

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ІНЖЕНЕРІЇ, ТРАНСПОРТУ ТА АРХІТЕКТУРИ  
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

## Пояснювальна записка до дипломної роботи

магістра  
Освітньо-кваліфікаційний рівень

Галузь знань 13 Механічна інженерія  
Шифр і назва галузі знань

Напрямок підготовки (спеціальність): 132 «Матеріалознавство,  
Відновлення та технічний сервіс автомобілів»


Шифр і назва напрямку підготовки (спеціальності)


на тему: **«Дослідження алмазоподібних вуглецевих  
покриттів модифікованих вольфрамом»**

Шифр МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ

Виконав: студент 2-го курсу,  
група МТВАМ-22-1

Керівник к.т.н., доц. каф ТАМ.

  
Підпис  
О.М. Горбачук  
Ініціал, прізвище

  
Підпис  
С.Ф. Посонський  
Ініціал, прізвище

До захисту допускаю:  
Зав. кафедри ТАМ д.т.н., проф.

  
Підпис  
О.В. Духа  
Ініціал, прізвище

16 12 2023 р.

Хмельницький, 2023

# ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет інженерії, транспорту та архітектури  
Кафедра тутболасії, автомобілів та матеріалознавства

Освітній рівень магістр

Спеціальність 132 «Матеріалознавство».

Спеціалізація «Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри ТАМ

  
Диха О.В.  
16 жовтня 2023 року

## ЗАВДАННЯ НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Горбачуку Олегу Миколайовичу

Прізвище, ім'я, по батькові

1. Тема роботи: *Дослідження алмазоподібних вуглецевих покриттів модифікованих вольфрамом.*

керівник роботи: Посонський Сергій Феліксович, доцент каф. ТАМ.

Прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, місце зв'язу

Затверджено наказом університету від \_\_\_\_\_

2. Строк подання студентом проекту (роботи) на кафедру 16.12.2023 р.

3. Вихідні дані до проекту (роботи) *Матеріали курсових проектів.*

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

- 1) Алмазоподібні вуглецеві покриття.
- 2) Методика дослідження алмазоподібних покриттів.
- 3) Аналіз результатів дослідження.
- 4) Висновки, рекомендації

5. Перелік графічного матеріалу (презентація):

*Розробити презентацію у вигляді слайдів з розкриттям питань відповідно до мети роботи.*

## 6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 16 жовтня 2023 р.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Алмазоподібні вуглецеві покриття	30.10.23	вик
2	Методика дослідження алмазоподібних покриттів	15.11.23	вик
3	Аналіз результатів дослідження	23.11.23	вик
4	Висновки, рекомендації	4.12.23	вик
5	Оформлення пояснювальної записки	6.12.23	вик
6	Допуск до захисту	12.12.23	вик
7	Захист дипломної роботи	23.12.23	

Студент

  
Підпис

Горбачук О. М.  
Ініціали, прізвище

Керівник роботи

  
Підпис

Посонський С. Ф.  
Ініціали, прізвище

## РЕФЕРАТ

Студент групи МТВАм-22-1 Горбачук Олег Миколайович

Структура та обсяг пояснювальної записки. Дипломна робота на тему «Дослідження алмазоподібних вуглецевих покриттів модифікованих вольфрамом» складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 29 найменувань, розміщених на 3 сторінках, та 2 додатків розміщених на 15 сторінках. Роботу викладено на 89 сторінках, з них 82 сторінок основного тексту, на яких розміщено 37 рисунків і 6 таблиць.

Алмазоподібні вуглецеві покриття (С:W), одержувані методами осадження з газової фази або у вакуумі володіють унікальними властивостями: високою твердістю та питомим електричним опором, оптичною прозорістю у видимому та інфрачервоному діапазонах електромагнітного випромінювання, низьким коефіцієнтом тертя, високою стійкістю в агресивних хімічних середовищах та до деяких видів випромінювань. Ці покриття можуть використовуватися як абразивні матеріали для суперфінішної обробки виробів точної механіки та оптики, як зносостійкі покриття на різальних та вимірювальних інструментах, антифрикційних покриттях у прецизійних вузлах тертя, тощо.





Властивості цих покриттів багато в чому залежить від способу їх отримання та легуючих елементів. Виходячи з економічної точки зору доцільно використовувати імпульсний вакуумно-дуговий метод, що дозволить підвищити термін служби та експлуатаційні характеристики різних виробів. Крім того, враховуючи низький коефіцієнт тертя СW, можна знизити енерговитрати та витрату палива.

Мета роботи: вивчення структури та властивостей алмазоподібних вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом (С:W).

*Ключові слова: АЛМАЗОПОДІБНИЙ ВУГЛЕЦЬ, АЛМАЗОПОДІБНІ ВУГЛЕЦЕВІ ПОКРИТТЯ, КОЕФІЦІЄНТ ТЕРТЯ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ.*

## ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. АЛМАЗОПОДІБНІ ВУГЛЕЦЕВІ ПОКРИТТЯ	8
1.1 Алмазоподібний вуглець	8
1.2 Алмазоподібні вуглецеві покриття, їх особливості та властивості	14
1.3 Вплив легування на властивості алмазоподібних вуглецевих покриттів.	20
1.4 Вплив відпаалу на властивості легованих алмазоподібних вуглецевих покриттів.	22
1.5 Технології нанесення покриттів	23
1.6 Трибологічні дослідження вуглецевих покриттів	32
1.7 Властивості алмазоподібного покриття у поєднанні вуглеця з азотом	40
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ	54
2.1 Обладнання та матеріал для досліджень	54
2.2 Методика нанесення покриттів на зразки	55
2.3 Обладнання вакуумно-дугової установки	56
2.4 Методика дослідження кристалічної структури та фазового складу	60
2.5 Методика дослідження кристалічної структури та фазового складу. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз	62
2.6 Методика вимірювання мікротвердості	64

МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ				
Зм	Арк	№ Докум.	Підпис	Дата
Виконав		Горбачук		10.11.21
Перевір.		Посоцький		
Н.контр.		Бабак		
Затвер.		Диха		
Дослідження алмазоподібних вуглецевих покриттів модифікованих вольфрамом				
		Літера	Аркуш	Аркушів
		4	89	
ХНУ МТВАм-22-1				

2.7 Обладнання для вимірювання мікротвердості методом Віккерса	66
2.8 Методика відпалу покриттів. Обладнання для відпалу	69
2.9 Методика дослідження трибологічних властивостей	71
2.10 Маршрутна карта виготовлення, вимірювання мікротвердості, зносостійкості та відпалу зразків СW	74
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	76
3.1 Результати досліджень рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом	76
3.2. Результати досліджень мікротвердості вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом	79
3.3 Результати досліджень трибологічних характеристик вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом	81
ВИСНОВКИ	84
ПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	86
ДОДАТКИ	89

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змі.	Арс.	№ докум.	Підпис	Дата		5

2.7 Обладнання для вимірювання мікротвердості методом Віккерса	66
2.8 Методика відпалу покриттів. Обладнання для відпалу	69
2.9 Методика дослідження трибологічних властивостей	71
2.10 Маршрутна карта виготовлення, вимірювання мікротвердості, зносостійкості та відпалу зразків СW	74
<b>РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	<b>76</b>
3.1 Результати досліджень рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом	76
3.2. Результати досліджень мікротвердості вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом	79
3.3 Результати досліджень трибологічних характеристик вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом	81
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>84</b>
<b>ПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	<b>86</b>
<b>ДОДАТКИ</b>	<b>89</b>

## ВСТУП

В останні роки алмазоподібні вуглецеві покриття (СW), одержувані методами осадження з газової фази або у вакуумі, привертають пильну увагу дослідників та інженерів [1]. Постійно зростаючий інтерес до цих покриттів пояснюється унікальністю їх властивостей: високою твердістю та питомим електричним опором, оптичною прозорістю у видимому та інфрачервоному діапазонах електромагнітного випромінювання, низьким коефіцієнтом тертя, високою стійкістю в агресивних хімічних середовищах та до деяких видів випромінювань. Ці покриття можуть використовуватися як абразивні матеріали для суперфінішної обробки виробів точної механіки та оптики, як зносостійкі покриття на різальних та вимірювальних інструментах, антифрикційних покриттях у прецизійних вузлах тертя, тепловідводів напівпровідникових приладів, пасивуючих та ізолюючих покриттів, просвітлювальних покриттів для германієвих лінз, захисних покриттів на магнітних дисках, корозійностійких покриттів металів, біосумісних покриттів медичних інструментах, тощо [1].

Властивості цих покриттів багато в чому залежить від способу їх отримання. Методи фізичного осадження цих покриттів (PVD) мають багато переваг, зокрема нижчу температуру деталей у процесі осадження покриття, а також екологічну безпеку тому процес реалізується у вакуумній камері без викиду в атмосферу шкідливих речовин. Для надання вуглецевим покриттям тих чи інших властивостей їх легують різними елементами, зокрема вольфрамом.

Виходячи з економічної точки зору доцільно використовувати імпульсний вакуумно-дуговий метод, що дозволить підвищити термін служби та експлуатаційні характеристики різних виробів, це дозволить знизити експлуатаційні витрати, збільшити ресурс роботи різних виробів.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Крім того, враховуючи низький коефіцієнт тертя CW, можна знизити енерговитрати та витрату палива. Додатковий ефект можна отримати за рахунок зменшення витрат на переналагодження дорогого обладнання.

Необхідно відзначити екологічну безпеку технології отримання CW фізичного осадження (вакумно-дуговим методом), що унеможливорює забруднення навколишнього середовища. Крім того, в техпроцесі не використовуються токсичні речовини.

Таким чином метою роботи є вивчення структури та властивостей вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом (C:W).

Завдання:

1. Виконати аналітичний огляд на тему дослідження.
2. Виконати аналіз методик нанесення тонких вуглецевих покриттів.
3. Виконати аналіз методики відпалу та вимірювання мікротвердості покриттів.
4. Виконати аналіз дослідження трибологічних властивостей тонких покриттів.
5. Дослідити структуру та властивості вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом.
6. Дослідити трибологічні властивості вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом, до і після відпалу.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## РОЗДІЛ 1. АЛМАЗОПОДІБНІ ВУГЛЕЦЕВІ ПОКРИТТЯ

### 1.1 Алмазоподібний вуглець

Алмазоподібний вуглець або «Diamond-like carbon» (DLC) відноситься до матеріалу класу: аморфний вуглець, що відображає деякі з властивостей природного алмазу. DLC зазвичай призначений для нанесення як покриття на інші матеріали для покращення деяких властивостей.

Алмазоподібний вуглець існує у семи різних формах. Усі вони містять значну кількість sp гібридизованих атомів вуглецю. Причина, чому розрізняють різні типи, полягає в тому, що навіть природний алмаз можна знайти у двох кристалічних політипах. У найбільш розповсюдженого з них атоми вуглецю розташовані в кубічній ґратці, у той час як у менш вживаного «лонсдейліту» є гексагональні ґрати. За рахунок змішування цих політипів різними способами на нанорозмірному рівні структури є можливість отримати алмазоподібні покриття, які одночасно будуть аморфними, гнучкими і, в той же час, принципово чисто sp - пов'язаними «алмазами». Найбільш міцною, гладкою і твердою є суміш, відома як аморфний тетраедричний вуглець (та-С). Так, наприклад, покриття та-С завтовшки всього 2 мкм підвищує стійкість звичайної нержавіючої сталі (наприклад, тип 304) до абразивного зношування, змінюючи термін служби виробів, при такій експлуатації, з одного тижня до 85 років. Такий та-С можна розглядати як чисту форму DLC, так як він складається тільки з атомів вуглецю з sp - зв'язками. Наповнювачі, наприклад графітовий вуглець, водень та метали, застосовуються в інших 6 формах для зниження виробничих витрат та можливості надання інших бажаних або неюжідних властивостей.

Різні форми DLC можуть застосовуватися практично для будь-якого матеріалу, що сумісний з вакуумним середовищем. Наприклад, у 2006 р.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

ринок аутсорсингових DLC-покриттів у Європейському Союзі оцінювався орієнтовно у 30 000 000 євро. У жовтні 2011 року компанія Science Daily повідомила, що дослідники зі Стенфордського університету створили надтвердий аморфний алмаз в умовах надвисокого тиску, в якому відсутня кристалічна структура алмазу <142.>, але має легку вагу, характерну для вуглецю [2].

Відмінності від синтетичного та природного алмазу. Природний алмаз (діамант), майже завжди знаходиться в кристалічній формі з суто кубічною орієнтацією sp - взаємопов'язаних атомів вуглецю. Іноді зустрічаються включення атомів інших елементів або дефекти кристалічної решітки, що надають колір каменю, але, при цьому, кристалічна гратка атомів вуглецю залишається кубічною. Внутрішня енергія кубічного політипу нижча, ніж у гексагональної форми, і швидкості зростання (утворення) з розплавленого матеріалу як у природних, так і в об'ємних синтетичних методах виробництва алмазу є досить повільними, щоб структура решітки встигла вирости в найбільш низькоенергетичній (кубічній) формі, яка можлива для sp - зв'язування атомів вуглецю. Синтетичний DLC зазвичай одержують за допомогою високоенергетичних процесів, у яких попередники вуглецю (наприклад, у плазмі, у фільтрованому катодно-дуговому осадженні, напиленні та в іонно-променевому осадженні) швидко охолоджуються або загартовуються на відносно холодних поверхнях. У цих випадках гексагональні та кубічні гратки можуть бути перемішані випадковим чином, шар за атомним шаром, тому виходить, що в одній з кристалічних геометрій немає часу на зростання, за рахунок іншої, перш ніж атоми «заморозяться» на місці в матеріалі. Аморфні покриття DLC мають можливість призводити до утворення матеріалів, що не мають далекого кристалічного порядку. Без дальнього порядку не може бути площин крихкого руйнування, тому виходить, що такі покриття володіють високою гнучкістю і є конформними за формою, що лежить в основі покриття, але при цьому залишаються

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

твердими як алмаз. Фактично, ця властивість була використана для вивчення процесів атомного зносу в наномасштабі DLC.

Відомо кілька методів отримання алмазоподібного вуглецю, що ґрунтуються на більш низькій щільності  $sp$ , ніж  $sp^2$  - вуглець. Таким чином, застосування удару, тиску, каталізу або деякої їх комбінації в атомному масштабі можливо змусити  $sp^2$  - пов'язані атоми вуглецю наблизитись один з одним в  $sp^3$ -зв'язку. Цей процес має відбуватися досить енергійно, щоб атоми не могли просто розлетітися на розриви, притаманні  $sp^2$ -зв'язків. Зазвичай методи або поєднують такий стиск з прошовуванням нового кластеру  $sp^3$ -зв'язаного вуглецю глибше в покриття, так що не залишається місця для зворотного розширення до розривів, необхідних  $sp^2$  - зв'язуванню; або новий кластер «похований» через надходження нового вуглецю, що призначений для наступного циклу ударів. Можливо уявити цей процес як «град» снарядів, які виробляють швидші та локалізовані нанорозмірні версії класичних комбінацій тиску і тепла, що виготовляють синтетичний та природний алмаз. Оскільки вони утворюються незалежно, в багатьох місцях, на поверхні зростаючої плівки або покриття, то вони володіють тенденцією утворювати аналог вулицю каменю, де камені являють собою скупчення або вузлики  $sp^3$  - пов'язаного вуглецю. В залежності від конкретного використовуваного методу існують цикли відкладення вуглецю і ударів або постійні пропорції нового вуглецю, що надходить, і «снарядів», котрі передають удари, необхідні для прискорення утворення  $sp^3$  - зв'язків. В результаті  $ta-C$  може мати структуру схожу на вулицю, що вимощена бруківкою, або вузликів (можуть плавитися разом), утворюючи щось більше схоже на губку. Бруківка може бути настільки маленькою, що її елементів майже не видно візуально. На рисунку 1.1 наведено класичну «середню» морфологію плівки  $ta-C$ .

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

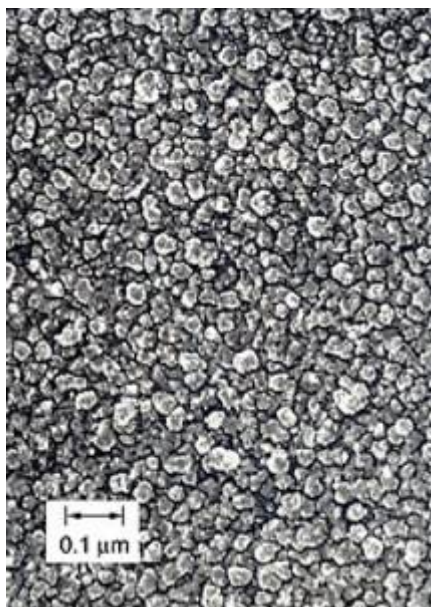


Рисунок 1.1 – Класична морфологія плівки та-С.

Властивості алмазоподібного вуглецю (DLC). Цінність таких покриттів визначається їх можливістю та здатністю надавати деякі властивості подібні алмазу поверхням практично з будь-якого відомого матеріалу. Головними якостями є твердість, зносостійкість, а також гладкість (наприклад коефіцієнт тертя DLC-плівки щодо полірованої сталі від 0,05 до 0,20). Властивості DLC суттєво залежать від параметрів осадження, наприклад таких як ефект напруги зміщення, форми алмазоподібного вуглецю, тощо. Слід відмітити, що термічна обробка також змінює властивості такого покриття, а саме: твердість, швидкість зношування та ударна в'язкість.

Однак, які саме властивості формуються на поверхні і якою мірою залежать від того, яка з 7 форм використовується, від кількості і типів доданих розріджувачів для зниження вартості виробництва. У 2006 році найбільша інженерна асоціація в Західній Європі (Асоціація німецьких інженерів VDI) випустила авторитетний звіт VDI2840, щоб прояснити існування безліч термінів, що збивають з пантелику, а також торгових найменувань [2]. Звіт пояснює унікальну класифікацію та номенклатуру алмазоподібних вуглецевих (DLC) та алмазних плівок. асоціації вдалося

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		11

надати всю інформацію, що необхідна для ідентифікації та порівняння різних DLC, котрі пропонуються на ринку.

Цитата зі звіту VDI2840 [2]:

Ці зв'язку можуть виникати не тільки з кристалами - іншими словами, у твердих тілах з далеким порядком - але також і в аморфних твердих тілах, де атоми розташовані у випадковому порядку. У цьому випадку зв'язок буде лише між кількома окремими атомами, а не в далекому порядку, що охоплює велику кількість атомів. Типи зв'язку значно впливають на властивості матеріалу плівок з аморфного вуглецю. Якщо переважає sp - тип, плівка буде м'якшою, якщо sp<sup>2</sup> - тип переважає, плівка буде твердішою.

Також встановлено, що фракційний вміст водню є наступним визначальним чинником якості. Деякі способи виробництва DLC використовують водень або метан у якості каталізатора, відповідно суттєвий відсоток водню може накопичуватися в готовому DLC - матеріалі. Якщо згадати, що м'який пластик поліетилен виготовляється з вуглецю, що пов'язаний виключно алмазоподібними sp<sup>3</sup> - зв'язками, але також містить хімічно зв'язаний водень, то не дивно, що частка водню, котра залишилася, в DLC-плівках розкладається майже так само, як і залишки sp<sup>3</sup>-зв'язаного вуглецю. Звіт VDI2840 довів корисність розміщення конкретного матеріалу DLC на 2-мірній карті, де вісь «X» описує частку водню в матеріалі, а вісь «Y» описує частку атомів вуглецю, пов'язаних sp<sup>3</sup>. Також було підтверджено, що найвища якість алмазоподібних властивостей корелює з близькістю точки на карті, що відображає координати точки (X, Y) конкретного матеріалу у лівому верхньому куті в точці (0,1), що відповідає 0 % водню і 100 % sp<sup>3</sup>-зв'язування. Цей «чистий» алмазоподібний матеріал – це є «та-С», інші є приблизними, які розкладаються розріджувачами, такими як sp<sup>3</sup> - зв'язаний вуглець, водень, і метали. Далі вже йдуть цінні властивості якості матеріалів, що належать до «та-С» або майже до «та-С».

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

Дослідження абразивної стійкості (рис. 1.2) [2] краю шару та-С «алмазоподібного» покриття товщиною 1 мкм на нержавіючій сталі 304 після різної тривалості перемішування в абразивній суспензії SiC показало, що перші 100 хв проходить вигладжування від покриття покриваючого шару з м'якого вуглецю. На непокритій (чистій) частині зразка під час наступного галтування було видалено орієнтовно 5 мкм сталі, тоді як покриття повністю захистило ту частину зразка на якому воно було розташоване.

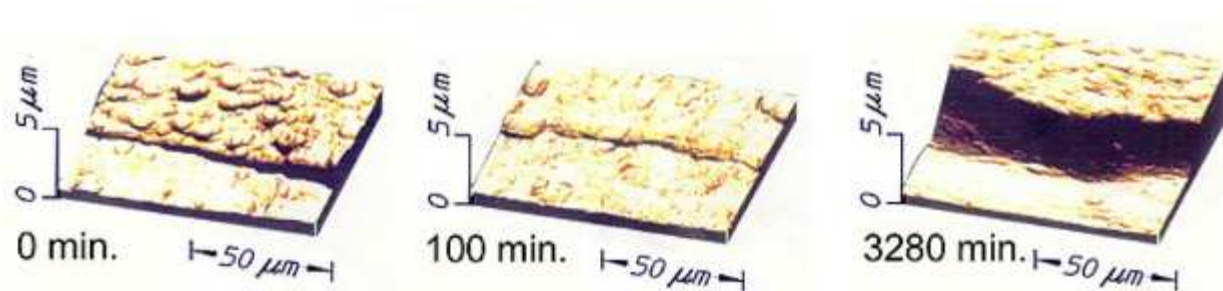


Рисунок 1.2 – Результати абразивної стійкості «алмазоподібного» покриття товщиною 1 мкм на нержавіючій сталі 304

Твердість «алмазоподібного» покриття часто вимірюють методами наноіндентування, у яких тонко загострена голка із природного алмазу втискається у поверхню зразка. Якщо зразок занадто тонкий (тобто є лише один шар вузликів), то голка може увійти в шар алмазоподібного вуглецю по між твердими каменями і розсунути їх, не сприймаючи твердості спр-скріплених шарів то значення твердості були б низькими. І навпаки, якщо голка входить у плівку, досить товсту (тобто має кілька шарів вузликів), то він не може рухатися в бічному напрямку, або якщо він попадає на поверхню каменю з одним шаром, то він покаже не лише реальну твердість алмазу, а навіть більшу, тому що внутрішня напруга стискання в цих вузликах забезпечуватиме додатковий опір проникненню голки в матеріал. Вимірювання наноіндентування показали [2], що твердість на 50 % вища, ніж значення для природного кристалічного алмазу. Фактично голка у таких

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

випадках притуплюється і навіть може зламатись, реальні цифри твердості, що значно перевищують твердість природного алмазу, не мають сенсу.

