=ФИЗИКА=

УДК 533.9.924

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_2_59_48 EDN: OBHLQQ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ И КРЕМНИЕМ

А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON COATINGS DOPED WITH ZIRCONIUM AND SILICON

A.S. Rudenkov, D.G. Piliptsou

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определено влияние режимов термообработки на химический состав, морфологические параметры, механические свойства углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием. Осаждение покрытий осуществлялось из плазменного потока сложного состава, генерируемого импульсным электродуговым и электроискровым испарением. Установлено, что термообработка приводит к графитизации покрытий, образованию упорядоченных sp²-кластеров и, как следствие, увеличению модуля упругости, уменьшению значений нанотвердости с последующей их стабилизацией при термообработке свыше 350° С.

Ключевые слова: углеродные покрытия, кремний, цирконий, карбид, кластер, химический состав, морфология, фазовый состав, нанотвердость, модуль упругости.

Для цитирования: *Руденков, А.С.* Влияние термообработки на структуру и механические свойства углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием / А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 2 (59). – С. 48–56. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_2_59_48. – EDN: OBHLQQ

Abstract. The influence of heat treatment modes on the chemical composition, morphological features, and mechanical properties of carbon coatings alloyed with zirconium and silicon was determined. The deposition of coatings was carried out from a plasma flow of complex composition generated by pulsed electric arc and electric spark evaporation. It has been established that heat treatment leads to graphitization of coatings, the formation of ordered sp²-clusters and, as a consequence, an increase in the elastic modulus, a decrease in nanohardness values with their subsequent stabilization during heat treatment above 350° C.

Keywords: carbon coatings, silicon, zirconium, carbide, cluster, chemical composition, morphology, phase composition, nanohardness, elastic modulus.

For citation: Rudenkov, A.S. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of carbon coatings doped with zirconium and silicon / A.S. Rudenkov, D.G. Piliptsou // Problems of Physics, Mathematics and Technics. $-2024. - N \ge 2$ (59). $-P. 48-56. - DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_2_59_48$ (in Russian). - EDN: OBHLQQ

Введение

Превосходные физико-механических свойства (высокая микротвердость, низкий коэффициент трения, высокая проводимость, оптическая прозрачность и др.) углеродных покрытий обусловлены их уникальной структурой, представляющей собой аморфную матрицу, содержащую sp²- и sp³-гибридизированные атомы углерода [1], [2]. Согласно [3], [4] значения внутренних напряжений и микротвердости прямо пропорционально зависят от содержания sp³-гибридизированных атомов. В свою очередь величина соотношения sp³ / sp² обусловлена составом покрытия, выбором методов, условий и режимов его осаждения [1], [5].

Одним из существенных недостатков углеродных покрытий является низкая термостойкость: при температуре выше 400° С наблюдается уменьшение содержания sp³-гибридизированных атомов вследствие графитизации и, как следствие этого, ухудшение механических характеристик [6], [7]. Необходимо отметить, что покрытия, сформированные методом катодно-дугового осаждения и содержащие свыше 85 ат. % sp³-гибридизированных атомов, характеризуются высокой термостойкостью (600-700° С), но при этом обладают высоким уровнем внутренних напряжений, вызывающих разрушение покрытия при эксплуатации [8]. Вместе с тем существуют экспериментальные данные [2], свидетельствующие о том, что покрытия, характеризующиеся низким содержанием sp³-гибридизированных атомов (10-12 ат. %), но обладающие высокой плотностью, также могут иметь высокую термостойкость (свыше 500° С) и достаточно высокие значения микротвердости.

