Особенности роста алмазных пленок на поверхности карбида вольфрама в присутствии медного подслоя

© 2019 г. **Д.С. Вохмянин, С.А. Оглезнева**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 03.10.18 г., доработана 22.01.19 г., подписана в печать 04.02.19 г.

Необходимым условием для обеспечения требуемых свойств алмазной пленки, полученной газовой фазой осаждением, является подготовка поверхности. В работе рассмотрено влияние температуры и концентрации травителя CuSO_4 на структурный и фазовый составы поверхности твердосплавных материалов, а также изучены структурный и фазовый составы сплошной поликристаллической алмазной пленки на стадиях ее роста. Качественно определена адгезия полученных алмазных пленок к поверхности твердосплавных материалов. Установлено, что обработка поверхности твердого сплава в растворе CuSO_4 при температуре $t = 23^\circ\text{C}$ приводит к неравномерному удалению кобальтовой связи с выкрашиванием зерен WC и образованием пористой структуры в поверхностном слое сплава WC–6%Co. Обработка травителем CuSO_4 при $t = -2^\circ\text{C}$ обеспечивает равномерное вытравливание Co-связки по границам зерен WC и формирование химически однородной поверхности. Ориентационный рост и адгезия алмазной пленки зависят от элементного состава поверхности сплава WC–Co после обработки в растворе CuSO_4 . Если обработка осуществлялась при $t_{\text{р-ра}} = 23^\circ\text{C}$, то в процессе синтеза алмазной пленки затруднено удаление меди из дефектного поверхностного слоя WC – это обуславливает разнонаправленный рост алмазных кристаллов в пленке по двум направлениям: $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, что вызывает критические биаксиальные напряжения сжатия (2,5 ГПа) и приводит к низкой адгезии пленки к поверхности твердого сплава. Если обработку проводили при $t_{\text{р-ра}} = -2^\circ\text{C}$, то ориентационный рост алмазных кристаллов в пленке происходит в одном преимущественном кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, что снижает биаксиальные напряжения сжатия (1,7 ГПа) и увеличивает адгезионное сцепление пленки к поверхности твердого сплава. Дефектность структуры, рассчитанная по соотношению линий интегральных интенсивностей I_{1333}/I_{1580} с использованием метода Раман-спектроскопии, уменьшается с повышением концентрации для отрицательных температур и возрастает для положительных температур раствора CuSO_4 при подготовке поверхности.

Ключевые слова: твердый сплав, алмазные пленки, медный подслоя, химическое осаждение, кристалличность, адгезия.

Вохмянин Д.С. – науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Для цитирования: Вохмянин Д.С., Оглезнева С.А. Особенности роста алмазных пленок на поверхности карбида вольфрама в присутствии медного подслоя. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 72–81. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-72-81.

Vokhmyanin D.S., Ogлезneva S.A.

Features of the diamond films growth on the tungsten carbide surface by a copper underlayer

Surface preparation is a prerequisite for ensuring the required properties of a diamond film obtained by gas-phase deposition. The paper considers the effect of temperature and concentration of the etchant CuSO_4 on the structural and phase composition of the surface of hard-alloy materials. The structural and phase composition of a continuous polycrystalline diamond film at its growth stages was also studied. Adhesion of the obtained diamond films to the surface of carbide materials was qualitatively determined. It has been established that surface treatment of a hard alloy in a CuSO_4 solution at a temperature $t = 23^\circ\text{C}$ leads to unequal removal of the cobalt bond with chipping of WC grains and the formation of a porous structure in the surface layer of the WC–6%Co alloy. The treatment with an etchant CuSO_4 at $t = -2^\circ\text{C}$ ensures uniform etching of the Co-bond along the WC grain boundaries and the formation of a chemically uniform surface. The orientational growth and adhesion of the diamond film depend on the elemental composition of the surface of the WC–Co alloy after treatment with a CuSO_4 solution. If the treatment was carried out at a $t_{\text{solution}} = 23^\circ\text{C}$, then during the synthesis of the diamond film, the removal of copper from the defective surface layer of WC is difficult. This provides the multidirectional growth of diamond crystals in the film in two directions: $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, which causes critical biaxial compressive stresses (2.5 GPa) and leads to low adhesion of the film to the surface of the hard alloy. If the treatment was carried out at $t_{\text{solution}} = -2^\circ\text{C}$, then the orientational growth of diamond crystals in the film occurs in one preferential crystallographic direction $\langle 111 \rangle$. It reduces the biaxial compressive stresses (1.7 GPa) and increases the adhesive adhesion of the film to the surface of the hard alloy. The structure defect, calculated from the ratio of the lines of integrated intensities I_{1333}/I_{1580} using

