Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Митулинский Александр Сергеевич

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Линник Степан Андреевич

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 4

Глава 1. Современное состояние исследований в области трибологических алмазных покрытий 14

1.1. Алмаз и углеродные покрытия в трибологии 16

1.2. Синтез алмазных покрытий 18

1.3. Выбор и подготовка подложек для CVD-синтеза алмазных покрытий 24

1.4. Актуальные направления исследований в области CVD-алмазных трибологических покрытий 27

1.5. Выводы по главе 1 36

Глава 2. Методика эксперимента и методы исследования 38

2.1. Методика CVD-синтеза алмазных покрытий 38

2.2. Общая характеристика подложек 42

2.3. Методы исследования 44

2.3.1. Анализ структуры и морфологии 44

2.3.2. Определение фазового состава 45

2.3.3. Определение твердости и модуля упругости 46

2.3.4. Определение остаточных напряжений 48

2.3.5. Определение адгезионной прочности 51

2.3.6. Определение эрозионной стойкости 53

2.3.7. Трибологические испытания 54

Глава 3. Синтез и структурно-фазовая характеризация алмазных покрытий 56

3.1. Условия и параметры синтеза алмазных покрытий 56

3.2. Структурно-морфологическая и структурно-фазовая характеризация микро- и нанокристаллических алмазных покрытий 64

3.3. Синтез многослойных структур CVD-алмаза 72

3.4. Выводы к главе 3 78

Глава 4. Исследование структуры, свойств и трибологической эффективности CVD-алмазных покрытий 80

4.1. Разработка экспериментального ряда микроструктур CVD-алмазных покрытий 81

4.2. Структурно-морфологическая характеризация покрытий 83

4.3. Структурно-фазовая характеризация покрытий 86

4.4. Твердость и модуль упругости покрытий при наноиндентировании 92

4.5. Остаточные напряжения в алмазных покрытиях 94

4.6. Адгезионная прочность покрытий при индентировании 98

4.7. Эрозионная стойкость покрытий 103

4.8. Трибологические испытания покрытий 107

4.9. Выводы по главе 4 116

Заключение 120

Список литературы 124

Приложение А – Акт внедрения 140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Алмазные покрытия занимают особое место среди функциональных покрытий благодаря сочетанию высокой твердости, износостойкости, химической инертности, низкого коэффициента трения и высокой теплопроводности [1–4]. В настоящее время алмазные покрытия применяются на режущем инструменте, деталях трения, механических уплотнениях, а также в системах теплоотвода и других высоконагруженных узлах [5–10]. Литературные данные показывают, что эксплуатационный ресурс таких покрытий определяется, прежде всего, особенностями их микроструктуры, формируемой в процессе осаждения [3,11,12].

Микрокристаллические алмазные покрытия, как правило, демонстрируют высокую твердость, износостойкость и адгезионную прочность, однако из-за развитой столбчатой структуры и крупного размера зерен характеризуются повышенной шероховатостью поверхности и сниженной трещиностойкостью [4,5,13,14]. Нанокристаллические покрытия характеризуются более гладкой поверхностью и повышенной трещиностойкостью, но увеличение доли межзеренных областей и неалмазной фазы снижает износостойкость покрытия [4,5,10,13–15].

В связи с этим особый научный интерес представляют многослойные алмазные покрытия, позволяющие целенаправленно сочетать преимущества различных структурных состояний. В частности, показано, что многослойные покрытия с нанокристаллическим верхним слоем характеризуются меньшим коэффициентом трения, тогда как расположение микрокристаллического слоя у подложки повышает сопротивление отслоению [4,14]. При увеличении числа чередующихся слоев в многослойных покрытиях различия в трибологическом поведении, обусловленные структурным состоянием верхнего слоя, становятся менее выраженными, поскольку эксплуатационные свойства начинают определяться всей архитектурой покрытия, включая последовательность слоев, количество межслойных границ и распределение напряжений по толщине [14,16].

Это подтверждается данными о снижении шероховатости двухслойных и многослойных покрытий по сравнению с однослойными микрокристаллическими структурами, повышении критической нагрузки отслоения многослойных покрытий, а также увеличении срока службы режущего инструмента в несколько раз по сравнению с однослойными покрытиями [14,16]. Улучшение эксплуатационных характеристик многослойных алмазных покрытий связано прежде всего с повышением адгезионной прочности, перераспределением остаточных и контактных напряжений, а также с появлением межслойных границ, способных изменять траекторию распространения трещин и снижать вероятность сквозного растрескивания и последующего отслоения покрытия [17,18]. Таким образом, многослойная архитектура является перспективным направлением развития алмазных покрытий, поскольку обеспечивает возможность управляемого формирования микроструктуры и согласованной оптимизации морфологических, адгезионных, механических и трибологических характеристик [4,13,16,17,19–21].

Несмотря на значительный объем исследований, посвященных многослойным алмазным покрытиям, в настоящее время сохраняется ряд вопросов, требующих дополнительного изучения. В большинстве работ структура таких покрытий рассматривается преимущественно как чередование слоев микро-, нано- и/или ультрананокристаллического алмаза с сопоставимой либо равной толщиной отдельных слоев, тогда как влияние относительного содержания каждого из микроструктурных состояний в общем объеме покрытия изучено ограниченно [5,14,20,22,23]. Кроме того, остается недостаточно исследованным вопрос о минимальной толщине нанокристаллического слоя, при которой обеспечивается его сплошность и гарантируется повторное зародышеобразование при последующем переходе к микрокристаллическому режиму осаждения. Недостаточно изучены также воспроизводимость межслойного перехода при смене газовой композиции, а также влияние количества межслойных границ и периода чередования микро- и нанокристаллических слоев на остаточные напряжения, фазово-структурное

состояние, адгезионную прочность, эрозионную и трибологическую стойкость покрытия.

Степень разработанности темы исследования

На сегодняшний день тематика синтеза и практического применения поликристаллических алмазных покрытий, синтезируемых методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD), является актуальной и активно разрабатываемой. Представлено большое количество публикаций как по вопросам, касающимся синтеза, так и по вопросам улучшения свойств алмазных покрытий для конкретных промышленных применений. Исследования в данной области ведутся многими научными группами по всему миру. Среди наиболее известных зарубежных центров следует отметить CVD Diamond Group Бристольского университета, Institute of Machine Tools and Factory Management Берлинского технического университета, Associated Sensors and Materials Laboratory Национального бразильского института космических исследований, а также российские Лабораторию алмазных материалов Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, отделение алмазных и ультратвердых материалов Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов, Лаборатория алмазной электроники Института прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук и др.

Объекты исследования

Тонкопленочные алмазные покрытия с различной архитектурой, синтезированные методом химического газофазного осаждения с термической активацией газовой смеси (Hot Filament Chemical Vapor Deposition – HFCVD).

Предмет исследования

Закономерности формирования микроструктуры алмазных покрытий, а также взаимосвязь архитектуры покрытий с их структурно-фазовым состоянием, остаточными напряжениями, физико-механическими, адгезионными, эрозионными и трибологическими свойствами.

Цель работы

Установление закономерностей синтеза и направленного формирования микроструктуры трибологических CVD-алмазных покрытий, а также взаимосвязи параметров их архитектуры со структурно-фазовым состоянием, морфологией поверхности и комплексом механических, адгезионных, эрозионных и трибологических характеристик.

Задачи работы

1. Установить влияние параметров химического газофазного осаждения с термической активацией газовой смеси на скорость роста, морфологию поверхности, микроструктуру и структурно-фазовое состояние синтезируемых алмазных покрытий.

2. Разработать технологический подход к формированию двухслойных и многослойных микро-/нанокристаллических алмазных покрытий с заданной последовательностью слоев, регулируемым соотношением микро- и нанокристаллической составляющих, количеством межслойных границ и периодом чередования.

3. Провести сравнительное исследование морфологии, структурно-фазового состояния, механических, адгезионных, эрозионных и трибологических характеристик однослойных, двухслойных и многослойных алмазных покрытий различной архитектуры.

4. Установить закономерности влияния соотношения микро- и нанокристаллической составляющих, количества межслойных границ и периода многослойной структуры на характеристики алмазных покрытий.

Научная новизна работы

1. Разработан и экспериментально обоснован подход к формированию многослойных алмазных покрытий методом HFCVD, основанный на импульсной модуляции концентрации метана и позволяющий за счет регулирования длительности и скважности импульсов направленно формировать заданную последовательность микро- и нанокристаллических слоев без применения дополнительных структурно-регулирующих факторов.

2. Установлено, что компенсация задержки установления заданного состава газовой смеси в зоне роста при HFCVD-синтезе с модуляцией концентрации метана обеспечивает воспроизводимое формирование сплошных нанокристаллических алмазных прослоек пороговой толщиной 45±5 нм, достаточных для полной ренуклеации микрокристаллического алмаза.

3. Для исследованного экспериментального ряда алмазных покрытий установлена взаимосвязь параметров архитектуры многослойных покрытий – относительного содержания микро- и нанокристаллической составляющих, количества межслойных границ и периода чередования слоев – со структурно-фазовым состоянием, механическими, адгезионными, эрозионными и трибологическими свойствами.

4. Показано, что периодическое прерывание столбчатого роста микрокристаллического алмаза тонкими нанокристаллическими прослойками обеспечивает снижение шероховатости поверхности при сохранении твердости и модуля упругости на уровне, близком к однослойному микрокристаллическому покрытию, повышает устойчивость к отслоению и обеспечивает более высокое сопротивление изнашиванию по сравнению с многослойными покрытиями, в которых микро- и нанокристаллические слои имеют сопоставимую толщину.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Выполнена систематизация экспериментальных данных комплексной взаимосвязи фазово-структурного состояния, физико-механических и трибологических свойств одно- и многослойных алмазных покрытий.

2. Результаты работы могут быть использованы для моделирования принципиально новых сложных архитектур алмазных покрытий.

3. Предложено техническое решение, позволяющее синтезировать многослойные алмазные покрытия с толщиной нанокристаллических слоев 45±5 нм. Установлено, что при выбранных условиях синтеза нанокристаллические слои формируются сплошными по площади покрытия и обеспечивают полное перекрытие нижележащей микрокристаллической структуры.

4. Предложено технологическое решение по формированию многослойной структуры трибологического алмазного покрытия, позволяющее повысить совокупность эксплуатационно-значимых характеристик, включая твердость, шероховатость поверхности, адгезионную прочность, эрозионную стойкость и износостойкость.

5. Результаты работы могут быть использованы при разработке и выборе технологических режимов получения трибологических алмазных покрытий для деталей пар трения на основе карбида кремния, эксплуатируемых в условиях повышенных контактных нагрузок, абразивного и эрозионного воздействия, ограниченного смазывания и химически активных сред.