Легирование углеродных покрытий является наиболее эффективным способом снижения уровня внутренних напряжений, степени графитизации и окисления углеродных покрытий при термообработке на воздухе [1], [9], [10]. Показано, что введение в состав углеродных покрытий кремния способствует увеличению соотношения sp^{3}/sp^{2} (за счет замещения sp^{2} -атомов), уменьшению размеров sp²-кластеров, стабилизации sp³-гибридизированных атомов и ингибированию графитизации покрытий при термообработке [9], [11], [12]. При этом данный тип покрытий после термообработки свыше 450° С характеризуется высокими значениями коэффициента трения вследствие образования оксида кремния [11], [12]. Такие изменения фазового состава, повышение механических свойств могут быть достигнуты и при легировании кремний-углеродных покрытий металлами.

Целью настоящей работы является определение влияния термообработки на морфологические особенности, фазовый состав и механические свойства композиционных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием.

1 Методика эксперимента

Экспериментальные образцы композиционных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием толщиной 385–400 нм, были сформированы в течение 7500 импульсов на кремниевых подложках путем одновременного распыления составного графитового катода с кремниевыми вставками (напряжение разряда 350 В) с помощью импульсного катоднодугового источника и электродугового испарения циркония (ток дуги 80 А). Частота следования импульсов источника углеродной плазмы равнялась 10 Гц. Термообработка осуществлялась на воздухе в течение 1 часа при температурах 150° С, 250° С, 350° С, 400° С, 450° С и 500° С.

Изображения топографии композиционных углеродных покрытий были получены при помощи атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме (площадь сканирования – 1×1, 4×4 мкм). Статистическая обработка результатов атомно-силовой микроскопии осуществлялась средствами программного комплекса Gwyddion. Определение химического состава и структуры химических связей композиционных углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, было проведено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием рентгено-электронного спектрометра PHI Quantera (Япония) при возбуждении вещества Кα-излучением алюминия (энергия кванта – 1486,6 эВ, мощность – 250 Вт).

Изучение фазового состава проводилось методами спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Senterra (Bruker, Германия) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 5 мВт.

Значения нанотвердости Н и модуля упругости Е были получены средствами нанотвердомера НаноСкан 4D (ТИСНУМ, Россия) с алмазным индентором Берковича.

2 Результаты и их обсуждение

Показано, что в процессе термообработки композиционных углеродных покрытий изменяется их химический состав. С увеличением температуры отжига концентрация кислорода увеличивается, а углерода уменьшается (таблица 2.1), что объясняется сорбцией кислорода цирконием и кремнием, образованием оксидов и сгоранием углерода. Необходимо отметить, что процессы окисления начинают более интенсивно протекать при температуре свыше 250° С.

Средствами ACM показано, что термообработка углеродных покрытий, легированных цирконием и хромом, неоднозначно влияет на их морфологию (рисунок 2.1).

В результате анализа АСМ изображений (таблица 2.2), полученных при сканировании на площади 4×4 мкм, установлено, что термообработка способствует снижению значений средней высоты отдельных структурных образований (зерен), увеличению их количества (при температурах до 450° С) и снижению субшероховатости поверхности (при температурах до 350° С включительно). При увеличении температуры термообработки до 450° С фиксируется увеличение субшероховатости, средней высоты и диаметра зерен, уменьшение их плотности на площади сканирования.

Покрытие	Tonuco fino formo ° C	Концентрация элементов в покрытии, ат. %					
	Термооораоотка, С	С	Zr	0	Si		
	_	82,1		8,5			
C + Zr + Si	150	80,4		10,2			
	250	79,6		11,0			
	350	71,8	7,6	18,8	1,8		
	400	69,7		20,9			
	450	58,5	32,1				
	500	56,5		34,1			

Таблица 2.1 – Влияние термообработки на химический состав углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Problems of Physics, Mathematics and Technics, № 2 (59), 2024



А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов

Рисунок 2.1 – Влияние термообработки на морфологию поверхности (1×1 мкм) углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Таблица 2.2 – Влияние термообработки на морфологию углеродных покрытий,
легированных цирконием и хромом (площадь 4×4 мкм)