the Raman spectroscopy, decreases with concentration growth for negative temperatures and increases for positive ones of CuSO_4 solution during surface preparation.

Keywords: hard alloy, diamond films, copper sublayer, chemical precipitation, crystallinity, adhesion.

Vokhmyanin D.S. – researcher of the Centre of powder material science of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614013, Russia, Perm, Professor Pozdeev str., 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of materials, technology and machine design of the PNRPU (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Citation: Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A. Features of the diamond films growth on the tungsten carbide surface by a copper underlayer. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 72–81 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-72-81.

Введение

Алмазные пленки нашли применение во многих отраслях промышленности — от биосенсоров [1] и мембран [2, 3] до теплоотводов [4] и оптических линз [5, 6]. Благодаря низкому коэффициенту трения [7], высокой механической прочности [8], твердости [9], химической инертности [10] алмазные пленки по-прежнему, несмотря на развитие совершенно новых областей их использования, широко применяются в качестве упрочняющего материала для режущего инструмента, изготовленного на основе системы WC—Co. Инструменты с алмазной пленкой хорошо зарекомендовали себя при работе в экстремальных условиях: высокоскоростной резке, обработке металломатричных и силицированных углерод-углеродных композитов [11–13]. Развитие технологии химического осаждения из газовой фазы (CVD) позволило синтезировать алмазные поликристаллические пленки при метастабильных условиях (низких давлениях и температурах) [14]. Однако первые исследования процесса осаждения алмазной пленки на твердосплавные материалы показали, что металлический кобальт, являющийся связкой зерен карбида вольфрама, выступает катализатором образования графитовых соединений при синтезе алмаза [15, 16], что оказывает отрицательное влияние на адгезионные характеристики. Для подавления взаимодействия между углеродсодержащими радикалами и кобальтовой связкой в процессе CVD-синтеза алмаза, проводят предварительную подготовку поверхности. Химические методы [17–19] базируются на избирательном травлении кобальта в различных окислительно-восстановительных средах, однако они не обеспечивают подавление диффузии кобальта из объема материала на поверхность при нагреве сплава в процессе осаждения алмазной пленки. Перспективным приемом, не требующим сложного технологического оборудо-

вания, является применение промежуточных подслоев, полученных химическим осаждением, способных связывать кобальт в стабильные соединения, не подавляющие нуклеацию алмазов. В качестве материала подслоя можно использовать медь, которая образует интерметаллидное соединение с кобальтом и, как алмаз, имеет кубическую решетку с минимальным ($0,041 \text{ \AA}$) отклонением параметра ($3,567 \text{ \AA}$ для алмаза и $3,608 \text{ \AA}$ для Cu), а кроме того, практически не растворяет в себе углерод [20]. Чтобы нивелировать разницу температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) между алмазной пленкой и медным подслоем, можно использовать малую толщину медного слоя [21], при которой возникающие напряжения будут минимальны.

В работе [22] показаны варианты осаждения подслоя и одновременное удаление кобальтовой связки реакцией химического обмена из водных растворов солей, однако авторам не удалось достигнуть равномерности подслоя. Применение отрицательных температур раствора CuSO_4 в процессе осаждения позволяет сформировать более однородный медный подслоя на поверхности WC—Co-пластины [23]. В ранее полученных результатах [23] установлено, что алмазные кристаллиты зарождаются преимущественно на поверхности зерен WC. Однако если подслоя меди неравномерный, то их зарождение может происходить и на медном подслое, и в его порах (на поверхности зерен WC). Эти факторы влияют на кристаллографическую ориентацию граней растущих алмазов, которая определяет величину внутренних напряжений в пленке [24–26] и ее адгезию к подложке. Поэтому необходимо исследовать состояние поверхности твердосплавного материала перед нанесением алмазной пленки.