Методология и методы исследования

Методология диссертационного исследования основана на рабочей гипотезе о том, что улучшение комплекса свойств трибологических алмазных покрытий может быть достигнуто путем направленного управления их микроструктурой при химическом газофазном синтезе с термической активацией газовой смеси. Был разработан и апробирован новый подход к формированию микроструктуры многослойных алмазных покрытий с преобладающей долей микрокристаллической алмазной составляющей, основанный на чередовании микрокристаллических слоев и тонких нанокристаллических прослоек. Экспериментальная часть работы была построена на последовательном сопоставлении алмазных покрытий с различной микроструктурой и архитектурой: микрокристаллических, нанокристаллических, двухслойных и многослойных. Такой подход позволил оценить влияние соотношения микро- и нанокристаллических составляющих, количества межслойных границ и периода чередования слоев на комплекс характеристик покрытий. Для получения воспроизводимых результатов использовались унифицированные подходы к подготовке подложек, синтезу и последующей характеризации образцов.

Для исследования покрытий использовался комплекс современных методов структурной, фазовой и морфологической характеризации. Анализ морфологии поверхности, толщины и особенностей роста покрытий проводился методами

оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также лазерной конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Фазово-структурное состояние алмазных покрытий оценивалось с использованием рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния, что позволило охарактеризовать как кристаллическую алмазную фазу, так и неалмазную углеродную составляющую.

Оценка свойств покрытий выполнялась с применением современных инструментальных методов. Твердость и модуль упругости определялись методом наноиндентирования. Остаточные напряжения – по данным Рамановской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и по методу изменения кривизны подложки по формуле Стоуни. Адгезионная прочность оценивалась методом индентирования алмазным конусом, эрозионная стойкость – методом эрозии твердыми частицами, а трибологические характеристики – в испытаниях по схеме «шар–диск» с определением коэффициента трения и износостойкости. Такой комплекс методов обеспечил оценку взаимосвязи между архитектурой алмазных покрытий и их структурными, физико-механическими и трибологическими свойствами.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что применение импульсной модуляции концентрации метана в HFCVD-реакторах обеспечивает прецизионный контроль микроструктуры синтезируемых многослойных алмазных покрытий без привлечения дополнительных структурно-регулирующих факторов (легирующих добавок, ионной бомбардировки), позволяющий за счет регулирования длительности и скважности импульсов направленно формировать микро- и наноалмазную микроструктуру с заданной последовательностью слоев.

2. Установлено, что критическим условием реализации полной ренуклеации микрокристаллической алмазной поверхности в режиме HFCVD-синтеза с модуляцией концентрации метана является достижение толщины осаждаемого нанокристаллического алмазного слоя порогового значения 45±5 нм.

3. Показано, что формирование многослойной структуры с преобладающей микрокристаллической составляющей и тонкими нанокристаллическими прослойками при содержании нанокристаллической составляющей не более 5 об. % обеспечивает снижение шероховатости поверхности в 2 раза по сравнению с однослойным микрокристаллическим покрытием за счет периодического прерывания роста микрокристаллических зерен и повторной ренуклеации.

4. Выявлена закономерность, согласно которой эрозионная стойкость и сопротивление изнашиванию многослойных алмазных покрытий снижаются с увеличением доли нанокристаллической составляющей и уменьшением периода чередования слоев вследствие уменьшения размеров кристаллитов и возрастания вклада межзеренной неалмазной углеродной составляющей.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечивается использованием комплекса современных, взаимодополняющих методов исследования, адекватных поставленным задачам и объекту исследования. Полученные результаты не противоречат современным литературным данным о закономерностях формирования и свойствах алмазных покрытий, а в ряде случаев уточняют и развивают существующие представления применительно к многослойным архитектурам.

Апробация результатов работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2022), Международная научно-техническая молодежная конференция "Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения" (Томск, 2022), V Всероссийская научно-техническая конференция "Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия" (Москва, 2022), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (Томск, 2023), "Взаимодействие излучений с твердым телом" (Минск, 2023 и 2025), XIX Российская студенческая конференция по физике твердого тела (ФТТ-2024)

(Томск, 2024), Восьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2026), 10th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2026).

Личный вклад автора

Заключается в постановке цели научной работы, определении задач, создания плана исследований и проведении экспериментов. Автор принимал личное участие в обработке и интерпретации экспериментальных данных, установлении закономерностей и обсуждении результатов исследований. Все результаты экспериментов, приведенные в диссертационной работе, получены автором или при его непосредственном участии.

Публикации

Результаты исследований опубликованы в 18 научных публикациях, из которых 1 статья в журнале, входящем в перечень ВАК; 9 статей в рецензируемых зарубежных издательствах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science; 8 публикаций в материалах научных конференций различного уровня, входящих в РИНЦ.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационное исследование по своим целям, задачам, методам исследования, содержанию и научной новизне соответствует следующим пунктам Паспорта специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (технические науки):

П5. Разработка технологии и оборудования для получения наноструктурных металлических, диэлектрических, керамических, композиционных (на основе металлической, диэлектрической, минеральной и полимерной матриц) материалов, в том числе, с наноструктурыми поверхностными функциональными слоями и покрытиями, обладающих широким спектром функциональных свойств; П6. Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и литературы. Общий объем диссертации составляет 140 страниц, включая 60 рисунков, 7 таблиц, 175 библиографических источников.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Работоспособность трибологических материалов определяется их способностью в течение заданного времени сохранять функциональные параметры в допустимых пределах: обеспечивать требуемый уровень трения, геометрическую стабильность и износостойкость [24].

Трибологические материалы должны удовлетворять следующему комплексу требований:

1) низкий коэффициент трения [25–27];
2) высокие твердость и модуль упругости [28–30];
3) высокая стойкость к абразивному и гидроабразивному воздействию [28,31];
4) низкий коэффициент теплового расширения [32,33];
5) высокая теплопроводность [33–35];
6) химическая инертность и коррозионная стойкость [36–38].

Следует отметить, что одновременное выполнение всех этих требований представляет собой сложную материаловедческую задачу, поскольку многие из перечисленных свойств находятся в противоречии друг с другом для традиционных конструкционных материалов. Это определяет необходимость поиска специализированных материалов и покрытий, способных обеспечить требуемое сочетание свойств.

Среди современных материалов особый интерес для задач трибологии представляют CVD-алмазные покрытия. Основанием для этого является то, что они сочетают высокую твердость, низкий коэффициент трения, высокую износостойкость, химическую инертность и теплофизические характеристики.

Высокая твердость CVD-алмаза, составляющая порядка 50–100 ГПа [1,39], обеспечивает сопротивление абразивному изнашиванию и механическому повреждению поверхности. При этом, в отличие от многих сверхтвердых материалов, для которых характерны повышенные значения коэффициента

трения (Таблица 1.1), CVD-алмаз сочетает высокую твердость с низким коэффициентом трения, обычно находящимся в диапазоне 0,05–0,2 [2–4]. Благодаря этому алмазное покрытие не только повышает износостойкость рабочей поверхности, но и снижает касательные напряжения, тепловыделение и вероятность схватывания в зоне контакта. Такое сочетание свойств особенно важно в режимах сухого, граничного и смешанного трения, где смазочная пленка отсутствует или нестабильна, а ресурс узла в значительной степени определяется свойствами твердой поверхности.

Другие преимущества CVD-алмаза связаны с его теплофизическими и химическими свойствами. Высокая теплопроводность способствует отводу тепла из зон фактического контакта, снижает локальный перегрев, температурные градиенты и риск термоупругих деформаций [33–35]. Химическая инертность алмаза, в свою очередь, важна для работы в водных, технологических и коррозионно-активных средах, где изнашивание часто имеет смешанный механико-химический характер [36–38].

Таблица 1.1 – Значения твердости и коэффициента трения твердых трибологических материалов

Материал	Твердость, ГПа	Коэффициент трения	Источники
WC-Co	25–50	0,45–0,58	[40–42]
SiC	30–55	0,5–0,85	[43–45]
Si_3N_4	17–43	0,7–1,3	[46–48]
TiO_2	3–14	0,15–0,6	[49,50]
TiN	19–30	0,4–0,65	[51,52]
Cr_2O_3	17–32	0,5–0,7	[53,54]
CrN	21–27	0,57–0,8	[55,56]
Al_2O_3	3–20	0,3–0,6	[57,58]
ZrO_2	8–18	0,43–0,8	[59–61]
B_4C	36–43	0,4–0,65	[62,63]
DLC	25–31	0,01–0,15	[64,65]
CVD-алмаз	50–100	0,05–0,2	[1–4,39]

1.1. Алмаз и углеродные покрытия в трибологии

Практическое применение алмаза в трибологии исторически развивалось по двум ветвям. Первая – объемные сверхтвердые материалы и композиты на основе алмаза, используемые в режимах интенсивного трения и износа в резании, бурении и абразивной обработке, где контакт инструмент–материал является трибосопряжением с экстремальными контактными давлениями и температурой. Ключевым технологическим основанием этой ветви стал синтез алмаза при высоких давлениях и температурах (High Pressure High Temperature – HPHT). На базе HPHT-подхода сформировались поликристаллические алмазные композиты, где материал получают спеканием алмазных кристаллитов с участием металлического связующего (типично Co) и/или на карбидной подложке (WC-Co) [7,66]. Такие материалы стали стандартом в применениях, где требуется высокая износостойкость при сдвиговом разрушении обрабатываемого материала.

Вторая ветвь – алмаз как поверхностная технология. Алмазные слои формируются на подложках и ориентированы на снижение трения и износа. Алмазные покрытия применяют в высоконагруженных трибологических узлах там, где ресурс ограничивается сочетанием абразивного износа, адгезионных повреждений и локального перегрева. Так, нанесение алмазного покрытия для торцовых пар в сухом трении приводит к резкому снижению коэффициента трения и износа по сравнению с парой без покрытия [67]. Аналогично при обработке абразивных композитов (карбон, металло-матричные композиты и т.п.) режущий инструмент с алмазным покрытием показывает существенно более низкое трение и высокую износостойкость по сравнению с твердосплавным инструментом без покрытия [30].

Отдельно выделяются алмазоподобные углеродные покрытия (Diamond-Like Carbon – DLC). Они не являются кристаллическим алмазом, однако представляют собой плотные аморфные углеродные пленки с существенной долей sp^3-связей и широко применяются как твердые низкофрикционные покрытия.

DLC покрытия сочетают низкий коэффициент трения, высокую твердость и химическую стойкость [26]. DLC получают методами физического осаждения из паровой фазы, включая магнетронное распыление и катодно-дуговое испарение, ионно-лучевыми методами, а также плазменно-стимулированным химическим осаждением (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD). Выбор технологии определяется необходимостью управления долей sp^3-связей, содержанием водорода, уровнем внутренних напряжений и адгезией покрытия к подложке [68].

С точки зрения структуры и состава DLC пленки разделяют на гидрогенизированные пленки a-C:H и безводородные углеродные пленки (a-C, в том числе высоко-sp^3 «тетраэдрический» ta-C), а также на легированные варианты, куда относят, например, Si-DLC (a-C:H:Si) и металлсодержащие пленки вида a-C:H:Me (часто с W, Ti и др.) [69].

Для трибопар DLC интересен, прежде всего, как способ снизить трение и тепловыделение и повысить износостойкость поверхности. Для самосопряженной схемы с DLC-покрытием, полученным PECVD (толщина порядка 1,5 мкм), показана стабильная герметизация и сверхнизкий коэффициент трения [26].

