

УДК 546.26/78

DOI 10.62595/1819-5245-2026-3-37-55

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОМ

А. С. РУДЕНКОВ, К. А. САХОВСКИЙ, Д. Г. ПИЛИПЦОВ

Учреждение образования «Гомельский государственный
университет имени Франциска Скорины»,
Республика Беларусь

Установлено, что выбор концентрации металла и режимов генерации углеродной плазмы является эффективным технологическим приемом формирования легированных вольфрамом углеродных покрытий, обладающих твердостью от 14,27 до 20,8 ГПа, модулем Юнга от 178,95 до 211,6 ГПа, коэффициентом трения от 0,15 до 0,27. Указанный диапазон свойств обеспечивается путем изменения соотношений sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов углерода, карбида вольфрама/графита (WC_{1-x}/sp^2) и оксидов вольфрама, а также управлением размерами Csp^2 кластеров графита. Триботехнические свойства легированных вольфрамом углеродных покрытий определяются не только концентрацией графита, но и оксидов вольфрама, выступающих в роли твердой смазки и способствующих образованию трибослоя.

Ключевые слова: углеродные покрытия, вольфрам, твердость, модуль упругости, коэффициент трения, карбид вольфрама.

Для цитирования. Руденков, А. С. Структура и механические свойства углеродных покрытий, легированных вольфрамом / А. С. Руденков, К. А. Саховский, Д. Г. Пилипцов // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. – 2026. – № 3 (106). – С. 37–55. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2026-3-37-55>

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON COATINGS ALLOYED WITH TUNGSTEN

A. S. RUDENKOV, K. A. SAKHOVSKY, D. G. PILIPTSOV

Francisk Skorina Gomel State University,
the Republic of Belarus

It has been established that the selection of metal concentration and carbon plasma generation parameters is an effective technological approach for producing tungsten-alloyed carbon coatings with hardness values ranging from 14.27 to 20.8 GPa, Young's modulus from 178.95 to 211.6 GPa, and a friction coefficient from 0.15 to 0.27. This range of properties is achieved by varying the ratios of sp^3/sp^2 -hybridized carbon atoms, tungsten carbide to graphite (WC_{1-x}/sp^2), and tungsten oxides, as well as by controlling the size of the Csp^2 -carbon (graphite) clusters. The tribotechnical properties of the tungsten-alloyed carbon coatings are determined not only by the graphite concentration but also by the content of tungsten oxides, which act as a solid lubricant and facilitate the formation of a tribolayer.

Keywords: carbon coatings, tungsten, hardness, elastic modulus, friction coefficient, tungsten carbide.

For citation. Rudenkov A. S., Sakhovsky K. A., Pilipsov D. G. Structure and mechanical properties of carbon coatings alloyed with tungsten. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2026, no. 3 (106), pp. 37–55 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2026-3-37-55>

Введение

Углеродные покрытия хорошо известны благодаря уникальному сочетанию свойств: высокая твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения, биосовместимость, высокая коррозионная стойкость, химическая инертность, хорошая

электропроводность [1–3]. Однако их широкое внедрение в производство ограничено низкой термостойкостью, высоким уровнем внутренних напряжений и плохой адгезией к стальным подложкам [4, 5]. Одним из эффективных технологических приемов улучшения свойств углеродных покрытий является легирование металлами, в частности вольфрамом [6, 7]. Известно [8], что карбиды металлов IV–VI групп имеют высокие температуры плавления и при этом характеризуются высокой твердостью, благодаря чему используются при производстве конструкционных и инструментальных композиционных материалов, способных работать при повышенных температурах, в химически агрессивных средах, а также в широком диапазоне динамических знакопеременных нагрузок. Карбид вольфрама не является самым твердым или самым тугоплавким соединением, но, по сравнению с карбидами других переходных металлов, обладает более высоким модулем упругости и более низким коэффициентом теплового расширения [8].

Легированные вольфрамом углеродные покрытия представляют собой аморфную углеродную матрицу с распределенными в ней кластерами на основе карбидов вольфрама (WC , W_2C) [9, 10]. При содержании вольфрама всего 0,9 ат. % такие покрытия характеризуются высокой твердостью (до 20 ГПа) и сопротивлением пластической деформации, высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения (0,03–0,2) в масляных и водных средах [9–11]. Использование многослойных периодических структур на основе углерода и карбида вольфрама позволяет достигать сверхвысокой твердости (до 30–40 ГПа) за счет блокирования движения дислокаций на межфазных границах [12]. Важной особенностью легированных вольфрамом углеродных покрытий является их способность к адаптации в условиях трения при повышенных температурах (до 500 °C) за счет образования на поверхности оксида вольфрама (WO_3), выполняющего роль твердой смазки и обеспечивающего стабильно низкий коэффициент трения [11, 13]. Однако неоптимальные концентрации вольфрама в углеродном покрытии могут приводить к снижению твердости и повышению хрупкости, абразивному износу пары трения [9]. Согласно [7, 8] свойства легированных вольфрамом углеродных покрытий, при формировании которых в качестве прекурсора углерода используются углеводородные газы, существенно зависят от наличия C–H связей, т. е. углеродная матрица покрытий является гидрогенизированной [4, 6]. Влияние легирования вольфрамом на структуру и свойства углеродных покрытий, сформированных из твердых прекурсоров методом импульсного катодно-дугового испарения, а также с использованием импульсного магнетронного распыления композиционных WC мишеней изучено недостаточно. Также необходимо отметить, что оптимальную концентрацию легирующего элемента и его соединений для обеспечения требуемых механических свойств углеродных покрытий необходимо определять не только путем выбора метода синтеза покрытий, но и изменением технологических режимов и условий их формирования.

Целью настоящей работы является определение влияния режимов формирования и концентрации вольфрама на морфологические особенности, химический и фазовый состав, а также механические свойства вольфрам-углеродных (a-C:W) покрытий.

Методика эксперимента

Для формирования углеродных покрытий, легированных вольфрамом, была использована вакуумная установка PVM-D, содержащая ионный источник «АИДА»; электродуговой источник металлической плазмы; импульсный катодно-дуговой источник углеродной плазмы; распыляющий ионный источник (рис. 1).

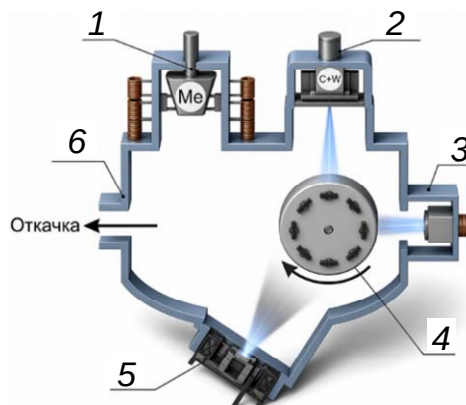


Рис. 1. Схема вакуумной установки для формирования углеродных покрытий, легированных вольфрамом:
1 – электродуговой источник металлической плазмы;
2 – импульсный катодно-дуговой источник углеродной плазмы;
3 – распыляющий ионный источник; 4 – подложки;
5 – ионный источник «АИДА»; 6 – вакуумная камера

Легированные вольфрамом углеродные покрытия были получены путем испарения составного графитового катода вставками из вольфрама (диаметр вставки 3,4 мм, количество вставок – 2 и 4) при помощи импульсного катодно-дугового источника углеродной плазмы (3000 импульсов, частота следования импульсов 3, 7, 11 и 15 Гц, напряжение разряда 350 В). Покрытия толщиной около 250 нм были осаждены на кремниевые подложки, предварительно обработанные при помощи ионного источника типа «АИДА» (рабочий газ – аргон, парциальное давление аргона – $2 \cdot 10^{-2}$ Па, ток – 2 А, ускоряющее напряжение 350 В, ток соленоида – 0,6 А, время очистки – 5 мин).