Цель настоящей работы — исследование вли-

нения температуры и концентрации травителя CuSO_4 на структурно-фазовый состав твердого сплава WC—6%Co и алмазной пленки.

Методики исследований

Для нанесения алмазной пленки использовали твердосплавные образцы «Extramet EMT 100» состава, %: WC — 93, Co — 6, другие карбиды — 1. Одновременное травление поверхности твердого сплава и нанесение медного подслоя осуществлялись посредством реакций химического обмена в 1, 2 и 3 %-ных водных растворах CuSO_4 при температурах 23 °C и –2 °C. Для изучения поверхности твердого сплава после осаждения меди применялось послойное химическое снятие медного слоя в разбавленной азотной кислоте, имитирующее состояние поверхности при нагреве в вакуумной камере перед нанесением алмазной пленки.

Осаждение алмазной пленки проводили в MW CVD реакторе AX5200S-ECR (Seki Technotron, Япония). Процесс осаждения осуществляли при следующих технологических параметрах: давление газовой смеси водород—метан ($\text{H}_2 : \text{CH}_4$) в камере реактора — 25 Тор ($3,3 \cdot 10^4$ Па), концентрация метана в общем объеме газовой смеси — 1 %, температура нагрева пластин в процессе осаждения — 800 °C, СВЧ-мощность — 550 Вт, продолжительность процесса осаждения — 30 мин и 4 ч.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрографе EDX-800HS (Shimadzu, Япония) с целью определения химического состава поверхности твердосплавных образцов после операции осаждения медного подслоя. Фазовый состав образцов исследовали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на многофункциональном спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм и интенсивности излучения 10 мВ, а также рентгеноструктурным анализом на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью лицензионной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data, США).

Микроструктуру материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе «Mira 3» (Tescan, Чехия)

с возможностью энергодисперсионного анализа и методом атомно-силовой микроскопии — микроскоп «Solver Next» (NT-MDT, г. Зеленоград) с обработкой полученных данных по программе «Gwyddion».

Адгезию алмазных покрытий к поверхности твердого сплава оценивали методом Роквелла на твердомере ТК-2 (компания «Точприбор», г. Иваново) при нагрузке на алмазный конус 1471 Н (шкала С) по методике [27].

Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ-изображений (рис. 1) показывает различия в структуре поверхности WC при использовании отрицательных и положительных температур раствора CuSO_4 с одинаковой концентрацией. Если обработка осуществлялась при $t = 23$ °C, то в поверхностном слое происходило частичное разрушение зерен карбида с образованием очаговых пор (рис. 1, а). При отрицательных температурах раствора CuSO_4 структура поверхности твердого сплава не имела выраженной дефектности. Из данных энергодисперсионного анализа поверхности WC—Co (табл. 1) и изображений СЭМ (рис. 1) следует, что кобальтовая связка при использовании раствора CuSO_4 с отрицательной температурой остается только по границам зерен WC в виде редких дисперсных включений и удаляется более интенсивно с увеличением концентрации раствора. При положительной температуре обработки кобальт остается в большом количестве на поверхности в виде крупных сферических частиц размером 1–2 мкм, что свидетельствует о его вторичном переосаждении из раствора на поверхность. Данное различие можно объяснить характером лимитирующего процесса в реакции химического обмена между водным раствором и поверхностью системы WC—Co, который определяется температурой среды. При $t = 23$ °C химическая реакция протекает в кинетической области, а при $t = -2$ °C — в диффузионной области [28]. Таким образом, пористая структура твердого сплава формируется вследствие высоких скоростей диффузии ионов меди вблизи поверхностного слоя карбида вольфрама в местах наличия кобальта, что приводит к высоким скоростям обмена между ионами меди и кобальта. С понижением температуры раствора происходит торможение обменных процессов, что обуславливает равномерное воздействие реактивов на поверхность.