Склеювання покриттів DLC. Внутрішнє напруження, що сприяє твердості матеріалів DLC, сильно вносить свої корективи по ускладненню приклеювання (схоплюванню) таких покриттів до захисної поверхні. Внутрішні напруження суттєво намагається «відірвати» DLC-покриття від розташованих нижчих поверхонь. Пояснення цьому ефекту може бути різне. Найпростіше з них - використовувати природний хімічний зв'язок, який відбувається у випадках, коли падаючі іони вуглецю надають матеріал, що повинен бути підданий впливу sp - зв'язаних атомів вуглецю, і впливу енергії, які стискають раніше сконденсовані вуглецеві обсяги. В такому випадку перші іони вуглецю будуть впливати на поверхню виробу. Якщо цей елемент виготовлений з карбідоутворюючої речовини такі як Ti або Fe сталі, утворюється шар карбиду, що пізніше прикріплюється до DLC, вирощеному поверх нього. Інші методи з'єднання включають такі етапи, як нанесення проміжних шарів з атомними відстанями, що змінюються від таких на підкладці до характерних для sp - пов'язаного вуглецю.

## 1.2 Алмазоподібні вуглецеві покриття, їх особливості та властивості

Алмазоподібні вуглецеві покриття (DLC) володіють майже всіма властивостями природного діаманта, але мають безладною (безформною) текстурою. Цей факт і вважається фактором їх найменшої теплопровідності, крім цього, термостійкість DLC в атмосфері повітря близько 400 - 450 °С, природний діамант згоряє в атмосфері при 800 °С. Згідно відомостям багатьох досліджень, у тому числі і у вакуумі, при 600 °С в текстурі DLC відбуваються значні зміни, при цьому зміни тим більш значні, ніж менше співвідношення між алмазною фазою (sp<sup>3</sup> –гібридизація атомів вуглецю) та фазою графіту (sp<sup>2</sup> – гібридизація атомів вуглецю). Таким чином, одним із

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

шляхів підвищення термостійкості DLC є підвищення частки алмазної фази у покритті. Крім того, враховуючи, що основні зміни у властивостях покриття відбуваються на кордонах (поверхня та перехідна зона між підкладкою та покриттям) необхідно оптимізувати за складом ці зони. Можливий ще один шлях – це легування вуглецевої матриці різними елементами. З наукової та практичної точки зору цікавить подальша обробка отриманого покриття, зокрема, регульований відпал у вакуумі, що призводить до часткового впорядкування аморфної матриці.

Електронна конфігурація ізольованого атома вуглецю (C) має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Маючи чотири електрони у зовнішній оболонці, вуглець може утворювати хімічний зв'язок за рахунок –  $sp^3$ , –  $sp^2$  і –  $sp^1$  гібридизації електронних орбіталей, яким відповідають координаційні числа 4, 3 та 2 (рис. 1.3). Залежно від способу утворення зв'язків між атомами існують як упорядковані, так і невпорядковані (аморфні) структури вуглецю, властивості яких змінюються у межах. До упорядкованих структур відносяться, як давно відомі алотропні модифікації вуглецю (алмаз, графіт, карбін) [1,3], так і нові наноформи вуглецю: графен [4, 5], нанотрубки, фулерени, наноалмази [5-7].

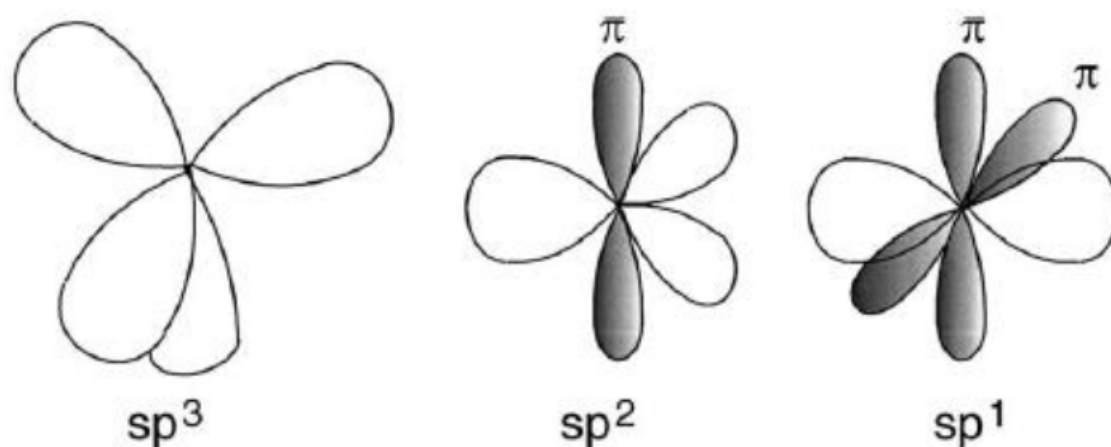


Рисунок 1.3 –  $sp^3$ , –  $sp^2$  і –  $sp^1$  гібридизація зв'язків

В  $sp^3$  конфігурації, яка властива алмазу, атоми вуглецю пов'язані чотирма рівноцінними зв'язками, утворюючи тетраедричну структуру. У

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

графіті з  $sp^2$  гібридизацією електронів, три електрони кожного атома вуглецю утворюють  $\sigma$  зв'язки в одній площині під кутом  $120^\circ$ , а спарений електрон, що залишився, утворює  $\pi$  зв'язок у перпендикулярній площині. В результаті  $sp^1$  гібридизації електронів, характерною для ланцюжкових структур типу карбину, утворюються два  $\sigma$  зв'язки під кутом  $180^\circ$  один до одного та в результаті перекривання двох орбіталей кожного з атомів – два  $\pi$  зв'язки.

До неупорядкованих структур відносяться вуглецеві плівки (покриття), що формуються в умовах іонного опромінення, які загалом у разі являють собою дрібнодисперсну (аморфну) основу різного фазового складу з можливим включенням кристалів різноманітних модифікацій вуглецю.

Властивості вуглецевих плівок визначаються насамперед співвідношенням вмісту зв'язків з  $sp^3$  та  $sp^2$  гібридизацією атомних електронних орбіталей (частка -  $sp^3$  і -  $sp^2$  фази) [1, 8-11]. Плівки з переважанням  $sp^3$  фази за своїми властивостями наближаються до властивостей природного алмазу і називаються плівками алмазоподібного вуглецю (АПУ), а в англійській літературі diamond-like carbon (DLC). Збільшення в плівках відносного вмісту атомів з  $sp^1$  або  $sp^2$  гібридизацією валентних електронів відповідно зміщує їх властивості до властивостей карбінів та графітів.

Слід зазначити, що DLC є загальною назвою як безводневих, так і водневмісних вуглецевих плівок, що, думка автора роботи [10] є некоректною. У цьому огляді ми не розглядатимемо синтез і властивості водневмісних плівок.

Вуглецеві плівки, в яких переважає  $sp^2$  гібридизація, зазвичай позначають a-C (amorphous carbon), а плівки з переважанням -  $sp^3$  гібридизації мають позначення ta-C (tetrahedral amorphous carbon) [8,11].

Дослідження літератури, присвяченої вуглецевим напиленням, виявив те, що відмінності в способах і в тому числі і незначні відмінності у науково-

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

технічних параметрах осадження напилення викликають суттєві відмінності у їхній текстурі та властивостях [8].

Згідно з численними дослідженнями структурного стану DLC плівок, представлених в оглядах [1, 3-5, 8, 10, 11] та роботах [13, 14-16], всі вони є аморфними з можливим вмістом мікро та нано-кристалічних включень різних модифікацій вуглецю. Атомна структура цих плівок характеризується лише ближнім порядком розташування атомів, далекий порядок - відсутній. Залежно від домінуючої структури ближнього порядку DLC плівки умовно поділяють на дві категорії: та-С плівки, у яких переважає  $sp^3$  зв'язок; та а-С плівки, у яких переважає  $sp^2$  зв'язок.

Трибологічні властивості DLC покриттів. Покриття DLC рекомендовано використовуватися для запобігання зносу через їх високі трибологічні властивості. DLC володіють високою стійкістю до адгезійного та абразивного зношування, що дає можливість для використання в вузлах тертя, які зазнають екстремального або високого контактного тиску як при коченні, так і при ковзанні. DLC знайшли широке застосування для запобігання зношування лез для гоління, а також для металорізальних інструментів, включаючи фрези і пластини токарних верстатів. DLC використовується в кулачках, підшипниках, валах та штовхачах кулачків в автомобільній промисловості. Покриття зменшують зношування у період припрацювання, коли елементи трансмісії відчують брак або відсутність мастила.

DLC можуть також використовуватися в покриттях типу «хамелеон», що призначені для зменшення або запобігання зношування під час пуску на орбіту та повернення космічних апаратів на Землю. DLC володіє високою змащувальною здатністю як у навколишній атмосфері так і у вакуумі, на відміну від графіту, для змащування якого необхідна волога. Ізольовані вуглецеві частинки, що вбудовані в DLC (алмазоподібне вуглецеве покриття), є новою розробкою в цій галузі. Швидкість зношування

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

аморфного алмазоподібного вуглецю може бути знижена до 60 % за рахунок впровадження вуглецевих ізольованих наночастинок одночасно з осадженням вуглецю алмазоподібного. Незважаючи на високі трибологічні властивості DLC, його використання обмежується на чорних металах. Якщо його використовувати при занадто високих температурах, контрольна поверхня або підкладка можуть насичуватись вуглецем, що може призвести до втрати властивостей матеріалу через зміну твердості. Кінцева температура граничного використання компонента з DLC повинна підтримуватися нижче ніж температура, при якій наноситься PVC або DLC покриття.

Якщо матеріал DLC наближений до та-С на графіках співвідношення зв'язків і вмісту водню, то він може бути ізолятором з високим значенням питомого опору. Якщо він виготовлений у «середній» версії з частинок, то електрика проходить крізь нього за допомогою стрибкоподібного механізму провідності. У такому типі провідності електрики електрони переміщуються шляхом квантово-механічного тунелювання між кишнями з струмопровідного матеріалу ізольованими в ізоляторі. В результаті, такий процес надає властивості матеріалу напівпровідника. На сьогодні необхідні подальші дослідження електричних властивостей DLC, щоб пояснити таку провідність у та-С, для визначення її практичної цінності. Однак було досліджено, що інша електрична властивість випромінювальної здатності проявляється на унікальних рівнях для та-С. Такі високі значення провідності дозволяють електронам виходити з покритих та-С електродів у вакуум або якісь інші тверді тіла при додаванні помірних рівнів прикладеної напруги.

Застосування DLC. Часто використовують алмазоподібний шар на таких компонентах інструменту як штампи та прес-форми, кінцеві фрези, свердла, таким чином. DLC також використовується в двигунах внутрішнього згорання сучасних гоночних автомобілів Формули 1, спортивних мотоциклів, автомобілів NASCAR, а також як покриття на жорстких дисках і зчитуючих голівках жорстких дисків комп'ютерів для

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

захисту від випадкових ударів. Практично всі бритви для гоління з кількома лезами, що використовуються для вологого гоління, мають краї на які нанесене покриття алмазоподібним вуглецем, що не містить водню, для зменшення сил тертя і запобігання зрізання чутливої шкіри. Також DLC використовується як покриття для деяких видів зброї. Деякі форми були сертифіковані в ЄС для підприємств громадського харчування та знаходять широке використання у швидкісних процесах термічної обробки харчових продуктів, наприклад: картопляні чіпси, та в управлінні потоками матеріалів при упакованні харчових продуктів у поліетиленову плівку. DLC покривають ріжучі кромки інструментів для високошвидкісного сухого формування складних відкритих поверхонь з алюмінію та дерева, наприклад, на панелях приладів сучасних автомобілів.

Висока зносостійкість, низький коефіцієнт тертя та електричні властивості DLC сприяють для застосувань покриття у медичній галузі. DLC володіють відмінною біосумісністю. Це дозволило використовувати багато різних медичних процедур, таких як черезшкірне коронарне втручання з використанням брахітерапії, щоб отримати вигоду з унікальних електричних властивостей DLC. При низьких температурах і напругах електроди, покриті DLC, випромінюють достатньо електронів, щоб їх можна було розмістити в одноразових мікрорентгенівських трубках з розмірами радіоактивного насіння, яке вводиться в пухлини або артерії при традиційній брахітерапії. Також доза запропонованого випромінювання може бути використана зсередини, з додатковою можливістю вмикати та вимикати випромінювання за необхідною схемою для рентгенівських променів, що використовуються. Також доведено, що DLC є відмінним покриттям для підтримання життя та зменшення ускладнень при операційній заміні тазостегнових суглобів та штучних колін. Воно також успішно застосовується для стентів коронарних артерій, знижуючи частоту тромбозів. Імплантована людська серцева помпа розглядається як крайнє біомедичне застосування, в якому покриття DLC

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

використовується на поверхнях основних компонентів пристрою, що контактує з кров'ю [2].

Екологічні переваги. Збільшення ресурсу виробів з алмазоподібним покриттям, що зношуються через їх стирання, можна описати формулою  $f = (g) \cdot \mu$ , де  $g$  - число, що характеризує тип DLC, тип зношування, матеріал підкладки, а  $\mu$  - товщина покриття DLC в мкм. Для не значного абразивного зношування (робочі колеса в насосах, поршні в циліндрах, для рідин з піском тощо).  $G$  для чистого ta-C на нержавіючій сталі 304 дорівнює 66. Це означає, що товщина розміром 1 мкм (що становить  $\approx 5\%$  від товщина кінчика людського волосся) може збільшити ресурс покритого виробу з одного тижня до року, а товщина в 2 мкм збільшила б ресурс з 1 тижня до 85 років. Це реально виміряні значення; хоча у покритті завтовшки 2 мкм ресурс був екстрапольований з моменту останньої оцінки зразка до зношування самого випробувального пристрою [2].

Існують де які екологічні аргументи на користь того, що нормальна стійка економіка країни повинна заохочувати проектування продуктів з певним розрахунком на довговічність - тобто, мати заплановану довговічність (тобто протилежність до запланованого старіння).

### 1.3 Вплив легування на властивості алмазоподібних вуглецевих покриттів.

Легування нанорозмірних вуглецевих напилень вважається значним процесом і характеризується запровадженням різних компонентів у текстуру з метою здійснення багатофункціональності та вдосконалення якостей відповідно до взаємини до бездоганного DLC напилення [16].

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

Легуючі елементи по-різному впливають на величину внутрішніх напружень, мікротвердість та модуль пружності покриттів. Існує велика кількість публікацій про легування нанорозмірних вуглецевих покриттів.

Вольфрам тугоплавкий метал і утворює певні сполуки з вуглецем. Зв'язки типу C–C та W–C слабші в порівнянні з  $sp^3$  зв'язками, що напевно сприяє зменшенню внутрішніх напружень, пов'язаних із бомбардуванням іонами вуглецю. Зменшення внутрішніх напружень можна пов'язати з перетворенням  $sp^3$  – зв'язків у  $sp^2$  – зв'язок в структурі покриттів.

Крім того встановлено, що сила іонів вуглецю набагато менше, ніж сила іонів вольфраму. Подібним способом під час осадження та-C:W покриття, іони вольфраму, володіючи величезною енергією, надають йому величезну кількість енергії, що формує теплові вершини в локальних областях покриття. Внаслідок цього відбувається зниження локальної деформації, пов'язаної з бомбардуванням іонів, і, таким чином, підвищення частки  $sp^2$  - фази в покриттях. Авторами роботи [14] в результаті структурних досліджень встановлено, що при вмісті вольфраму від 20 до 50 ат. %, структура покриття складається з кристалічних наночастинок WC, диспергованих у вуглецевій матриці. При вмісті вольфраму нижче 20 ат. % структура покриття складається з аморфного карбиду WC та аморфного вуглецю.

При легуванні вольфрамом DLC покриттів змінюватимуться механічні властивості останніх. Внутрішні напруження можуть зменшуватися, при невеликих добавках вольфраму з 11 до 4,3 ГПа [8]. Це пов'язано із зменшенням  $sp^3$  фази у покритті. Розмір тріщин збільшується в порівнянні з чистим покриттям DLC. Це можна пояснити, зв'язавши тріщиноутворення із внутрішніми напруженнями [4]. Зменшення внутрішніх напружень веде до збільшення тріщин.

Відповідно отримані нами вуглецеві покриття леговані вольфрамом з меншим внутрішнім напруженням, мають великий рівень тріщиноутворення.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Авторами [4] визначено, що є взаємозв'язок внутрішніх зусиль з прибутковим входженням вольфраму, присутність достатнього його утримання, ступінь внутрішніх зусиль зростає. Це пояснюється тим, що внутрішні напруження в аморфних WC доменах роблять свій внесок, при визначенні загальних напружень в покритті.

#### 1.4 Вплив відпалу на властивості легованих алмазоподібних вуглецевих покриттів.

Відпалом називають – термічну обробку, коли відбувається повна чи часткова релаксація напружень. Термічна обробка може призвести до змін, які поділяються на два види:

1) Зміни структурних складових. До них відносяться напружений стан матеріалу, зміни форми, розмірів, структури та орієнтації кристалічних зерен.

2) Зміна хімічного складу матеріалу. Може згладжуватися неоднорідний склад та утворюватися інша фаза при взаємодії з навколишньою атмосферою, створеною для очищення матеріалів або надання йому заданих поверхневих властивостей. Усі ці зміни можуть відбуватися одночасно. Термічна обробка призводить до інтенсифікації дифузійних процесів. У разі різних дефектів можуть виникати атомні механізми дифузії. Ці дефекти, залежно від їх типу, можуть як прискорювати дифузійні процеси, так і уповільнювати їх, виконуючи роль пасток для мігруючих атомів. Різноманітні механізми дифузії зумовлені різними особливостями структури матеріалу та різноманітністю типів дефектів. Процес відпалу дефектів, що зменшує внутрішні напруги залежить від часу та температури відпалу. Це впливає на розбудову дефектів з певною енергією міграції. Кожна температура відпалу має рівень зниження внутрішніх напружень, що при призводить до того, що подальшій досить тривалій термообробці величина напружень не змінюється.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Вольфрам при впровадженні у вуглець, як відомо, утворює карбіди вольфраму. Досліджуваний зразок містив  $\delta$ -профіль з  $5 \times 10^{15}$  атомів, розташований між двома шарами з та-С структурою товщиною близько 25 нм. Зразок був розрізаний на 4 частини, які аналізувалися методом резерфордовського розсіювання, після чого були відпалені у вакуумі протягом 10 хвилин. Отримані спектри було проаналізовано за допомогою RUMP комп'ютерного коду [6]. Кількість вольфраму, інтегрованого в та-С покриття, в спектрі варіюється від 3 до  $4 \times 10^{15}$ , вказуючи на те, що більша частина обложених вольфрамових іонів, кількість яких становила  $5 \times 10^{15}$ , присутня в зразку. У спектрі очевидне невелике зрушення піку, що пов'язано з невеликими неоднорідностями в товщині шару по всьому зразку. Товщина верхнього шару вуглецю, яка відповідальна за зсув піку вольфраму в отриманому спектрі, змінюється в інтервалі близько 5 нм, що становить приблизно 10 % загальної товщини покриття. Це досить істотне значення для помилки щодо товщини покриття. Пік у вихідних даних встановлено з використанням функції Гауса. Ширина піку значно не змінюється в кожному з отриманих після відпалу спектрів при температурах аж до 1000 °С. Отже, вольфрам є стабільним у та-С матриці і не дифундує в ній. Після відпалу протягом 10 хвилин при температурі 1200 °С пік розширюється і можна побачити легку структуру подвійного піку, що пов'язано з дифузією вольфраму до верхньої частини вуглецевого покриття, паралельно графітизації.

### 1.5 Технології нанесення покриттів

Одна з технологій нанесення алмазоподібних покриттів передбачає плазмово імпульсне розпилення графіту у вакуумній камері та осадженні (або, в англійській аббревіатурі, PVD (скорочене від англійських слів physical vacuum deposition) великою енергією на виробі, наприклад металообробний

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

інструмент (рис. 1.4). Наслідком такого напilenня вуглецю є утворення аморфного покриття, що складається з атомів вуглецю у вигляді алмазів із графітоподібними зв'язками. Такі аморфні покриття можна отримувати у широкій області температур, навіть при кімнатній, на різних матеріалах: кераміці, металах, склі та пластичних матеріалах.

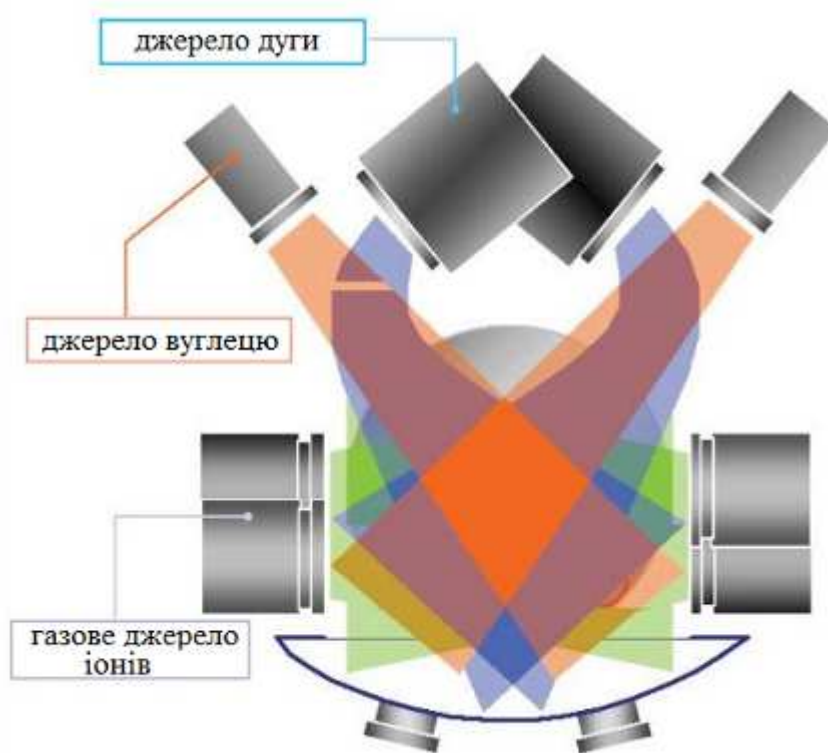


Рисунок 1.4 – Схема процесу створення DLC покриттів

Висока концентрація атомів вуглецю з алмазними зв'язками разом з графітоподібними атомами призводить до утворення унікальних характеристик алмазоподібних покриттів, таких як висока твердість, у порівнянні з чистим алмазом (рис. 1.5); висока зносостійкість; низький коефіцієнт тертя, притаманний графіту (таблиця 1.1); хімічна інертність; екологічна чистота та біосумісність із живими тканинами. При цьому, алмазоподібні покриття мають найменший коефіцієнт тертя і найбільшу мікротвердість (рис. 1.5). Мікротвердість таких покриттів коливається в межах від 10 до 45 ГПа, що визначені за методом Віккерса. У той же час для алмазо подібних покриттів, отриманих за допомогою методу плазмового

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

імпульсного розпилення графіту у вакуумі і DLC ( $\alpha\text{C}$ ), мікротвердість коливається у межах від 50 до 100 ГПа та наближається до чистого алмазу. За цим критерієм покриття DLC ( $\alpha\text{C}$ ) немає відомих світу аналогів.

