстановленного отпечатка после вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием (по Виккерсу) (ГОСТ 9450-76).

13. Измерить микротвердость системы «покрытие-подложка» по методу «инструментального индентирования» с использованием индентора в виде трехгранной алмазной пирамиды Берковича (ISO 14577-1).

14. Построить графики по полученным экспериментальным данным.

15. Проанализировать полученные результаты.

4.3 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. 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

Заключение

1. Получены результаты исследования микротвердости твердого сплава и системы «твердый сплав - углеродное покрытие» с использованием метода по Виккерсу и метода «инструментального индентирования».
2. Установлено, что для каждого выбранного значения нагрузки на индентор наибольшее значение твердости соответствует твердому сплаву с углеродным покрытием (образец 3).
3. При нагрузке на индентор 50 и 100 г для системы «твердый сплав – углеродное покрытие» (образец 3) с использованием метода по Виккерсу отпечаток получить не удалось; значение твердости было зафиксировано при начальной нагрузке на индентор 200 г.
4. В случае использования метода «инструментального индентирования» удалось зафиксировать величину микротвердости при всех нагрузках.
5. При максимальной нагрузке на индентор (500 г) наблюдается, что покрытие позволяет повысить микротвердость твердого сплава в 1,6 раза (61 %) в случае использования метода по Виккерсу и в 1,4 раза (72 %) при использовании метода «инструментального индентирования».
6. Наиболее целесообразно использовать для исследования микротвердости системы «основа + покрытие» метод «инструментального индентирования», который позволяет измерять ее величину и при малых нагрузках на индентор, а также позволяет получить более достоверные результаты.
7. Нанесение углеродного покрытия на твердый сплав приводит к повышению микротвердости, что расширяет области его применения при повышенных нагрузках.
8. По результатам анализа спектров Рамана структура покрытия, полученного методом HiPIMS, представляет собой промежуточное состояние между sp^2 и sp^3 , с размером sp^2 кластеров около 1.3 нм.

9. Структура покрытия, полученного методом PCAD, представляет собой тетраэдрический аморфный углерод (ta-C), в котором доля sp^3 -фазы порядка 85%.
10. Высокая твердость углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом, связана с высоким содержанием sp^3 -гибридизованных атомных орбиталей валентных электронов или sp^3 -фазы.

Список использованной литературы

1. Robertson J. Deposition Mechanisms for Promoting sp^3 Bonding in Diamond-like Carbon // *Diamond and Related Materials* – 1993. – №2. – P. 984-989.
2. Тарала В. А. Физические принципы осаждения из газовой фазы аморфных, нанокристаллических и микрокристаллических пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния с.16
3. Gupta V.E. Synthesis, Structure and Properties of Nanolayered DLC/DLC Films // A Thesis. Panjab University – 2003.
4. Левин И. С. Исследование структурно-фазовых состояний и физических свойств алмазоподобных покрытий, легированных металлами VI группы – 2016 - с.16-18
5. Dr. Peter M. Martin Superhard Thin Film Coatings
6. Cook R.B., Harvey T.J., Dearnley P.A., Wood R.J.K.. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review, 2013.
7. Hainsworth S.V. Diamond-like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques / S.V. Hainsworth, N.J. Uhure // *International Materials Reviews*. – 2007. – Vol.52, №3. – P. 153-174.
8. Kelly B.T. Physics of Graphite // Applied Science Publishers. – London, 1981.
9. Gupta V.E. Synthesis, Structure and Properties of Nanolayered DLC/DLC Films // A Thesis. Panjab University – 2003.
10. Колпаков А. Я. , Галкина М. Е. - Тонкие и наноразмерные твердые покрытия. Белгород : ИД «Белгород» НИУ «БелГУ», 2014. – 332 с. .
11. Lin J, Sproul WD, Wei R, Chistyakov R. Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses. *Surf Coatings Technol.* – 2014

12. Odivanova A.N., Sochugov N.S., Oskomov K.V., Podkovyrov V.G. Study of the plasma parameters in a high-current pulsed magnetron sputtering system // Plasma Physics Reports. 2011. Т. 37. № 3. С. 239-243.
13. Пронкин А. А. Экспериментальное исследование процесса образования тонких пленок аллотропных форм углерода и изучение их свойств – 2014- с. 14
14. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Издательство стандартов, 1993.
15. Бернштейн М. Я., Займовски В. А. Механические свойства металлов. - М., Металлургия, 1979. - 495 с.
16. ГОСТ 21318-75 Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками.
17. Лалазарова Н. А. Определение твердости тонких покрытий, 2009.
18. ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании, 2013.
19. Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Полянский В.М.. Определение твердости нанопокровтий. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010.
20. Tuck J.R., Korsunsky A.M., Bhat D.G., Bull S.J.. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings // Surface and Coatings Technology. – V.139. – 2001.
21. Яровой Г. П Физика волновых процессов и радиотехнические системы, Том 3, № 2, 2000, с. 68
22. ИСО 6507:2005 Материалы металлические. Определение твердости по Виккерсу. Часть 3. Калибровка контрольных образцов
23. Усеинов А., Гоголинский К.. Механические свойства сверхтонких углеродных алмазоподобных покрытий

24. Быков Ю.А., Карпухин С.Д. Способ определения твердости субтонких защитных покрытий // Справочник. Инженерный журнал. 2003. № 10. С. 26–28.
25. Суджанская И.В., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Сафронова О.В. Влияние ионного облучения и углеродного покрытия толщиной до 100 нм на микротвердость и трещиностойкость кремния // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – №3. – С.29–32.
26. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов. Учебно-методическое пособие // Издательство НГУ – Новосибирск, 2008.
27. Ferrari A. C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N. 20. P. 14095–14107.
28. Тихомиров С., Кимстач Т. // Аналитика. 2011. №.1. С. 28–32.
29. Filik J., Harvey J.N., Allan N.L. et. al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. N.3. P. 035423.
30. Buntov E.A., Zatsepin A.F., Guseva M.B. et al. // Carbon. 2017. V.117. P. 271–278.
31. Piskaneca S., Maurib F., Ferraria A.C., et al. // Diamond & Related Materials. 2005. V. 14. P. 1078– 1083.
32. Оскомов К.В., Соловьев А.А., Работкин С.В. // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 73–76.
33. Meidong Huanga, Xueqian Zhanga, Peiling Ke. et al. // Applied Surface Science. 2013. V.283. P. 321–326.