Также для формирования углеродных покрытий, легированных вольфрамом, использовали магнетронное распыление композиционной мишени WC в режиме импульсного сильноточного магнетронного распыления (HiPIMS).

Морфология легированных вольфрамом углеродных покрытий была изучена средствами атомно-силового микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме, поле сканирования – 4×4 мкм. Статистическая обработка результатов проводилась инструментами программного комплекса Gwyddion, основные параметры для анализа: средняя высота и диаметр отдельных структурных образований (далее – зерен), их количество, Rms – среднеквадратичное значение высоты неровностей профиля поверхности, Ra – среднее арифметическое отклонение профиля.

Комплексный анализ химических связей и фазового состава легированных вольфрамом углеродных покрытий осуществлялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра PHI Quantera (Япония) и методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при помощи спектрометра Senterra (Bruker, США) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм.

Определение значений твердости H и модуля Юнга E углеродных покрытий, легированных вольфрамом, осуществлялось при помощи нанотвердомера НаноСкан 4D (ТИСНУМ, Россия) с индентором Берковича в режиме динамического механического анализа.

В результате триботехнических испытаний, проведенных по схеме «сфера-плоскость» при нагрузке 0,392 Н и скорости перемещения индентора 0,0135 м/с, были определены значения коэффициента трения и коэффициента объемного изнашивания контртела j . В качестве индентора использовался шарик из стали ШХ15 радиусом 5 мм.

Результаты и их обсуждение

Показано, что при испарении составного графитового катода импульсным разрядом с увеличением количества вставок из вольфрама (увеличение площади, занимаемой W на торце испаряемого катода) наблюдается возрастание, концентрация вольфрама в покрытии до 2,7 ат. % (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав углеродных покрытий, легированных вольфрамом

Покрытие	Частота, Гц	Концентрация элементов в покрытии, ат. %			
		C	W	O	N
C + W (2 вставки)	3	98,5	0,4	< 0,1	1,1
	7	98,9	0,7	0,1	0,4
	11	97,9	0,9	< 0,1	1,1
	15	99,2	0,8	< 0,1	< 0,1
C + W (4 вставки)	3	95,8	2,0	1,2	0,9
	7	95,4	1,8	2,8	< 0,1
	11	97,3	2,7	< 0,1	< 0,1
	15	97,3	2,7	< 0,1	< 0,1

Кроме того, установлено, что при одинаковом количестве металлических вставок с увеличением частоты следования импульсов источника углеродной плазмы от 3 до 15 Гц концентрация вольфрама в покрытиях немонотонно возрастает: от 0,4 до 0,9 ат. % при двух вставках и от 2,0 до 2,7 ат. % при четырех вставках. Данный факт обусловлен вероятностным характером возникновения дугового разряда на поверхности катода. Содержание азота и кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры в покрытиях, полученных при частотах следования импульса 11 и 15 Гц, значительно ниже, чем в случае покрытий, сформированных при 3 и 7 Гц, что обусловлено десорбцией газов вследствие более высокой температуры подложки при более высоких частотах следования импульсов.

Средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано, что размер отдельных структурных образований с увеличением количества металлических вставок и концентрации вольфрама в покрытии изменяется немонотонно (рис. 2, табл. 2). Данный факт объясняется вероятностным характером возникновения дугового разряда на поверхности катода и наличием капельной фазы в плазменном потоке.

Таблица 2

Морфологические особенности углеродных покрытий, легированных вольфрамом

Покрытие	Частота, Гц	Средняя высота, нм	Ra, нм	Rms, нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
C + W (2 вставки)	3	8,14	0,91	2,04	28	126
	7	6,89	0,60	1,26	27	123
	11	6,42	0,33	0,84	36	74
	15	6,20	0,63	1,45	39	93
C + W (4 вставки)	3	16,16	0,60	1,48	18	118
	7	4,78	0,25	0,54	28	66
	11	2,32	0,24	0,58	16	74
	15	8,19	0,47	1,05	12	129

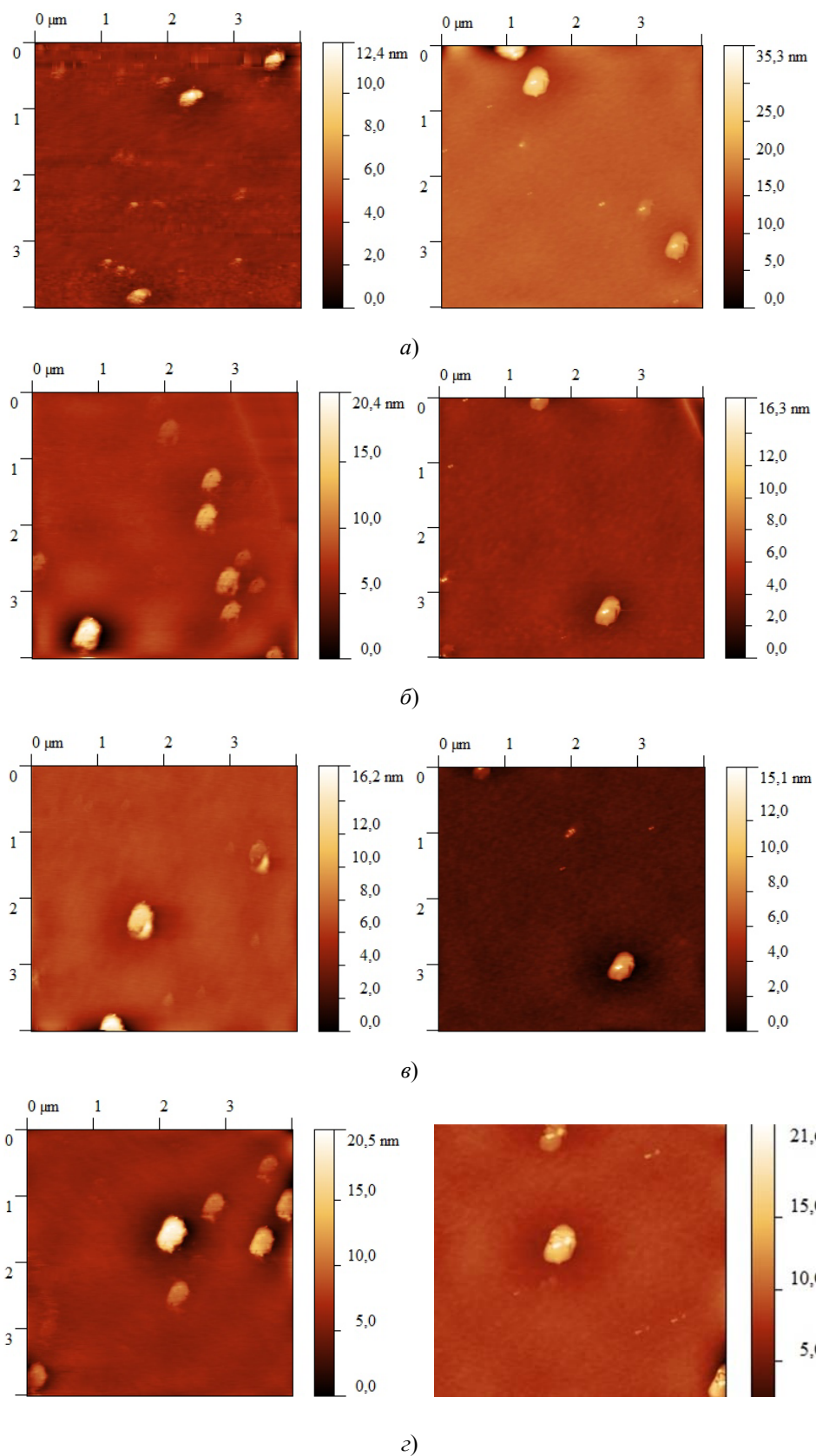


Рис. 2. АСМ-изображения легированных вольфрамом углеродных покрытий, сформированных с использованием различных конструкций катода при частотах следования импульсов:
 а – 3 Гц; б – 7 Гц; в – 11 Гц; г – 15 Гц