Таблица 1. Элементный анализ поверхности WC–Co после обработки раствором травителя CuSO₄

Вариант	$t_{\text{р-ра}}, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора CuSO ₄ , %	Содержание Co-связки на поверхности после удаления Cu-подслоя, %
1	–2	1	2,3
		2	0,5
		3	0,4
2	23	1	1,3
		2	0,4
		3	0,4

Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности сплава системы WC–Co

a – не травлено; *б, з* – после обработки в 1 %-ном растворе CuSO₄ при $t = 23\text{ }^\circ\text{C}$; *в, д* – при $t = -2\text{ }^\circ\text{C}$

После обработки раствором CuSO₄ с 1 %-ной концентрацией на поверхности сплава WC–Co регистрируется высокое содержание кобальтовой связки вне зависимости от температуры (см. табл. 1).

Повышение концентрации раствора CuSO₄ более 1 % приводит к резкому снижению содержания кобальта на поверхности как при отрицательных, так и при положительных температурах. С помо-

щью статистической обработки кривых профиля поверхности, полученных по результатам атомно-силовой микроскопии, рассчитана глубина протравливания кобальтовой связки в поверхностном слое сплава WC—Co.

При использовании 1 %-ной концентрации раствора с $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ глубина протравленной зоны в 1,6 раза больше, чем при температуре раствора $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, и составляет 240 нм. С ростом концентрации соли CuSO_4 от 1 до 3 % происходит монотонный рост глубины травления до значений 290 и 310 нм. При 1 %-ной концентрации раствора и температуре $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается незначительная глубина протравливания 150 нм. Повышение концентрации раствора с 1 до 2 % способствует резкому увеличению глубины травления до 250 нм, которая при 3 %-ной концентрации монотонно увеличивается до 260 нм. Разница в глубине протравливания поверхностного слоя при 1 %-ной концентрации для указанных температур подтверждает предположение о протекании реакции обмена по кинетическому и диффузионному механизмам.

В работе [23] было изучено влияние температуры и концентрации раствора CuSO_4 на зарождение алмазных кристаллитов на поверхности сплава системы WC—Co. Установлено, что зарождение алмазных кристаллитов происходит непосредственно на поверхности карбида, если подслоем наносился при отрицательных температурах раствора. После обработки раствором CuSO_4 при положительных температурах алмазные кристаллиты зарождаются на поверхности WC и в местах присутствия меди. В настоящей работе продолжено исследование по установлению особенностей роста алмазной пленки после этапа зарождения кристаллов.

На дифрактограмме поликристаллической алмазной пленки после 4 ч синтеза (рис. 2) имеется линия кристаллического алмаза при $2\theta = 43,99^{\circ}$ ($d = 2,0563\text{ \AA}$), отвечающая направлению (111); графита не обнаружено. Медный подслоя на поверхности карбида для варианта 2 сохранился (рефлексы при углах $2\theta = 43,35^{\circ}, 50,50^{\circ}, 74,17^{\circ}$, интенсивность которых возрастает с повышением концентрации раствора CuSO_4). Наличие медного подслоя приводит к ослаблению интенсивности (111), и к проявлению слабо выраженного алмазного пика (220), что связано с разупорядочением тетраэдрических связей в решетке алмаза.

Сужение дифракционных пиков в пленке, полученной по варианту 2, указывает на увеличение размеров кристаллов. Размеры микрокристаллов

Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы при $2\theta = 42\div 45$ град полученных пленок для варианта 1 (а) и 2 (б)

рассчитывали по формуле Шеррера [29] с использованием наиболее интенсивного пика, отвечающего направлению (111). Размер ОКР равен 40 и 60 нм для пленок, полученных по вариантам 1 и 2 соответственно. Таким образом, микронные зерна алмаза в пленках имели блочную структуру [30], размер которой зависел от наличия медного подслоя.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поликристаллической алмазной пленки по истечении 4 ч синтеза на поверхности карбида. После обработки пластин WC—Co 1 %-ным раствором CuSO_4 при $t = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в алмазной пленке произошло образование глобулярной структуры без формирования граней. После обработки раствором CuSO_4 с повышенной температурой при той же его концентрации на поверхности формируется структура пленки в виде глобул, имеющая первичные грани кубооктаэдра. Появление граней (100) является следствием кристаллизации алмазных слоев с энергетически выгодной упаковкой.