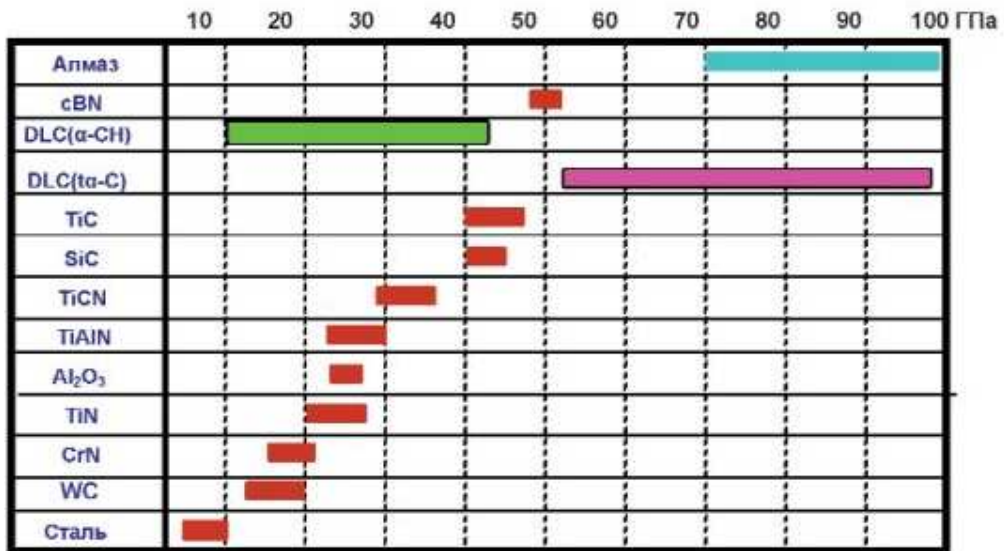


Рисунок 1.5 – Мікротвердість за Вікерсом різних покриттів.

Існуючий близький аналог алмазоподібному покриттю, що одержують методом хімічного осадження на підкладку з парової фази (CVD - chemical vacuum deposition) вуглеводнів (типу пропан, ацетилен, бутан тощо) шляхом їх розрядної або термічної деструкції, за цими значеннями суттєво поступається DLC покриттям. Мікротвердість знаходиться у діапазоні від 9 до 40 ГПа. Це пояснюється наявністю у структурі хімічного зв'язку аморфного покриття атомів водню, котрі утворюються при деструкції вуглеводнів та осаджуються на підложку разом з атомами вуглецю. Такі покриття носять назву DLC ( $\alpha\text{CH}$ ). Вони володіють своїми перевагами, так наприклад мають більш високу прозорість у порівнянні з DLC ( $\alpha\text{C}$ ), але і мають суттєві недоліки. Наприклад, нанесення DLC ( $\alpha\text{CH}$ ) на металообробний інструмент не доцільне через їх недостатню міцність і низьку адгезію. Але коефіцієнт тертя таких покриттів також має низьке значення, і в цьому сенсі обидва покриття мають позитивні сторони.

Порівняння фізико-механічних властивостей алмазоподібних покриттів (АПП), отриманих технологією імпульсного вакуумнодугового розряду PVD, та методом CVD (хімічне осадження з пари вуглеводнів), наведено в таблиці 1.1. Процес напилення таких покриттів по суті відноситься до області нанотехнологій, так як товщина покриттів коливається від ангстрем і нанометрів до декількох мікрон. Відоме багат шарове покриття складного складу (а саме від суміші вуглецю з металами до чистого вуглецю) з товщинами кожного окремого шару в кілька нанометрів, має загальну товщину 1,0...1,5 мікрметра.

Таблиця 1.1 – Порівняння фізико-механічних властивостей алмазоподібних покриттів.

Фіз-мех. властивості	DLC(ta-C)	DLC(a-CH)	Алмаз монокристалічний
Структура	аморфний вуглець	аморфний вуглець	алмаз
Щільність, г/см <sup>3</sup>	3,4 – 3,6	3,2 – 3,4	0,3 – 0,6
Мікротвердість HV, ГПа	50 – 100	15 – 40	70 – 100
Коефіцієнт сухого тертя	0,15 – 0,08	0,1 – 0,04	0,2 – 0,05

Таке покриття в змозі витримувати в процесі експлуатації надвисокі механічні навантаження. Саме багат шаровість покриття дозволила вирішити проблему хорошої адгезії високоміцного покриття до більшості відомих поверхонь, у тому числі до високолегованих металічних сплавів та інструментальних марок сталей. Наприклад, алмазоподібне покриття, нанесене на металорізальний інструмент, здатне збільшувати його ресурс від 2 до 20 разів, в залежності від типу оброблюваного матеріалу. Слід відмітити, що потрібна величина мікротвердості, орієнтовна твердості алмазу, досягається при товщинах від 1 мікрметра і більше (рис. 1.6).

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

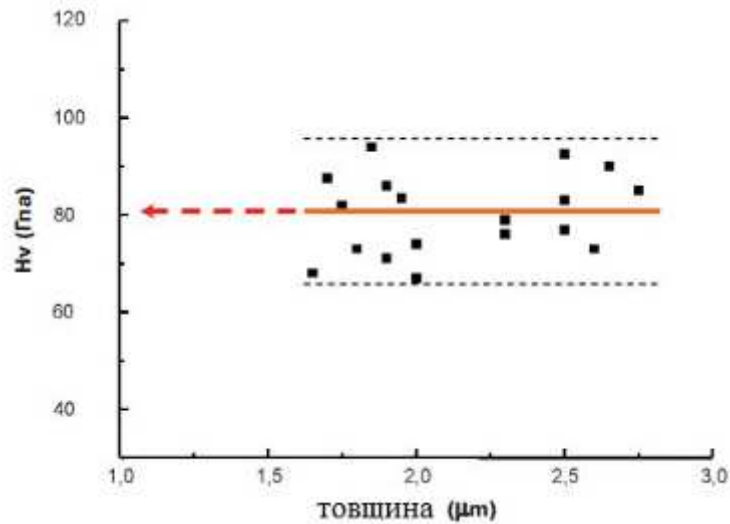


Рисунок 1.6 – Залежність мікротвердості АПП (за Вікерсом) від товщини покриття.

Досить ефективно покриття працює у разі нанесення його на різальний інструмент, яким обробляють в'язкі метали, такі як алюміній, мідь та їх сплави. При використанні інструмента з алмазоподібним покриттям, завдяки його високій слизькості, у порівнянні з графітом, а також достатньої міцності, порівнянні з алмазом, не відбувається застрягання металу між канавками ріжучого інструменту навіть за відсутності змащувально охолоджувальної рідини. Покриття фактично має властивості твердого мастильного матеріалу. В результаті чого інструмент працює у десятки разів довше. Наприклад, компанія MITSUBISHI CARBIDE збільшила продаж металорізального інструменту з DLC покриттям.

Метод катодного розпилення. Під час осадження потоків нейтральних (не активних) атомів вуглецю, одержуваних катодним розпиленням мішені з графіту, застосовують різні схеми розпилювання: магнетронна, тріодна, діодна, розпилювання мішені з використанням широкоапертурного іонного джерела Кауфмана, розпилювання з додатковим бомбардуванням підкладки. Головним недоліком цих методів є низька швидкість осадження (0,1 – 0,3 нм/хв), це пояснюється низьким значенням коефіцієнта розпилення вуглецю і не дуже високими значеннями щільності іонного потоку, що характерні для

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

схем розпилення, за винятком магнетронного. Плівки відрізняються низькими макрохарактеристиками: ширина щілини 0,4 – 0,74 еВ, мікротвердість 10 – 25 ГПа, щільність 1,8 – 2,1 г/см<sup>3</sup>. Плівки мають забруднення домішками кисню, аргону, водню, що призводить до невідтворюваності їх електричних властивостей. Винятком є використання високовакуумного устаткування, що забезпечує залишковий вакуум. Зазвичай застосовують для нанесення захисного покриття на жорстких дисках комп'ютера.

Осадження з іонного потоку. Використання іонних джерел для отримання АПП дозволяє досить точно контролювати енергію і склад частинок, що осаджуються, що полегшує контроль над механізмом синтезу алмазної структури. Методом осаження моноенергетичних іонів вуглецю з попередньою сепарацією їх масами отримані АПП-покриття, що володіють властивостями, близькими алмазу. Наприклад щільність плівок становить 3,2 – 3,4 г/см<sup>3</sup> (а для алмазу становить 3,55 г/см<sup>3</sup>), зносостійкість у 60 разів більша за зносостійкість NiN-покриття, твердість наближається до твердості алмазу, електроопір до 10<sup>10</sup> Омсм (а для алмазу 10<sup>12</sup> – 10<sup>14</sup>). Такі плівки мають аморфну структуру при концентрації sp<sup>3</sup> - зв'язків 85 – 90 % (інше складають графітоподібні sp<sup>2</sup> - зв'язки).

Оптимальними умовами створення алмазних зв'язків є наступні: температура підкладки - не вище 100 – 200 °С, енергія іонів - не більше 30 – п 100 еВ. Так, субімплантаційна модель утворення sp<sup>3</sup> - зв'язків, що полягає в проникненні іонів з енергією більше граничної в підповерхневий зростаючий шар конденсату, і підвищенні локальної щільності. Гранична енергія іонів вуглецю рівна енергії зміщення атома в положення міжвузля (30 – 35 еВ) мінус енергія зв'язку атомів вуглецю на поверхні (7,4 еВ).

Найвищі щільності утворюються при енергіях, що не суттєво перевищують порогову. При енергіях занадто вище граничної та при

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

температурі більше 100°C відбувається термічний відпал конденсату, що веде до утворення графітоподібних структур.

Осадження з плазми, що утворюється лазерним впливом на графітову мішень. При взаємодії потужного лазерного випромінювання із мішенню відбувається створення високошвидкісних потоків матеріалу поверхні. Енергія іонів і атомів у потоках значно перевищує теплову, що і використовується для отримання АПП.

Вчений Сато вперше використав імпульсне лазерне випромінювання для можливості випаровування графітової мішені і при від'ємному потенціалі на зразку отримав АПП. В інших роботах наведено використання циліндру Фарадея, що розташований поряд з лазерним факелом. На вхідну сітку циліндра було підключено від'ємний потенціал для екстракції іонів. При цьому було отримано плівки оптичної якості.

Для створення контрольованого розряду та підвищення ступеня іонізації лазерної плазми застосовують кільцевий електрод між графітною мішенню та (зразком) підкладкою, з'єднаний з емністю. Вчений Коллінс використовував додатковий стрижневий електрод, розміщений між підкладкою (зразком) і мішенню, на який подавав від'ємний або позитивний потенціал у 2000 В. У цьому випадку збуджувався сильноточний розряд, що значно збільшує енергію частинок та ступінь іонізації. При цьому отримано АПП з властивостями близькими до алмазу.

При застосуванні ексимерних лазерів з більш короткою довжиною хвилі випромінювання такою як KrF (248 нм), XeCl (308 нм) та ArF (193 нм) порівняно з Nd:YAG (1064 нм) досягалося більш високе фокусування лазерної плями на мішені, що давало можливість покращити властивості АПП плівок без використання негативного усунення на підкладці або додаткових контрольованих електричних розрядів. Це можливо пояснити збільшенням кінетичної енергії іонів вуглецю із зростанням питомої потужності в лазерній плямі.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						29
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

При питомій потужності більше  $3108 \text{ Вт/см}^2$  середня енергія іонів вуглецю складала 80 еВ, а плівки набували властивостей подібних алмазу. Середня швидкість осадження АПП складала 0,3 – 0,5 мкм/год при діаметрі кілька сантиметрів. Через низький коефіцієнт корисної дії лазерів (орієнтовно не вище 3 %) метод лазерного випаровування не знайшов широкого застосування і, поки що, застосовується лише у дрібномасштабному виробництві.

Вакуумно-дугове нанесення покриттів. Вакуумно-дугове осадження (катодно-дугове осадження) даний матеріальний спосіб нанесення напилення (тонких плівок) у вакуумі, лінією конденсації в підкладку (продукт, елемент) використаного матеріалу з плазмових потоків, що генеруються в плямі кріогенної дуги сильноточного низьковольтного розряду, що формується тільки в парах використаного матеріалу електрода. Спосіб застосовується з метою нанесення металевих, глиняних та композитних плівок на різноманітні матеріали. Метод також відомий під назвами: катодно-дугове осадження (англ. Arc-PVD), метод КІБ - катодно-іонного бомбардування або, по-іншому, метод конденсації речовини з плазмової фази у вакуумі з іонним бомбардуванням поверхні (останнє - оригінальна авторська назва творців методу). Також відомі назви "Іонно-плазмове напилення", "Конденсація з іонним бомбардуванням".

Вакуумно-дуговий процес випаровування відбувається з запалювання вакуумної дуги (що характеризується значним струмом і низьким зусиллям), що створює в площині катода (мішені) одну або ряд точкових (розмірами від одиниць мікрон аж до десятків мікрон) емісійних, Звані «катодні плями»), в яких зосереджується вся міць розряду. Локальна температура катодної плями дуже висока (приблизно  $15000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), що породжує активне пароутворення та іонізацію в їх використаного матеріалу катода і формування швидкісних (аж до 10 км/с) струменів плазми, що поширюються з катодної плями в місце. Роздільна катодна пляма є тільки протягом досить короткочасного інтервалу

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

періоду (мікросекунди), зберігаючи в площині катода своєрідний мікрократер, далі відбувається його самозгасання і самоініціація нової катодної плями в новій сфері на катоді, схожій до минулого кратеру. Візуально це сприймається як рух дуги відповідно до площині катода [7]. Так як дуга, згідно з суттю, вважається провідником зі струмом, в неї можна впливати накладенням електромагнітного поля, що застосовується в практиці з метою управління рухом дуги відповідно до поверхні катода, з метою надання його однорідної ерозії. У вакуумній дузі в катодних плямах зосереджується дуже значна насиченість сили, результатом цього вважається великий ступінь іонізації (30-100 %) плазмових потоків, що виникають, що полягають з неодноразово заряджених іонів, проміжних елементів, кластерів (макрочастинок, частинок). Якщо під час випаровування у вакуумну камеру вводиться хімічно активний газ, наявність взаємодії з потоком плазми здатний здійснюватися його розкладання, іонізація і спонукання з подальшим перебігом плазмохімічних взаємодій з утворенням нових хімічних поєднань і осадженням їх у варіанті плівки (покриття). Відчутна складність в ході вакуумно-дугового випаровування полягає в тому, що якщо катодна пляма залишається в точці випаровування дуже довгий час, вона емітує безліч макрочасток або мінімальної фази. Дані макровключення зменшують властивості напилення, оскільки вони мають погане з'єднання з підкладкою і можуть за масштабами перевищувати товщину покриття (проступати через напилення). Ще гірше, якщо використаний матеріал катода-мішені має низьку температуру плавлення (наприклад, алюміній): в цьому випадку мета під катодною плямою здатна проплавитися повністю, внаслідок чого або буде зникати використаний матеріал основного власника катода, або остуджує електрод в буде діяти в криогенну камеру, призводячи до появи аварійної ситуації. З метою постановки цієї проблеми роблять цим чи іншим способом постійне пересування катодної плями по великому і масивному катоду, що має досить великі прямолінійні масштаби. В основному, як

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

раніше згадувалося вище, з метою контрольованого пересування катодних плям згідно з площиною катода застосовуються магнітні степ. З цією ж метою, при використанні трубчастих катодів, під час дії (випаровування) їм можна інформувати поворотне рух. Не дозволяючи катодному плямі бути на одній ділянці дуже тривалий час, можна використовувати катода з легкоплавких металів, і при цьому скоротити кількість непотрібної мінімальної фази [12]. Певні фірми також використовують таким чином звані фільтровані дуги (англ. filtered arcs), в яких макровключення відокремлюються від потоку плазми за допомогою магнітних полів.

### 1.6 Трибологічні дослідження вуглецевих покриттів

Встановлено, що вихід з ладу елементів автомобілів і різних типів приладів формуються в основному поверхневим зносом. Особливого значення це набуває нині, якщо нерідко деталі виробляються з точністю до мікрона. Все більше з'являється потреба виробництва елементів з якістю площини на рівні одиниць нанометрів (жорсткі магнітні диски комп'ютерів, продукту мікромеханіки, зокрема мікрозонди скануючих скануючих мікроскопів, тощо). У подібних випадках вихід з ладу дорогого продукту визначається зносом його поверхні в межах одиниць нанометрів і роль тонких і надтонких (нанорозмірних) покриттів істотно доводять до досконалості якості поверхні важко переоцінити. При цьому слід брати до уваги, що можливості вдосконалення високих якостей використаного матеріалу майже вичерпані. Підбір покриття з метою удосконалення робочих показників товарів визначається численними умовами (критеріями діяльність, використаний матеріал або середовище з якими воно має контакт, якості використаного матеріалу на яке наноситься напилення, тощо). Крім того, необхідно враховувати можливі обмеження щодо товщини покриття [16].

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

Трибологічні дослідження вуглецевих покриттів та вуглецевих покриттів легований вольфрамом. В роботі [16] досліджували тетраедральні аморфні вуглецеві покриття, що містять вольфрам (ta-C:W), отримані методом вакуумно-дугового осадження, з використанням композитної мішені. Для характеристики структури та морфології покриттів використовувалися методи Раманівської спектроскопії та атомної силової мікроскопії (АСМ) відповідно. Для визначення величини внутрішніх напруг, твердості та модуля Юнга використовувалися метод вимірювання прогину підкладки та наноіндентування. Систематично вивчено вплив напруги, що прикладається, зсуву до підкладки на структуру, морфологію і механічні властивості досліджуваних покриттів. Були отримані АСМ-зображення ta-C:W покриттів, обложених при нарузі зміщення 0 - 80 - 200 і - 500 В. Всі отримані покриття характеризувалися гладкою поверхнею. Однак морфологія поверхні значною мірою залежить від величини напруги усунення. На поверхні покриттів, отриманих при зміщенні 0, представлені нанокластери розмірами 15-20 нм. При збільшенні зміщення до - 80 розмір кластерів зменшується до 6-11 нм і поверхня покриття стає більш гладкою. При подальшому збільшенні напруги усунення нанокластери не спостерігаються, можна лише виділити веретеноподібні елементи у структурі. Поверхнева шорсткість всіх покриттів, отриманих при зміщенні до - 400 В, близька до шорсткості кремнію і становить менше 0,07 нм. При збільшенні зсуву до - 1000 В  $R_q$  різко збільшується до значення 0,3 нм.

У порівнянні з  $sp^3$  - зв'язками типу С-С зв'язки типу W-C більш слабкі, що може сприяти релаксації напружень, що індукуються субплантованими іонами вуглецю. Відповідно до субплантаційної моделі релаксація локальних напружень запобігає формуванню  $sp^3$  - зв'язків, що сприяє формуванню  $sp^2$  - зв'язків у структурі покриттів. Крім того, енергія іонів вольфраму набагато вища, ніж енергія іонів вуглецю. У процесі осадження ta-C:W покриття високоенергетичні іони вольфраму ударяються

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33

об поверхню покриття, передають їй велику кількість енергії і формують термічні піки в локальних областях покриття. Це викликає релаксацію локальної деформації, пов'язаної з субплантацією іонів, і, отже, збільшення частки  $sp^2$  фази в покриттях.

Закономірності зміни механічних властивостей для досліджуваних та-C:W покриттів корелюють із зміною частки  $sp^3$  - фази. Зокрема, збільшення частки  $sp^3$  – гібридизованих атомів призводить до збільшення твердості та модуля Юнга, а зменшення частки  $sp^3$  – фази – до їх зменшення. Така кореляція й у нелегованих та-C покриттів [17]. Автори відзначають, що величина механічних властивостей визначається вуглецевою матрицею, оскільки вміст вольфраму в покриттях становив лише 2 ат. %.

У роботі [17] була отримана серія легованих вольфрамом DLC-покриттів з функціональним прошарком Cr/CrNC/CrNC/CrC/WC за допомогою комбінації методів катодного осадження, магнетронного розпилення та іонно-променевого осадження. Спочатку на підкладку осідав функціональний прошарок товщиною 1,2 мкм, а потім шар DLC-покриття, легованого вольфрамом, з градієнтом концентрації вольфраму щодо функціонального прошарку. Загальна товщина покриття складала близько 24 мкм. Таким чином, було реалізовано концепцію зносостійкого покриття на основі вуглецю з високою адгезією до металевої підкладки. Зміна концентрації вольфраму за товщиною шару W-DLC контролювалася шляхом зміни величини струму мішені та часом осадження (при збільшенні струму від 0 до 5 А концентрація вольфраму збільшувалася від 0 до 47,9 %). Отримані результати показали, що мікроструктурні, механічні та трибологічні властивості досліджуваних покриттів залежить від вмісту вольфраму. Висока частка атомів вольфраму у вуглецевій матриці забезпечує формування  $sp^2$  – зв'язків та наночастинок  $WC_{1-x}$ . Це підтверджується результатами дослідження структури покриттів методами спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу (РСА).

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Вимірювання твердості методом наноіндентування показало, що твердість досліджуваних покриттів змінюється від 13,28 до 32,13 ГПа при збільшенні вмісту вольфраму. Причому збільшення твердості не корелює зі зменшенням  $sp^3$ -фази, яке відбувається у міру зростання вмісту вольфраму в покритті. Автори пов'язують збільшення твердості з високою твердістю фазових включень  $WC_{1-x}$  (до 40 ГПа). Крім того, дані покриття продемонстрували виняткові трибологічні властивості, зокрема низьку швидкість зносу в умовах сухого тертя  $Si_3N_4$  кульки. Оптимальних характеристик зносу було досягнуто при градієнті концентрації вольфраму від 52,5 % до 17,8 %: коефіцієнт тертя становив 0,19, швидкість зносу  $8,36 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Нм.