		Средияя	Dmg	Плотность	Средний
Покрытие	Термообработка, °С	высота, нм	нм	зерен, шт.	диаметр
				4×4 мкм	зерен, нм
	-	21,8	3,6	16	106
	150	7,9	2,2	40	50
	250	11,9	2,1	42	67
C+Zr+Si	350	13,6	3,8	46	55
	400	13,0	3,6	46	70
	450	24,9	5,0	51	60
	500	48,9	6,7	15	172

Данный факт, по всей видимости, обусловлен более интенсивным протеканием процессов графитизации [1], [9] покрытий с последующим выгоранием углерода и проявлением кластеров преимущественно (вследствие более высокой концентрации по сравнению с кремнием) на основе циркония и его соединений.

Анализ АСМ изображений (рисунок 2.2, таблица 2.3), полученных при сканировании на площади 1×1 мкм, подтверждает вывод об увеличении субшероховатости при температурах 450° С и 500° С, сделанный при анализе изображений с площадью сканирования 4×4 мкм. Однако, плотность зерен существенным образом снижается после термообработки от 250° С и выше и возрастает только при нагреве до температуры 500° С.

Возникшее расхождение обусловлено наличием капельной фазы, генерируемой при электродуговом испарении циркония, и более существенно влияющей на анализ результатов АСМ при сканировании на площади 4×4 мкм. Сканирование на площади 1×1 мкм осуществлялось между крупными включениями и позволяет более точно охарактеризовать морфологические изменения непосредственно углеродной матрицы, происходящие в процессе термообработки.

Таким образом, по всей видимости, изменения морфологии в ходе термообработки, обусловлены процессами графитизации, последующим слиянием кластеров графита при температурах в диапазоне от 250° С до 450° С, увеличением степени дисперсности углеродной матрицы вследствие термообработки при температуре 500° С и образования нанокристаллического графита, проявлением кластеров на основе циркония и его соединений.

Методом РФЭС установлены особенности процессов химического взаимодействия в композиционных покрытиях при их термообработке. С1s пик РФЭ спектра легированных кремнием и цирконием углеродных покрытий, расположенный в диапазоне 280÷290 эВ, можно разложить при помощи функции Лоренца – Гаусса на следующие компоненты (рисунок 2.3): пик с энергией связи ~ 283,3 соответствует соединениям С – Zr, пик с энергией связи ~ 284,4 эВ обусловлен Csp², пик с энергией связи ~ 285,2 эВ – Csp³ и пик около ~ 286,0 эВ соотносится с С – О [13]–[15].

Zr3d пик РФЭ спектра имеет два максимума, соответствующих спин-орбитальным компонентам 3d-уровней – $3d^{5/2}$ и $3d^{3/2}$, и расположен в области энергий 181–185 эВ [14], [16]. Пик Zr3d можно разложить на 4 компоненты: два пика около ~ 180 эВ и ~ 182 эВ соотносятся с Zr – C [14], а две компоненты вблизи ~ 183 эВ и ~ 185 эВ соответствуют Zr – O [14], [16].

Высокий уровень шумов не позволил достоверно провести анализ Si2p пика.

Таблица 2.3 – Влияние термообработки на морфологию углеродных покрытий, легированных цирконием и хромом (площадь 1×1 мкм)

	Покрытие	Термообработка,° С	Средняя высота, нм	Rms, нм	Плотность зерен, шт. 1×1 мкм	Средний диаметр зерен, нм	
		_	2,17	0,30	107	11,3	
		150	1,2	0,32	142	9,3	
		250	5,86	0,94	16	24,5	
	C + Zr + Si	350	1,13	0,28	88	8,3	
		400	1,99	0,29	38	13	
		450	3,16	0,78	72	10,3	
		500	5,54	1,23	181	12,6	
8 -					•		
Rms, _{HM}			THOCT5 3eper		××× × × × × × × × × × × × × × × × × × ×		
2 -			<u>e</u> 50				1