Наименьшей шероховатостью из рассматриваемых в настоящей работе образцов при различной конструкции составного катода обладают покрытия, сформированные при частоте следования импульсов источника углеродной плазмы, равной 11 Гц, что может быть обусловлено усилением интенсивности образования sp^2 -кластеров вследствие нагрева подложки и графитизации углерода. Известно [14], что хотя температура подложки напрямую не влияет на шероховатость покрытий, она оказывает существенное воздействие на соотношение sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Увеличение содержания sp^2 -фазы приводит к латеральному (не субимплантационному) механизму роста углеродной компоненты покрытия, способствующему значительному изменению морфологии их поверхности [15]. Помимо этого увеличение температуры подложки приводит к увеличению подвижности адатомов, что в принципе может способствовать уменьшению шероховатости покрытия [16]. Однако в случае катодно-дугового испарения указанные эффекты нивелируются наличием капельной фазы, о чем свидетельствует анализ морфологии покрытий, сформированных при частоте следования импульсов, равной 15 Гц (рис. 2).

Спектральные линии комбинационного рассеяния углеродных покрытий локализованы в диапазоне $1000\div 1800\text{ см}^{-1}$ [17]. По общепринятой методике [18] их раскладывают на две гауссианы: D -пик, расположенный около 1350 см^{-1} , обусловлен радиальными колебаниями A_{1g} гексагональных углеродных колец, вызванными наличием границ зерен (в том числе на основе sp^3 -кластеров) или дефектов углеродной матрицы; G -пик расположен около 1580 см^{-1} и соответствует продольным колебаниям E_{2g} sp^2 -гибридизированных атомов углеродной матрицы. Согласно [18] соотношение интегральных интенсивностей D - и G -пииков I_D/I_G связано с размерами кластеров нанокристаллического графита La (нм) следующим соотношением:

$$La = 2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 (I_D / I_G)^{-1}, \quad (1)$$

где λ – длина волны возбуждающего излучения.

Показано, что для обеих конструкций составного катода с увеличением частоты следования импульсов соотношение I_D/I_G возрастает (табл. 3). Согласно [19] это указывает на рост доли sp^2 -связей вследствие графитизации и снижения доли sp^3 -гибридизированных атомов. Данный факт обусловлен ростом температуры подложки вследствие увеличения частоты следования импульсов катодно-дугового источника углеродной плазмы, так как при фиксированных параметрах импульса мощность нагрева, подводимая к подложке, линейно зависит от частоты [20]. Покрытия, полученные при одинаковой частоте следования импульсов, но с более высоким содержанием вольфрама, характеризуются более высоким значением соотношения I_D/I_G , что согласуется с результатами [9, 21] и указывает на графитизацию покрытия вследствие роста концентрации вольфрама и последующего образования карбида WC_{1-x} .

Показано (табл. 3), что с увеличением частоты следования импульсов размер кластеров Csp^2 графита La уменьшается. При этом покрытия, полученные при равных значениях частоты следования импульсов, но с более высоким содержанием вольфрама, имеют кластеры меньшего размера, по сравнению с покрытиями с более низким содержанием вольфрама. Отсутствие корреляции значений La с результатами АСМ (табл. 2) обусловлено тем, что La соответствует размерам кластеров только нанокристаллического графита, в то же время отдельные структурные образования, отмеченные на АСМ-изображениях, могут представлять собой макрочастицы металла или графита, полученные в результате импульсного испарения графита, либо кластеры на основе химических соединений вольфрама.

Таблица 3

**Параметры КР спектров, легированных вольфрамом углеродных покрытий,
и размер Csp^2 -кластеров**

Покрытие	Частота, Гц	D-пик		G-пик		I_D/I_G	La , нм
		Положение, $см^{-1}$	Ширина, $см^{-1}$	Положение, $см^{-1}$	Ширина, $см^{-1}$		
C + W (2 вставки)	3	1433,0	122,4	1565,4	188,2	0,10	195
	7	1431,6	159,7	1569,5	185,9	0,14	133
	11	1436,1	136,9	1568,6	175,6	0,15	126
	15	1433,4	172,0	1569,9	185,5	0,17	114
C + W (4 вставки)	3	1428,4	225,0	1556,9	182,5	0,41	47
	7	1420,2	236,6	1566,9	184,6	0,51	38
	11	1424,6	329,0	1566,4	189,1	0,57	34
	15	1425,1	332,4	1566,5	199,3	0,96	20

Также необходимо отметить, что смещение D-пика от 1350 см^{-1} к 1430 см^{-1} может быть вызвано наличием в покрытии зерен карбида вольфрама, деформирующих углеродные связи [17].

Ширина G-пика при этом изменяется незначительно, однако в случае формирования а-C:W покрытий с использованием катода с четырьмя вставками отмечается ее увеличение с ростом частот следования импульсов, что вызвано увеличением степени разупорядоченности sp^2 -кластеров, вероятно, из-за увеличения концентрации вольфрама.

Таким образом, согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния, увеличение концентрации вольфрама и температуры подложки вследствие увеличения частоты следования импульсов способствует увеличению содержания sp^2 -фазы и уменьшению параметра La Csp^2 -кластеров графита.

На рис. 3 представлены спектры $C1s$ атомов углерода в композиционных а-C:W покрытиях, полученных испарением при различной частоте составного катода, содержащего две и четыре вставки W.

Спектр $C1s$ РФЭС легированных вольфрамом углеродных покрытий, расположенный на интервале $280\div290$ эВ, в настоящей работе был разложен при помощи функции Гаусса на следующие компоненты: пик C–W с энергией связи около $283,4$ эВ, соответствующий нестехиометрическому кубическому карбиду вольфрама W_xC_{1-x} (гексагональному карбиду вольфрама соответствует пик около $282,7$ эВ) [22, 23]; Csp^2 с энергией связи около $284,4$ эВ; Csp^3 с энергией связи вблизи $285,2$ эВ и C–O при $286,5$ эВ [24, 25] (рис. 3).

На рис. 4 представлены спектры $W4f$ атомов вольфрама в композиционных а-C:W покрытиях, полученных испарением при различной частоте составного катода, содержащего две и четыре вставки W.

Спектр $W4f$ РФЭС легированных вольфрамом углеродных покрытий находится в диапазоне $30\div40$ эВ и имеет два максимума, соответствующих спин-орбитальным дублетам $4f$ уровня – $4f^{7/2}$ и $4f^{3/2}$ (рис. 4) [26]. Вышеуказанный спектр был разложен на следующие пики (компоненты): два пика с энергией около $31,8\div32$ эВ и $33,5\div33,9$ эВ обусловлены связью W–C [26, 27]; две компоненты с энергией связи около $32,5\div32,7$ эВ и $34,3\div34,7$ эВ соответствуют WO_2 [23, 28, 29]; пик с энергией связи $35,5$ эВ соответствует WO_3 [23, 26].