Автори роботи [17] досліджували W-DLC покриття, обложені на підкладки з кремнію (100) за допомогою гібридної системи осадження, що складається з іонного джерела вуглеводнів і магнетронного джерела розпилення вольфраму. Було досліджено хімічний склад, структуру атомних зв'язків та механічні властивості покриттів із вмістом вольфраму від 0 до 8,6 ат. %.

На рисунку 1.7 показані зображення структури досліджуваних покриттів, отримані методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності і відповідні їм картини дифракції від обраної області.

Встановлено, що з концентрації вольфраму менше 2,8 ат. % атоми W розчинені у матриці аморфного вуглецю і формують карбідні включення  $WC_{1-x}$ . Аморфні та кристалічні частинки  $WC_{1-x}$  з'являються у структурі покриття при концентрації вольфраму більше 2,8 та більше 3,6 ат. %, відповідно. Було виявлено, що твердість і модуль Юнга покриттів W-DLC значною мірою не залежать від вмісту вольфраму в досліджуваному інтервалі концентрацій. Зміна механічних властивостей зумовлена мікроструктурними змінами, пов'язаними з використанням вольфраму.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						35
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

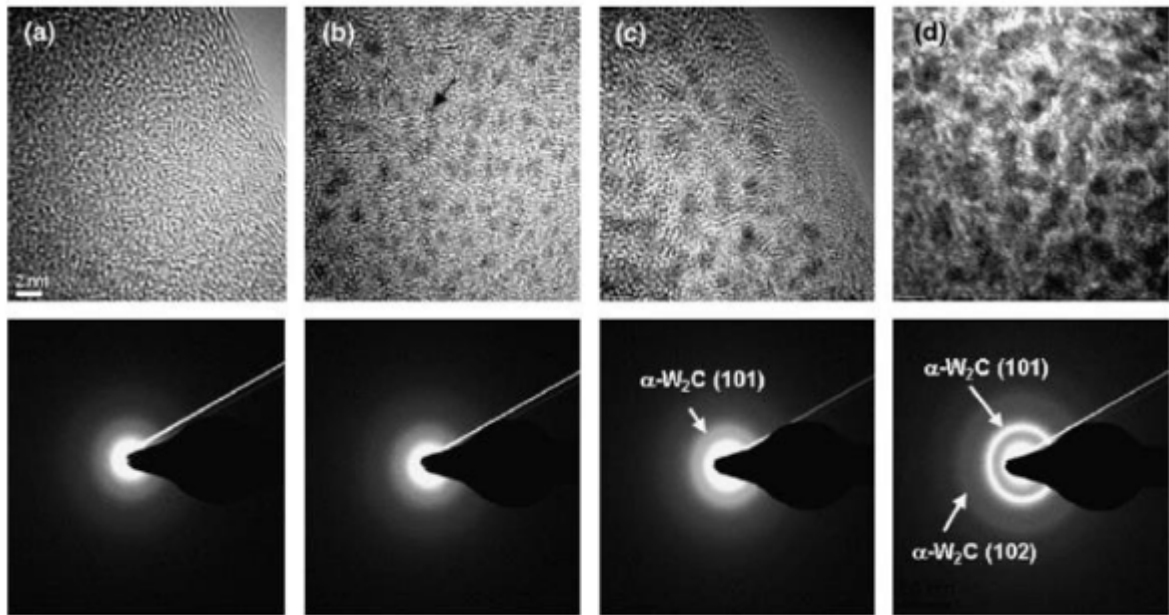


Рисунок 1.7 – Зображення, отримані методом ПЕМ високої роздільної здатності та картини дифракції від обраної області для покриттів з вмістом вольфраму (a) 1,9 ат. %, (b) 2,8 ат. %, (c) 3,6 ат. %, (d) 8,6 ат. %.

Аморфні вуглецеві покриття (a-C) з широким діапазоном концентрацій вольфраму (від 0,8 до 50 ат. %) були отримані методом імпульсного вакуумно-дугового осадження шляхом плазових сумішей потоків з іонів  $C^+$  та  $Wn^+$  [16]. Високу адгезію осаджених покриттів до кремнієвих підкладок було досягнуто шляхом змішування матеріалу покриття та кремнію на межі розділу. Осадження легованих вольфрамом a-C покриттів проводилося за кімнатної температури і енергії іонів в інтервалі  $100^{-6}$  кеВ. Покриття досліджували методами ПЕМ, рентгенівської дифракції, спектроскопії. В результаті структурних досліджень встановлено, що при вмісті вольфраму від 20 до 50 ат. % структура покриття складається з кристалічних наночастинок WC, диспергованих у вуглецевій матриці. При вмісті вольфраму нижче 20 ат. % структура покриття складається з аморфного карбиду WC та аморфного вуглецю. Незначні присадки вольфраму істотно зменшують внутрішні зусилля, а при подальшому підвищенні відсоткового знаходження компонента рівень внутрішніх зусиль

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

несуттєво зростає. При підвищенні зусилля усунення ступінь внутрішніх зусиль знижується. Зниження напружень пов'язане зі зменшенням частки  $sp^3$  гібридизованих атомів. Подальше підвищення внутрішніх зусиль у разі підвищення концентрації вольфраму свідчить у тому, що внутрішні зусилля в безформних WC доменах представляють важливу значимість щодо єдиного рівня зусиль у покритті. Доповнення вольфраму зменшує ступінь внутрішніх зусиль особливо стрімко при зусиллі усунення 500 В, що може бути благополучно використано з метою зниження товщини застосовуваних напилень.

Величина твердості покриттів, виміряна методом наноіндентування, має складну залежність від вмісту W. Невеликі добавки вольфраму збільшують твердість до величини близько 60 ГПа, коли напруга зміщення висока (500 В, 2000 В) і знижують твердість, коли напруга зміщення мала (100 В). При збільшенні вмісту вольфраму твердість покриттів наближається до значень в інтервалі 30-40 гПа, залежно від параметрів процесу осадження. Автори пов'язують складну залежність твердості покриття із двома факторами: 1) більший розмір іонів вольфраму в порівнянні з атомами вуглецю призводить до збільшення локальної щільності покриття (цей фактор знижує твердість); 2) наявність двох типів заряджених іонів у плазмі призводить до того, що на покриття, що росте, передається більше енергії при одній і тій же величині напруги зміщення. Цей фактор призводить до більшої релаксації, і тому знижує твердість. Загальний внесок у твердість покриття залежить від співвідношення між цими двома факторами.

Дослідження [16] присвячено вивченню трибологічних властивостей вольфрамо містних алмазоподібних вуглецевих покриттів (W-DLC) в температурному інтервалі аж до 500 °С. Покриття осаджували методом фізичного осадження з газової фази на підкладки зі сталі М2 для аналізу трибологічних характеристик і на підкладках з кремнію (100) для проведення мікроструктурного аналізу. Трибологічні випробування проводили на

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

повітрі, як контртіло використовували диск із алюмінієвого сплаву 319 Al. Відпал покриттів проводили протягом 1 години при температурі 100, 200, 300, 400 і 500 °С, після чого зразки з покриттями охолоджували та аналізували їхню структуру методом спектроскопії.

На рисунку 1.8 наведено експериментальну криву залежності швидкості зносу досліджуваних покриттів від температурних умов експерименту. Видно, що в інтервалі температур від 25 до 500 °С можна виділити три стадії, на яких трибологічна поведінка покриттів W-DLC відрізняється. В інтервалі температур від кімнатної до 100 °С швидкість зносу зростає. При кімнатній температурі коефіцієнт тертя покриттів низький  $K_{тр}=0,2$ .

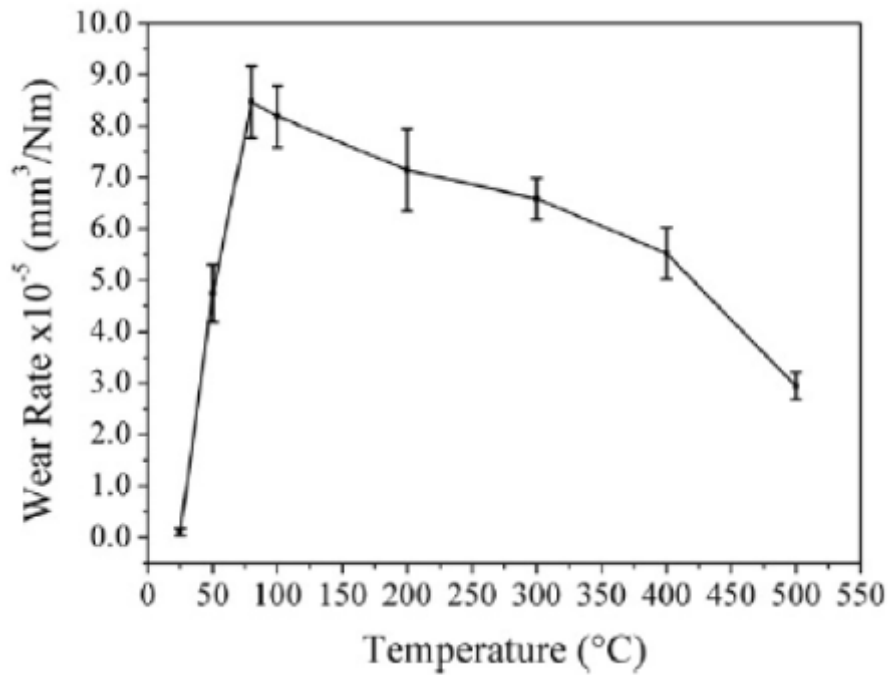


Рисунок 1.8 – Залежність швидкості зношування покриттів W-DLC від температури.

При температурах в інтервалі 100-300 °С швидкість зносу зменшується, коефіцієнт тертя досягає значення  $K_{тр} = 0,6$ . В інтервалі температур 400-500 °С швидкість зношування зменшується, коефіцієнт тертя зменшується до відповідних значень при кімнатній температурі  $K_{тр}=0,18$ .

Методом скануючої електронної мікроскопії виявили, що причиною зменшення швидкості зносу в інтервалі температур 100-300 °С є адгезія алюмінію. А формування перехідного шару на контртілі є причиною низького коефіцієнта тертя. За допомогою аналізу методом Раманівської спектроскопії встановлено, що за низьких температур перехідний шар насичений вуглецем, а при 400 °С перехідний шар складається з оксиду вольфраму. Дані, отримані методами ПЕМ та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для покриттів при температурах 400 °С та 500 °С, вказують на те, що тонкий (товщиною 20 нм) шар оксиду вольфраму формується на поверхні покриттів. Таким чином, перехідний шар, збагачений оксидом вольфраму, може бути причиною зменшення коефіцієнта тертя при температурах понад 400 °С.

Вплив температури на дифузію вольфраму в аморфному вуглеці обговорювався у роботі [17]. Покриття, досліджувані в цій роботі, були вирощені на кремнієвих підкладках шляхом прямого осадження іонів низькоенергетичних при кімнатній температурі методом іонно-променевого осадження з поділом по масах частинок. Вольфрам, мідь та срібло були використані для вивчення дифузії металів у та-С вуглецю. Спектри, отримані методом Резерфордського розсіювання, свідчать про те, що до температур відпалу 1000 °С не спостерігаються дифузійні процеси у зразках, що містять вольфрам. У процесі відпалу при температурі 1200 °С та-С вуглець перетворюється на графіт, що говорить про можливість процесу дифузії вольфраму у вуглецевій матриці.

З проведеного аналізу науково-технічної літератури можна дійти невтішного висновку, що дуже мало робіт присвячено дослідженню трибологічних властивостей вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом. Внаслідок цього проведення досліджень у цьому напрямі є актуальним. Дослідження трибологічних властивостей С:W покриттів дозволять розширити сфери їх застосування.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## 1.7 Властивості алмазоподібного покриття у поєднанні вуглецю з азотом

Порівняно недавно розроблений інший матеріал на основі вуглецю, близький до а-С за зносостійкістю. Це – аморфний нітрид вуглецю (CN<sub>x</sub>), який у вигляді захисних покриттів на жорстких дисках пам'яті успішно конкурує з алмазоподобним вуглецем. У роботі [18] повідомляється також про унікальну еластичність CN<sub>x</sub>, котрий має фуллереноподібну структуру.

Спочатку цей матеріал отримували методом магнетронного розпилення [19]. В ньому містилося близько 20 ам.% азоту, і переважали. sp<sup>2</sup> зв'язки. Матеріал мав чітко виражену графітну пластинчасту структуру із сильними поперечними зв'язками. Мікротвердість становила 10 - 20 ГПа, модуль пружності – не більше 40 – 120 ДПа. Зазвичай фуллереноподібний CN<sub>x</sub> має вищу термостабільність, ніж а-С, причому ступінь цієї стабільності залежить. від температури отримання цього матеріалу і від типу зв'язку азоту у ньому [19].

Пізніше було показано, що фуллереноподібний CN<sub>x</sub> може бути отриманий методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) при лазерній абляції графіту в атмосфері азоту. Покриття, отримані в цих умовах, характеризуються менш упорядкованою структурою, значно вищими твердістю (до 30 ГПа) і модулем пружності (біля 200 ГПа) [21, 22]. Це вже набагато ближче до відповідним характеристикам плівок а-С, вирощених методами ІЛО та ОФВДП (осадженням з фільтрованої вакуумно-дугової плазми).

У пресі є також відомості про синтез CN<sub>x</sub> покриттів із застосуванням електродугового випаровування графіту, у тому числі – і методом ОФВДП або при напуску азоту в робочу камеру [23], або за впливу потоку іонів на вуглецевий, що осаджується, конденсат [24]. Яким ж перевагами перед а-С покриттями володіють покриття з CN<sub>x</sub> відносно зниження коефіцієнта тертя

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40

та захисту від зносу тертям. Відповісти на це питання непросто, оскільки властивості як а-С, так і CNx можуть помітно залежати від конфігурації використовуваних технологічних систем. Найвний досвід використання а-С та CNx показує також, що ці матеріали поведуться по-різному залежно від умов експлуатації. Так, наприклад, широко відомо, що для а-С характерні низький коефіцієнт тертя і висока зносостійкість у вологому повітрі при помірному стані і низьких температурах (не вище 300 °С). Разом з тим, останнім часом CNx успішно заміняє а-С як захисні покриття на деяких типах магнітних дисків завдяки вдалому поєднанню високої зносостійкості та активного зчеплення з поверхневим мастильним шаром.

Осадження покриттів. Формування наступних покриттів здійснювалося на установці, схема якої представлена на рис. 1.9.

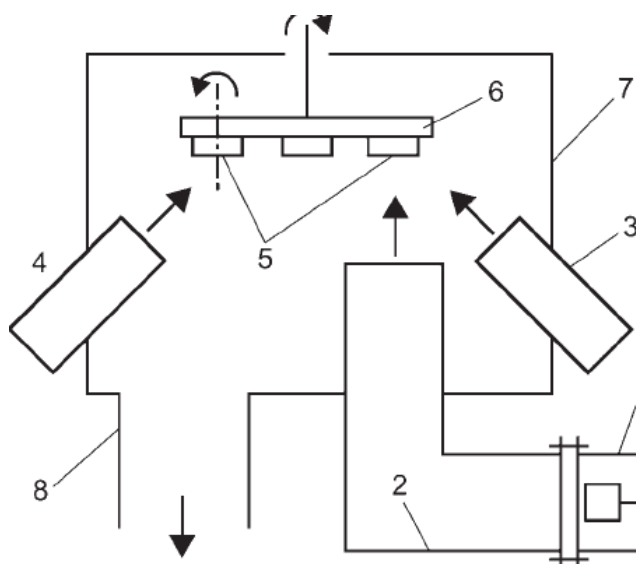


Рисунок 1.9 – Схема експериментальної установки

Як джерело вуглецевої плазми використовувався вакуумно-дуговий генератор 1 плазми з графітовим катодом, оснащений магнітоелектричним фільтром 2 для очищення плазми від макрочастинок (крапель та твердих уламків) катодного матеріалу. Підложкоутримувач 6 в камері 7 був розміщений на відстані 70 мм від вихідного торця плазмового фільтра. На поверхні підкладко-тримача закріплювалися шість зразків - підкладок.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		41

Обертання підкладкотримача навколо осі, зміщеної щодо осі фільтра, дозволяло отримувати покриття з рівномірним розподілом товщини на всіх шести зразках. Зразки (діаметр 25,4 мм) для трибологічних досліджень були виготовлені зі сталі 440С, а для вимірювань напруження в плівках - із Si<100>. Перед тим як помістити зразки у вакуумну камеру їх піддавали ультразвуковій очистці в ацетоні. Початковий вакуум у камері був на рівні  $4 \times 10^{-6}$  Па. Перед нанесенням покриттів поверхня зразків очищала тліючим розрядом в аргоні при тиску 6,7 Па і напрузі 1 кВ. Температура підкладки при нанесенні а-С покриттів підтримувалася на рівні 100°C, а при осадженні CNx конденсатів – на рівні 300° С. Підігрів підкладок виконувався джерелом ІЧ випромінювання, розміщеним з тильного боку підкладкотримача. Формування покриття починали з осадження підшару титану завтовшки 50 нм (методом магнетронного розпилення в аргоні). На підшар титану брали в облогу перехідний шар  $Ti_{1-y} C_{1-y}$  товщиною 100 нм. При цьому поступово збільшували від 0 до 1, перемінно включаючи процеси магнетронного розпилення та ОФВДП, і тим самим регулюючи співвідношення усереднених швидкостей осаджування титану і вуглецю. На перехідний шар наносили зовнішній шар а-С або CNx товщиною 500 – 600 нм. При осадженні CNx покриттів використовували джерело атомарного азоту НД25 (розробка Oxford Applied Research, Inc.). Азот у камеру напускався через керамічну трубку, що підігрівається, всередині якої підтримувався високочастотний розряд потужністю 500 Вт. Під дією цього розряду відбувалася дисоціація азоту. Іони на вихідному кінці трубки затримувалися, а атоми азоту надходили на підкладку. Швидкість осадження а-С і CNx становила ~15 нм/хв.

Аналітичні дослідження. Хімічний склад визначався методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Покриття піддавалися розпорошенню потоком іонів аргону з енергією 5 кеВ протягом 10 с при куті падіння 30° С і швидкості розпилення близько  $0,7 \times 10^8$  е/с. Цього було достатньо,

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

але для видалення поверхневих вуглеводневих і гідроксильних забруднень, абсорбованих під час перебування покриттів у повітряну атмосферу лабораторії. Встановлено, що вміст кисню в покриттях вбирається у 0,5 ат. %. Тип гібридизації валентних електронів атомів вуглецю визначали методом Раманівської спектроскопії із застосуванням приладу Renishaw Ramascope 2000, оснащеного аргоновим іонним лазером (514,3 нм).

Механічні та трибологічні випробовування. Величина внутрішніх напружень визначалася за різницею між радіусами кривизни кремнієвих пластинок до та після нанесення покриттів з використанням рівняння Стоні [38] у припущенні, що модуль пружності пластинки дорівнює 180,5 ГПа.

Механічні властивості покриттів визначалися за допомогою приладу Nanoindentor XP з алмазним індентором Берковича. Фрикційні та випробування на зношування проводилися з використанням трибометра з парою тертя диск-сфера, розміщеної в герметичній камері. Випробування проводились при атмосферному тиску в сухому азоті та вологому повітрі (відносна вологість (ВВ) становила 45% при 25 °С). Азот був дуже сухим: його одержували шляхом випаровування рідкого азоту. Перед тим, як ввести азот у камеру, його пропускали через гранульований вологопоглинач. Перед початком випробувань камеру трибометра промивали таким азотом на протязі трьох годин. В результаті, домішки вологи в азоті не перевищували порога чутливості датчика вимірювача вологості (< 1%). Як сферичні індентори використовувалися кульки діаметром 6,35 мм з сталі 440С та з карбїду кремнію. Випробування проводились у наступному режимі: навантаження 100 Г, швидкість обертання 200 об/хв, швидкість ковзання 125 - 200 мм/с. Один оберт диска (цикл) відповідав шляху ковзання близько 5 см. Коефіцієнт тертя записували для 104 циклів ковзання, що було достатньо для встановлення стаціонарного режим тертя. Для аналізу плівок тертя, які формувалися у плямі зносу на кульці і в доріжці тертя на диску, використовували методи оптичної мікроскопії та Раманівську спектроскопію.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

Площу поперечного перерізу доріжки тертя отримували з допомогою контактного профілометра. Отримані таким способом значення поперечних перерізів сліду (доріжки) тертя використовувались для знаходження величин нормального коефіцієнта зносу ( $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ) шляхом обчислення об'ємного зносу та дії його на навантаження і довжину шляху ковзання.

Хімічні зв'язки та склад покриттів. РФС аналіз а-С плівок виявляє тільки вуглець з  $\text{C1s}$  енергетичним піком зв'язку на 284,8 еВ. На рис. 1.10 наведено Раманівський спектр покриття. Спектр має одиночний максимум в області  $1560 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про високу якість а-С. Найкраще спектр відповідає суперпозиції двох гауссіанів (на рисунку не показано): один з максимумом на  $1565 \text{ см}^{-1}$  (відомий як G-пік) та інший – на  $1381 \text{ см}^{-1}$  (D-пік). Відношення  $I(\text{D})/I(\text{G})$  дорівнює приблизно 0,3. Це говорить про те, що плівки а-С, отримані дуговим методом, характеризуються переважно  $\text{sp}^3$  зв'язками [26]. Фактично, спектр, наведений на рис. 1.10, ідентичний Раманівським спектрам безводневого алмазоподібного вуглецю, отриманого методами ІЛО та ОФВДП, коли переважна концентрація  $\text{sp}^3$  гібридизації міжатомних зв'язків була встановлена іншими аналітичними методами [26].

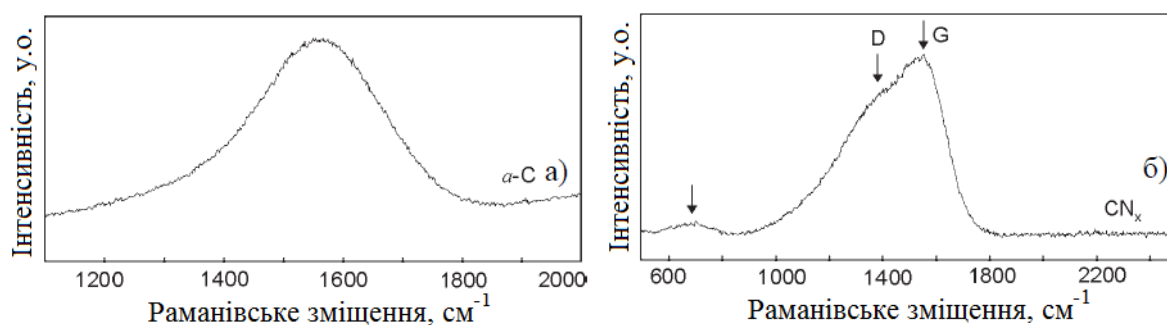


Рисунок 1.10 – Раманівські спектри а-С і  $\text{CN}_x$  покриттів.