Рисунок 2.2 – Влияние термообработки на морфологию поверхности углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием при различной площади сканирования: 1 – 4×4 мкм; 2 – 1×1 мкм

А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов





Проблемы физики, математики и техники, № 2 (59), 2024

В результате анализа РФЭ спектров (таблица 2.4) установлено, что увеличение температуры термообработки приводит к возрастанию доли Csp² компоненты и уменьшению Csp³ доли, а значит к уменьшению соотношения sp³/sp²гибридизированных атомов углерода. Данный факт обусловлен протеканием при термообработке процессов фазовых превращений sp³ \rightarrow sp² . Необходимо отметить, что увеличение содержания sp²-связей в зависимости от температуры термообработки происходит неравномерно в процессе нагрева (рисунок 2.4): при термообработке при температуре 150° С доля площади соответствующего sp^2 -связям пика увеличивается на 11 %, далее в диапазоне температур от 150° С – 350° С увеличивается менее чем на 2%, затем при термообработке при 400° С происходит увеличение доли на 7%, далее при температурах 450° С и 500° С снова небольшие колебания (до 2%) доли площади Csp²-пика около значений 60%. Незначительные колебания значений содержания С – О связей могут быть обусловлены процессами окисления углерода с последующим выгоранием и образованием пор в структуре покрытия.

Таблица 2.4 – Влияние термообработки на фазовый состав углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Термо- обработка, ° С	Пики РФЭ спектра	Тип связи	Пик, эВ ± 0,3 эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	Csp ³ / Csp ²	$\frac{C - Zr}{Csp^{3}+}$	Zr – C / Zr – O
		C – Zr	283,5	0,3	0,3		<0,01	1,89
	Cla	Csp ²	284,6	1,0	41,1			
	CIS	Csp ³	285,2	1,0	53,3			
		C – O	286,0	0,5	5,3	1 30		
_		$^{*}Zr - C^{5/2}$	180,9	2,1	14,9	1,50		
	7r3d	$^{*}Zr - C^{3/2}$	182,4	1,3	50,6			
	Ziju	$^{*}Zr - O^{5/2}$	183,7	0,7	3,5			
		$^{*}Zr - O^{3/2}$	184,8	1,2	31,0			
		C – Zr	283,2	0,4	1,0		0,01	0,75
	C1s	Csp ²	284,3	1,1	52,2			
	015	Csp ³	284,9	1,0	43,2			
150° C		C - O	285,9	0,7	3,6	0.83		
150 C		$^{*}Zr - C^{5/2}$	180,2	1,5	14,2	0,05		
	Zr3d	$^{*}Zr - C^{3/2}$	182,3	1,3	28,7			
		$^{*}Zr - O^{5/2}$	182,9	1,2	29,9			
		$^{*}Zr - O^{3/2}$	185,0	1,3	27,2			
	C1s	C - Zr	283,1	0,5	1,0		0,01	
		Csp ²	284,3	1,1	52,5			0,68
		Csp ³	284,9	1,1	42,3	0,81		
250° C		C - O	285,9	0,8	4,2			
200 0	Zr3d	$^{*}Zr - C^{5/2}$	180,2	1,4	12,0			
		$^{+}Zr - C^{3/2}$	182,4	1,1	28,4			
		$^{+}Zr - O^{3/2}$	182,8	1,2	29,8			
		$^{-7}Zr - O^{3/2}$	184,9	1,2	29,8			
	Cls	C - Zr	283,3	0,4	1,4			
		Csp ²	284,2	1,2	54,1		0.01	
		Csp ³	284,9	1,0	39,6			
350° C		C - O	285,8	0,9	5,0	0.73		0.54
		$Zr - C^{3/2}$	179,9	1,1	5,5		- , -	- ,-
	Zr3d	$Zr - C^{3/2}$	182,1	1,0	29,6			
		$Zr - O^{3/2}$	182,6	1,1	31,2			
		$Zr - O^{3/2}$	184,7	1,1	33,8			
400° C		C - Zr	283,1	0,3	1,0			
	C1s	Csp ²	284,2	1,1	59,3			
		Csp ³	284,7	1,0	35,7			
		$\frac{C-O}{*\pi}$	285,6	0,7	3,9	0,60	0.01	0,41
		$\frac{Zr - C^{3/2}}{2}$	179,8	1,2	2,7	- , • •	.,	- ,
	Zr3d	$\frac{Zr - C^{3/2}}{2}$	181,8	0,9	26,4			
		$Zr - O^{3/2}$	182,4	1,0	32,6			
		$Zr - O^{3/2}$	184,5	1.2	38.3			