В настоящее время DLC-покрытия все чаще используют в составе гибридных систем, где подслой из TiN, CrN, TiAlCN, AlTiCN или AlCrTiN обеспечивает несущую способность и адгезию, а верхний DLC-слой формирует антифрикционные свойства поверхности. Показано, что такие системы, как TiN/DLC, CrN/DLC, TiAlCN/DLC, AlTiCN/DLC и AlCrTiN/DLC, позволяют снизить коэффициент трения до диапазона порядка 0,10–0,14 и одновременно уменьшить износ [70,71].

Ограничения DLC зафиксированы в обзорной литературе. Во-первых, из-за метастабильности и внутренних напряжений многие DLC-пленки имеют ограничения по толщине и по термостабильности (при повышенных температурах возможна графитизация и деградация свойств), а также требуют адгезионных слоев и подготовки поверхности. Во-вторых, в средах с выраженной абразивной фазой тонкий слой может быть быстро поврежден абразивными частицами [68].

1.2. Синтез алмазных покрытий

История синтеза алмаза из газовой фазы при пониженных давлениях начинается с 1950–1960-х годов, когда были сформулированы первые представления о принципиальной возможности роста алмаза в метастабильной области, то есть вне области его термодинамической устойчивости [72,73]. В научной литературе к числу наиболее ранних относятся работы советской школы Б.В. Дерягина и Д.В. Федосеева, в которых рассматривался рост алмаза из газовой фазы в неравновесных условиях [74]. Процесс осаждения происходил в кварцевом реакторе в условиях вакуума, в камеру подавался углеродосодержащий газ метан, который при активации разлагается на атомарный углерод и водород. Для активации газа применялась печь сопротивления. Однако на данном этапе речь шла, прежде всего, о доказательстве принципиальной возможности процесса, а воспроизводимый синтез сплошных алмазных слоев на неалмазных подложках не был реализован.

Существенный вклад в становление данного направления в начале 1980-х годов внесли работы, в которых были систематизированы представления о росте алмаза при пониженных давлениях и показана ключевая роль атомарного водорода в селективном подавлении неалмазной sp^2-фазы [72]. В работе 1981 года [75] было показано, что введение атомарного водорода в зону кристаллизации обеспечивает селективный рост алмазной фазы за счет подавления графита. Эти результаты фактически сформировали физико-химическую основу последующего развития CVD-синтеза алмаза в его современном понимании.

В 1982 году научный коллектив под руководством С. Матсумото [76] опубликовал результаты роста алмазных частиц из смеси метана и водорода, а также подробно описал синтез алмаза методом CVD с горячими нитями в качестве активаторов газа, который впоследствии получил развитие как HFCVD. Уже в 1983 году был впервые реализован синтез алмаза из газовой фазы в микроволновой плазме (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition – MPCVD) [77].

Таким образом, в 1980-х годах сформировалась основная концепция CVD-синтеза алмаза, согласно которой рост алмазной фазы возможен при одновременной реализации двух взаимосвязанных процессов: осаждения алмаза из углеродсодержащего прекурсора и селективного травления неалмазных форм углерода.

В последующие десятилетия были разработаны и другие способы активации газовой среды, включая плазмохимические, лазерные и электронно-стимулированные варианты осаждения [78,79]. Тем не менее, методы HFCVD и MPCVD стали основными для получения CVD-алмазных покрытий благодаря сочетанию технологической реализуемости, управляемости параметров роста и возможности целенаправленного воздействия на структуру пленки.

Несмотря на более чем сорокалетнюю историю CVD-синтеза алмаза, данное направление сохраняет высокую научную и практическую актуальность. На современном этапе исследований акцент сместился к задачам целенаправленного управления микроструктурой, дефектным состоянием, уровнем внутренних напряжений и адгезионной прочностью покрытий применительно к требованиям конкретных технологических приложений.

Химический газофазный синтез алмаза

Как уже было отмечено, принципиальным условием CVD-синтеза алмаза является не только разложение углеродсодержащего прекурсора и доставка активных углеродных частиц к поверхности подложки, но и одновременное селективное удаление неалмазной углеродной составляющей. Один из наиболее часто рассматриваемых механизмов связан с участием метильных радикалов CH_3, которые образуются при активации метан-водородной смеси и могут встраиваться в поверхностные радикальные центры алмазной фазы. Упрощенная схема такого процесса представлена на рисунке 1.1. Поскольку при условиях осаждения алмаз формируется в метастабильной области, конкурирующее образование sp^2-связанного углерода является термодинамически предпочтительным процессом. В связи с этим рост алмазного покрытия возможен лишь при таком соотношении компонентов газовой среды, при котором скорость образования sp^3-связанной

фазы оказывается сопоставимой или превышает скорость накопления графитоподобного и аморфного углерода.

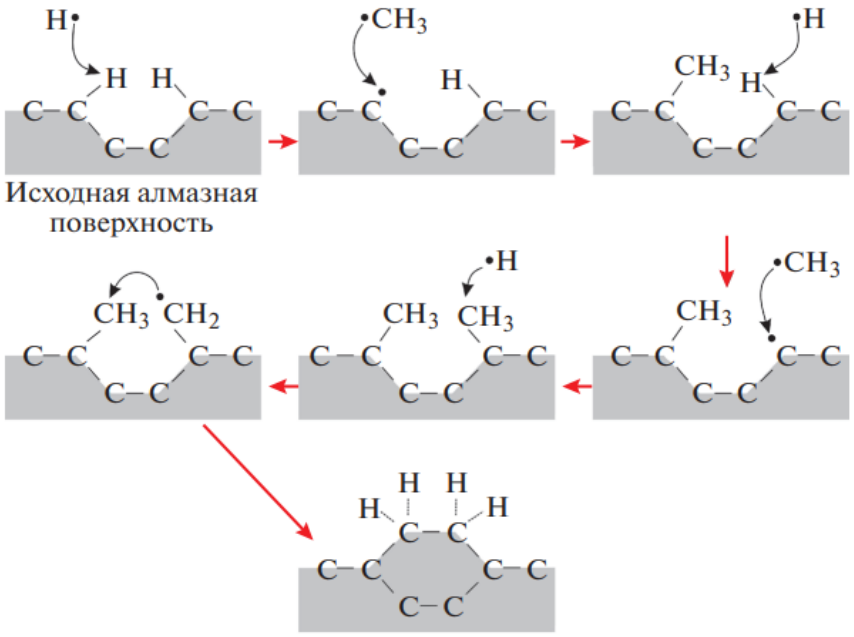


Рисунок 1.1 – Упрощенная схема стандартной модели роста алмаза из газовой фазы на примере метильных радикалов [80]

Для наглядного описания этого баланса в литературе была предложена C–H–O-диаграмма, обобщающая экспериментальные данные по различным вариантам CVD-синтеза алмаза (Рисунок 1.2) [81].

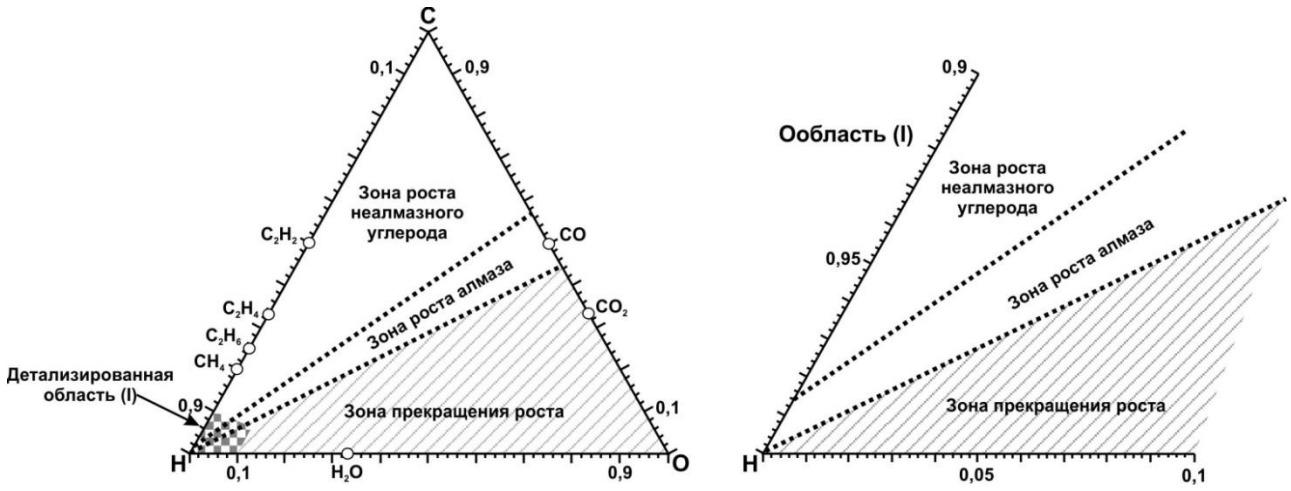


Рисунок 1.2 – Атомная C–H–O фазовая диаграмма синтеза алмаза; детализированная область богатая водородом (справа) [81]

Анализ совокупности экспериментальных данных показал, что успешное осаждение алмаза локализуется в сравнительно ограниченной области данной

диаграммы. С одной стороны, эта область ограничена зоной избыточного содержания углерода, где преимущественно формируются графитоподобные и аморфные фазы, а с другой стороны она граничит с областью повышенной травящей способности газовой среды, в которой скорость удаления углеродсодержащих частиц становится настолько высокой, что осаждение покрытия прекращается.

С физико-химической точки зрения алмазная область соответствует режиму динамического баланса между поступлением активных углеродных частиц к поверхности роста и селективным удалением неалмазного углерода. В водородсодержащих системах основным агентом такого удаления является атомарный водород. В кислородсодержащих системах аналогичную функцию дополнительно выполняют активные кислородсодержащие частицы, способные окислять углеродные фрагменты и тем самым снижать долю неалмазной составляющей в растущем покрытии.

При смещении состава газовой фазы в сторону повышенного содержания углерода интенсивность образования неалмазной фазы возрастает, и поверхность роста быстро обогащается sp^2-связанным углеродом. В этом случае процесс переходит из области роста алмаза в область осаждения графитоподобного или аморфного углерода. Напротив, при увеличении доли травящих компонентов, фазовая чистота алмазного покрытия может повышаться за счет более эффективного удаления sp^2-фазы [81].

Особенно наглядно это проявляется для бескислородных систем C–H, представляющих собой смеси углеводородного прекурсора с водородом. В таких условиях синтез возможен только при сильном разбавлении углеродсодержащего газа водородом. Для классических смесей CH_4/H_2 область устойчивого роста алмаза соответствует малым концентрациям метана, обычно порядка нескольких процентов. При увеличении содержания метана система смещается в углерод-богатую область, где скорость накопления неалмазного углерода превышает эффективность его удаления атомарным водородом, что приводит к ухудшению фазового состава покрытия или к переходу к осаждению аморфно-графитового

углерода. На рисунке 1.3 представлены экспериментальные результаты работы [82] по MPCVD-синтезу алмазных покрытий при изменении содержания CH_4. Показано, что область 0,5–5% CH_4 соответствует микрокристаллической структуре, около 10% CH_4 наблюдается переходный режим, а при 15–20% формируются нанокристаллические пленки, при этом средний размер зерен и шероховатость имеют минимум при 20% CH_4.