РФС аналіз показав, що у  $\text{CN}_x$  міститься 10% азоту. Енергія  $\text{C1s}$  зв'язку була нижчою, ніж для а-С покриттів, і дорівнювала 284,4 еВ (рис. 1.11). У роботі [27] висловлено думку про суперпозицію енергії зв'язку для  $\text{sp}^2$  складової та вищої (приблизно на 1 еВ) енергії зв'язку для  $\text{sp}^3$

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

компоненти. Зміщення C1s піку для CN<sub>x</sub> вказує на значний внесок sp<sup>2</sup> гібридизації. Цим можна також пояснити розширення C1s піку для CN<sub>x</sub> покриттів (рис. 1.11).

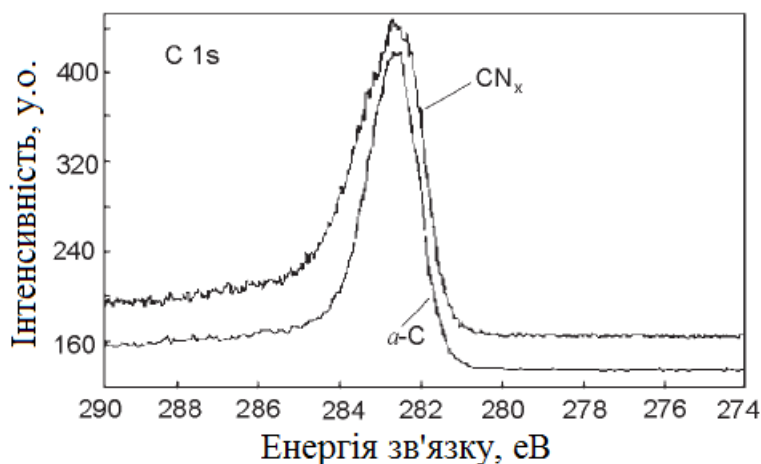


Рисунок 1.11 – C1s і РФС спектри a-C і CN<sub>x</sub> покриттів

При аналізі азотних зв'язків N1s пік розглядався як сума Гауссівських функцій (рис. 1.12). При цьому спостерігалася присутність двох домінуючих компонентів у точках 400 еВ і 398 еВ. Пік в області 400 еВ відповідає заміщення вуглецю азотом у місцях з sp<sup>2</sup> зв'язком. Природа піку на 398 еВ залишається спірною і приписується або азоту в області sp<sup>3</sup> вуглецю, або піридино-подібного зв'язку. Такі ж N1s спектри були отримані для CN<sub>x</sub> плівок, сформованих вакуумно-дуговим методом, що свідчить про ідентичність азотних зв'язків для плівок, отриманих обома методами. Раманівські спектри для CN<sub>x</sub> покриттів (рис. 1.10.б) свідчать про присутність у значній кількості фракції з графітоподібними зв'язками. Це впливає з присутності розпорядкованої графітової компоненти в області 1390 см<sup>-1</sup> на додаток до основного G-піку 1565 см<sup>-1</sup> і з поза площинних коливань в області 700 см<sup>-1</sup>, існування яких вимагає присутності графітових площин. Відповідно до інтерпретації Раманівських спектрів для безводневого аморфного вуглецю, наведеної в роботах [21, 26], спектр на рис. 1.10, б можна трактувати як свідчення формування графітних кластерів невеликих розмірів (порядку кількох нанометрів у діаметрі) в аморфній матриці покриття.

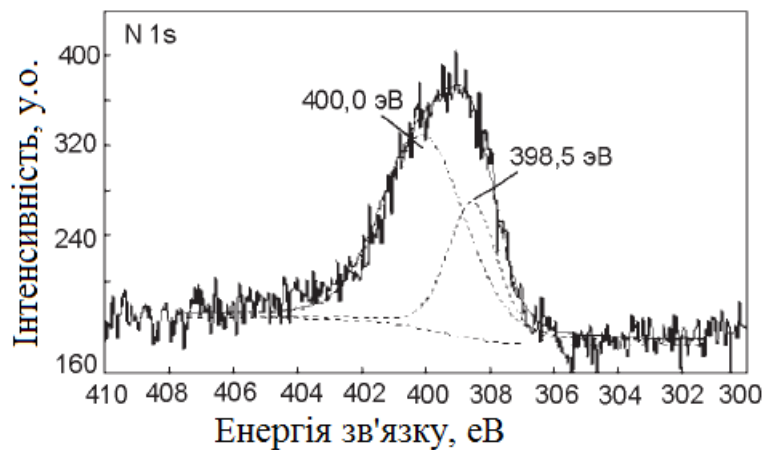


Рисунок 1.12 – N1s і РФС спектри CNx покриття

Результати аналізу рентгенівських фотоелектронних та Раманівських спектрів для зразків з CNx покриттями, наведені вище, аналогічні результатам, опубліковано ним раніше в роботах [19, 28] для фуллереноподібного нітриду вуглецю, отриманого магнетронним розпорошенням. Вигин базових площин і міжплощинні зв'язки в цьому матеріалі забезпечували йому високу твердість та еластичність. Фактично, було встановлено, що CNx містить фулерен-подібні фрагменти нанометрових розмір в аморфній матриці [21], в той час як наноструктуру CNx, отриманого методом ОФВДП ще належить вивчати. Структура CNx, мабуть, відмінна від структури a-C покриттів, які, як уже встановлено, є повністю аморфними з малим вмістом графіто-подібних зв'язків. Таким чином, встановлено, що покриття, отримані ІЛО та ОФВДП способами, аналітичними методами різняться з працею. Це говорить про взаємозамінність зазначених способів синтезу розглянутих матеріалів покриттів. В той же час спостерігалися суттєві відмінності між покриттями, що містять і не містять азот.

Механічні властивості. У табл. 1.2 для порівняння наведено механічні властивості покриттів обох типів. З наведених даних них видно, що a-C значно твердіше і жорсткіше за CNx. При твердості близько 55 гПа a-C покриття можна класифікувати як надтверді. У той же час твердість CNx покриттів (близько 30 гПа) значно вище твердості більшості інших

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

зносостійкості кераміки. Цікаво, що CN<sub>x</sub> покриття при цьому мають порівняно низький модуль пружності. Поєднання досить високі твердості зі зниженою жорсткістю є унікальною особливістю еластичних CN<sub>x</sub> покриттів з фуллерено-подібною структурою [19].

Таблиця 1.2 – Вміст азоту N, товщина h, твердість H, модуль пружності E та напруження F покриттів

покриття	N (ам.%)	h (нм)	H (ГПа)	E (ГПа)	F (ГПа)
a-C	0	670	57 ± 5	560±40	-4,9
CN <sub>x</sub>	10	620	28 ± 1	260±10	-4,4

Як і слід було очікувати, механізм процесів осадження обумовлює наявність в одержуваних покриттях напружень стиснення. З табл. 1.2 видно, що рівень напружень у покриттях обох типів приблизно однаковий.

Трибологічні показники. Результати випробувань покриттів на тертя при ковзанні по сталевій кульці в повітрі з відносною вологістю 40% наведено у табл. 1.3. На рис. 1.13 наведено запис коефіцієнтів тертя в процесі випробувань в наведених умовах зразків з a-C і CN<sub>x</sub> покриттями. Видно, що a-C покриття відрізняється низьким коефіцієнтом тертя (близько 0,1), тоді як к.т. CN<sub>x</sub> покриттів становив приблизно 0,3 при високому рівні осциляцій. Отриманий результат чітко вказує на те, що присутність азоту у складі покриття веде не тільки до зміни його структури та механічних властивостей, а й сильно впливає з його трибологічні властивості.

Раніше [24] було здійснено випробування CN<sub>x</sub> покриттів, отриманих лазерним методом. Який-небудь кореляції між фрикційними властивостями покриттів та концентрацією азоту в них, що змінюється від 9 до 22 %, не спостерігалось. Після фрикційних випробувань на покриття обох типів залишалися поліровані доріжки тертя. На контактній поверхні сталевій

									Арк.
									47
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ				

кульки, яка випробовувалась у парі з а-С покриттям, спостерігалася графітоподібна “плівка перенесення” (плівка перенесена з матеріалу контртіла). Формування такої захисної плівки переносу при ковзанні по алмазоподібному вуглецю добре задокументовано в попередніх дослідженнях і трактується як результат фазового переходу  $sp^3 \rightarrow sp^2$  [29]. Для  $CN_x$  видимих слідів плівки перенесення не було виявлено, а контактна поверхня сталюї кульки мала вигляд, характерний для абразивного зношування.

Таблиця 1.3 – Середні коефіцієнти тертя покриттів.

Покриття	По сталій кульці		По кульці SiC	
	повітря	азот	повітря	азот
а-С	0,1	Не стаб.	0,11	0,09-0,7
$CN_x$	0,2-0,4	Не стаб.	0,3	0,04

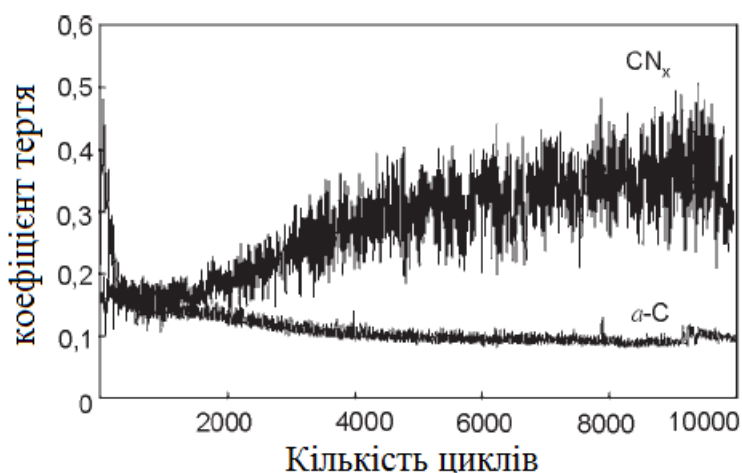


Рисунок 1.13 – Коефіцієнти тертя а-С і  $CN_x$  покриттів залежності від шляху ковзання (у циклах) по сталій кульці в повітрі (вологість 40%).

На наступному етапі випробувань вивчалася поведінка зразків з покриттями при терті в сухому азоті. Як для а-С, так і для  $CN_x$  результати випробувань у цих умовах оказались менш визначеними через великий

розкид реєстрованих величин к.т. На фоні низьких значень коефіцієнта тертя (близько 0,05) часто виникали різкі стрибки до 0,6 - 0,8. Така поведінка пари тертя могла вказувати на те, що у фрикційному контакті то з'являлася, то руйнувалася антифрикційна плівка перенесення. Стрибкоподібні варіації к.т. можна також віднести на рахунок перенесення м'якшого матеріалу сталь-кульі на доріжку тертя, що призводило до адгезійного схоплювання, і не залежало від складу покриттів. У зв'язку з цим були здійснені випробовування з кульками з карбїду кремнію, твердість якого (близько 28 ГПа) була близька до твердості покриттів (30 - 50 ГПа), що послаблювало вплив зносу кульки на фрикційну поведінку пари тертя. Результати вимірювання к.т. у вологому повітрі та в сухому азоті наведено у табл. 1.3. У вологому повітрі фрикційна поведінка покриттів була така ж, як і у разі тертя про сталевій кульці (к.т. становив величину близько 0,1 для а-С та 0,3 – для CNx покриттів). У разі сухого азоту спостерігалосся різке зниження к.т. для CNx у порівнянні зі ковзанням у вологому повітрі (рис. 1.13). Для CNx к.т. у сухому азоті знижувався до 0,03 – 0,04. У тих самих умовах к.т. для а-С коливався в межах від 0,1 до 0,7.

На рис. 1.14 наведені для порівняння коефіцієнти зносу а-С і CNx покриттів, отримані в експериментах з SiC кульками. Коефіцієнт зносу а-С покриттів був низький при терті у вологому повітрі, і різко зростає при терті в сухому азоті. Коефіцієнт зносу CNx покриттів мав деяке проміжне значення і в меншому ступені залежав від середовища, в якому відбувалося тертя. Цікаво відзначити, що знос CNx покриттів у сухому азоті був дещо вищим, ніж у вологому повітрі, хоча к.т. для цих покриттів в умовах сухого азоту був значно нижче, ніж у вологому повітрі (табл. 1.2). З метою з'ясування механізмів, відповідальних за зміни к.т. для CNx покриттів більш ніж на порядок величини (від 0,3 до вологому повітрі до 0,04 у сухому азоті), було проведено аналіз стану доріжок тертя на покриттях та в області зносу на SiC кульках. Для порівняння на рис. 1.15 наведено фотографії доріжок,

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		49

отриманих на CN<sub>x</sub> покриттях. При ковзанні у вологому повітрі формується доріжка з полірованою поверхнею без ознак хімічних або структурних перетворень (рис. 1.15, а).

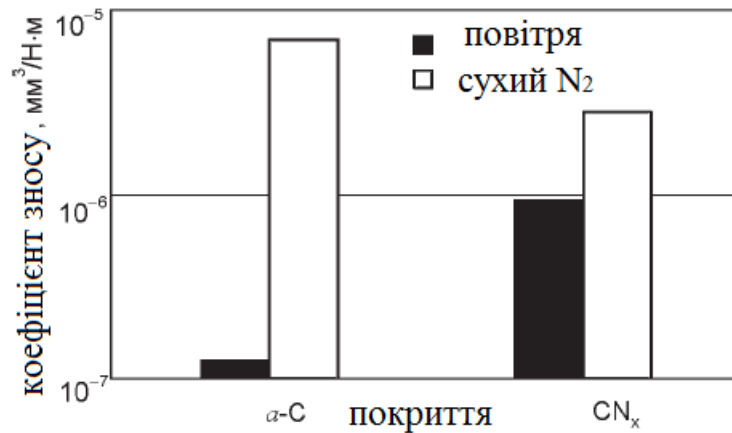


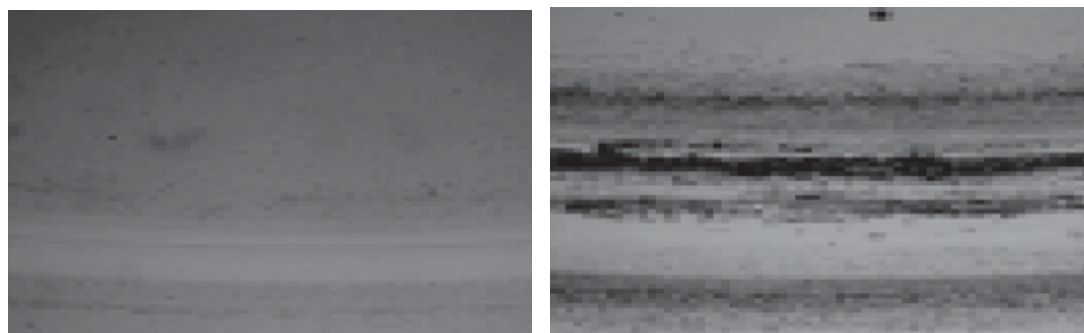
Рисунок 1.14 – Коефіцієнти зносу α-C і CN<sub>x</sub> покриттів після 10000 циклів ковзання кульками з SiC в повітрі та сухому азоті.

Частинки зносу з боків доріжки тертя були дуже дрібними, ледь помітними в оптичному мікроскопі, що й зумовлювало високу чистоту полірування поверхні доріжки. Це збігається з раніше опублікованими даними по абразивному зносу CN<sub>x</sub> покриттів, отриманих дуговим методом [28], і полірівці доріжок тертя на CN<sub>x</sub> плівках, сформованих магнетронним розпорощенням [22]. Коефіцієнти тертя, отримані у цих роботах були такі ж, (0,3 – 0,4). При ковзанні у сухому азоті (рис. 1.15, б) доріжки тертя вже не виглядали такими "чистими", як у попередньому випадку, а з боків доріжки спостерігалися скупчення великих частинок зношування, хоча к.т. при цьому був значно нижчим.

Дослідження контактної зони кульки дозволили встановити причину такого явного протиріччя між характером поверхні доріжки зносу та коефіцієнтом тертя для двох середовищ. Контактна область (пляма) кульки після випробувань у вологому повітрі виглядала полірованою з незначним кількістю частинок зносу з обох боків. У Рамановських спектрах від центральної частини контактної плями спостерігалися піки SiC, спектр від

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

часток зносу мав слабо виражений графітоподібний характер. Це говорить про відсутність процесу формування плівки перенесення в контактi, що зовсім не спів-відповідає поведінці а-С в умовах тертя у вологих середовищах. Процес полірування в таких умовах викликав, таким чином, щодо високий к.т. Щодо зносу, то висока твердість покриттів переслідувала інтенсивне їх стирання. У плямі зносу на кульці після випробувань у сухому азоті чітко спостерігалася плівка переноса із значними скупченнями частинок зносу з обох боків плями. Раманівський аналіз виявляє присутність графітоподібного аморфного вуглецю як у плівці перенесення, так і в частках зношування.



а)

б)

Рисунок 1.15 – Доріжки тертя на CNx покриттях після 10000 циклів ковзання SiC кульки в повітрі (а) і в сухому азоті.

Утворення плівки перенесення, очевидно, і є причиною того, що к.т. в сухому азоті приймає настільки низькі значення (0,03 - 0,04). Незважаючи на наявність графітоподібних структур, плівки перенесення, що формувалися при ковзанні по CNx поверхні, відрізнялися від плівок, які були типовими для а-С покриттів (див. нижче). Азот, присутній в покритті і, отже, у плівках перенесення, може сприяти розширенню умов співіснування змащувальних властивостей води до дуже малих її концентрацій в азотному середовищі. Для того, щоб повністю виключити вплив води на результати вимірювань, було проведено контрольні випробування, в котрих тертя ковзання здійснювалося в вакуумі  $10^{-7}$  Па. При цьому був зареєстрований коефіцієнт

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

тертя величиною близько 0,5. Це можна розглядати як підтвердження припущення про те, що для ефективного мастила CNx поверхні достатньо дуже незначної кількості вологи.

В експериментах з а-С покриттями графітоподібна плівка перенесення в зоні контакту з SiC формувалася як у вологому повітрі, і в сухому азоті. Проте к.т. при цьому не падав до такого низького рівня, як у випадку CNx покриття. Відомо, що графітні плівки перенесення краще працюють у вологих середовищах, що мабуть обумовлено інтерколією базових площин графіту і частичною пасивацією вуглецевих зв'язків внаслідок хемосорбції води [29]. В попередніх дослідженнях а-С покритий в азоті при відносній його вологості трохи більше 2% коефіцієнт тертя становив всього 0,03 - 0,07. Водночас коефіцієнт тертя а-С у вакуумі різко підвищувався. Можливо, що навіть незначної кількості молекул води в "сухому" азоті вже достатньо для зниження к.т. а-С покриттів, інше пояснення цього явища може полягати в тому, що азот сам по собі може служити мастилом, внаслідок абсорбції його молекул на активованих площинах графіту, подібно але тому зниження к.т., яке спостерігалось авторами роботи [29] в експериментах з графітом в інертних газах.

У експериментах особлива увага зверталася на те, щоб знизити вологість до рівня трохи більше 1%. Коефіцієнти тертя в сухому азоті а-С плівок коливалися в межах між 0,08 та 0,8 (табл. 1.3), що свідчить про нестабільність характеристик графітоподібних плівок перенесення. У тому ж сухому середовищі стабільність тертя плівок CNx була значно вищою (рис. 1.13). Цей результат може розглядатися як доказ того, що азот, що міститься в CNx покриттях і, отже, у плівках переносу, відіграє важливу роль у формуванні антифрикційних прошарків між площинами графіту при дуже малих рівнях концентрації вологи. Порівняльні випробування показують, що а-С плівки мають явну перевагу перед CNx покриттями, забезпечуючи нижчі коефіцієнти тертя та зносу. Чистіші контакти тертя спостерігаються під час

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		52

використання CNx. При цьому має місце полірування контртіла без утворення плівок перенесення та великих уламків (часток) тертя. У сухому середовищі CNx покриття забезпечують дуже низький, близько 0,03, коефіцієнт тертя, що не рятує покриття від зносу. Робочий ресурс CNx покриттів, які випробовувалися на тертя з SiC кульками в сухому азоті, становив близько 25000 циклів.

Порівняння а-C та CNx покриттів показало, що а-C покриття є надтвердими та жорсткими, в той час як CNx покриття мають у собі досить високу твердість та знижену жорсткість з виключно високою еластичністю.

Як а-C, так і CNx є чудовими триботехнічними матеріалами, проте їх фрикційні характеристики дещо відрізняються один від одного. Це дозволяє при рішенні інженерних завдань оптимізувати характеристики пар тертя з урахуванням конкретного середовища та інших умов їх експлуатації. Так, наприклад, а-C переважно використовувати у вологих середовищах, і пріоритетним є зниження втрат тертя. З іншого боку, якщо основною вимогою є дзеркальне полірування доріжки тертя при малих розмірах частинок зносу, то вибір має бути зроблено на користь CNx. Цей матеріал є також дуже перспективним для використання його в умовах тертя в сухому азоті. Порівняння отриманих результатів свідчать про те, що триботехнічні та механічні властивості а-C і CNx практично не залежать від того, яким методом вони отримані - МОВ або ОФВДП. Отже, при вирішенні а-C та CNx плівок ці методи можна вважати взаємозамінними. В свою чергу, це відкриває можливість переходу до заміни комерційних покриттів, отримуваних лазерним методом, аналогічними покриттями, що отримують більш дешевим і продуктивним вакуумно-дуговим методом.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		53

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ

### 2.1 Обладнання та матеріал для досліджень

Вуглецеві покриття, леговані вольфрамом, одержані імпульсним вакуумно-дуговим методом з використанням модернізованої установки УВНПА-1-001 на пластинках із твердого сплаву.

Випробуваний зразок. Послідовність осадження CW на твердий сплав.