Problems of Physics, Mathematics and Technics, № 2 (59), 2024

Термо- обработка, ° С	Пики РФЭ спектра	Тип связи	Пик, эВ ± 0,3 эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	Csp ³ / Csp ²	$\frac{C - Zr}{Csp^{3}+}$	Zr – C / Zr – O
		C – Zr	283,4	0,3	1,1		0,01	0,34
	C1s	Csp ²	284,5	1,0	60,9			
	013	Csp ³	285,0	1,1	32,6			
450° C		C – O	286,1	0,9	5,4	0.54		
430 C	Zr3d	$^{*}Zr - C^{5/2}$	180,8	0,5	0,6	0,54		
		$^{*}Zr - C^{3/2}$	181,7	1,0	24,6			
		$^{*}Zr - O^{5/2}$	182,2	1,1	34,1			
		$^{*}Zr - O^{3/2}$	184,3	1,3	40,7			
	C1s	C – Zr	283,4	0,5	1,4		0.01	0,28
		Csp ²	284,5	0,9	62,9			
		Csp ³	285,0	0,8	31,1			
500° C		C-O	285,9	0,7	4,5	0.40		
		$^{*}Zr - C^{5/2}$	_	_	-	0,49	0,01	
	7-24	$^{*}Zr - C^{3/2}$	181,7	0,9	21,8			
	Zr3d	$^{*}Zr - O^{5/2}$	182,2	1,1	38,0			
		$^{*}Zr - O^{3/2}$	184,4	1,2	40,2			

А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов

⁻ – спин-дублет Zr 3d^{5/2}, 3d³



Рисунок 2.4 – Влияние термообработки на соотношение Csp^3 / Csp^2 и Zr – C / Zr – O

Из анализа Zr3d пика следует, что с увеличением температуры термообработки в результате процессов окисления несвязанных атомов циркония и разрушения карбидов, происходит увеличение доли площади компонент, соответствующих $Zr - O^{5/2}$ и $Zr - O^{3/2}$ связям и, как следствие, уменьшение соотношения Zr - C / Zr - O(рисунок 2.4).

При этом необходимо отметить, что уменьшение содержания карбида циркония происходит за счет разрушения более слабых $Zr - C^{5/2}$, по сравнению с $Zr - C^{3/2}$, связей. После термообработки при температуре 500° С пик, соответствующий $Zr - C^{5/2}$, не наблюдается, а доля $Zr - C^{3/2}$ уменьшается в 2,3 раза.

Некоторое смещение составляющих Zr3d пиков обусловлено изменением относительного содержания углерода в покрытии вследствие окисления и последующего выгорания, а также образованием аллотропных модификаций оксида циркония [14].

Анализ спектров комбинационного рассеяния (таблица 2.5) подтверждает данные РФЭС,

свидетельствующие об увеличении содержания sp²-гибридизированных атомов углерода.

Пик спектров комбинационного рассеяния, соответствующий углероду, локализован в области 1000–1800 см⁻¹ [3]. Согласно общепринятой методике [11], [17] вышеуказанный пик был разложен при помощи функции Гаусса на два: D-пик около 1380 см⁻¹ соответствует матрице на основе sp²-гибридизированных атомов углерода и содержащей sp³-гибридизированные атомы [17]; G-пик, локализованный вблизи 1550 см⁻¹, соответствует sp²-гибридизированным атомам углерода [11].