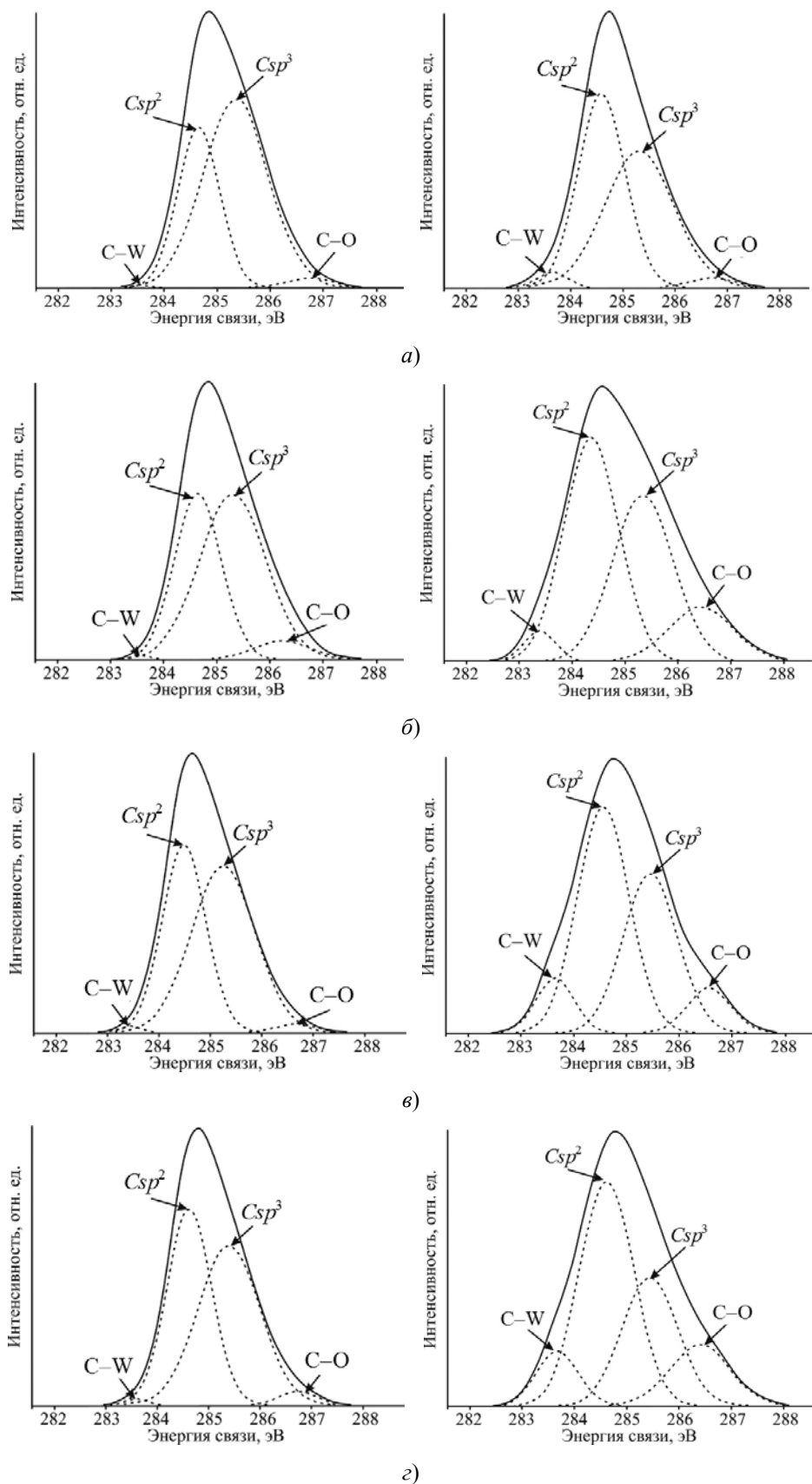
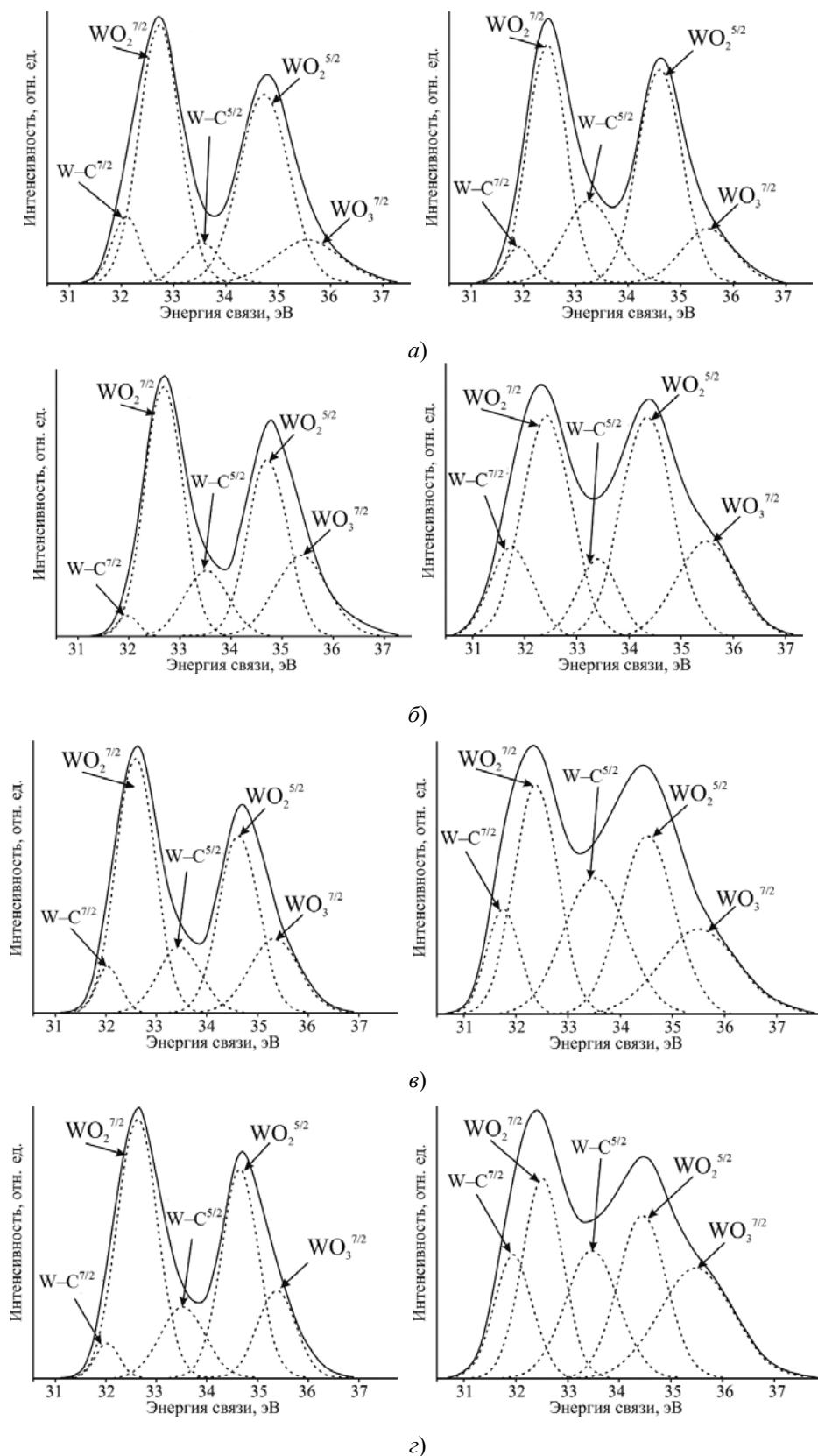


Рис. 3. $C1s$ -спектр РФЭС а-С:W покрытий, сформированных с использованием различных конструкций катода при частотах следования импульсов:
 а – 3 Гц; б – 7 Гц; в – 11 Гц; г – 15 Гц



катод с двумя вставками

катод с четырьмя вставками

Рис. 4. W4f-спектр РФЭС легированных вольфрамом углеродных покрытий, сформированных с использованием различных конструкций катода при частотах следования импульсов: а – 3 Гц; б – 7 Гц; в – 11 Гц; г – 15 Гц

Результаты математической обработки спектров РФЭС приведены в табл. 4. Установлены особенности процессов химического взаимодействия, протекающие при формировании легированных вольфрамом углеродных покрытий.