1. Зразок протерли ацетоном
2. Очищення ультразвуком в ацетоні, зразок стоїть на ребрі, час 10 хвилин.
3. Зразок протерли ізопропіловим спиртом та висушили у муфельній печі.
4. Зразок закрили в дюралюмінієвому пристосуванні та розмістили в центрі каруселі.
5. Очищення Ag – 10 хв без усунення, 5 хв усунення (плавне збільшення до 650 В)  $U=2$  кВ  $I=67$  мА
6. Очищення Ti - 2 хв (30с/10с), 650 В
7. Підшар Ti – 2 хв (30с/10с), 200 В
8. Осадження CW - 8500, 2 Гц. Катод із трьома вставками W розташованими трикутником ближче до центру. Температура зразка після відкриття камери – 61 градус за даними термопар  $R \sim 1,5$  кОм  $Hr \approx 1$  мкм

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						54
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## 2.2 Методика нанесення покриттів на зразки

Метод для отримання покриттів легованих вольфрамом полягає у розпиленні складеного катоду з вольфраму та графіту.

Схема пристрою наведена на рисунку 2.1 [5-7]. Джерело живлення має на увазі під собою ємнісний накопичувач ЄП; заряджений джерелом постійного струму. Витратний складовий катод 2, який виготовлений графіту та вольфраму, підключений до негативного виведення ємнісного накопичувача ЄП, а анод 3 підключений до позитивного виводу накопичувача. Ініціація розряду в системі відбувається з використанням блоку підпалення БП, що генерує імпульсним потоком плазми в напрямку катода 2. Це сприяє появі катодних плям на торцевій поверхні катода. Прискорений пучок плазми вуглецю в напрямку до підкладки 6 генерується катодними плямами.

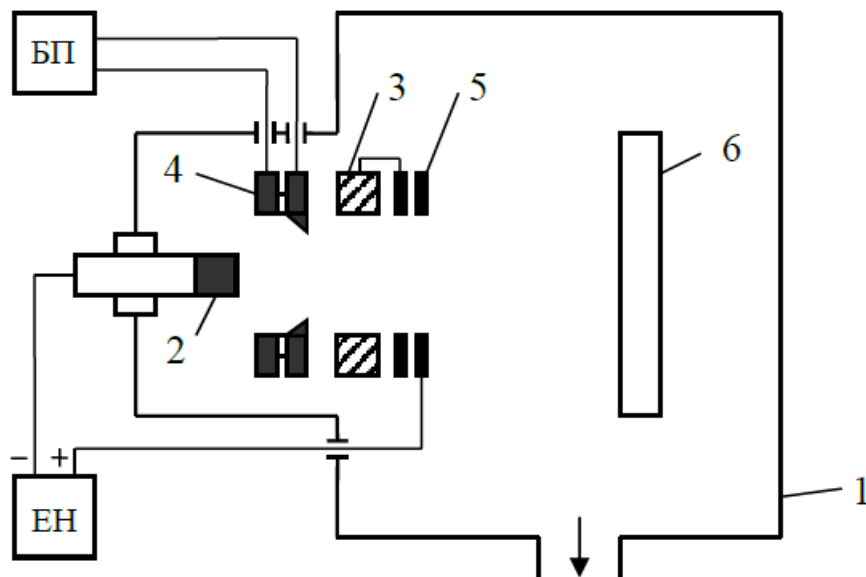


Рисунок 2.1 Схема пристрою для нанесення покриття:

1 – вакуумна камера; 2 – складовий катод з графіту та вольфраму; 3 – анод;  
4 – вузол підпалу; 5 – фокусувальний соленоїд; 6 – підкладка; ЄП – ємнісний  
накопичувач; БП – блок підпалу.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		55

Імпульсні системи характеризуються рядом переваг. Змінюючи частоти проходження імпульсів можна регулювати тепловий режим підкладки в інтервалі 50 – 150 °С. Також можна регулювати енергію іонів. Імпульсний метод характерний високою щільністю нанесення покриттів пов'язаний з високою швидкістю осадження ( $1 \cdot 10^4$  Å/с при тривалості розрядного імпульсу 400 мкс та амплітуді струму 3 кА на відстані 35 см від катода).

Гнучкість керування параметрами плазми та гарна відтворюваність характеристик вуглецевих покриттів, що осаджуються, дозволяє успішно застосовувати даний метод у галузі мікротехнології та нанотехнології [1].

Основним недоліком вакуумно-дугових пристроїв є велике кількість макрочасток у продуктах ерозії катода. Це призводить до поганих властивостей одержуваних покриттів. Цей недолік можна усунути, використовуючи очищувальні пристрої плазмового потоку від макрочасток, які засновані на електромагнітному поділі заряджених та незаряджених частинок [3].

### 2.3 Обладнання вакуумно-дугової установки

На рисунку 2.2 показаний загальний вигляд спеціалізованої вакуумної установки нанесення нанорозмірних покриттів УВНІПА-1-013. Установка має нове джерело плазми – сучасні блоки та управління мікроконтролерів. Також вона має безмасляну систему відкачування.

На рисунку 2.2 цифрою 1 позначено вакуумний блок; 2 – стійка живлення та управління; 3 блок зміщення; 4 – блок живлення газового іонного джерела; 5 – блок керування імпульсним джерелом металеві плазми; 6 – блок керування вакуумною системою; 7 – блок керування імпульсним джерелом вуглецевої плазми; 8 – блок зарядки ємнісного накопичувача.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		56

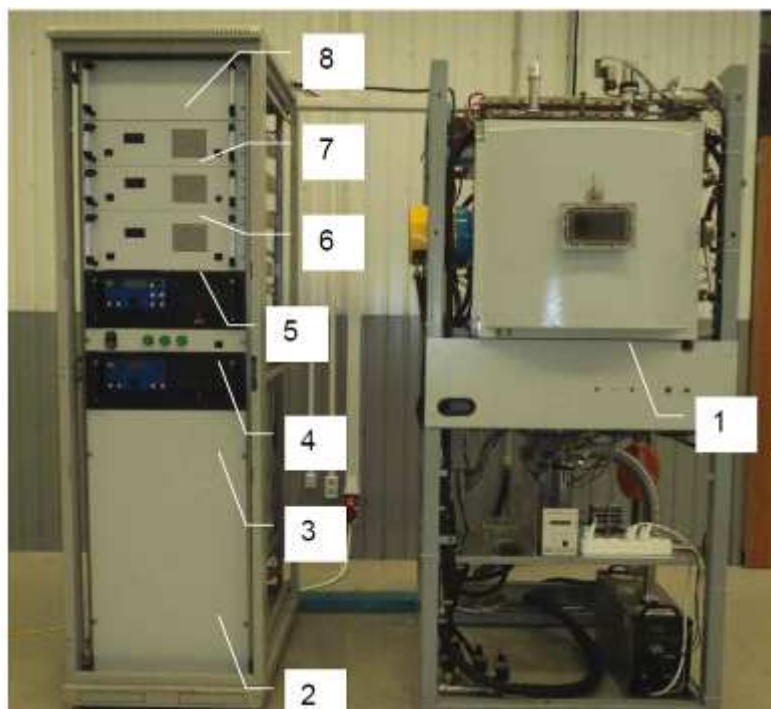


Рисунок 2.2 – Загальний вид спеціалізованої вакуумної установки для нанесення нанорозмірних покриттів УВНПА-1-013.

Покриття наносили на установці УВНПА-1-013 за такою методикою:

Для нанесення покриття, товщиною 200 нм, ми задали 3500 імпульсів.

Катод складався з двох складових частин: вуглецю та вольфраму, ємність накопичувача – 1000 мкФ, напруга зарядки накопичувача – 360 В, частота проходження імпульсів розряду – 1 Гц, тиск у камері становив  $3,2 \cdot 10^{-3}$  Па. Попередньо вакуумну камеру відкачували до тиску  $10^{-3}$  Па і проводили очищення поверхні кремнію від забруднень та природного окисного шару: включали джерело живлення, напруга розряду 2 кВ, струм 54 мА та шляхом іонного бомбардування іонами аргону при тиску  $2,4 \cdot 10^{-2}$  очищаємо зразок протягом 10 хв. Температура зразка після того, як його вийняли з камери, становила 43 градуси за Цельсієм.

Перед тим, як наносити покриття, проводили очищення зразка, проводили за допомогою ультразвукової ванни, помістивши туди зразок монокристалічного кремнію. Очищення тривало 20 хв. Після проведення

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		57

відпал при 150 градусів за Цельсієм при витримці 20 хв, щоб висушити зразки. Розміри зразків дозволяють використати ультразвукову ванну Аоуе 9030 рисунок 2.3. Вона застосовується для очищення ультразвуком металевих виробів від полірувальних паст, індустриальних масел та від залишків каніфолі на друкованих платах, жирів та інших забруднень. Ультразвукове очищення дозволяє очистити деталі від сильного забруднення проходить набагато краще, швидше та безпечніше, ніж будь-який інший метод очищення. Потужність генератора ультразвуку у ванні Аоуе 9030 гарантує ефективне очищення від важких масел, нальоту, восків, тощо. Напруга живлення - 220 В. Інші технічні характеристики наведені в таблиці 2.1.



Рисунок 2.3 – Ультразвукова ванна Аоуе 9030

Якісне очищення поверхонь зразка від забруднень забезпечується завдяки явищу, що називається кавітацією. Пристрій оснащений ультразвуковим випромінювачем котрий генерує коливання певної звукової частоти, за рахунок якої в миючому розчині з'являються пружні хвилі результатом яких є бульбашки газу. Ці бульбашки мають короткий період існування та схлопуються. Такий процес триває на протязі усього впливу ультразвукових хвиль на необхідний миючий розчин.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		58

Під час захоплення бульбашок виникає певний імпульс тиску та мікроструму, але в локальній зоні збільшується температура. Як наслідок, оброблювані поверхні піддаються частому гідродинамічному впливу, що і забезпечує ефективне видалення бруду. Завдяки течіям і мікрострумам миючий розчин починає проникати в важкодоступні місця, що забезпечує миття виробів будь якої конфігурації.

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики ультразвукової ванни Аоуе 9030

№	Тип	Ультразвукова ванна
1	Частота ультразвуку, Гц	40000
2	Корисний об'єм, мл	500
3	Габарити резервуару (внутрішні), мм	165x85x45
4	Габарити пристрою, мм	185x150x100

Під час ультразвукового очищення (УЗВО) забруднення розчиняються і переходять в розчин, а ефективність УЗВО суттєво підвищується за рахунок комбінаторної дії на поверхню ультразвукових хвиль і миючих реагентів. У цілому процес УЗВО всередині УЗ-ванни містить наступні операції:

- 1) промивання виробів проточною водою;
- 2) заповнення ванни розчином з розчиненими в ньому певними миючими засобами;
- 3) очищення;
- 4) злив миючого розчину та обов'язкове промивання виробів проточною водою.
- 5) Після цього, очищені інструменти та обладнання розміщаються в сушильну камеру та, при необхідності, направляються на дезінфекцію.

## 2.4 Методика дослідження кристалічної структури та фазового складу

Розмір параметра решітки кристалів становить зазвичай кілька десятих нанометра (кілька  $\text{Å}$ ). Довжина хвилі рентгенівських променів становить також кілька десятих нанометра, тобто, порядок цих величин однаковий. Тому рентгенівські промені вважаються надійними приладами на дослідження структур кристалів. Нижче наведено основні принципи структурних досліджень за допомогою електронних та нейтронних коротких хвиль. Завдяки дифракції рентгенівських променів на площинах ґрат не відбувається при цьому безпосереднього відображення структури, а виникає так звана зворотна решітка. Сімейства площин виходять у вигляді точок.

Дифракція рентгенівських променів. Якщо рентгенівські промені монохроматичні, тобто, рентгенівські промені з однією певною довжиною хвилі  $\lambda$ , під кутом  $\nu$  потрапляють на мережеві площини одного сімейства, вони там відбиваються (рис. 2.4). Окремі мережні площини сприймаються при цьому типово як дзеркальні поверхні, які пропускають частину падаючого випромінювання без зміни напрямку. Інша частина відбивається, причому, як і оптиці світла, повинна мати значення рівності: кут падіння дорівнює куту віддзеркалення.

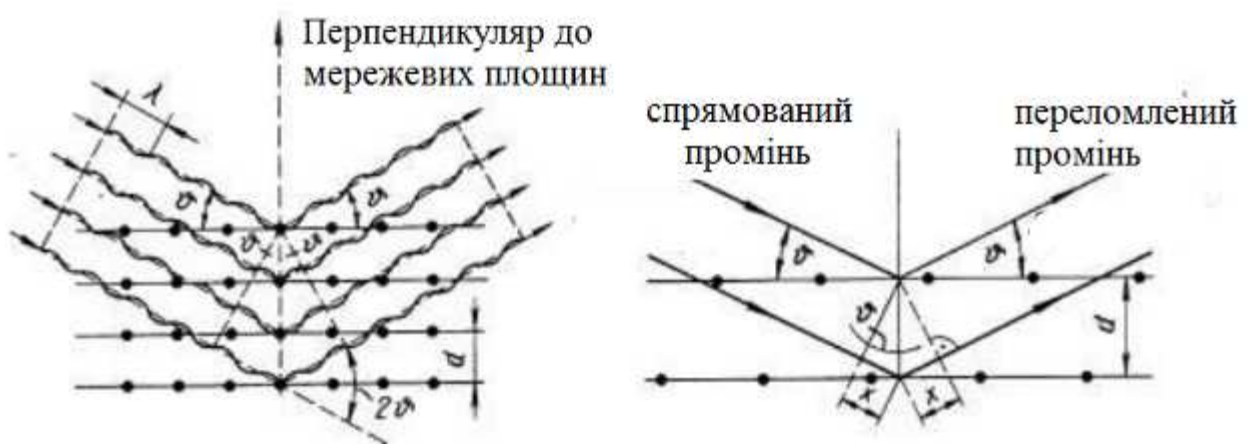


Рисунок 2.4 – Дифракція рентгенівських променів

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		60

До основних методів дослідження кристалічної структури та фазового складу зразків, що досліджуються в даній роботі, відносяться:

- Рентгеноструктурний аналіз (РСА).
- Електронна мікроскопія, що просвічує (ПЕМ).
- Растрова електронна мікроскопія (РЕМ).

Одним із найефективніших методів вивчення будови кристалічних речовин є рентгенографія.

Рентгенографія ділиться на 2 типи:

1. рентгеноструктурний аналіз (РСтА);
2. Рентгенофазовий аналіз (РФА).

Перший метод є найбільш загальним та інформативним і дозволяє однозначно визначити всі деталі кристалічної структури (координати атомів тощо) [17]. Об'єктом дослідження в РСтА є монокристал. Другий метод дозволяє ідентифікувати речовину та визначити деякі параметри кристалічної структури. Об'єктами дослідження РФА є полікристалічні зразки.

Завдання методів.

1. Ідентифікація твердої фази.
2. Якісний та кількісний фазовий склад.
3. Визначення типу кристалічних структур.
4. Визначення параметрів елементарних осередків.
5. Дослідження будови твердих розчинів.
6. Дослідження діаграм стану "склад - властивість".
7. Вивчення фазових переходів (зокрема поліморфних).
8. Вивчення структурних змін за зовнішніх впливів: - термічне розширення; - Деформації.
9. Виявлення реальної структури: - Дефекти; - Текстура; - Атомна розпорядкованість; - Розмір кристалітів; - Товщина плівки.
10. Визначення координат атомів, а отже: - Довжин зв'язків; - Валентних кутів.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		61

11. Вивчення розподілу електронної щільності, отже: - визначення типу хімічного зв'язку.

2.5 Методика дослідження кристалічної структури та фазового складу. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

Для проведення рентгенофазового аналізу зразків використовували рентгенівський порошковий дифрактометр SmartLab - Rigaku (з анодом, що обертається,  $\text{CuK}\alpha$  - випромінювання, Ni фільтр). Зовнішній вигляд дифрактоміру зображено на рисунку 2.5. Діапазон зйомки 25–90 град  $2\theta$ , крок 0,02 град. Для визначення фазового складу використовували швидкість зйомки 3 град/хв, для визначення структури та параметрів кристалічних ґрат – 1 град/хв.



Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд дифрактоміру SmartLab – Rigaku.

SmartLab - найновіший дифрактометр високої роздільної здатності доступний сьогодні. Можливо, найоригінальнішою особливістю системи є експертна система Guidance, яка надає користувачеві інтелектуальний

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		62

інтерфейс, який допоможе вам провести кожен експеримент. Це подібно до присутності експерта біля вас.

Ефективність.

Система оснащена вертикальним  $\theta/\theta$  гоніометром високої роздільної здатності, багат шаровими рентгенівськими дзеркалами (СВО оптика), in-plane геометрією, і 9 кВт джерелом випромінювання з анодом, що обертається (рис. 2.6).

Можливості.

Автоматичне юстирування всієї системи з повністю автоматизованою оптичною системою та експертним програмним пакетом Guidance дозволяє легко переналаштовувати систему для різних завдань.

Оновлена система дифракції рентгенівських променів володіє високоінтенсивними потоками PhotonMax, виключаючи незручність підготовки та перемикання індивідуальних детекторів для різних застосувань. Детектор NuPIX-3000 використовують для того, щоб отримати 2D формату дифракційні картки порошку, що можуть бути оброблені для того, щоб виконати головний якісний аналіз за рахунок використання всіх 2D даних по картині.

Визначення фазового складу досліджуваних зразків проводили за стандартною методикою: реєстрація дифрактограм, LPA – корекція (поправки Лоренца, поправки на поляризацію, поглинання), згладжування, віднімання фону, віднімання  $K\alpha$ -ліній, профільний аналіз, визначення інтенсивності рефлексів та міжплощинних фаз за допомогою бази даних порошкових рентгенографічних стандартів PDF (JCPDS ICDD) PDF-2 [19].

Методом графічного аналізу проводили індикування кристалічної структури за допомогою програмного забезпечення PDXL (RIGAKU, Японія).

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		63

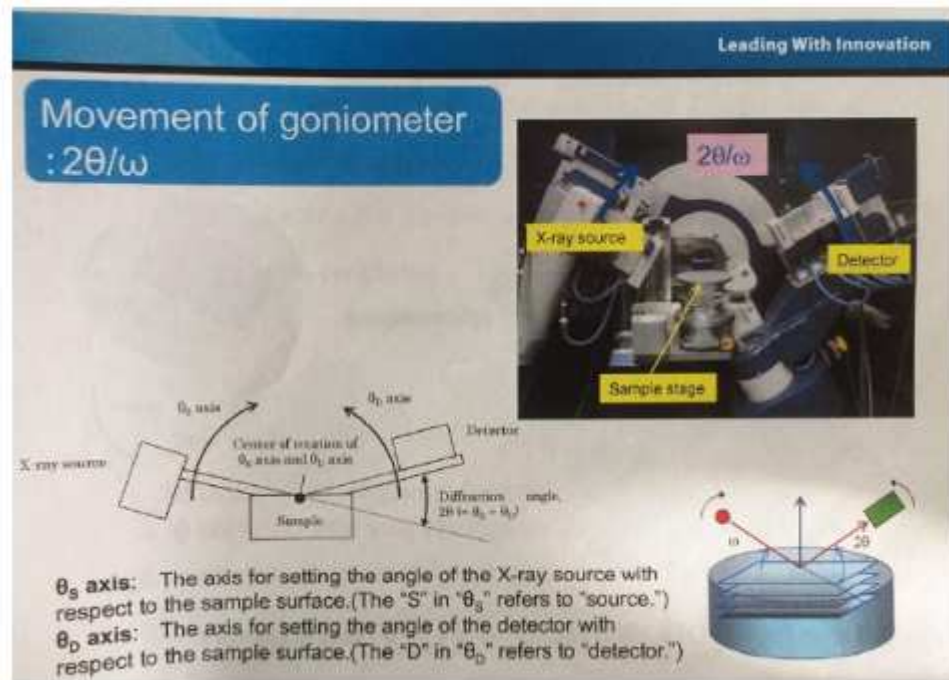


Рисунок 2.6 – Система оснащена вертикальним  $\theta/\theta$  гоніометром високої роздільної здатності.

## 2.6 Методика вимірювання мікротвердості

З метою механічних тестувань нанопокриттів потрібно використовувати способи, що мають величезну локальність. В основу їх може бути покладено перевірку на твердість. До подібних способів належать встановлення твердості напилення за допомогою їх продавлювання і наноіндентування. Їх застосування встановлює ймовірність формування як одно-, так і багато шарових захисних покриттів з унікальними якість, що залежать від матеріалу і структури підкладки, товщини напилення та його хімічного складу, поєднання різних відповідно до хімічного складу шарів і т. п. Головним методом оцінки автоматичних якостей напилення вважається визначення мікротвердості. Під впливом постійного навантаження  $P$  покриття протягом конкретного періоду вдавлюють алмазний кінцевик і далі вимірюють масштаби набутого відбитка. Більш відомий кінцевик у вигляді алмазної чотиригранної піраміди з квадратною основою та кутом при

									Арк.
									64
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

вершині 136°. Зазвичай випробування проводять за способом відновленого відбитка [17], при якому вимірюють діагональ відбитка  $d$ , мм після зняття навантаження  $P$ , Н. Значення твердості розраховують за формулою:

$$HV = (P/S) = 0,19(P/d^2), \quad (2.1)$$

де  $S$  - площа відбитка чотиригранної піраміди з кутом при вершині 136°.

Між глибиною проникнення індентора  $h$  та діагоналлю його відбитка  $d$  існує співвідношення:

$$h = 0,14d. \quad (2.2)$$

Розвиток нанотехнологій та створення субтонких нанопокриттів, а також шаруватих композицій на їх основі вимагало розробки нових підходів до виміру твердості. Визначається це наступними причинами. При вимірюванні мікротвердості покриттів навантаження на індентор  $P$  має бути тим меншим, чим тонший шар покриття. У свою чергу зниження навантаження  $P$  призводить до зменшення розміру відбитка  $d$ .

Існуюча апаратура для вимірювання мікротвердості дозволяє при суворій регламентації шорсткості поверхні  $Ra < 0,32$  мкм [17] надійно вимірювати значення  $d$ , що перевищують 4 мкм. Виходячи з цієї умови, можна розрахувати мінімально допустиму для вимірювання твердості товщину покриття. Для діагоналі відбитка  $d=4$  мкм глибина проникнення піраміди у матеріал становить  $h=0,56$  мкм. Використання з метою оцінки розміру діагоналі електричної мікроскопії замість світлової не усуває цього обмеження. Зумовлено це тим, що реальний конусоподібний індентер не вважається ідеально гострим. При його верхівці завжди є притуплена область, схожа відповідно до форми до сфери. Розмір даного притуплення встановлює найменшу глибину, за якої допустиме визначення твердості. З

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		65

метою правильного виміру твердості слід, щоб радіус закруглення був значно меншим за обсяг відбитка. З використанням індентора у вигляді чотиригранної піраміди не вдається отримати вершину з радіусом заокруглення менше 1 мкм.