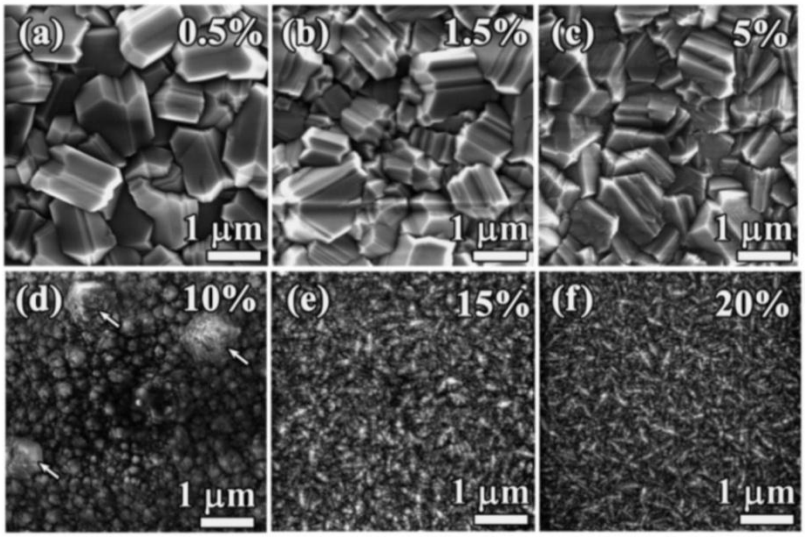


Рисунок 1.3 – СЭМ-изображения морфологии поверхности алмазных покрытий, синтезированных при различных концентрациях метана в смеси CH_4/H_2 [82]

Нанокристаллическое состояние может быть получено не только за счет повышения содержания углеродсодержащего газа, но и за счет перехода к водород-дефицитным средам, например CH_4/Ar или C_{60}/Ar, а также при использовании смесей с азотом или при ионно-стимулированном росте [83]. Для таких условий характерны повышенная вероятность повторной нуклеации, изменение набора активных углеродсодержащих частиц и увеличение вклада межзеренной фазы. В литературе отмечается, что при пониженной концентрации водорода или повышенной углеродной активности плазмы формируются покрытия с малым размером зерен, вплоть до нескольких нанометров [83].

Дополнительным способом регулирования структуры является приложение смещения к подложке. Показано, что при приложении смещения формируются зерна порядка 10 нм, однако возрастает содержание sp^2-связанного углерода [84]. Другим способом управления структурным состоянием покрытия может быть

варьирование температуры и давления в камере [15]. Температура определяет интенсивность поверхностной диффузии адсорбированных углеродсодержащих частиц, вероятность их встраивания в алмазную решетку, скорость десорбции слабосвязанных фрагментов, а также эффективность травления неалмазной фазы атомарным водородом. Изменение давления приводит к изменению длины свободного пробега, частоты столкновений, времени пребывания реагентов в зоне активации, степени диссоциации водорода и углеводородного прекурсора, а также концентраций радикалов, участвующих в росте алмаза.

Совокупное изменение состава газовой среды, энергетического воздействия, температуры и давления позволяет дополнительно ограничивать рост отдельных кристаллитов и повышать роль процессов повторной нуклеации, приводя к дальнейшему измельчению структуры алмазного покрытия. Предельным состоянием являются ультрананокристаллические алмазные покрытия (рисунок 1.4).

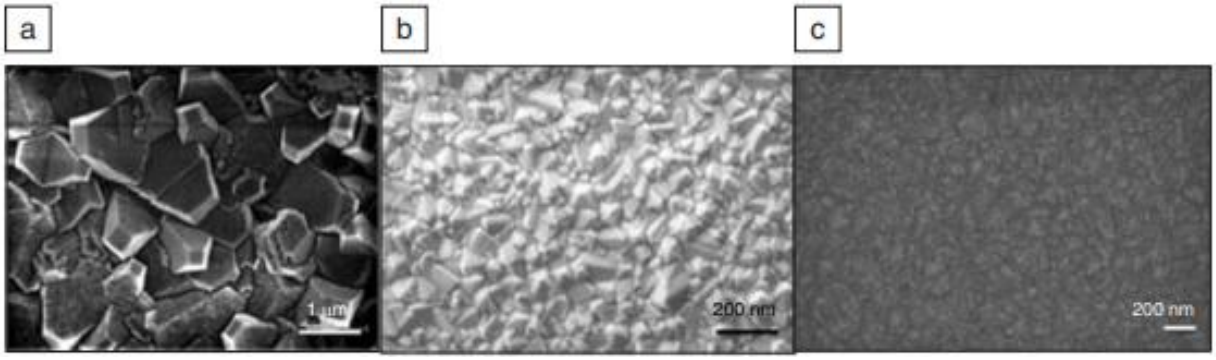


Рисунок 1.4 – СЭМ-изображения морфологии поверхности микрокристаллического (a), нанокристаллического (b) и ультрананокристаллического (c) алмазных покрытий [10]

Ультрананокристаллические алмазные покрытия, как правило, формируются в аргон-богатых плазмах с малым содержанием метана, например в средах порядка 1% CH_4/99% Ar [10]. Для ультрананокристаллических покрытий характерна структура из зерен размером около 3–5 нм, разделенных атомарно тонкими межзеренными границами [10].

Таким образом, параметры CVD-осаждения определяют структурное состояние алмазного покрытия. Концентрация углеродного прекурсора,

отношение H/C, наличие кислорода, аргона или азота, температура подложки, давление, мощность активации газа и электрическое смещение изменяют состав активной газовой среды и поверхностную кинетику роста. За счет этого возможно направленно формировать микроструктурное состояние осаждаемого покрытия.

1.3. Выбор и подготовка подложек для CVD-синтеза алмазных покрытий

Рост алмазных покрытий определяется рядом технологических особенностей и процессов, охватывающих все стадии осаждения: от выбора материала подложки и ее подготовки до оперативной регулировки параметров в ходе роста.

Требования к материалам подложки

CVD-алмазные покрытия относятся к классу покрытий, для которых выбор подложки принципиален. Получение сплошной пленки с высокой адгезионной устойчивостью на неалмазной поверхности является технологической задачей, поскольку подложка должна сохранять геометрию и свойства при температурах синтеза в водородсодержащей активной среде, а также обеспечивать приемлемые остаточные напряжения в системе подложка–покрытие после охлаждения [85]. Поскольку алмаз характеризуется низким коэффициентом теплового расширения ($К_{ТР}$), $К_{ТР}$ большинства материалов подложек оказывается выше. Вследствие этого при охлаждении после синтеза подложка сокращается сильнее алмазного покрытия, что приводит к возникновению термических остаточных напряжений. Показано, что адгезия покрытий критически зависит от сочетания коэффициентов теплового расширения и состояния интерфейса [86–88]. Для повышения адгезии применяют барьерные слои, которые уменьшают влияние термонапряжений и химической несовместимости, либо используют подложки с меньшей разницей в коэффициентах теплового расширения [86–88].

Практически в качестве подложек применяются классы материалов, на которых удается обеспечить стабильное зародышеобразование алмаза и контролируемый интерфейс. В литературе выделяют следующие типы материалов для осаждения алмазных покрытий: карбидообразующие материалы и

соединения, на поверхности которых формируется локальный карбидный слой, и твердые керамики (преимущественно карбиды) [89,90]. В частности, для осаждения алмаза широко используются кремний, молибден и вольфрам, а также подложки из карбидов, включая SiC, WC и TiC. На практике к этому перечню добавляются нитридные керамики (например, Si_3N_4) [91].

Существенные ограничения возникают для подложек на основе переходных металлов, прежде всего Fe, Co и Ni. Для этих материалов характерно формирование неалмазного sp^2 слоя на поверхности. Такой слой имеет слабую связь с подложкой и становится плоскостью раздела, по которой алмазная пленка отслаивается [86]. Поэтому нанесение CVD-алмаза на стали и сплавы железа представляет значительную технологическую сложность и, как правило, требует применения барьерных слоев и дополнительных технологических приемов, направленных на ограничение диффузии углерода и подавление каталитического образования графитовой фазы [86,92].

В качестве материалов трибопар широко применяются карбид кремния и твердые сплавы на основе карбида вольфрама [93]. С точки зрения совместимости с ростом алмаза, SiC относится к карбидам, которые в целом считаются технологически пригодными подложками для CVD-алмаз [94]. Для твердых сплавов ситуация осложняется наличием кобальтовой связки; сам класс WC-подложек широко используется для нанесения алмазных покрытий, однако кобальтовая связка является фактором, ухудшающим зародышеобразование и адгезию алмаза, поэтому в технологических маршрутах подготовки к нанесению алмазных покрытий отдельно формулируют требование снижения содержания Co в приповерхностной зоне (селективное травление связки) и/или введения барьерных слоев [90,95].

Подготовка поверхности и промежуточные слои

Базовые операции подготовки обычно включают механическую обработку поверхности (шлифование или доводку до заданной геометрии), затем обезжиривание и ультразвуковую очистку в органических растворителях и воде, чтобы убрать остатки связующих, масел и абразива. Такие этапы используются

практически во всех маршрутах подготовки, поскольку органические загрязнения и частицы абразива заметно ухудшают равномерность начального роста и повышают вероятность локальных дефектов покрытия [96,97].

Для таких материалов как WC–Co основная проблема заключается в том, что кобальт в приповерхностной зоне провоцирует образование неалмазной sp^2-углеродной прослойки и снижает адгезионную прочность алмаза. Поэтому наиболее распространенные маршруты подготовки твердосплавных подложек построены вокруг частичного удаления Co в поверхностном слое. Классический двухстадийный вариант включает травление реактивом Мураками, который селективно развивает поверхность карбида вольфрама, а затем обработку кислотой Каро (смесь H_2SO_4 и H_2O_2), которая растворяет кобальтовую связку [98,99].

Даже при корректном травлении остается риск подпитки интерфейса кобальтом за счет диффузии во время синтеза, поэтому применяют промежуточные барьерные слои. В качестве диффузионных барьеров исследовались нитридные покрытия (например, CrN/ZrN/NbN/TaN) [100], металлические (например, W/Al) [101], карбидные (SiC) [95]. В более сложных архитектурах применяют многослойные и градиентные промежуточные слои (например, HfC/SiC и HfC–SiC/HfC), где внутренний карбидный слой работает как барьер Co-диффузии, а внешний слой используют для согласования термоупругого несоответствия [102].

Повышение плотности зародышеобразования

Для формирования поликристаллического покрытия на неалмазной подложке критична стадия зародышеобразования. На практике широко используют механическое или ультразвуковое засеивание поверхности алмазными частицами.

Механическую обработку применяют как стадию подготовки подложки для повышения плотности зародышеобразования алмаза. Поверхность обрабатывают алмазным порошком или пастой (как правило, микронного или субмикронного размера), в результате чего формируются локальные дефекты, а часть алмазных

частиц может оставаться в приповерхностной зоне. Зародышеобразование алмаза в дальнейшем преимущественно развивается на дефектах и углеродсодержащих частицах, сформированных на поверхности [85,103]. Показано, что при оптимизации механического засева достижимы плотности зародышей порядка ~10^{10} $см^{-2}$, однако метод чувствителен к качеству обработки и чаще рассматривается как решение для плоских поверхностей, поскольку воспроизводимо обработать сложную геометрию механическим способом существенно сложнее [85].