Таблица 4

Состав химических связей в а-С:W покрытиях

Покрытие	Частота, Гц	Пики РФЭС спектра	Тип связи	Пик, эВ $\pm 0,3$ эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %
C+W (2 вставки)	3	C1s	C–W	283,7	0,4	0,2
			Csp ²	284,6	0,9	34,2
			Csp ³	285,3	1,5	63,4
			C–O	286,7	1,0	2,2
		W4f	*W–C ^{7/2}	32,1	0,6	7,1
			*WO ₂ ^{7/2}	32,7	0,9	40,2
			*W–C ^{5/2}	33,5	0,9	6,0
			*WO ₂ ^{5/2}	34,7	1,1	35,9
			*WO ₃ ^{7/2}	35,6	1,5	10,8
		7	C–W	283,6	0,4	0,3
			Csp ²	284,6	1,0	39,1
			Csp ³	285,3	1,5	55,3
			C–O	286,2	1,2	5,3
			*W–C ^{7/2}	32,0	0,5	1,9
			*WO ₂ ^{7/2}	32,7	0,9	39,1
			*W–C ^{5/2}	33,5	1,0	12,0
			*WO ₂ ^{5/2}	34,7	0,9	29,2
			*WO ₃ ^{7/2}	35,4	1,2	17,7
		11	C–W	283,4	0,5	0,7
			Csp ²	284,5	1,0	42,7
			Csp ³	285,2	1,5	55,0
			C–O	286,6	0,8	1,6
			*W–C ^{7/2}	32,0	0,6	4,6
			*WO ₂ ^{7/2}	32,6	0,9	39,6
			*W–C ^{5/2}	33,4	1,0	11,7
			*WO ₂ ^{5/2}	34,6	0,9	28,8
			*WO ₃ ^{7/2}	35,3	1,2	15,3
		15	C–W	283,6	0,5	0,6
			Csp ²	284,6	1,0	45,4
			Csp ³	285,4	1,4	51,5
			C–O	286,7	0,8	2,5
			*W–C ^{7/2}	32,0	0,6	3,3
			*WO ₂ ^{7/2}	32,6	0,9	40,9
			*W–C ^{5/2}	33,5	1,0	12,4
			*WO ₂ ^{5/2}	34,7	0,9	30,3
			*WO ₃ ^{7/2}	35,4	0,9	13,1

Окончание табл. 4

Покрытие	Частота, Гц	Пики РФЭ спектра	Тип связи	Пик, эВ ±0,3 эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	
C + W (4 вставки)	3	C1s	C–W	283,6	0,6	2,0	
			Csp ²	284,6	1,1	47,3	
			Csp ³	285,3	1,6	48,8	
			C–O	286,7	0,9	1,8	
		W4f	*W–C ^{7/2}	31,9	0,6	3,5	
			*WO ₂ ^{7/2}	32,4	0,9	35,1	
			*W–C ^{5/2}	33,2	1,1	15,7	
			*WO ₂ ^{5/2}	34,6	1,0	35,0	
			*WO ₃ ^{7/2}	35,5	1,2	10,7	
		7	C1s	C–W	283,4	0,7	3,5
				Csp ²	284,4	1,2	45,7
				Csp ³	285,3	1,4	37,6
	C–O			286,4	1,4	13,2	
	W4f		*W–C ^{7/2}	31,7	1,0	11,0	
			*WO ₂ ^{7/2}	32,4	1,1	30,9	
			*W–C ^{5/2}	33,4	0,9	9,0	
			*WO ₂ ^{5/2}	34,3	1,2	32,7	
			*WO ₃ ^{7/2}	35,5	1,4	16,5	
	11		C1s	C–W	283,6	0,8	8,5
				Csp ²	284,6	1,2	47,9
				Csp ³	285,5	1,2	35,7
		C–O		286,6	1,0	8,0	
		W4f	*W–C ^{7/2}	31,8	0,7	9,0	
			*WO ₂ ^{7/2}	32,4	1,0	26,1	
			*W–C ^{5/2}	33,5	1,4	22,4	
			*WO ₂ ^{5/2}	34,5	1,2	25,2	
			*WO ₃ ^{7/2}	35,5	1,8	17,2	
		15	C1s	C–W	283,7	0,9	9,1
				Csp ²	284,6	1,2	48,2
				Csp ³	285,4	1,2	28,3
	C–O			286,4	1,4	14,5	
	W4f		*W–C ^{7/2}	31,9	0,9	13,4	
			*WO ₂ ^{7/2}	32,5	0,9	22,7	
			*W–C ^{5/2}	33,5	1,2	18,9	
			*WO ₂ ^{5/2}	34,4	1,1	22,0	
			*WO ₃ ^{7/2}	35,5	1,7	23,1	

Показано, что для обеих конструкций составного катода характерно уменьшение соотношения интегральных интенсивностей Csp^3/Csp^2 пиков с ростом частоты следования импульсов углеродной плазмы (табл. 5). Данные результаты согласуются с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния и обусловлены увеличением содержания sp^2 -связей вследствие роста температуры подложки при увеличе-

нии частоты следования импульсов [20] и увеличении концентрации вольфрама, согласно [9, 21], способствующего графитизации атомов углерода.

В табл. 5 приведены данные, полученные на основании анализа спектров РФЭС и характеризующие изменение фазового состава покрытий, а именно отношения углеродных, карбидных и оксидных фаз в покрытии.

Таблица 5

**Влияние режимов генерации углеродной плазмы
на фазовый состав а-С:W покрытий**

Покрытие	Частота, Гц	Csp^3/Csp^2	$C-W/(Csp^3 + Csp^2)$	WC/WO_x
C + W (2 вставки)	3	1,85	<0,01	0,15
	7	1,42	<0,01	0,16
	11	1,29	<0,01	0,19
	15	1,14	<0,01	0,19
C + W (4 вставки)	3	1,03	0,02	0,23
	7	0,82	0,04	0,25
	11	0,75	0,10	0,46
	15	0,59	0,12	0,48

Увеличение значений соотношений $C-W/(Csp^3 + Csp^2)$ и WC/WO_x с увеличением количества вольфрама в графитовом катоде и частоты следования импульсов вызвано ростом концентрации вольфрама в покрытии (табл. 1 и 5). Поскольку значение соотношения WC/WO_x меньше единицы для всех образцов покрытий, рассматриваемых в настоящей работе, можно сделать вывод о том, что вольфрам находится в покрытии преимущественно в виде оксидов, при этом стоит отметить о невысокой толщине анализируемого методом РФЭС поверхностного слоя. Необходимо отметить, что оксидные соединения находятся в основном на поверхности покрытия и образуются после разгерметизации вакуумной камеры или за счет взаимодействия с остаточным кислородом в вакуумной камере.

Установлено, что режимы генерации углеродной плазмы и концентрация металла неоднозначно влияют на механические и триботехнические свойства легированных вольфрамом углеродных покрытий (табл. 6).