После обработки поверхности твердого сплава раствором CuSO_4 с 2 и 3 %-ными концентрациями глобулярная структура пленки не идентифицируется. Изменяется форма кристаллов в пленке. Если обработка осуществлялась по варианту 2, то алмазный кристалл имеет кубооктаэдрическую форму с преобладающим направлением роста по граням $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, а если использовался вариант 1, то алмазный кристалл преимущественно растет в направлении $\langle 111 \rangle$ и имеет форму октаэдра.

Кристаллографическую ориентацию алмазных граней в поликристаллической пленке можно определить не только с помощью рентгеноструктурного анализа, но и визуально по обработке

Рис. 3. Структура поликристаллической алмазной пленки в зависимости от варианта исходной обработки поверхности WC–Co

СЭМ- и АСМ-изображений с помощью закона Ван-дер-Дрифа [20, 31] — она напрямую зависит от параметра α ($\alpha = \sqrt{3}R = \sqrt{3V_{<100>} / V_{<111>}}$) на этапе зарождения кристалла. Ранее на этапе зарождения алмазных кристаллитов находили значения параметра α [23], определяющего форму зародышей в условиях естественного отбора кристаллических граней, подчиняющегося принципу Гросса—Меллера [32], согласно которому имеет место укрепление кристаллитов с гранями, параллельными поверхности подложки. Согласно анализу СЭМ- и АСМ-изображений, наблюдается характер наследования роста первичных признаков структуры, выявленных на алмазных зародышах.

На рис. 4 представлены спектры комбинационного рассеяния света в алмазных пленках, характеризующие в них химические связи. При длине волны лазера 532 нм возможно изучение неалмазных фаз, расположенных по межзеренным границам, которые имеют большую плотность в пленках и вносят вклад в люминесценцию спектра. Использование алгоритма Левенберга—Марквардта для аппроксимации лоренцевых кривых позволяет определить частоты колебаний в рамановских спектрах.

По истечении 4 ч синтеза Раман-спектры алмазной пленки представляют собой сочетание

пиков алмазной фазы (рефлекс в районе 1332 см^{-1} [33]) с неалмазными включениями (пики при 1133 [33–35], 1191 [34] и 1480 [35, 36] см^{-1} соответствуют фрагментам транс-полиацетилена в наноалмазных пленках; при 1360 и 1580 см^{-1} — sp^2 -графитовым связям на границах зерен алмазных пленок [33]; $\nu = 1220 \text{ см}^{-1}$ связана с уширенной плотностью фононных состояний (VDOS) в алмазных нанокристаллитах [33, 34]). Алмазная линия в обеих сериях сдвигается в сторону больших углов, что свидетельствует о наличии остаточных сжимающих напряжений (табл. 2) в сплошной пленке, величина которых зависит от кристаллографической ориентации алмазных зерен и может быть вычислена по формуле [24–26]

$$\sigma_x = -0,567(\omega_m - \omega_0) [\text{ГПа}].$$

Присутствие кобальтовой связки в поверхностном слое оказывает влияние не только на процесс зарождения, как было указано ранее [23], но и на структуру и фазовый состав сплошной пленки (табл. 2), вызывая в ней избыточные деформации. При варианте 1 ($t_{\text{p-па}} = -2 \text{ °C}$) доля межзеренной неалмазной фазы стремится к нулю, а увеличение ширины пика характеризует начало процесса вторичной нуклеации на алмазных гранях. Для варианта 2 ($t_{\text{p-па}} = 23 \text{ °C}$) отношение I_{1333} / I_{1580} воз-

Таблица 2. Характеристика алмазной линии в Раман-спектрах

Параметры обработки		Синтез 30 мин [23]			Синтез 4 ч			
$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора CuSO_4 , %	Алмазная линия, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	I_{1333}/I_{1580}	Алмазная линия, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	I_{1333}/I_{1580}	σ , ГПа
–2	1		11	0,29	1337	16	0,16	–2,6
	2	1333	8	0,13	1335	12	0,12	–1,7
	3		6	0,10	1335	14	0,05	–1,7
23	1		14	0,25		10	0,11	
	2	1335	11	0,17	1336	10	0,17	–2,5
	3		10	0,12		12	0,21

Рис. 4. Раман-спектроскопия алмазной пленки после 4 ч осаждения при подготовке WC–Co-пластин в 2 %-ном растворе CuSO_4 при $t = -2^\circ\text{C}$ (а) и 23°C (б)

Рис. 5. Адгезионные испытания алмазных пленок

растает, что характеризует изменения в алмазной решетке, связанные с появлением граней (111) и (110) [37]. Начало процесса вторичной нуклеации на алмазных гранях и проявление граней (111) и (110) подтверждаются визуально на СЭМ-изображениях поверхности алмазной пленки, а также рентгеноструктурным анализом.