Ультразвуковой засев реализуют как обработку подложки в ультразвуковой ванне в суспензии алмазного порошка, где ускоренные ультразвуком частицы многократно соударяются с поверхностью и вызывают микроповреждения, создавая центры зародышеобразования и одновременно обеспечивая более равномерное воздействие по площади. Такой подход является широко применяемым методом повышения плотности зародышеобразования, при этом ультразвукового засева позволяет обрабатывать как плоские подложки, так и с геометрически более сложными поверхностями [85,97].

1.4. Актуальные направления исследований в области CVD-алмазных трибологических покрытий

Закономерно, что CVD-алмазные покрытия в последние десятилетия стали объектом устойчивого интереса в трибологии, прежде всего применительно к высоконагруженным парам трения. В связи с этим многочисленные исследования были направлены на изучение трибомеханических свойств CVD-алмазных покрытий и установление взаимосвязи между условиями их синтеза, формирующейся микроструктурой и эксплуатационным поведением.

Как было показано выше, CVD-алмазные покрытия могут существенно различаться по своему структурному состоянию от микро- до нано- и ультрананокристаллического. Это привело к активному изучению того, как структура покрытия влияет на его свойства и работоспособность в условиях трения. Так, в обзорной работе [13] показано, что изменение размера

кристаллитов существенно влияет на твердость, модуль упругости и особенности разрушения CVD-алмаза. Аналогичный вывод представлен в работе [5], отмечается, что выбор между микрокристаллической и нанокристаллической структурой связан с различием в сочетании твердости, шероховатости поверхности, коэффициента трения и адгезионной прочности.

Экспериментальные данные о трибологических свойствах CVD-алмазных покрытий различного структурного состояния обобщены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характерные особенности CVD-алмазных покрытий различной микроструктуры

Тип покрытия	Основные преимущества	Основные ограничения	Источники
Микрокристаллическое	- Высокая твердость; - Высокая износостойкость; - Более высокая адгезионная прочность.	- Высокая шероховатость поверхности; - Повышенный коэффициент трения; - Склонность к распространению трещин вдоль столбчатой структуры.	[4,5,13,14]
Нано- и ультрананокристаллическое	- Низкая шероховатость поверхности; - Более низкий коэффициент трения; - Более однородная морфология.	- Более высокая доля границ зерен и неалмазной составляющей; - Пониженная адгезионная прочность; - Меньшая устойчивость к высоким нагрузкам.	[4,5,10,13–15]

Анализ представленных данных показывает, что различные структурные состояния CVD-алмазных покрытий обеспечивают разные сочетания трибологических и механических свойств. Повышение твердости и износостойкости, как правило, сопровождается ростом шероховатости поверхности и коэффициента трения, тогда как улучшение антифрикционных характеристик и снижение шероховатости могут достигаться ценой уменьшения механической жесткости и надежности покрытия при высоких нагрузках.

Этот компромисс свойств обусловил смещение исследовательского интереса от поиска оптимальной микроструктуры к разработке архитектурно усложненных систем. В результате многослойные CVD-алмазные покрытия в настоящее время рассматриваются как одно из наиболее актуальных направлений исследований, ориентированное на совместную реализацию преимуществ различных структурных состояний алмаза в рамках одной системы.

Многослойные алмазные покрытия стали предметом научных исследований в начале XXI века, в это время впервые публикуются работы, посвященные изучению параметров синтеза и свойств многослойных структур алмаза [17,104,105]. Логику многослойных архитектур можно сформулировать через две взаимосвязанные задачи: обеспечить целостность покрытия (адгезия к подложке, уровень остаточных напряжений, устойчивость к растрескиванию и отслаиванию) и сформировать рабочую поверхность с заданными трибологическими характеристиками (шероховатость, стабильность коэффициента трения и износа). В упрощенном виде эта концепция может быть реализована в двухслойных покрытиях, микрокристаллический слой используется как базовый несущий подслой, а нанокристаллический как верхний трещиностойкий слой с меньшей шероховатостью [5].

Показательным примером такого подхода является работа [14], в которой было проведено сравнительное исследование морфологии и трибологических свойств различных покрытий. На рисунке 1.5 представлены изображения поперечного сечения исследованных в работе [14] покрытий, полученные методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ).

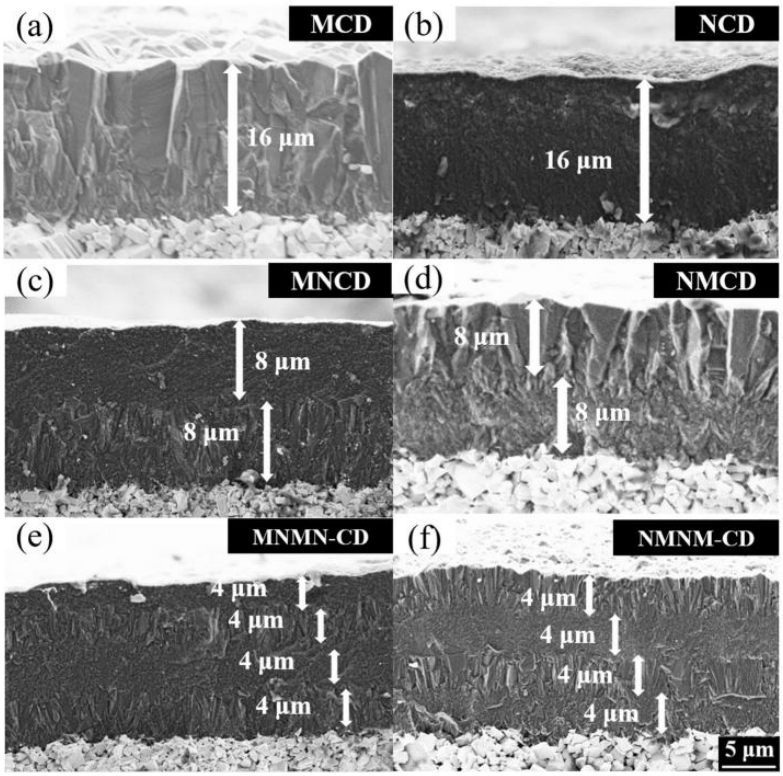


Рисунок 1.5 – СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий, исследуемых в работе [14]

Авторы показывают, что минимальный средний коэффициент трения в паре с шаром ZrO_2 демонстрирует нанокристаллическое покрытие (≈0,128), что связано с более гладкой морфологией поверхности, тогда как для микрокристаллического покрытия характерен наибольший коэффициент трения (≈0,292) на фоне более высокой шероховатости. При переходе к двухслойным решениям покрытие с верхним нанокристаллическим слоем (MNCD) сохраняет более низкий коэффициент трения по сравнению с вариантом с верхним микрокристаллическим слоем (NMCD) и демонстрирует более стабильную стадию приработки. Одновременно подчеркивается, что архитектура с базовым нанокристаллическим слоем характеризуется сниженной адгезионной прочностью по сравнению с вариантом, где у подложки расположен микрокристаллический слой, что авторы связывают с повышенным вкладом неалмазной составляющей в области границ зерен и межфазного контакта. Для четырехслойных архитектур показано, что различия по морфологии поверхности и среднему коэффициенту трения между MNMN-CD и NMNM-CD в установившейся стадии малы (≈0,155 и ≈0,154

соответственно), то есть увеличение числа интерфейсов и чередование микроструктур снижают чувствительность трибологических характеристик к структурному состоянию верхнего слоя. Однако различия проявляются на уровне износостойкости и склонности к отслаиванию. Так, при фрезеровании ZrO_2 разрушение покрытия возникало у всех вариантов, кроме MNMN-CD (многослойное покрытие с верхним нано- и нижним микрокристаллическим слоем), и именно этот вариант показал наилучший ресурс, увеличив срок службы режущего инструмента в 3–7,5 раза по сравнению с однослойными структурами. Авторы связывают этот результат с тем, что нижний микрокристаллический слой задает более надежную адгезионную основу, а чередование слоев повышает сопротивление изнашиванию и уменьшает вероятность отслоения при сохранении относительно низкого коэффициента трения [14].

Описанная работа отражает общую закономерность, которая воспроизводится в ряде исследований. Многослойные архитектуры демонстрируют более сбалансированный набор свойств по сравнению с однослойными покрытиями [4,13,16,17,19–21].

В работе [4] представлено сравнение однослойных (микро- и нанокристаллических, а также легированных бором) и двухслойных (в т.ч. легированных бором) покрытий (рисунок 1.6), результаты которого показали, что микрокристаллический слой в качестве первого слоя повышает адгезионную прочность покрытия, а нанокристаллический слой (в двухслойной архитектуре) улучшает морфологию поверхности, снижает коэффициент трения (≈ 0,12), что приводит к значительному повышению срока службы таких покрытий.

В работе [16] представлено сравнительное исследование однослойных, двухслойных и многослойных покрытий (рисунок 1.7). Результаты также продемонстрировали, что шероховатость поверхности как у дву- так и многослойных покрытий примерно в 2 раза ниже, чем у однослойного микрокристаллического покрытия (R_q ≈ 90 нм и 200 нм, соответственно), отдельно отмечается, что в многослойной структуре даже при большей толщине покрытия удается поддерживать низкое значение шероховатости. Также было

измерено, что микрокристаллическое покрытие отслаивается от подложки при приложении нагрузки 700 Н, нанокристаллическое при 300 Н, тогда как многослойные покрытия отслаивались при 800 Н.