Таблица 6

Механические характеристики легированных вольфрамом углеродных покрытий

Покрытие	Частота, Гц	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2	Коэффициент трения	$j \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
C + W (2 вставки)	3	20,80	211,6	0,098	0,200	0,19	8,14
	7	16,11	178,95	0,090	0,131	0,18	25,75
	11	17,10	188,73	0,091	0,140	0,17	26,29
	15	17,66	191,68	0,092	0,150	0,24	813,0
C + W (4 вставки)	3	14,27	182,62	0,078	0,087	0,16	5,88
	7	14,77	182,22	0,081	0,097	0,15	4,73
	11	14,70	184,00	0,080	0,094	0,27	2,50
	15	17,86	194,67	0,092	0,150	0,16	19,77
C + W (HIPIMS)	1500	13,60	178,90	0,076	0,078	—	—

Показано, что при низких значениях концентрации вольфрама 0,4÷0,9 ат. % (две металлических вставки в составном катоде) с увеличением частоты следования импульсов от 3 до 7 Гц твердость покрытий H и модуль Юнга E снижаются от 20,80 до 16,11 ГПа и от 211,6 до 178,95 ГПа соответственно. При дальнейшем увеличении частоты следования импульсов до 15 Гц значение твердости возрастает до 17,66 ГПа, а значение модуля Юнга – до 191,68 ГПа. Такое снижение твердости обусловлено уменьшением содержания sp^3 -гибридированных связей, что согласуется с результатами авторов [13, 21] и подтверждается данными РФЭС, свидетельствующими об уменьшении соотношения Csp^3/Csp^2 от 1,85 до 1,14 при увеличении частоты следования импульсов от 3 до 15 Гц. Кроме того, покрытия, сформированные при частоте следования импульсов, равной 3 Гц, характеризуются наибольшим значением соотношений H/E и H^3/E^2 , определяющим сопротивление покрытий упругой и пластической деформации соответственно [30].

Коэффициент объемного изнашивания контртела j покрытий, сформированных с использованием катода с двумя металлическими вставками, при увеличении частоты следования импульсов монотонно возрастает от $8,14 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ до $813,0 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Кроме того, покрытия, сформированные при частоте следования импульсов, равной 15 Гц, характеризуются наиболее нестабильным (рис. 5) и высоким средним значением коэффициента трения (0,24). По всей видимости, данный факт объясняется графитизацией углеродной матрицы и наличием в ней абразивных твердых фаз внедрения на основе карбида вольфрама и агломератов sp^3 -кластеров.

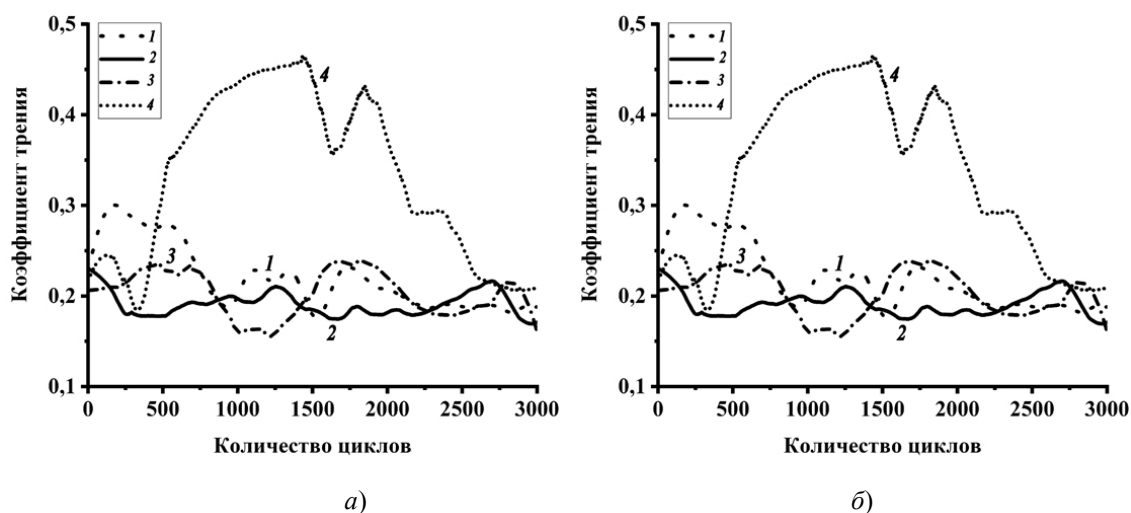


Рис. 5. Кинетические зависимости коэффициента трения легированных вольфрамом углеродных покрытий, сформированных с использованием различных конструкций катода при частотах следования импульсов:
а – катод с двумя вставками; б – катод с четырьмя вставками:
1 – 3 Гц; 2 – 7 Гц; 3 – 11 Гц; 4 – 15 Гц

В то же время для легированных вольфрамом покрытий с более высоким содержанием металла характерен рост значений твердости от 14,27 до 17,86 ГПа и модуля Юнга E от 182,62 до 194,67 ГПа с увеличением частоты следования от 3 до 15 Гц, что объясняется более существенным ростом содержания карбида вольфрама (значение соотношения $C-W/(Csp^3 + Csp^2)$ возрастает от 0,02 до 0,12) по сравнению с покрытиями с меньшим содержанием вольфрама (значение $C-W/(Csp^3 + Csp^2)$ менее 0,01). Помимо этого покрытия с более высоким содержанием вольфрама (сформированы с использованием катода с четырьмя металлическими вставками) характе-

ризуются наименьшими размерами кластеров нанокристаллического графита *La* (табл. 3), что, согласно закону Холла–Петча [31], может приводить к увеличению твердости покрытий.

При равных значениях частоты следования импульсов покрытия с более высоким содержанием вольфрама характеризуются более низким значением коэффициента объемного изнашивания контртела j ($(2,50 \div 19,77) \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) по сравнению с покрытиями с более низкой концентрацией вольфрама (коэффициента объемного изнашивания контртела j изменяется от $8,14 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ до $813,0 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). Данный факт объясняется оптимальным содержанием оксида вольфрама, который, согласно [13], может выступать в роли дополнительной твердой смазки и способствует формированию переходного трибослоя, снижая тем самым коэффициент трения и коэффициент объемного изнашивания контртела.

Необходимо отметить, что свойства покрытий с равными значениями концентрации вольфрама (2,7 ат. %), но сформированными при различных режимах генерации углеродной плазмы (11 и 15 Гц) существенно отличаются: твердость – 14,70 и 17,86 ГПа, модуль Юнга – 184,00 и 194,67 ГПа, коэффициент трения – 0,27 и 0,16; коэффициент объемного изнашивания контртела $2,50 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ и $19,77 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ соответственно. Данный факт объясняется различными значениями соотношений sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов, WC_{1-x}/sp^2 , а также концентрацией оксидов вольфрама, обусловленных различными значениями частоты следования импульсов источника углеродной плазмы и, как следствие, различной температурой подложки, подвижностью адатомов и механизмами роста углеродных слоев.

Для сравнения в табл. 6 приведены результаты определения твердости покрытий, осажденных распылением составного графит-вольфрамового катода методом *HIPIMS*. Сравнение твердости углеродных покрытий, легированных вольфрамом (а-С:W), полученных методами *HIPIMS* и катодно-дугового осаждения, является интересной материаловедческой задачей.

Химический состав покрытий, полученных Данными методами, практически одинаковый, содержание W составляет около 3 ат. %, но метод осаждения определяет структуру, плотность и количество дефектов, что в конечном итоге и влияет на твердость и модуль упругости. Основное различие между методами заключается в энергетике процесса и степени ионизации, что напрямую влияет на микроструктуру и твердость покрытий.

Высокая энергия ионов углерода и вольфрама обеспечивает эффект «ионной имплантации», что способствует формированию очень плотной структуры с высоким содержанием sp^3 -связей, что определяет высокую твердость, особенно при формировании легированных вольфрамом а-С:W покрытий.