Существенное влияние на адгезию алмазных пленок оказывают предварительная подготовка поверхности и различного рода напряжения в граничной области. Отслоение алмазной пленки от твердосплавной подложки наблюдали на всех образцах, подготовка которых осуществлялась в растворе CuSO_4 при $t = 23^\circ\text{C}$ (рис. 5), что связано с высоким внутренним напряжением из-за неравномерного зарождения алмазных кристаллитов (на пористой структуре твердого сплава и в местах присутствия медного подслоя на поверхности) и различной их кристаллографической ориентации. Отслоения алмазной пленки после адгезионных испытаний не происходило после обработки твердосплавных пластин в 2 и 3 %-ных растворах CuSO_4 при отрицательной температуре -2°C , так как зарождение и рост алмазной пленки осуществляются только на поверхности зерен WC и в одном кристаллографическом направлении.

Заключение

Установлено, что параметры обработки поверхности твердого сплава (температура и концентрация раствора травителя CuSO_4) влияют на механизмы зарождения и роста алмазной пленки, а также на ее адгезионную прочность.

Обработка поверхности твердого сплава в растворе CuSO_4 при температуре 23°C приводит к неравномерному удалению кобальтовой связки с выкрашиванием зерен WC в поверхностном слое сплава WC—6%Co. В процессе синтеза алмазной пленки затруднено удаление меди из дефектного поверхностного слоя, что обуславливает разнонаправленный рост алмазных кристаллов в пленке по двум направлениям: $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, вызывает критические биаксиальные напряжения сжатия и приводит к низкой адгезии пленки к поверхности твердого сплава.

После обработки травителем с температурой -2°C характер протекания реакции обмена изменяется на диффузионный, что обеспечивает равномерное вытравливание Co-связки по границам

зерен WC и формирование химически однородной поверхности. Ориентационный рост алмазных кристаллов в пленке осуществляется в одном преимущественном кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, что снижает биаксиальные напряжения сжатия и увеличивает адгезионное сцепление пленки к поверхности твердого сплава.

Литература/References

1. Rifai A., Pirogova E., Fox K. Diamond, carbon nanotubes and graphene for biomedical applications. *Encyclop. Biomed. Eng.* 2019. P. 97–107. DOI: 10.1016/B978-0-12-801238-3.99874-X.
2. Ruffinatto S., Girard H.A., Becher F., Arnault J.-C., Tromson D., Bergonzo P. Diamond porous membranes: A material toward analytical chemistry. *Diamond Relat. Mater.* 2015. Vol. 55. P. 123–130. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.03.008.
3. Lee J.C., Magyar A.P., Bracher D.O., Aharonovich I., Hua E.L. Fabrication of thin diamond membranes for photonic applications. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 33. P. 45–48. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.12.008.
4. Gray K.J. Effective thermal conductivity of a diamond coated heat spreader. *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. Iss. 2. P. 201–204. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00230-2.
5. Polikarpov M., Polikarpov V., Snigireva I., Snigirev A. Diamond X-ray refractive lenses with high acceptance. *Phys. Procedia.* 2016. Vol. 84. P. 213–220. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.11.037.
6. Liu H., Reilly S., Herrnsdorf J., Xie E., Savitski V.G., Kemp A.J., Gu E., Dawson M.D. Large radius of curvature micro-lenses on single crystal diamond for application in monolithic diamond Raman lasers. *Diamond Relat. Mater.* 2016. Vol. 65. P. 37–41. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.01.016.
7. Zehnder T., Patscheider J. Nanocomposite TiC/a—C:H hard coatings deposited by reactive PVD. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 133–134. P. 138–144. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00888-4.
8. Hollman P., Alahelisten A., Olsson M., Hogmark S. Residual stress, young's modulus and fracture stress of hot flame deposited diamond. *Thin Solid Films.* 1995. Vol. 270. Iss. 1–2. P. 137–142. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06910-0.
9. Kohzaki M., Higuchi K., Noda S. Frictional properties of chemical vapor deposited diamond thin films. *Mater. Lett.* 1990. Vol. 9. Iss. 2–3. P. 80–82. DOI: 10.1016/0167-577X(90)90156-G.
10. Richard L.C., Miyoshi Kazuhisa, Vuppaladhadiam Rama, Howard E. Jackson. Physical and tribological properties