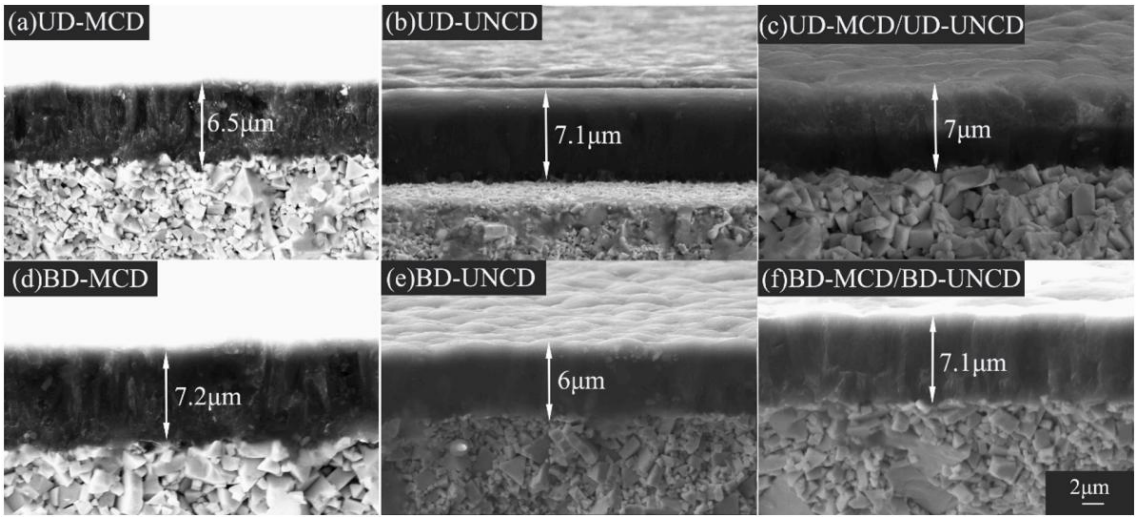


Рисунок 1.6 – СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий, исследуемых в работе [4]

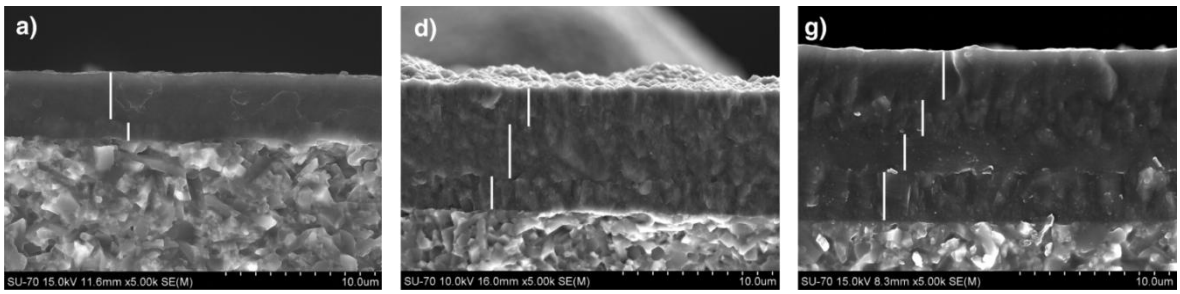


Рисунок 1.7 – СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий, исследуемых в работе [16]

В работе [17] представлены результаты сравнения механических свойств однослойных микро- и нанокристаллических покрытий с многослойной структурой (рисунок 1.8) и отмечен важный аспект – износостойкость многослойной структуры ниже, чем у микрокристаллического покрытия. Установлено, что износостойкость многослойного покрытия примерно на 20% ниже, чем у микрокристаллического. Модуль упругости многослойного покрытия занимает промежуточное положение между значениями, характерными для микро- и нанокристаллических покрытий. Вместе с тем, многослойная структура продемонстрировала наибольшую прочность при изгибе, превысив соответствующий показатель микрокристаллического покрытия примерно на

30%. Повышение прочности объясняется тем, что нанокристаллические прослойки нарушают непрерывный рост столбчатых зерен и препятствуют распространению трещин в объеме покрытия [17].

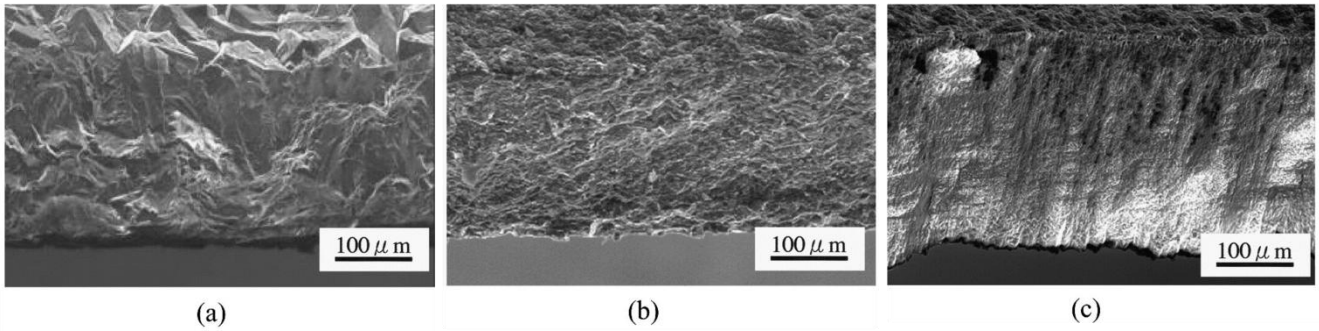


Рисунок 1.8 – СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий, исследуемых в работе [17]

Другой важный аспект формирования многослойный структур алмаза раскрыт в работе [21]. В отличие от рассмотренных выше многослойных покрытий, состоявших из относительно небольшого числа слоев, как правило, от 2 до 4, в данном исследовании реализована более выраженная многослойная архитектура (до 32 слоев). При сохранении близкой общей толщины покрытия варьировалась толщина отдельных слоев – 100, 300 и 600 нм (рисунок 1.9). Установлено, что увеличение степени многослойности не приводит к однозначному улучшению механических характеристик. При уменьшении толщины слоев до 100 нм возрастает доля межфазных областей и структурных дефектов, что сопровождается снижением твердости и модуля упругости. Напротив, при увеличении толщины слоев до 600 нм твердость покрытия возрастает до 94,01 ГПа, а модуль упругости до 936,26 ГПа. Наиболее высокая адгезионная прочность была достигнута при промежуточной толщине слоев 300 нм, для которой критическая нагрузка разрушения составила 23,22 Н.

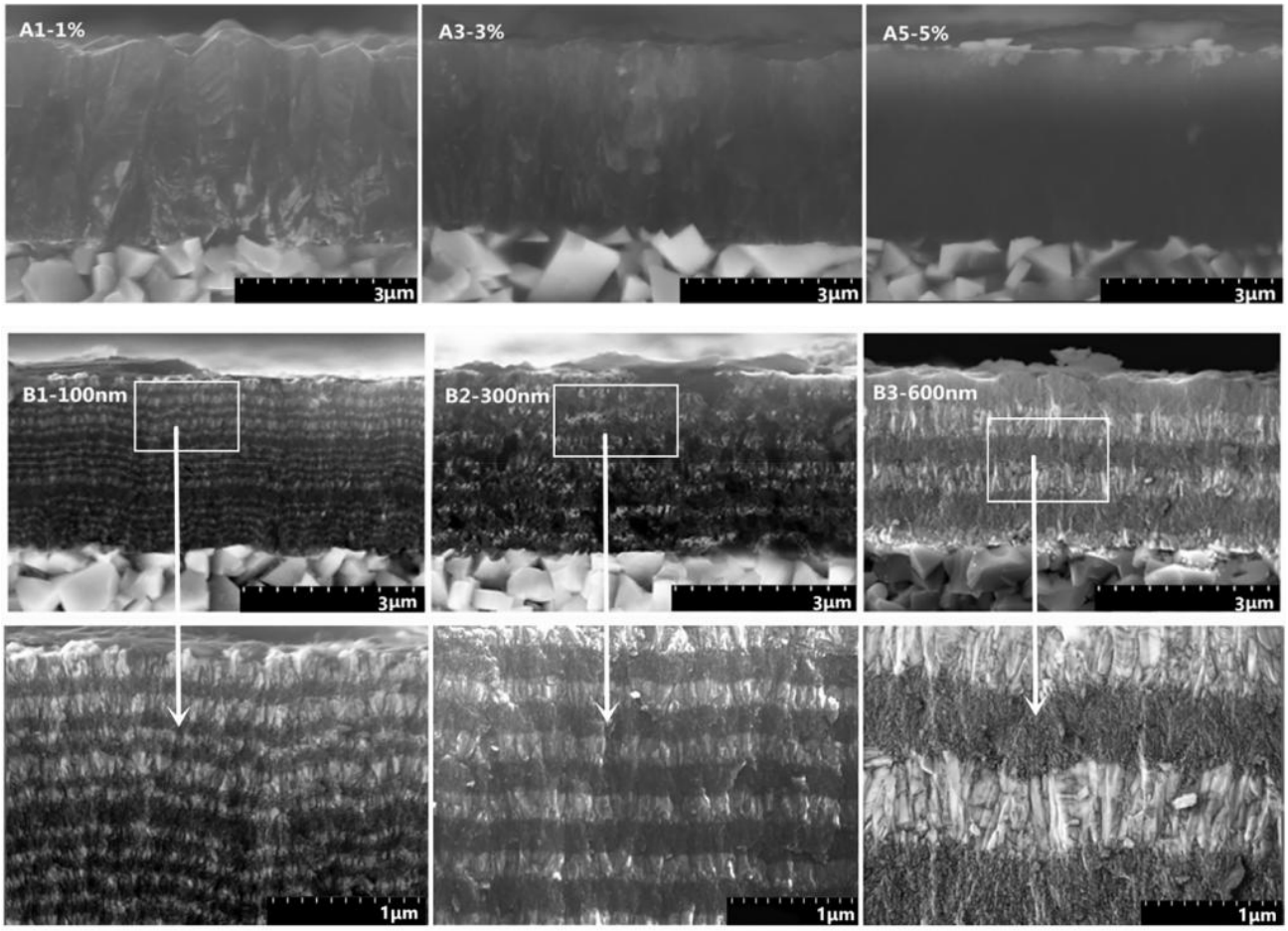


Рисунок 1.9 – СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий, исследуемых в работе [21]

Отдельно следует отметить, что ключевыми причинами улучшенных эксплуатационных характеристик и увеличенного срока службы многослойных алмазных покрытий в большинстве случаев выступают адгезионная прочность системы подложка–покрытие и повышение трещиностойкости архитектуры. Согласно [18], прочность многослойных покрытий, состоящих из различных фаз, как правило, повышается за счет эффекта Холла–Петча, а также за счет торможения дислокаций на межслойных границах, что описывается теорией различия модулей сдвига и теорией чередующихся полей деформаций. Для алмазных пленок, как хрупких материалов, решающую роль играет не дислокационное упрочнение в классическом смысле, а перераспределение напряжений и изменение траектории разрушения. Наличие границ раздела между отдельными подслоями создает дополнительные барьеры для распространения

трещин, что повышает трещиностойкость покрытия и снижает вероятность сквозного растрескивания и последующего отслоения [17].

Таким образом, можно обозначить, что преимущества многослойной структуры покрытий следующие:

1) снижение шероховатости рабочей поверхности и более стабильная приработка, что сопровождается снижением среднего коэффициента трения по сравнению с микрокристаллической структурой;
2) возможность поддержания низкого уровня шероховатости поверхности при увеличении общей толщины покрытия;
3) более высокие механические свойства по сравнению с нанокристаллической структурой;
4) повышение критической нагрузки отслоения по сравнению с однослойными покрытиями;
5) повышение адгезионной прочности покрытий;
6) повышение трещиностойкости покрытия: межслойные границы выступают барьерами для распространения трещины и снижают вероятность сквозного растрескивания с последующим отслаиванием.

Проведенный анализ показывает, что развитие CVD-алмазных трибологических покрытий в значительной степени связано с переходом от однослойных микро- и нанокристаллических структур к многослойным архитектурам. Представленные в литературе результаты подтверждают возможность изменения шероховатости, механических характеристик, адгезионной прочности и трещиностойкости за счет чередования слоев различного структурного состояния. Вместе с тем большинство исследованных многослойных архитектур основано на чередовании микро-, нано- и ультрананокристаллических слоев сопоставимой толщины, а основными варьируемыми параметрами являются количество слоев и период их чередования. Показано также, что в такой конфигурации механические свойства (твердость, модуль упругости, износостойкость) уступают микрокристаллической структуре на десятки процентов, при этом уменьшение периода многослойности и

увеличение числа слоев не сопровождаются последовательным улучшением характеристик. Это свидетельствует о том, что повышение эффективности трибологического покрытия не может быть достигнуто простым увеличением числа слоев. При этом соотношение толщин микро- и нанокристаллических слоев практически не рассматривалось как самостоятельный параметр управления микроструктурой и свойствами многослойного CVD-алмазного покрытия.