Степень ионизации распыленного вольфрам-углеродного катода методом *HIPIMS* близка к 100 %, но средняя энергия ионов обычно ниже, чем в катодно-дуговом методе (часто в диапазоне 10–30 эВ, если не применять дополнительное смещение). Метод *HIPIMS* позволяет получать очень плотные, беспористые покрытия с контролируемой микроструктурой. Твердость а-С:W покрытий, полученных методом *HIPIMS*, обычно высока, но редко достигает тех значений, которые возможны при катодно-дуговом осаждении. При этом метод *HIPIMS* имеет ряд преимуществ в сравнении с импульсным катодно-дуговым. К таким преимуществам можно отнести более низкую дефектность структуры и практически полное отсутствие макрочастиц. Минимизация дефектности структуры и снижения количества макрочастиц является критическим фактором, влияющим на реальную твердость и эксплуатационные характеристики покрытия.

Основным недостатком катодно-дугового метода является образование макрочастиц размером от долей микрометра до нескольких микрометров. Макрочастицы внедряются в покрытие, имеют другую структуру и твердость (обычно мягче), чем окружающая матрица. Наличие большого количества макрочастиц приводит к снижению измеренной твердости (индентор может попасть в мягкую каплю), ухудшению триботехнических свойств (капли могут выкрашиваться, образуя абразив).

Процесс распыления методом *HIPIMS* происходит без плавления материала катода, поэтому покрытия практически полностью лишены макрочастиц. Покрытие получается однородным и гладким. Измеренная твердость является истинной характеристикой самого материала а-С:W покрытия, а не средним значением с учетом дефектов, что обеспечивает высокую предсказуемость и стабильность свойств.

Для сверхтвердых и ультратонких применений (например, прецизионный режущий инструмент для высокоскоростной обработки) предпочтительнее является катодно-дуговой метод формирования композиционных покрытий (особенно в фильтрованном варианте или при использовании гибридных систем), так как он может дать максимальную твердость, а для широкого спектра промышленных применений, требующих сочетания твердости, высокой износостойкости, высокой адгезии и возможности нанесения толстых слоев (например, компоненты двигателей, штампы, пресс-формы) метод *HIPIMS* является более предпочтительным и современным решением. Он обеспечивает более высокую надежность за счет отсутствия дефектов (макрочастиц) и позволяет получать покрытия с более однородной структурой и стабильным уровнем твердости.

Таким образом, структура и механические свойства легированных вольфрамом углеродных покрытий обусловлены не только концентрацией легирующего металла, но и выбором режимов генерации углеродной плазмы, определяющим фазовый состав, а значит и свойства осаждаемых слоев.

Заключение

Установлено, что концентрация металла и режимы генерации углеродной плазмы оказывают комплексное влияние на процессы структурообразования, фазовый состав, а значит и механические свойства легированных вольфрамом углеродных покрытий. Указанное влияние заключается в варьировании, главным образом, соотношения sp^3/sp^2 -гибридизированных атомов путем изменения концентрации вольфрама и частоты следования импульсов источника углеродной плазмы. Изменение режимов генерации углеродной плазмы приводит к изменению тепловой нагрузки на подложку, как следствие, подвижности адатомов, механизмов роста углеродных слоев, соотношения карбидов и оксидов вольфрама. Помимо этого триботехнические свойства легированных вольфрамом углеродных покрытий в значительной степени зависят от содержания оксидов вольфрама, выступающих в роли твердой смазки и способствующих образованию трибослоя.

Наиболее оптимальными свойствами из рассматриваемых в настоящей работе образцов с точки зрения сочетания высокой твердости, низких значений коэффициента трения и коэффициента объемного изнашивания контртела обладают покрытия с содержанием вольфрама 0,4 ат. %, сформированные при частоте следования импульсов, равной 3 Гц, а также покрытия с содержанием вольфрама 2,7 ат. %, сформированные при частоте следования импульсов, равной 15 Гц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР 2.9.3 (номер госрегистрации 20261569) и НИР 2.9.4 (номер госрегистрации № 20261571) ГПНИ «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии», подпрограмма «Наноструктуры, наноматериалы и технологии».

Литература

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д. Г. Пилипцов, А. С. Руденков, П. А. Лучников [и др.], 2020. – М. : Радиотехника. – 283 с.
2. Donnet, C. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – New York : Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p.
3. Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films / H. Osanai, T. Suzuki, T. Saito [et al.] // Thin Solid Films. – 2022. – Vol. 745. – Art. 139100.
4. Incremental dry forging - Interaction of W-DLC Coatings and Surface Structures for Rotary Swaging Tools / H. Hasselbruch, S. Herrmann, E. Kullmer, H.-W. Zoch // Procedia Manufacturing. – 2017. – Vol. 8. – P. 541–548.
5. Tribological and adhesive properties of the tungsten-doped diamond-like carbon film prepared by double lasers deposition / Y. Lu, G. Huang, S. Wang [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2019. – Vol. 99. – Art. 107534.
6. Effect of W-doping on the structure and properties of DLC films prepared by combining physical and chemical vapor deposition / R. Song, T. Liu, X. Wang [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2023. – Vol. 132. – Art. 109687.
7. Microstructure and properties of Mo doped DLC nanocomposite films deposited by a hybrid sputtering system / D. Zhao, L. Zhang, X. Wang [et al.] // Vacuum. – 2023. – Vol. 208. – Art. 111732.
8. Kurlov, A. S. Phase equilibria in the W – C system and tungsten carbides / A. S. Kurlov, A. I. Gusev // Russian Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 75. – P. 617–636.
9. Corrosion and tribocorrosion behavior of W doped DLC coating in artificial seawater / L. Cao, J. Liu, Y. Wan, J. Pu // Diamond and Related Materials. – 2020. – Vol. 109. – Art. 108019.
10. Kržan, B. Tribological behavior of tungsten-doped DLC coating under oil lubrication / B. Kržan, F. Novotny-Farkas, J. Vižintin // Tribology International. – 2009. – Vol. 42. – P. 229–235.
11. High temperature tribological behavior of W-DLC against aluminum / A. Abou Gharam, M. J. Lukitsch, M. P. Balogh [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 206. – P. 1905–1912.
12. Nemati, N. Superior surface protection governed by optimized interface characteristics in WC/DLC multilayer coating / N. Nemati, O. V. Penkov, Dae-Eun Kim // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 385. – Art. 125446.
13. Tribological response and characterization of Mo–W doped DLC coating / I. C. Müller, R. G. P. da Silva, H. C. de Castilho [et al.] // Wear. – 2017. – Vol. 376–377. – P. 1622–1629.
14. The Role of Substrate Temperature and Magnetic Filtering for DLC by Cathodic Arc Evaporation / H. Lux, M. Kitzmantel, M. Hübl [et al.] // Coatings. – 2019. – Vol. 9. – Art. 345.
15. Characteristics of diamond-like carbon film deposited by filter arc deposition / Ko-W. Wang, Sh. Han, Y.-Ch. Chen, D.-Y. Wang // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 203. – P. 117–120.
16. Liang, Ch.-H. The influence of substrate bias voltages on structure, mechanical properties and anti-corrosion performance of Cr doped diamond-like carbon films deposited by steered cathodic arc evaporation / Ch.-H. Liang, Ch.-F. Huang, H.-Y. Tai // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 597. – P. 88–96.
17. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes / V. Thapliyal, M. S. R. N. Kiran, K. R. R. S. S. R. Reddy [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 127. – Art. 109180.
18. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy / M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9. – P. 1276–1290.