Відповідно до вимог до умов проведення випробувань на стороні зразка (покриття), протилежної досліджуваної, після нанесення відбитка не повинно залишатися слідів деформації матеріалу, тому товщина покриттів повинна становити не менше 10-кратної глибини відбитка [17], тобто 5, 6 мкм. Таким чином, цей стандартний спосіб не можна застосовувати для вимірювання твердості покриттів з товщинами менше 5 - 6 мкм, у тому числі субтонких - так званих плівок нанометрових і шарів.

## 2.7 Обладнання для вимірювання мікротвердості методом Віккерса

Мікротвердомір ПМТ-3М спеціалізований з метою заміру мікротвердості використаних матеріалів, сплавів, скла, кераміки та мінералів способом вдавлювання в тестований використаний матеріал алмазного наконечника Віккерса з квадратною основою чотиригранної піраміди, що забезпечує геометричну та автоматичну подібність слідів у міру поглиблення. У мікротвердоміра ПМТ-3М1 (рис. 2.7) розширена область використання за рахунок застосування додаткових вставних кінцевиків:

-чотиригранна піраміда Кнуппа з ромбічною основою для вимірювання мікротвердості тонких поверхневих шарів і особливо крихких матеріалів;

-тригранної піраміди Берковича для вимірювання мікротвердості твердих тіл.

Технічні характеристики мікротвердоміра ПМТ-3М1 наведено в таблиці 2.2.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						66
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.2 – Технічні характеристики мікротвердоміра ПМТ-3М1

№	Параметр, розмірність	Значення
1	Діапазон навантаження, КГС	від 0,002 до 0,500
2	Діапазон навантаження, Н	від 0,0196 до 4,9
3	Збільшення мікротвердоміра	130х, 500х, 800х
4	Маса, кг	22
5	Габаритні розміри, мм	270х290х470



Рисунок 2.7 – Зовнішній вигляд мікротвердоміра ПМТ-3М1

Вимірювання діагоналей відбитків проводять за допомогою фотоелектричного окулярного мікрометра ФОМ-1-16 з автоматичною обранкою результатів вимірювання або за допомогою гвинтового окулярного мікрометра МОВ-1-16х. Управління навантаженнями ручне. Окулярний мікрометр гвинтовий МОВ-1-16х є складовою мікроскопа і призначений для

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		67

вимірювання лінійної величини зображення дослідних об'єктів, що розглядаються в мікроскопі. Технічні характеристики наведено в таблиці 2.3.

Мікрометр МОВ-1-16х (рис. 2.8) виготовляється у виконанні «У» категорії 4.2 ГОСТ 15150-69, тобто для роботи в лабораторних приміщеннях при температурі повітря від +10 до +35 °С та у макрокліматичних районах з помірним кліматом, також може бути виконання «Т» категорії 4.2, для роботи в макрокліматичних районах із сухим та (або) з вологим тропічним кліматом також в лабораторних приміщеннях за температури повітря від +10 до +45 °С).

Таблиця 2.3 – Технічні характеристики мікрометра МОВ-1-16х

№	Параметр, розмірність	Значення
1	Діапазон фокусування окуляра, діоптрія.	±5
2	Збільшення окуляра	16х
3	Діапазон вимірювання, мм	від 0 до 8
4	Ціна поділу шкали барабана мікрометричного гвинта, мм	0,01
5	Поле зору, мм	11
6	Ціна поділу нерухомої шкали, мм	1
7	Основна похибка мікрометра по всьому діапазоні виміру, мкм	±10
8	Габаритні розміри, мм, не більше	85x40x65
9	Маса, кг, не більше	0,35
10	Різниця похибок мікрометра:	
	по всьому діапазоні вимірювання, мкм, трохи більше	10
	на будь-якій ділянці довжиною 1 мм, мкм, не більше	5



Рисунок 2.7 – Зовнішній вигляд мікрометра МОВ-1-16х

Мікроскоп мікротвердоміра ПМТ дозволяє здійснювати перегляд випробуваного об'єкта у світлому та темному полі.

## 2.8 Методика відпалу покриттів. Обладнання для відпалу

Вивчення науково-промислових джерел виявив, що термостійкість безформних вуглецевих напилення в атмосфері повітря не перевищує 400 °С, що пов'язано з його окисленням. Окислення носить осередковий вигляд і призводить до скорочення товщини покриття в одиничних місцях. З метою відпалу в атмосфері повітря в діапазоні температур 50 °С – 450 °С застосовували муфельну піч LT5/12/B170 фірми Nabertherm. На рисунку 2.9 наведено зовнішній вигляд та пристрій муфельної печі LT5/12/B170 фірми Nabertherm з блоком управління процесом B170. Відпал зразків у печі LT5/12/B170 здійснювали згідно з наступною методикою:

1. Завантажували зразок в печі муфельну і закривали двері печі
2. Встановлювали температуру відпалу.
3. Встановлювали період витримки між процесами.
4. Встановлювали період виходу 20 хвилин.
5. Встановлювали період відпалу -10 хвилин.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		69

6. Здійснення процесу відпалу.
7. Отримання зразків після відпалу.



Рисунок 2.8 – Зовнішній вигляд та пристрій муфельної печі LT5/12/B170 компанії Nabertherm з блоком управління процесом B170:  
 1 – двері печі; 2 – муфель для завантаження зразків; 3 – блок управління процесом B170

Відпал зразків у печі LT5/12/B170 здійснювали за такою методикою:

1. Завантажували зразок у муфельну піч та закривали двері печі.
2. Встановлювали температуру відпалу.
3. Встановлювали час витримки між процесами.
4. Встановлювали час виходу на режим 20 хв.
5. Встановлювали час відпалу – 10 хв.
6. Проведення процесу відпалу.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		70

## 2.9 Методика дослідження трибологічних властивостей

Випробування зносостійкості покриттів проводили на лабораторному стенді за схемою «диск – плоский зразок із покриттям» (рис. 2.9). Контртіла являли собою диски діаметром 8,0 мм, які виготовлені з алюмінію. Навантаження на диск 50 г. Дослідження проводили зі швидкістю відносного ковзання 0,5 м/с. Кількість обертів становила 1200 об/хв. Товщина покриття становила 0,7 мкм.

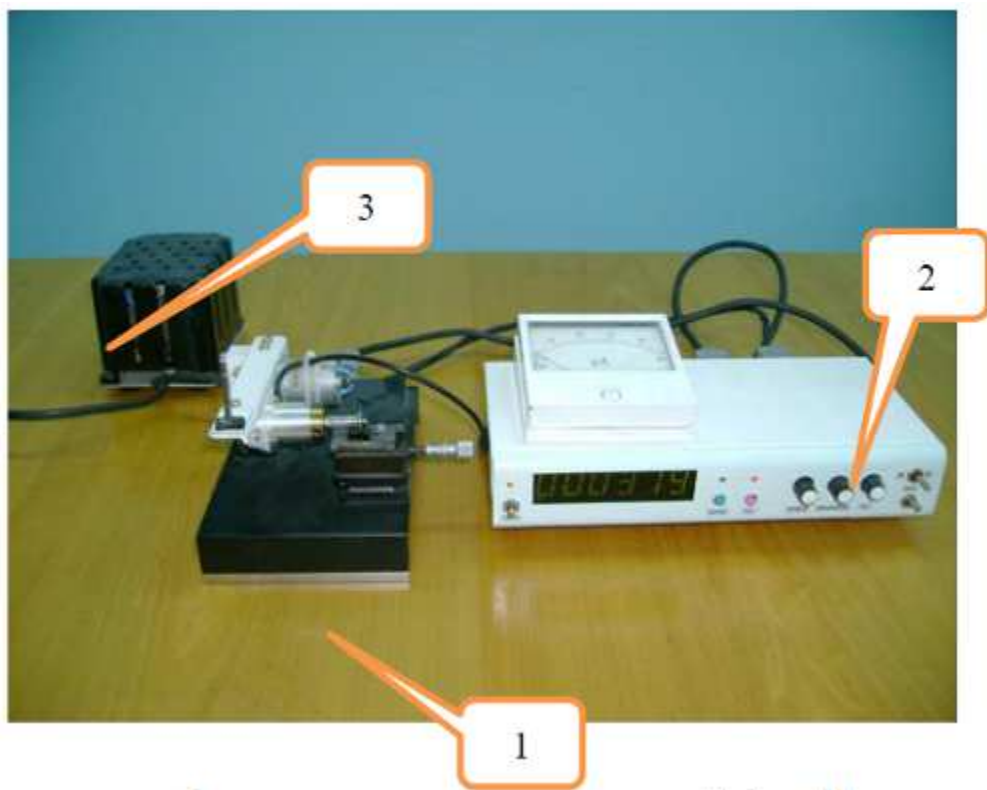


Рисунок 2.9 – Стенд для трибологічних досліджень:

1 – Вузол тертя; 2 – блок індикації та управління; 3 – блок живлення.

Вузол тертя (рисунок 2.10) призначений для закріплення зразка з покриттям 1 на спеціальному столику 6, який дозволяє переміщати зразок щодо контртіла 2, яке є диском діаметром 8,0 мм. Диск закріплений на прецизійному валу 3, який приводиться у обертання електродвигуном 5. Навантаження обертового контртіла на зразок з покриттям може змінюватися

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
						71
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

шляхом зміни вантажу 4. Блок індикації та управління показаний на рис. 2.11. Він дозволяє регулювати швидкість обертання контртіла, оснащений лічильником оборотів контртіла, показання якого виведено на індикатор 2. Величина пропорційна струму, що споживається електродвигуном, індидується мікроамперметром 3.

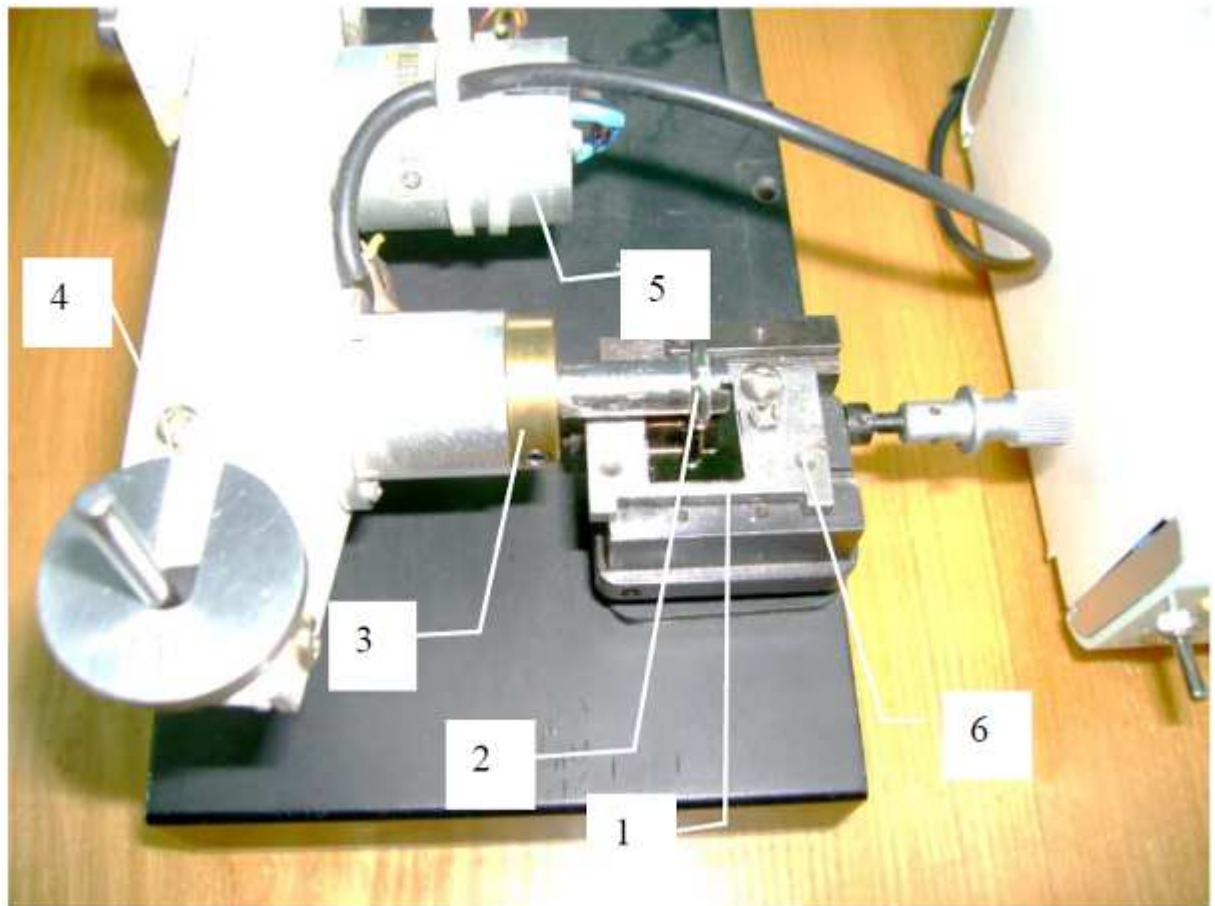


Рисунок 2.10 – Вузол тертя:

1 – Зразок із покриттям; 2 – контртіло; 3 – прецизійний вал;  
4 – навантаження; 5 – електродвигун; 6 – столик для закріплення та  
переміщення зразка.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		72

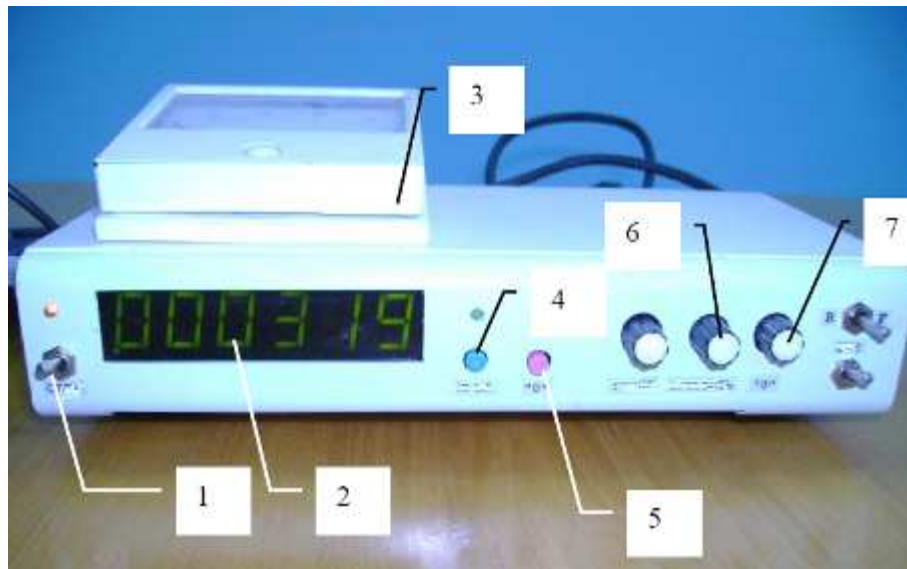


Рисунок 2.11 – Блок управління та індикації:

1 – Тумблер включення блоку; 2 – індикатор лічильника кількості обертів 3 – мікроамперметр; 4 – кнопка "запуск" 5 – кнопка обнулення показників лічильника обертів; 6 – регулятор швидкості обертання контртіла; 7 – регулятор установки нуля.

Величину коефіцієнтів тертя визначали за формулою, користуючись додатковою програмою розрахунку.

$$k_x = \frac{I_x - I_0}{I_c - I_0} k_c, \quad (2.3)$$

де  $k_x$  - визначаємий коефіцієнт тертя,  $I_x$  - показання мікроамперметра при випробуваннях,  $I_0$  - струм холостого ходу (30 мА),  $I_c$  - показники мікроамперметра при випробуваннях еталонного зразка з алмазоподібним покриттям (40 мА),  $k_c$  - коефіцієнт тертя для алмазоподібного покриття (0,1).

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		73

2.10 Маршрутна карта виготовлення, вимірювання мікротвердості, зносостійкості та відпалу зразків CW

1. Проводимо обробку підкладки із застосуванням шліфуючого кола;
2. Проводимо шліфування поверхні полірувальними пастами на картонному папері та склі (з метою шліфування стандартів вироблених із жорсткого сплаву застосовували різні паста);
3. Очищення підкладки від жирних плям та фрагментів полірувальної паста технологічним ацетоном;
4. Знежирюємо (поглиблення випробувальних зразків в ультразвукову ванну);
5. Підкладку протираємо, вже після очищення ультразвуком спиртом. Вже після цього протираємо зразки бязю. і фіксували їх у камері;
6. За допомогою пілососа очистити робочу камеру конструкції та пристрою;
7. Вичистити бязю, з етиловим спиртом, екрани, оглядові віконця, пристрої з метою закріплення випробувальних зразків;
8. Зафіксувати зразки у спеціальному пристосуванні та встановити їх у вакуумній камері. Усі роботи пов'язані із закріпленням та конструкцією зразків здійснювати у рукавичках із застосуванням пінцету;
9. Прикрити двері кріогенної камери і викачати її до тиску не нижче  $1 \cdot 10^{-3}$  Па;
10. Включити електропривод обертання та подати воду з метою остигання плазмових джерел;
11. Здійснити очищення стандартів іонами аргону чи азоту;
12. Встановити необхідну кількість частоти імпульсів роботи джерела вуглецевої плазми, дати напруженість в електрод з трьома вставками W

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		74

розміщеними трикутником ближче до середини і далі нанести шар вуглецевого покриття легованого вольфрамом необхідної товщини;

13. Нанести шар вуглецевого покриття завтовшки до 0,8 мкм;

14. Вимкнути джерело живлення та управління імпульсного джерела вуглецевої плазми, відключити привід обертання, вимкнути подачу води з метою остигання плазмових джерел, напустити повітря у вакуумну камеру;

15. Застосовуючи рукавички, відкрити камеру та прибрати зразки з пристосування;

16. Здійснити зоровий контроль якості покриття на дефіцит непокритих площин, відшарувань та інших недоліків із застосуванням відеомікроскопа чи зорового мікроскопа. Застосовуючи еталонний зразок порівняти колір придбаного покриття;

17. Вже після нанесення покриття проводилися трибологічні вивчення на зносостійкість до відпалу і після;

18. Після трибологічних досліджень проводимо відпалювання в муфельній печі при 300 °С і 400 °С градусах

19. Завантажували зразок в муфельну піч і закривали двері печі; 20. Встановлювали температуру відпалу;

21. Встановлювали час витримки між процесами;

22. Встановлювали період відпалу – 10 хвилин;

23. Здійснення процесу відпалу;

24. Вилучення зразків вже після відпалу.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		75

## РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 3.1 Результати досліджень рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом

Результати аналізу кристалічної фази вольфраму зображено на рисунку 3.1. Якісний аналіз результатів кристалічної фази вольфраму зображено на рисунку 3.2.

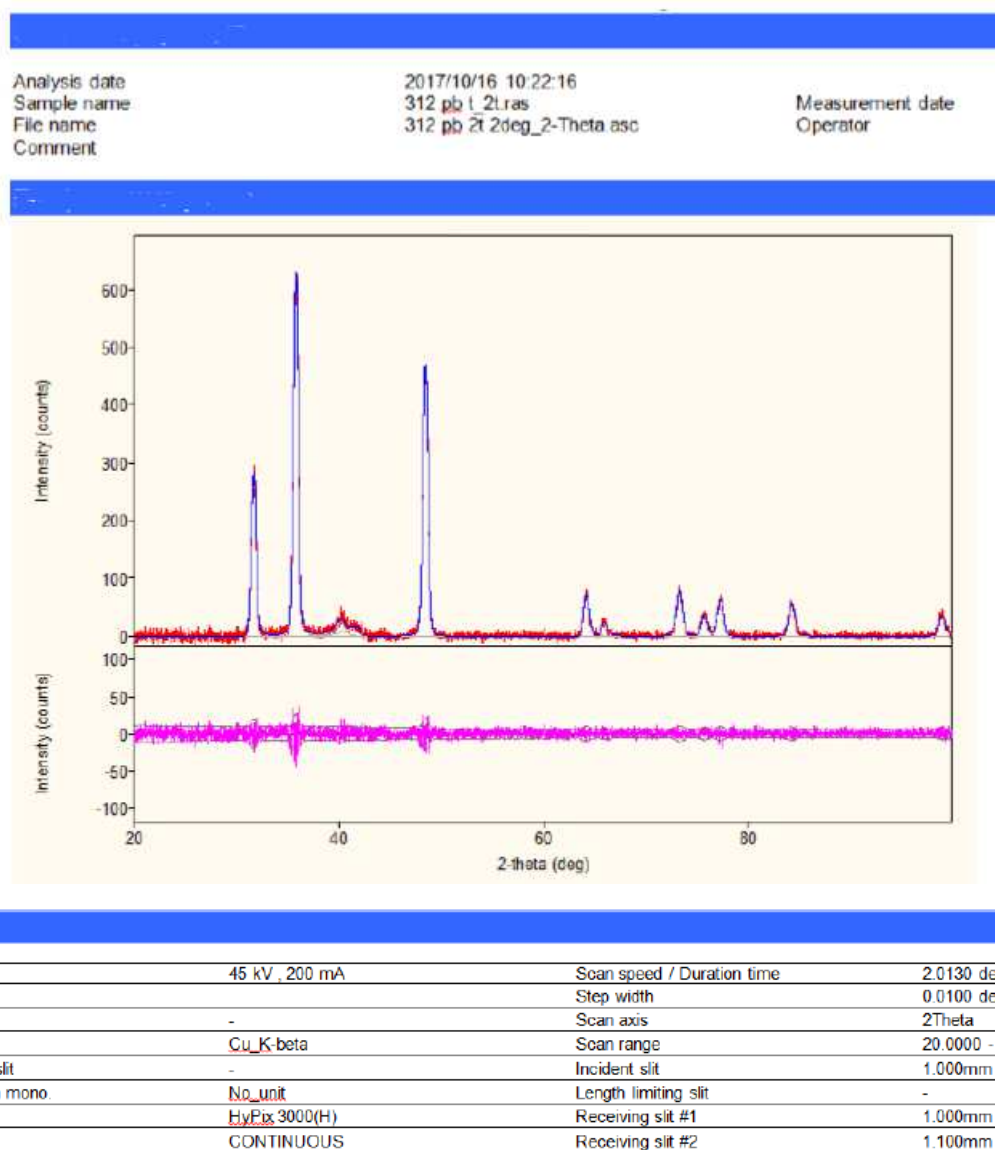
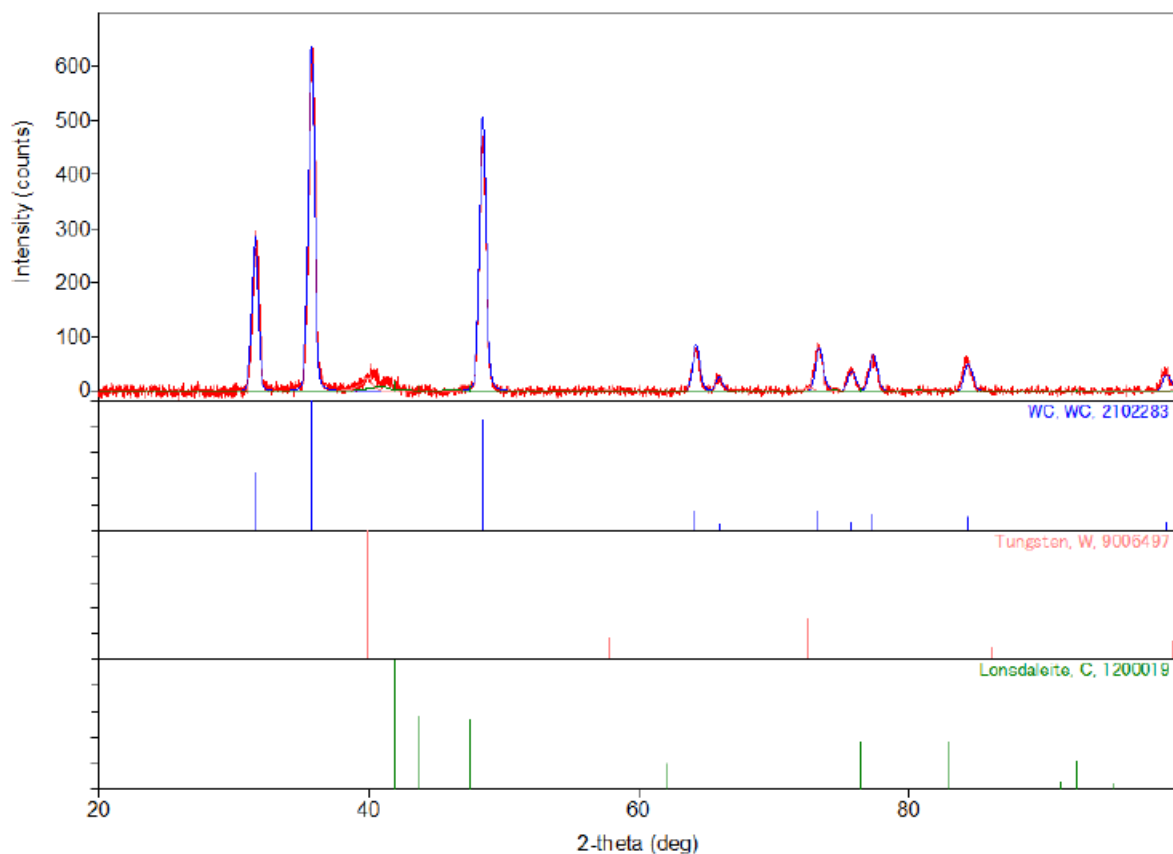