1.5. Выводы по главе 1

Анализ современного состояния исследований показывает, что CVD-алмазные покрытия представляют значительный интерес для трибологических применений благодаря сочетанию высокой твердости и износостойкости, низкого коэффициента трения, высокой теплопроводности и химической инертности. При этом эксплуатационные характеристики CVD-алмазного покрытия определяются его микроструктурным состоянием, морфологией поверхности и взаимодействием с материалом подложки.

Параметры CVD-синтеза позволяют направленно изменять структурное состояние алмазных покрытий в широком диапазоне от микро- до нано- и ультрананокристаллического. Изменение концентрации углеродсодержащего прекурсора, состава газовой среды, температуры, давления и других параметров осаждения влияет на процессы роста и повторного зародышеобразования, размер кристаллитов, содержание межзеренной и неалмазной углеродной составляющих.

Для однослойных CVD-алмазных покрытий характерен компромисс между отдельными эксплуатационно значимыми свойствами, что затрудняет получение покрытия с их высоким совокупным уровнем.

Одним из основных направлений развития CVD-алмазных покрытий является формирование многослойных структур. Литературные данные показывают, что многослойная архитектура позволяет изменять шероховатость, механические и адгезионные характеристики, остаточные напряжения, трещиностойкость и трибологическое поведение покрытий. Вместе с тем большинство исследованных архитектур основано на чередовании микро-, нано- и

ультрананокристаллических слоев сопоставимой толщины, а основное внимание уделено изменению числа слоев и периода их чередования. При этом уменьшение периода многослойности и увеличение числа слоев не сопровождаются последовательным улучшением характеристик и в ряде случаев приводят к снижению механических свойств относительно микрокристаллического алмаза.

Соотношение толщин микро- и нанокристаллических слоев практически не рассматривалось как самостоятельный параметр управления микроструктурой многослойных CVD-алмазных покрытий. Хотя литературные данные показывают, что нанокристаллическая составляющая снижает механические характеристики многослойных покрытий. В связи с этим актуальной задачей является исследование многослойных CVD-алмазных покрытий с различным соотношением толщин микро- и нанокристаллических слоев и установление взаимосвязи между их микроструктурой и совокупностью эксплуатационно значимых свойств. Что полностью обосновывает поставленные цель и задачи диссертационного исследования, представленные во введении.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика CVD-синтеза алмазных покрытий

Синтез алмазных покрытий производился на установке, реализующей метод осаждения материалов из газовой фазы с термической активацией прекурсоров горячими нитями (HFCVD). Блок-схема установки представлена на рисунке 2.1.

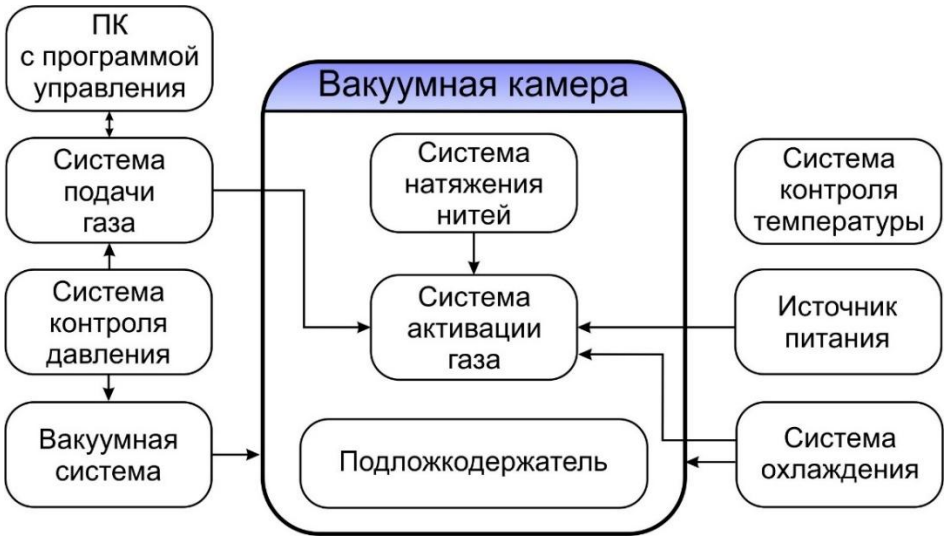


Рисунок 2.1 – Блок-схема HFCVD-установки осаждения алмазных покрытий

Вакуумная камера, а также система вакуумных фитингов и трубопроводов изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Поскольку в процессе работы камера подвергается воздействию повышенных температур, установка оснащена системой охлаждения. Вакуумная система включает форвакуумный насос и систему вакуумных клапанов, позволяющую поддерживать заданное давление в камере за счет регулирования эффективного сечения откачного канала. Предельное остаточное давление в камере составляет $\leq 2 \cdot 10^{-2}$ Торр, а рабочее давление 10–50 Торр. Подача и регулирование расхода газов осуществляются с помощью прецизионных регуляторов массового расхода Bronkhorst EL-FLOW с точностью регулирования 0,01 мл/мин. Контроль давления выполняется газонезависимыми вакуумметрами Pfieffer Vacuum CCR362 с диапазоном измерений 10^{-2}–110 мбар. Активация рабочей газовой смеси осуществляется вольфрамовыми нитями, нагрев которых обеспечивается источником питания постоянного напряжения. Температура образцов в процессе синтеза алмазных

покрытий контролировалась инфракрасным тепловизором ULIRvision с диапазоном измерения 250–1200 °C и погрешностью не более 25 °C.

В качестве компонентов рабочей газовой смеси использовались H_2 (чистота 99,9995 %) и CH_4 (чистота 99,999 %). Водород выполнял функции активного компонента, участвующего в селективном травлении неалмазной углеродной фазы, а метан являлся источником углерода для роста алмазного покрытия.

Система подачи газов была автоматизирована за счет управления регуляторами массового расхода с персонального компьютера. Для этого было разработано специализированное программное обеспечение, интерфейс которого представлен на рисунке 2.2. Программа обеспечивала задание расходов газов, контроль текущих параметров процесса и изменение состава газовой смеси в ходе синтеза.

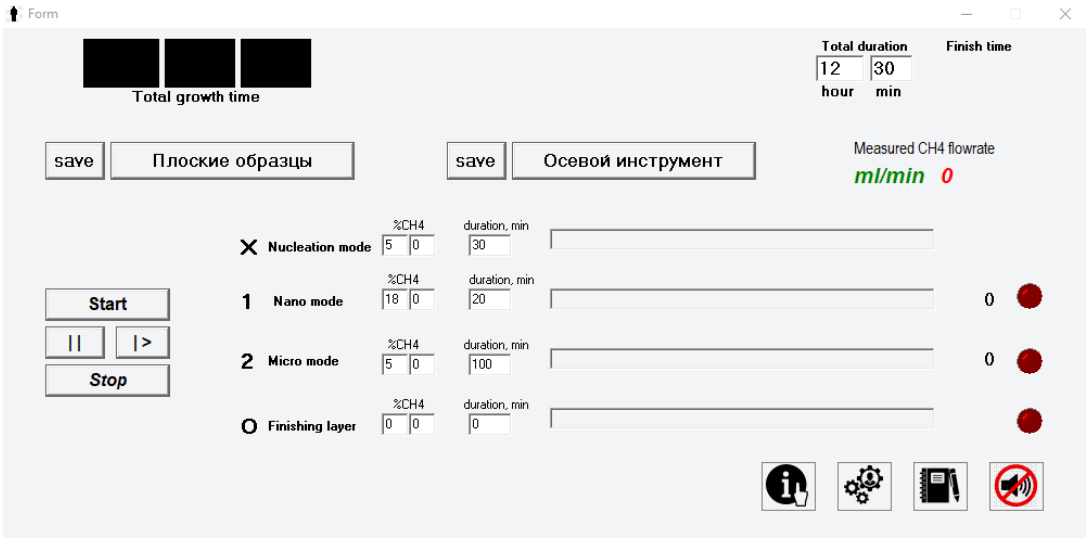


Рисунок 2.2 – Интерфейс программы управления процессом осаждения

На рисунке 2.3 представлена схема и фотографии HFCVD-установки. В общем виде система активации газа в HFCVD-установке представляла собой два охлаждаемых электрода с закрепленными между ними вольфрамовыми нитями. Нагрев нитей до рабочих температур обеспечивал термическую активацию газовой смеси и образование активных частиц. Количество нитей, их взаимное расположение и расстояние до подложки определяли распределение теплового потока и концентрацию активных частиц в зоне роста покрытия.

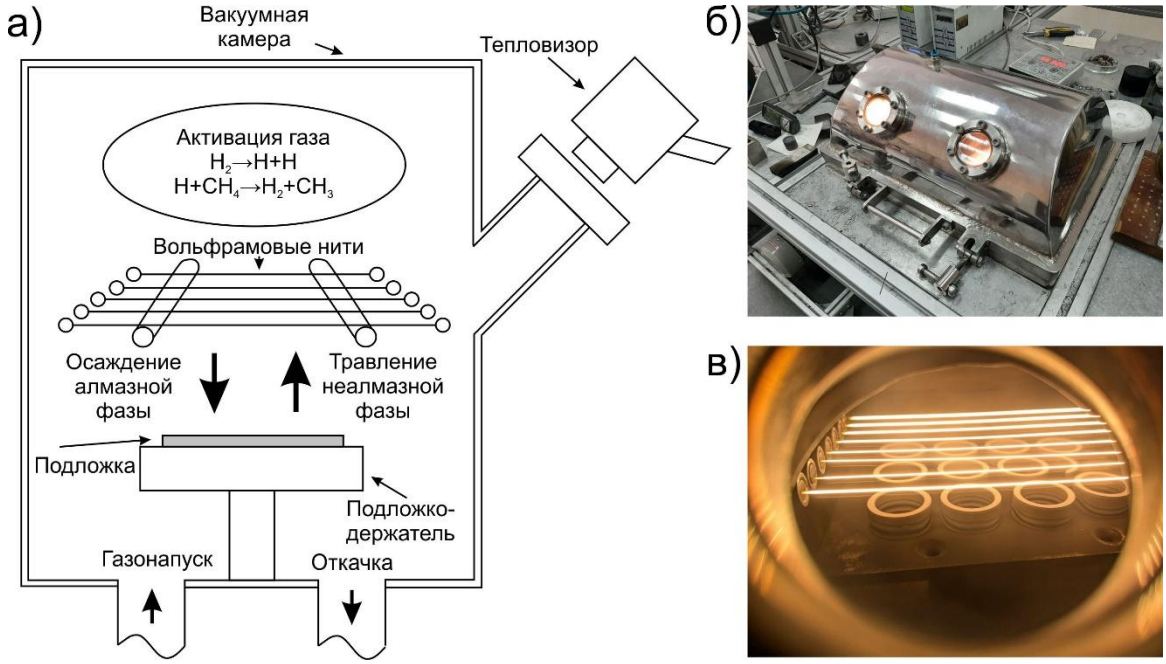


Рисунок 2.3 Схема HFCVD-установки (а), снимок HFCVD-реактора (б), снимок процесса осаждения алмазного покрытия (в)

Поскольку при рабочих температурах вольфрамовые нити изменяют свои геометрические размеры, в установке использовалась система натяжения, компенсирующая изменение длины нитей в процессе нагрева. Это позволяло сохранять стабильную геометрию зоны активации газа и уменьшать изменение расстояния между нитями и подложкой в ходе осаждения. На рисунке 2.4 представлены эффект деформации нитей в процессе синтеза алмазного покрытия и СЭМ-изображения исходной и карбидизированной в процессе синтеза вольфрамовой нити.