- of rapid thermal annealed diamond-like carbon films. *Surf. Coat. Technol.* 1992. Vol. 54—55. Iss. 2. P. 576—580. DOI: 10.1016/S0257-8972(07)80085-5.
11. Xing Youqiang, Deng Jianxin, Zhang Guodong, Wu Ze, Wu Fengfang. Assessment in drilling of C/C—SiC composites using brazed diamond drills. *J. Manuf. Processes.* 2017. Vol. 26. P. 31—43. DOI: 10.1016/j.jmapro.2017.01.006.
12. Layendecker T., Lemmer O., Jurgens A., Esser S., Ebberink J. Industrial application of crystalline diamond-coated tools. *Surf. Coat. Technol.* 1991. Vol. 48. Iss. 3. P. 253—260. DOI: .1016/0257-8972(91)90013-M.
13. Bull S.J., Matthews A. Diamond for wear and corrosion applications. *Diamond Relat. Mater.* 1992. Vol. 1. Iss. 10—11. P. 1049—1064. DOI: 10.1016/0925-9635(92)90075-Y.
14. Сергейчев К.Ф., Душик В.В., Иванов В.А., Лантева В.Г., Лахотин Ю.В., Лукина Н.А., Борисенко М.А., Поддубная Л.Ю. Газофазный плазмохимический синтез поликристаллического алмазного покрытия рабочей поверхности твердосплавных режущих инструментов в плазме факельного СВЧ-разряда. *Успехи прикл. физики.* 2014. No. 5. С. 453—475.
Sergeichev K.F., Dushik V.V., Ivanov V.A., Lapteva V.G., Lakhotin Yu.V., Lukina N.A., Borisenko M.A., Poddubnaya L.Yu. Gas-cycle plasma-chemical synthesis of polycrystalline diamond coating of working face of hardmetal cutting instruments in plasma of torch microwave discharge. *Uspekhi prikladnoi fiziki.* 2014. Vol. 5. P. 453—475 (In Russ.).
15. Haubner R., Lindbauer A., Lux B. Diamond deposition on chromium, cobalt and nickel substrates by microwave plasma chemical vapour deposition. *Diamond Relat. Mater.* 1993. Vol. 2. Iss. 12. P. 1505—1515. DOI: 10.1016/0925-9635(93)90021-S.
16. Matsubara H., Kihara J. Diamond deposition by means of tantalum filament on WC—Co alloy and other hard materials. In: *Science, technology of new diamond.* Eds. S. Saito, O. Fukunaga, M. Yoshikawa. 1990. P. 89—93.
17. Mehlmann A.K., Dirnfeld S.F., Avigal Y. Investigation of low-pressure diamond deposition on cemented carbides. *Diamond Relat. Mater.* 1992. Vol. 1. Iss. 5—6. P. 600—604. DOI: 10.1016/0925-9635(92)90174-M.
18. Haubner R., Kubelka S., Lux B., Griesser M., Grasserbauer M. Murakami and H₂SO₄/H₂O₂ pretreatment of WC—Co hard metal substrates to increase the adhesion of CVD diamond coatings. *J. Phys. IV Colloque (France).* 1995. Vol. 5. P. 753—760. DOI: 10.1051/jphyscol:1995589.
19. Haubner R., Kalss W. Diamond deposition on hardmetal substrates — Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. Iss. 4. P. 475—483. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
20. Kobashi Koji. Diamond films. Chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth. 1-st ed. Elsevier Science, 2005.
21. Fan Q.H., Pereira E., Grácio J. Diamond deposition on copper: studies on nucleation, growth, and adhesion behaviours. *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. Iss. 6. P. 1353—1365. DOI: 10.1023/A:1004566502572.
22. Sommer M., Haubner R., Lux B. Diamond deposition on copper treated hardmetal substrates. *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. Iss. 3—6. P. 351—357. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00250-2.
23. Вохмянин Д.С. Влияние медного подслоя на зарождение алмазных кристаллов на поверхности карбида вольфрама. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2016. Т. 59. No. 8. С. 85—89.
Vokhmyanin D.S. Influence of the copper sublayer on the nucleation of diamond crystal on the surface of tungsten carbide. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2016. Vol. 59. No. 8. P. 85—89 (In Russ.).
24. Kim J.G., Jin Yu. Measurement of residual stress in diamond films obtained using chemical vapor deposition. *Jap. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37. P. 890—893. DOI: 10.1143/JJAP.37.L890.
25. Qi Hua Fan, Gracio J., Pereira E. Residual stresses in chemical vapour deposited diamond films. *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. Iss. 9—10. P. 1739—1743. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00284-3.
26. Rats D., Bimbault L., Badawi K.F. Crystalline quality and residual stresses in diamond layers by Raman and X-ray diffraction analyses. *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. Iss. 8. P. 4994—5001. DOI: 10.1063/1.359725.
27. Wang Xin-chang, Wang Cheng-chuan, He Wei-kai, Sun Fang-hong. Co evolutions for WC—Co with different Co contents during pretreatment and HFCVD diamond film growth processes. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2018. Vol. 28. Iss. 3. P. 469—486. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64680-1.
28. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. Курс физической химии. Т. II. М.: Химия, 1973.
Gerasimov Ya.I., Dreving V.P., Eremin E.N., Kiselev A.V., Lebedev V.P., Panchenkov G.M., Shlygin A.I. The rate of physical chemistry. Vol. II. Moscow: Khimiya, 1973 (In Russ.).
29. Лузанов В.А., Веденеев А.С. Алмазоподобные углеродные пленки, полученные методом высокочастотного диодного распыления. *Радиотехника и электро-*