Рисунок 3.1 – Дифрактограма кристалічної фази вольфраму (W)



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	197 : P-6m2	User (COD)	2102283
Tungsten	W	229 : Im-3m	User (COD)	9006497
Lonsdaleite	C	186 : P63mc	User (COD)	1200019

Рисунок 3.2 – Якісний аналіз результатів

На дифрактограмі покриття (рисунок 3.3) легованого вольфрамом вакуумно-дуговим методом чітко було видно три дифракційні максимуми в області  $2\theta \sim 32-47^\circ$ . Проведені дослідження показали, що в покритті є фази чистого вольфраму, а також карбіди WC і W<sub>2</sub>C. Точність визначення фазового складу для даного зразка відповідає порядку 8 %.

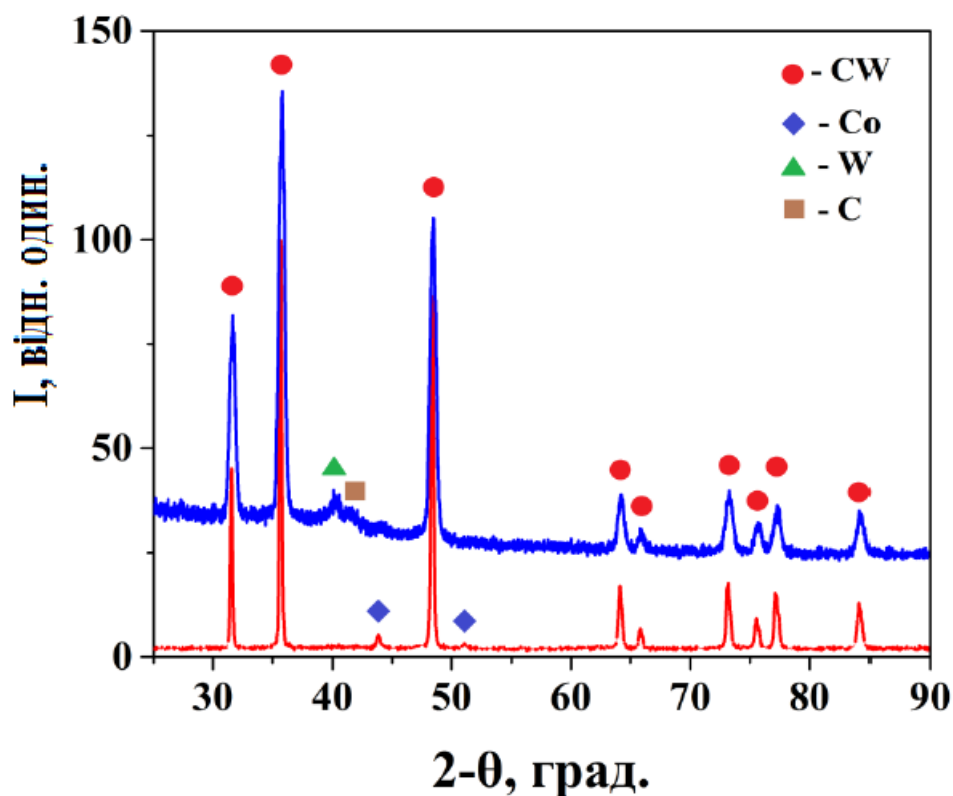


Рисунок 3.3 – Дифратограма зразка легованого вольфрамом

Аналіз показує, що спостерігається якісна згода результатів отриманих у цій роботі та літературних даних. Наявність тільки якісної згоди пов'язана, мабуть, з тим, що в роботах [15-18] наведені дані з міжатомних зв'язків для ідеальних кристалічних структур, тоді як досліджені покриття мають істотну дефектну структуру, на що в першу чергу вказує вид рентгенівських дифракційних спектрів (рис. 3.1 – 3.2).

Вольфрам має об'ємноцентровану решітку з періодом  $a=3.193 \text{ \AA}$ . Карбід WC має гексагональні ґрати з періодами  $a=2.906 \text{ \AA}$ ,  $c=2.838 \text{ \AA}$ , а карбід W<sub>2</sub>C – з орторомбічними ґратами з періодами решітки  $a=4.721 \text{ \AA}$ ,  $b=6.030 \text{ \AA}$  і  $c=5.180 \text{ \AA}$ . За співвідношенням інтенсивностей відповідних піків було визначено співвідношення часток фаз W:WC:W<sub>2</sub>C як 2:4:3 (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 – Фазовий склад та відносна частка фаз у досліджених покриттях, легованих вольфрамом.

№	Тип покриття	Фазовий склад	Відносна частка фаз
1	a-C:H:W(Ar+C2H2)	W, WC, W2C	2:4:3

### 3.2. Результати досліджень мікротвердості вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом

Розрахунок мікротвердості проводився за такою формулою:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin d/2}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2}, \quad (3.1)$$

де  $F$  - нормальне навантаження на алмазний кінцевик, кгс;  $d$  - діагональ відбитку, мм. Врахуємо, що  $1000 \text{ кгс/мм}^2 = 9,8 \text{ ГПа}$ .

Результати вимірювання відбитків та розрахунку мікротвердості при різних режимах відпалу та без нього наведено на рисунках 3.4 – 3.6.

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

Рисунок 3.4 – Результати вимірювання мікротвердості після відпалу 300 °С

m, гр	F, кгс	F, Н	d1, мкм	d2, мкм	d, мкм	t, мкм	HV	HV, кгс/мм <sup>2</sup>	h (глибина отпечатка), мкм	β=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

Рисунок 3.5 – Результати вимірювання мікротвердості після відпалу 400 °С

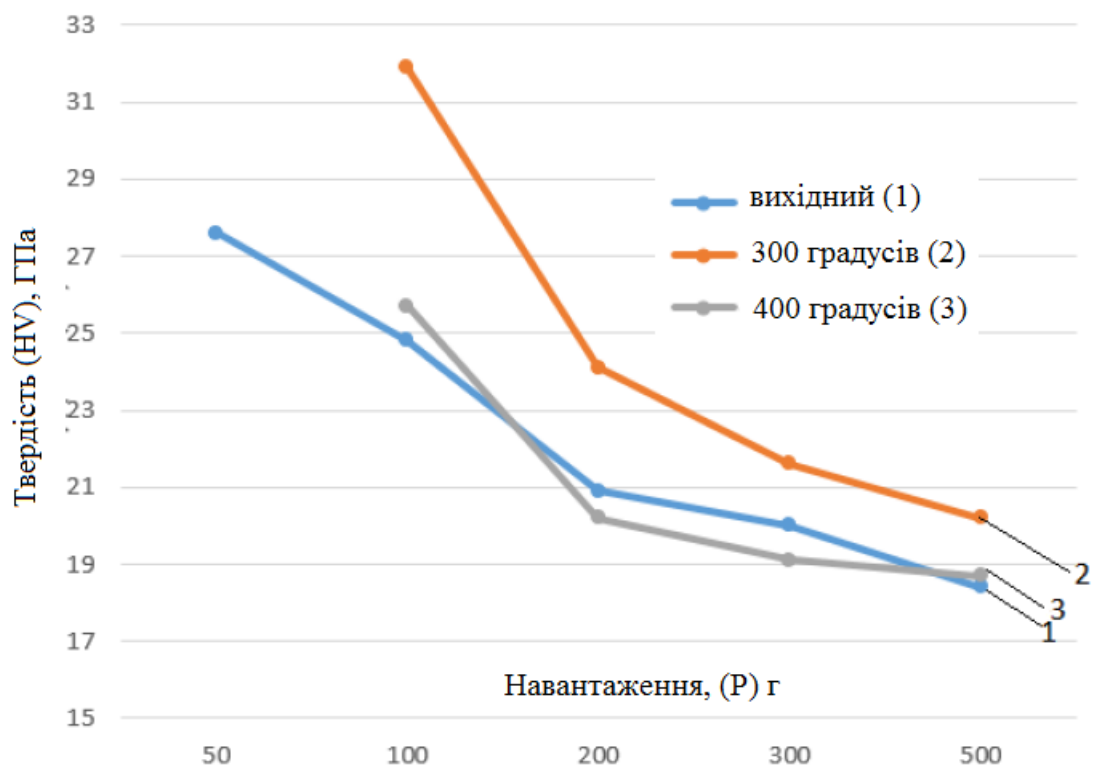


Рисунок 3.6 – Результати вимірювання мікротвердості до відпалу та після

### 3.3 Результати досліджень трибологічних характеристик вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом

З раніше проведених випробувань відомо, що коефіцієнт тертя вуглецевого покриття становить 0,1, таким чином коефіцієнт тертя вуглецевого покриття, легованого вольфрамом в 2,7 рази більше. Результати розрахунку коефіцієнта тертя  $C:W$  наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Розрахунок коефіцієнта тертя  $C:W$ .

№ зразка	$I_x$	$I_o$	$I_c$	$k_c$	$I_c - I_o$	$I_x - I_o$	$k_x$
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
$\Delta X$	1,02	-	-	-	-	1,01	1,03
$\varepsilon, \%$	1,86	-	-	-	-	4,09	318,4

Надалі зразки піддавалися відпалу при температурі 300 °С 400 °С, а потім проводилися дослідження їх трибологічних властивостей після відпалу (рисунок 3.6).

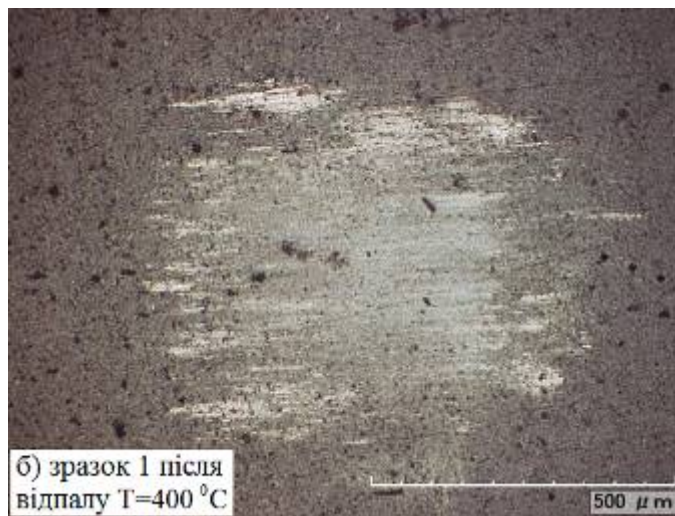
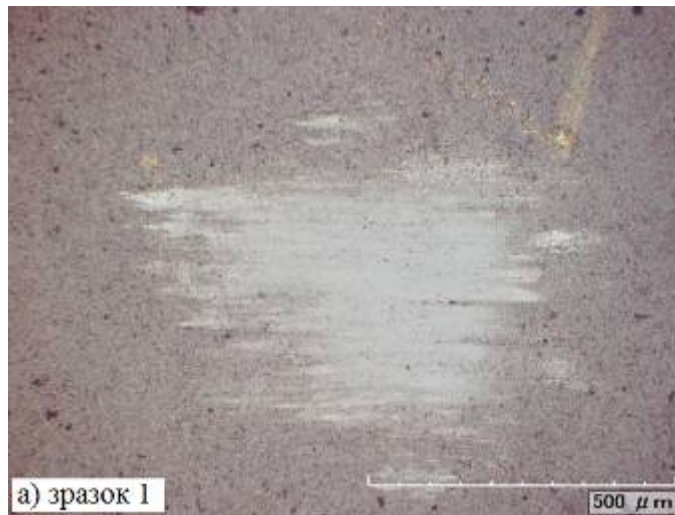


Рисунок 3.6 – Сліди тертя алюмінієвого контртіла після 1200 обертів на поверхні покриття С:W до відпалу (а) і після відпалу (б), а також на поверхні покриття С після відпалу при температурі  $400^{\circ}\text{C}$

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		82

Коефіцієнт тертя після відпалу при 400 °С нелегованого вуглецевого покриття становив 0,78 (збільшився в 7,8 разу щодо початкового коефіцієнта тертя до відпалу). Для легovanого вуглецевого покриття вольфрамом після відпалу (400 °С) коефіцієнт тертя склав 0,33 (збільшився в 1,2 рази). Графік зміни коефіцієнта тертя наведено на рисунку 3.7.

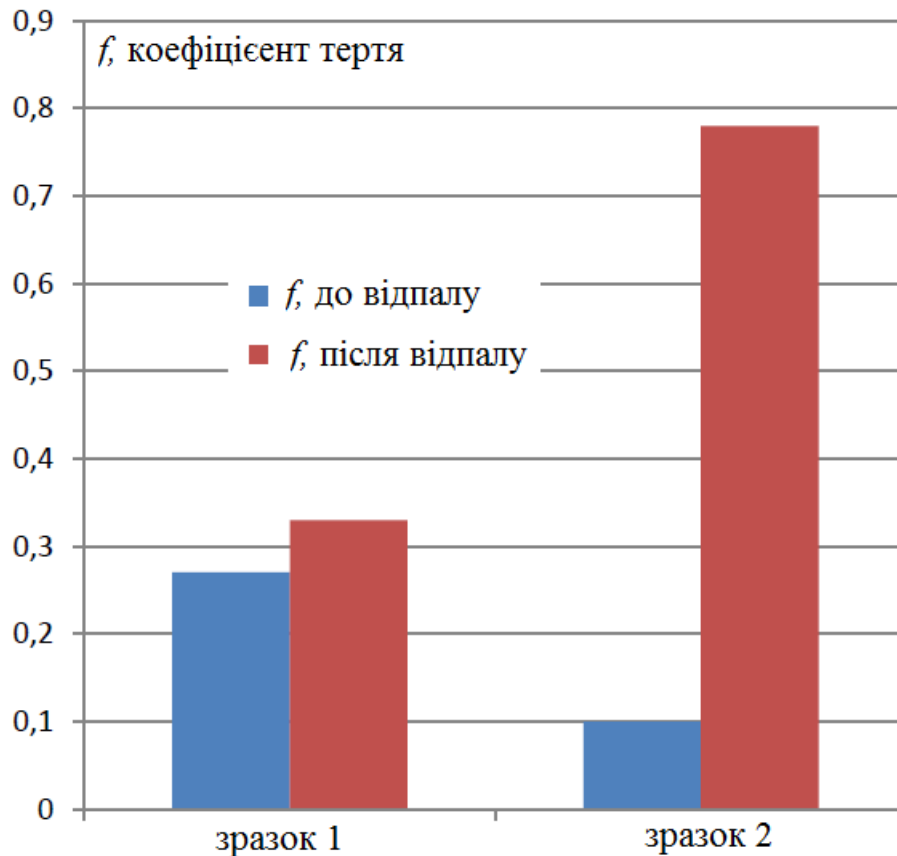


Рисунок 3.7 – Коефіцієнти тертя досліджуваних зразків: зразок 1 (покриття C:W), зразок 2 (покриття C); до та після відпалу

Таким чином, можна зробити висновок, що відпал призводить до збільшення початкового коефіцієнта тертя нелегованого вуглецевого покриття, цей ефект проявляється меншою мірою для вуглецевого покриття, легovanого вольфрамом.

## ВИСНОВКИ

1. У ході виконання даної роботи досліджено структуру та властивості вуглецевих покриттів, легованих вольфрамом (С:W), отриманих імпульсним вакуумно-дуговим методом. Даний метод отримання обраний внаслідок наявності ряду переваг, по-перше, цей метод дозволяє осаджувати покриття при більш низькій температурі деталей, що істотно розширює асортимент матеріалів, які можуть бути використані в якості підкладки, по-друге, є екологічно безпечним, так процес реалізується в вакуумну камеру без викиду в атмосферу шкідливих речовин.

2. За рентгендифракційними даними проведено розрахунок та дослідження поведінки функцій радіального розподілу атомів у матеріалі покриттів. Було встановлено, що розраховані величини міжатомних відстаней якісно підтверджують результати проведеного фазового аналізу всіх досліджених зразків покриттів.

3. Відпал на повітрі призводить до суттєвого підвищення твердості зразка з вуглецевим покриттям (як для легованого вольфрамом) щодо вихідних значень. Оптимальний відпал легованого вольфрамом твердого сплаву становить 300 °С. При відпалі до 400 °С спостерігається погіршення тріщиностійкості, по відношенню до покриття до відпалу. При температурі 400 °С починає зменшуватися товщина покриття у місцях розташування макрочасток, що утворилися внаслідок розпилення катода. Наявність великих навантажень на індентер (500 г) в окремих випадках простежується сколювання вуглецевого покриття вже після відпалу в області відбитка, що не простежується для вуглецевого покриття, легованого вольфрамом. Легування вуглецевого покриття вольфрамом дає можливість збільшити термостійкість покриття.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		84

4. Виходячи з проведених досліджень можна сказати, що відпал призводить до збільшення початкового коефіцієнта тертя нелегованого вуглецевого покриття, цей ефект проявляється меншою мірою для вуглецевого покриття, легovanого вольфрамом.

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		85

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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. Електронний ресурс: [https://ua.wikibrief.org/wiki/Diamond-like\\_carbon](https://ua.wikibrief.org/wiki/Diamond-like_carbon)
3. 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.
4. 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
5. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering R. - 2012. - Vol. 37. - P. 129-281
6. Diamond and Related Materials 10 1011-1016. Thick, well-adhered, highly stressed tetrahedral amorphous carbon.
7. 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
8. A.Ya Kolpakov, M.E. Galkina. - Thin hard coatings. Methods for their preparation, properties and applications. – textbook, Belgorod
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.

					MPMTBATAM 23.22375.000 ПЗ	Арк. 86
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

12. D. S. Aksenov, I. I. Aksenov, V. E. Streletsky, Suppression of the emission of macroparticles in vacuum-arc plasma sources. - Issues of atomic science and technology p. 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<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>) 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. 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.

18. Hultman L., Neidhardt J., Hellgren N., Sjostrom H., Sundgren J.-E. Fullerene-like carbon nitride: a resilient coating material // MRS Bulletin. – 2003. – Vol. 28. – P. 194-202

19. Sjostrom H., Stafstrom S., Boman M., Sundgren J.-E. Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure// Phys. Rev. Lett.– 1995. – Vol. 75. – P. 1336 -1339.

20. Hellgren N., Lin N., Broitman E., Serin V., Grillo S., Twesten R., Petrov I., Colliex C., Hultman L., Sundgren J.-E. Thermal stability of carbon nitride thin films // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16. – P. 3188-3201.

					MPMTBATAM 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		87

21. Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinski J.S., Czigany Zs., Hultman L. Growth and structure of fullerene-like CN<sub>x</sub> thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 4980-4988.

22. Voevodin A.A., Jones J.G., Zabinski J.S., Hultman L. Plasma characterization during laser ablation of graphite in nitrogen for the growth of fullerene-like CN<sub>x</sub> films // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92. – P. 724-735.

23. Zhou Z., Xia L.F., Sun Y. The influence of arc currents on the properties of carbon nitride films deposited by vacuum cathodic arc method // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 413. – P. 26-31.

24. Speath C., Kuhn M., Richter F., Kreissin U. Preparation of CN<sub>x</sub> films by ion beam assisted filtered cathodic arc deposition // Diam. Relat. Mater. – 1997. – Vol. 6. – P. 626-630.

25. Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis // Proc. Roy. Soc. London. – 1909. – Vol. A82. – P. 172-175.

26. Chhowalla M., Ferrari A.C., Robertson J., Amaratunga G.A.J. Evolution of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76. – P. 1419-1421.

27. Patsalas P., Handrea M., Logothetidis S., Gioti M., Kennou S., Kautek W. Complementary study of bonding and electronic structure of amorphous carbon films by electron spectroscopy and optical techniques//Diam. Relat. Mater. – 2001.–Vol. 10. – P. 960-964.

28. Neidhardt J., Czigany Z., Brunell I.F., Hultman L. Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 3002-3014.

29. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095-14107

					MPMTBATAM 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		88

ДОДАТКИ

					МРМТВАТАМ 23.22375.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		89