С увеличением температуры термообработки положение G-пика монотонно смещается в область более высоких волновых чисел (от 1534 см⁻¹ к 1578 см⁻¹), что находиться в соответствии с [2] и согласно [6] может быть обусловлено уменьшением содержания sp³-гибридизированных атомов углерода, увеличением степени топологической упорядоченности sp²-кластеров и образованием нанокристаллического графита [2].

Термообработка, ° С	D-пи	ік	G-пи	т / т	
	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	I _D / I _G
_	1383	259	1534	203	0,67
150° C	1380	245	1535	214	0,86
250° C	1381	256	1543	183	0,95
350° C	1397	288	1554	229	0,97
400° C	1393	240	1559	201	1,03
450° C	1394	235	1575	124	1,38
500° C	1399	169	1578	70	1,85

Таблица 2.5 – Параметры КР спектров углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Интенсивность D-пика с увеличением температуры термообработки также возрастает, что приводит к увеличению I_D / I_G – соотношения интенсивностей D- и G-пиков (рисунок 2.6) и объясняется фазовыми превращениями sp³ \rightarrow sp².





Авторы [18] связывают увеличение I_D / I_G в процессе термообработки с образованием бездефектных кластеров нанокристаллического графита. Смещение D-пика в область более высоких волновых чисел может быть вызвано изменением концентрации химических соединений углерода и циркония [16].

Таким образом, результаты КР-спектроскопии также подтверждают, что возрастание температуры термообработки приводит к фазовым переходам $sp^3 \rightarrow sp^2$, увеличению степени упорядоченности sp^2 -кластеров с последующим образованием нанокристаллического графита.

Установлено, что с увеличением температуры термообработки углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, до 350° С их нанотвердость Н уменьшается (таблица 2.6) вследствие уменьшения содержания sp³-гибридизированных атомов углерода и карбида циркония. При этом, при дальнейшем увеличении температуры до 500° С наблюдается стабилизация значений нанотвердости около12,6÷12,9 ГПа.

Значение модуля упругости уменьшается до 147,1 ГПа при увеличении температуры термообработки до 400° С, что свидетельствует о повышении пластичности покрытий вследствие их графитизации. Однако, при увеличении температуры до 500° С наблюдается возрастание модуля упругости до 181,5 ГПа, что выше, чем у покрытий без термообработки и обусловлено увеличением жесткости покрытий.

Таблица 2.6 – Механические характеристики кремний-углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием

Термообработка, ° С	Н, ГПа	Е, ГПа	H / E
_	14,5	174,1	0,083
150° C	14,2	171,1	0,083
250° C	13,6	163,3	0,083
350° C	12,9	152,9	0,085
400° C	12,8	147,1	0,087
450° C	12,6	156,8	0,080
500° C	12,7	181,5	0,070

Полученные результаты согласуются с результатами работ [2], [3] и обусловлены фазовым переходом $sp^3 \rightarrow sp^2$ с последующим образованием упорядоченных sp^2 -кластеров и формированием нанокристаллического графита, что приводит к уменьшению пластичности покрытия и способствует стабилизации значений микротвердости. Кроме того, причиной такого изменения механических характеристик вследствие термообработки может быть уменьшение содержания карбида циркония с одновременным снижением количества дефектов и увеличением плотности покрытия [2].

Выводы

Показано, что термообработка углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, неоднозначно влияет на их морфологические особенности из-за процессов графитизации с последующим выгоранием углерода и проявлением на поверхности кластеров на основе циркония и его соединений.