19. Ferrari, A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 4095–4107.
20. Ander, A. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation / A. Anders. – New York : Springer, 2026. – 555 p.
21. Mechanical and tribological properties of Si and W doped diamond like carbon (DLC) under dry reciprocating sliding conditions / M. Bai, A. U. Rehman, A. F. M. Arif [et al.] // *Wear*. – 2021. – Vol. 484–485. – Art. 204046.
22. Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperatures / A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, M. S. Donley, J. P. Bultman // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1999. – Vol. 17. – P. 986–992.
23. XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process / P. V. Kraovskii, A. E. Lapshin, I. V. Shishkovsky [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 339. – P. 46–54.
24. Paik, N. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source / N. Paik // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 2170–2174.
25. Modulation of Si on microstructure and tribo-mechanical properties of hydrogen-free DLC films prepared by magnetron sputtering / C.-Q. Guo, X.-H. Tian, Y.-H. Liu [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 509. – Art. 145381.
26. Erosion of tungsten-doped amorphous carbon films in oxygen plasma / P. Wang, H. Wang, H. Huang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 420. – P. 101–109.
27. Understanding the role of tungsten species in diamond-like carbon coatings for enhanced interaction with ionic liquids / M. S. Arshad, M. A. Raza, M. A. Khan [et al.] // *Tribology International*. – 2025. – Vol. 201. – Art. 110220.
28. Effects of Tungsten Doping Contents on Tribological Behaviors of Tungsten-Doped Diamond-Like Carbon Coatings Lubricated by MoDTC / W. Yue, Z. Liu, C. Wang [et al.] // *Tribology Letters*. – 2015. – Vol. 58. – Art. 31.
29. Ti content on the tribological properties of W/Ti-doped diamond-like carbon film lubricating with additives / S. Zhang, W. Liu, L. Zhang [et al.] // *Wear*. – 2019. – Vol. 430–431. – P. 137–144.
30. Roy, M. Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear / M. Roy. – Vienna : Springer, 2013. – 319 p.
31. Зайченко, С. Г. Дислокационный механизм пластической деформации нанокристаллических материалов / С. Г. Зайченко, А. М. Глезер // *Физика твердого тела*. – 1997. – № 11. – С. 2023–2028.

References

1. Piliptsov D. G., Rudenkov A. S., Luchnikov P. A. Rogachev A. V., Jiang Xiao Hong, Zhou Bing *Composite Carbon Coatings Deposited from Pulsed Cathodic Plasma*. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2020. 283 p. (in Russian).
2. Donnet C., Erdemir A. *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. New York, Springer Science & Business Media Publ., 2007. 680 p.
3. Osanai H., Suzuki T., Saito T., Tanaka A., Yoshikawa M. Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 2022, vol. 745. Art. 139100.
4. Hasselbruch H., Herrmann S., Kullmer E., Zoch H.-W. Incremental dry forging - Interaction of W-DLC Coatings and Surface Structures for Rotary Swaging Tools. *Procedia Manufacturing*, 2017, vol. 8, pp. 541–548.
5. Lu Y., Huang G., Wang S., Wang S., He J., Zhang X. Tribological and adhesive properties of the tungsten-doped diamond-like carbon film prepared by double lasers deposition. *Diamond and Related Materials*, 2019, vol. 99. Art. 107534.

6. Song R., Liu T., Wang X., Wang Z., Zhang J., Li C. Effect of W-doping on the structure and properties of DLC films prepared by combining physical and chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2023, vol. 132. Art. 109687.
7. Zhao D., Zhang L., Wang X., Liu Y., Zhou S., Ma F. Microstructure and properties of Mo doped DLC nanocomposite films deposited by a hybrid sputtering system. *Vacuum*, 2023, vol. 208. Art. 111732.
8. Kurlov A. S., Gusev A. I. Phase equilibria in the W – C system and tungsten carbides. *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, pp. 617–636.
9. Cao L., Liu J., Wan Y., Pu J. Corrosion and tribocorrosion behavior of W doped DLC coating in artificial seawater. *Diamond and Related Materials*, 2020, vol. 109. Art. 108019.
10. Kržan B., Novotny-Farkas F., Vižintin J. Tribological behavior of tungsten-doped DLC coating under oil lubrication. *Tribology International*, 2009, vol. 42, pp. 229–235.
11. Abou Gharam A., Lukitsch M. J., Balogh M. P., Al-Haik M. T. K. S., Al-Majid A. M. A. High temperature tribological behavior of W-DLC against aluminum. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 206, pp. 1905–1912.
12. Nemati N., Penkov O. V., Dae-Eun Kim Superior surface protection governed by optimized interface characteristics in WC/DLC multilayer coating. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 385. Art. 125446.
13. Müller I. C., da Silva R. G. P., de Castilho H. C., Fontana L. C., Figueroa C. A. Tribological response and characterization of Mo–W doped DLC coating. *Wear*, 2017, vol. 376–377, pp. 1622–1629.
14. Lux H., Kitzmantel M., Hübl M., Zimmnik F., Jager H. U. The Role of Substrate Temperature and Magnetic Filtering for DLC by Cathodic Arc Evaporation. *Coatings*, 2019, vol. 9. Art. 345.
15. Wang Ko-W., Han Sh., Chen Y.-Ch., Wang D.-Y. Characteristics of diamond-like carbon film deposited by filter arc deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, vol. 203, pp. 117–120.
16. Liang Ch.-H., Huang Ch.-F., Tai H.-Y. The influence of substrate bias voltages on structure, mechanical properties and anti-corrosion performance of Cr doped diamond-like carbon films deposited by steered cathodic arc evaporation. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 597, pp. 88–96.
17. Thapliyal V., Kiran M. S. R. N., Reddy K. R. R. S. S. R., Polaki S. R., Rao G. M. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. *Diamond and Related Materials*, 2022, vol. 127. Art. 109180.
18. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cançado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, vol. 9, pp. 1276–1290.
19. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, pp. 4095–4107.
20. Ander A. *Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*. New York, Springer Publ., 2026. 555 p.
21. Bai M., Rehman A. U., Arif A. F. M., Al-Qahtani H. A., Almajid A. A. Mechanical and tribological properties of Si and W doped diamond like carbon (DLC) under dry reciprocating sliding conditions. *Wear*, 2021, vol. 484–485. Art. 204046.
22. Voevodin A. A., Zabinski J. S., Donley M. S., Bultman J. P. Nanocrystalline WC and WC/a-C composite coatings produced from intersected plasma fluxes at low deposition temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1999, vol. 17, pp. 986–992.
23. Kraovskii P. V., Lapshin A. E., Shishkovsky I. V., Volodin V. A., Kirsanov A. A. XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 339, pp. 46–54.
24. Paik N. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. 2170–2174.

25. Guo C.-Q., Tian X.-H., Liu Y.-H., Leng Y.-X., Yang P., Huang N. Modulation of Si on micro-structure and tribo-mechanical properties of hydrogen-free DLC films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 509. Art. 145381.
26. Wang P., Wang H., Huang H., Liu B., Qin W. Erosion of tungsten-doped amorphous carbon films in oxygen plasma. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, vol. 420, pp. 101–109.
27. Arshad M. S., Raza M. A., Khan M. A., Shehzad M. A., Ahmed M. Understanding the role of tungsten species in diamond-like carbon coatings for enhanced interaction with ionic liquids. *Tribology International*, 2025, vol. 201. Art. 110220.
28. Yue W., Liu Z., Wang C., Wang S., Zhang X., Liu J. Effects of Tungsten Doping Contents on Tribological Behaviors of Tungsten-Doped Diamond-Like Carbon Coatings Lubricated by MoDTC. *Tribology Letters*, 2015, vol. 58. Art. 31.
29. Zhang S., Liu W., Zhang L., Liu X., Yang D. Ti content on the tribological properties of W/Ti-doped diamond-like carbon film lubricating with additives. *Wear*, 2019, vol. 430–431, pp. 137–144.
30. Roy M. *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*. Vienna, Springer Publ., 2013. 319 p.
31. Zaichenko S. G., Glezer A. M. Dislocation Mechanism of Plastic Deformation of Nanocrystalline Materials. *Fizika tverdogo tela*, 1997, no. 11, pp. 2023–2028 (in Russian).

Поступила 18.08.2026 г.