- ника. 2018. Т. 63. No. 9. С. 1007—1008. DOI: 10.1134/S0033849418090139.
- Luzanov V.A., Vedeneev A.S. Diamond-like carbon films obtained by the method of high-frequency diode sputtering. *J. Commun. Technol. Electron.* 2018. Vol. 63. Iss. 9. P. 1068—1069. DOI: 10.1134/S0033849418090139.
30. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Рентгенографическое исследование структуры и напряженного состояния алмазных покрытий, полученных в тлеющем разряде. *Вопр. атом. науки и техники.* 2008. No. 1. С. 142—146.
- Vyrovets I.I., Gritsyna V.I., Dudnik S.F., Opalev O.A., Reshetnyak E.N., Strel'nitskii V.E. X-ray analysis of structure and stress state in diamond coating deposited in glow discharge. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki.* 2008. No. 1. P. 142—146 (In Russ.).
31. Shenderova O.A., Gruen D.M. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. William Andrew, 2012. DOI: 10.1007/1-4020-3322-2.
32. Шубников А.В. Как растут кристаллы. М.; Л.: АН СССР, 1935.
- Shubnikov A.V. As crystals grow. Moscow, Leningrad: AN SSSR, 1935 (In Russ.).
33. Prawer S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 2004. Vol. 362. P. 2537—2565. DOI: 10.1098/rsta.2004.1451.
34. Ferrari A.C., Robertson J. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 121405-1—121405-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.121405.
35. Pfeiffer R., Kuzmany H., Salk N., Günther B. Evidence for trans-polyacetylene in nanocrystalline diamond films from H—D isotropic substitution experiments. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. Iss. 23. P. 4149—4150. DOI: 10.1063/1.1582352.
36. Pfeiffer R., Kuzmany H., Knoll P., Bokova S., Salk N., Günther B. Evidence for trans-polyacetylene in nanocrystalline diamond films. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. Iss. 3—7. P. 268—271. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00336-9.
37. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 155306-1—155306-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.