Согласно данным РФЭС и КР-спектроскопии термообработка углеродных покрытий, легированных цирконием и кремнием, приводит к уменьшению содержания карбида циркония и увеличению содержания его оксидов, протеканию фазовых переходов sp³—sp², графитизации покрытия с образованием упорядоченных sp²-кластеров и, вероятно, нанокристаллического графита. Установленные изменения структуры вследствие термообработки при температуре до 350÷400° С вызывают снижение нанотвердости покрытий и уменьшение модуля упругости, увеличение модуля упругости до 181,5 ГПа при сохранении значения нанотвердости около 12,6÷12,9 ГПа в результате увеличения степени упорядоченности sp²-кластеров и формирования нанокристаллического графита при увеличении температуры до 500° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д.Г. Пилипцов, А.С. Руденков, П.А. Лучников, А.В. Рогачев, Цзян Сяо Хун, Чжоу Бин. – 2020. – Москва: Радиотехника. – 283 с.

2. Thermal stability of microhardness and internal stress of hard a-C films with predominantly sp² bonds / V. Kulikovsky [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2003. – Vol. 12. – P. 1378–1384.

3. *Robertson*, *J*. Diamond-like amorphous carbon / J.Robertson // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281.

4. Interfaces and temperature stability of stepwise graded DLC films studied by nanoindentation and Raman spectroscopy / C. Ziebert [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1127–1131.

5. Comparative study of anneal-induced modifications of amorphous carbon films deposited by dc magnetron sputtering at different argon plasma pressures / L.G. Jacobsohn [et al.] / Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – P. 680–684.

6. Thermal stability and relaxation in diamondlike-carbon. A Raman study of films with different sp³ fractions (ta-C to a-C) / R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent, S. Prawer // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 74. – P. 2936–2939.

7. Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films / H. Osanai [et al.] // Thin Solid Films. – 2022. – Vol. 745. – Article 139100.

8. Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition / S. Anders [et al.] // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 71. – P. 3367–3369.

9. Влияние режимов формирования и условий термообработки на фазовый состав и структуру кремний-углеродных покрытий, осаждаемых ионно-лучевым распылением / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, А.Н. Купо, С.М. Завадский, Д.А. Голосов, П.А. Лучников // «Наноматериалы и наноструктуры – XXI век». – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 29–36.

10. Пилипцов, Д.Г. Влияние термообработки на механические свойства слоистых углеродных

покрытий / Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 3 (48). – С. 29–37.

11. High temperature tribology behavior of silicon and nitrogen doped hydrogenated diamond-like carbon (DLC) coatings / Xinyu Wang [et al.] // Tribology International. – 2022. – Vol. 175. – Article 107845.

12. Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films / T.F. Zhang [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 435. – P. 963– 973.

13. Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties / M. Cloutier [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 48. – P. 65–72.

14. Evolution of Phase Composition and Antibacterial Activity of Zr – C Thin Films / K. Mydlowska [et al.] // Proceesses. – 2020. – Vol. 8. – Article 260.

15. *Paik*, *N*. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source / N. Paik // Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2170–2174.

16. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia / P. Lackner, Z. Zou, S. Mayr, U. Diebold, M. Schmid // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 32. – P. 17613–17620.

17. *Chu*, *P.K.* Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films / P.K. Chu, L. Li // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 96. – P. 253–277.

18. Effects of substrate temperature on chemical structure of amorphous carbon films / N.H. Cho [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 71. – P. 2243–2248.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка реакционных ионно-плазменных методов формирования и параметризация покрытий на основе силицированного углерода и карбидообразующих металлов с высокими механическими свойствами и повышенной термостойкостью», комплексное задание 3.1.02 «Разработка устройств и процессов комбинированного электронно-ионного нанесения слоев и модифицирования поверхности для формирования функциональных покрытий» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Электромагнитные, пучково-плазменные и литейно-деформаци-онные технологии обработки и создания материалов».

Поступила в редакцию 27.03.2024.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент Пилипцов Дмитрий Геннадьевич – к.т.н., доцент