Процесс синтеза включал несколько последовательных стадий. На первом этапе подготовленные подложки размещались на держателе в рабочей зоне реактора. После герметизации камеры выполнялась откачка до предельного остаточного давления, что обеспечивало удаление воздуха и посторонних газовых примесей из объема реактора. Затем в камеру подавалась рабочая газовая смесь CH_4/H_2 с заданным соотношением газов, после чего устанавливалось требуемое рабочее давление. После стабилизации давления осуществлялся нагрев вольфрамовых нитей, обеспечивающий термическую активацию смеси, а также нагрев подложки до заданной температуры.

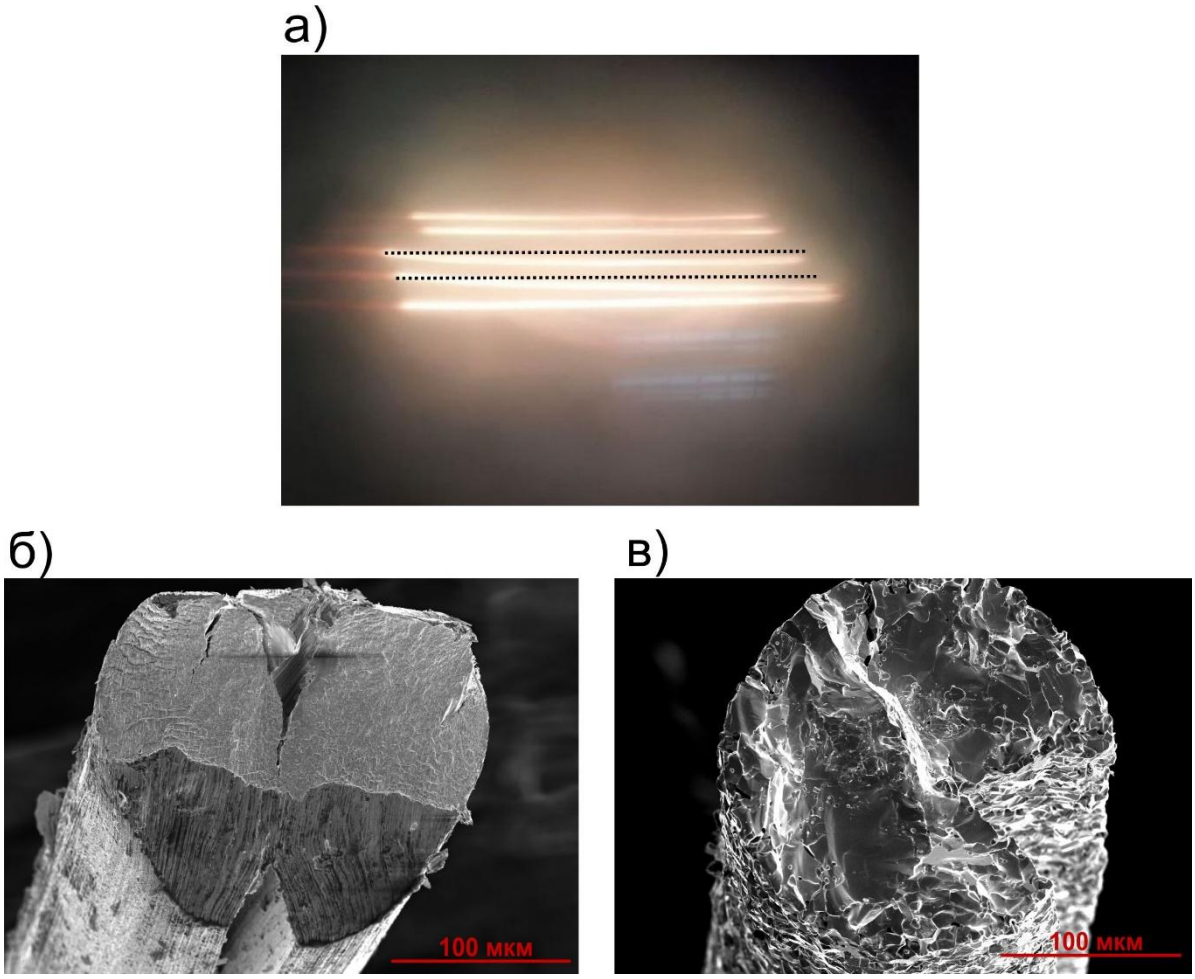


Рисунок 2.4. – Деформация нитей в процессе синтеза (а) СЭМ-изображения исходной вольфрамовой нити (б) и карбидизированной в процессе синтеза (в)

Стадия роста алмазного покрытия начиналась после выхода системы на стационарный режим, включающий стабильные значения давления, расходов газов, температуры подложки и электрических параметров нагрева нитей. В ходе осаждения контролировались состав и расход рабочей газовой смеси, давление в камере, электрические параметры нагрева нитей и температура подложки.

Формирование заданной микроструктуры покрытий обеспечивалось путем контролируемого изменения параметров осаждения. При получении многослойных покрытий режимы осаждения изменялись последовательно в ходе одного технологического процесса. Такой подход позволял чередовать слои, сформированные при различных условиях роста, без разгерметизации камеры.

Таким образом, использованная HFCVD-установка обеспечивала управляемое осаждение CVD-алмазных покрытий в широком диапазоне технологических параметров. Возможность точного регулирования параметров синтеза позволяла формировать покрытия с различной микроструктурой, включая однослойные и многослойные алмазные покрытия.

В таблице 2.1 приведены технические характеристики установки синтеза алмазных покрытий.

Таблица 2.1 – Технические характеристики HFCVD установки синтеза алмазных покрытий

Параметр	Величина
Объем рабочей камеры, $м^3$	0,025
Предельное остаточное давление рабочей камеры, Торр	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$
Максимальная мощность источника питания, кВт	2,5
Количество нитей, шт.	1-8
Рабочая температура нитей, °С	2100–2300
Расстояние от нитей до подложки, мм	8–20
Температура нагрева подложки, °С	750–1000
Давление рабочей камеры, Торр	10–50
Проток H_2, мл/мин	100–300
Проток CH_4, мл/мин	1–40

2.2. Общая характеристика подложек

В качестве материалов подложек использовались монокристаллический кремний (100) и поликристаллический спеченный карбид кремния. Выбор данных материалов был обусловлен как технологическими особенностями CVD-синтеза алмазных покрытий, так и задачами последующего исследования их свойств. Одним из важных факторов при выборе подложки является различие коэффициентов теплового расширения материала подложки и алмазного покрытия, поскольку после осаждения при повышенной температуре и последующего охлаждения это различие приводит к формированию остаточных термических напряжений в системе покрытие–подложка [106]. Для алмаза при

комнатной температуре характерно значение $К_{ТР}$ порядка $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ [107], для монокристаллического кремния $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ [108], а для карбида кремния значение $К_{ТР}$ составляет $3{,}9 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$.

Кремний широко используется в исследованиях CVD-алмаза, поскольку обеспечивает воспроизводимую подготовку поверхности, совместим с процессами роста алмазной фазы, а также характеризуется относительно малым различием $К_{ТР}$ с алмазом. Кроме того, пластины Si обладают высокой геометрической точностью и малой исходной шероховатостью, что удобно для исследования морфологии и фазового состава покрытий. В рамках настоящей работы кремний использовался преимущественно как модельная подложка для отработки режимов синтеза и тестирования свойств алмазных покрытий.

Карбид кремния, был выбран как практически значимый материал подложки для трибологических применений. SiC относится к числу наиболее распространенных технических керамик, используемых в узлах трения благодаря высокой твердости, высокому модулю упругости, износостойкости, химической и коррозионной стойкости, сравнительно низкому коэффициенту термического расширения и высокой теплопроводности [109]. С точки зрения нанесения CVD-алмазных покрытий SiC также представляет собой технологически подходящую подложку, поскольку относится к карбидным материалам и не содержит металлических компонентов, способных катализировать образование графитовой sp^2-фазы [31]. Использование SiC позволяет рассматривать алмазное покрытие как функциональный поверхностный слой для трибологических деталей.

Использовались следующие типы подложек:

1) тонкие пластины Si (100) с размерами 10×5×0,38 мм;
2) пластины Si (100) с размерами 20×20×5 мм;
3) тонкие пластины SiC с размерами 30×5×0,5 мм;
4) диски SiC Ø 50 мм, толщина 5 мм;
5) шарики SiC Ø 6 мм.

Подготовка подложек включала механическую полировку поверхности образцов до достижения шероховатости R_a = 20±5 нм, последующую

ультразвуковую очистку в дистиллированной воде и изопропиловом спирте в течение 10 мин в каждой среде, ультразвуковой засев центров роста в водной суспензии наноалмаза с размером частиц 5–9 нм в течении 10 мин, а также повторную очистку в изопропиловом спирте в течение 10 мин.

2.3. Методы исследования

В работе использован комплекс методов, включающий структурно-морфологическую характеризацию, фазовый анализ, измерение твердости и модуля упругости, определение остаточных напряжений, оценку адгезионной прочности, эрозионной износостойкости и трибологических характеристик.

2.3.1. Анализ структуры и морфологии

Анализ структуры и морфологии синтезированных пленок, а также определение толщины покрытий выполнялись с использованием сканирующего электронного микроскопа Apreo S LoVac (Thermo Fisher Scientific). СЭМ-исследования использовались для анализа морфологии поверхности, характера роста кристаллитов и измерения толщины покрытия по сколам поперечного сечения. СЭМ является стандартным методом морфологической и размерной оценки тонкопленочных покрытий, включая определение размера зерен и толщины слоя. Для детального изучения микроструктуры синтезированных пленок выполнялись исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL).

Качественно морфология поверхности образцов исследовалась методом лазерной конфокальной микроскопии на микроскопе LEXT OLS4100 (Olympus), обеспечивающем разрешение по оси Z 0,8 нм. Этот метод использовался для анализа рельефа покрытия и для трехмерной визуализации локальных повреждений после механических и трибологических испытаний. Для уточнения особенностей поверхностной морфологии применялась атомно-силовая микроскопия (АСМ) Ntegra (NT-MDT).

Для оперативного анализа морфологии поверхности и отпечатков индентирования применялся оптический микроскоп Axio Imager.A2m (Carl Zeiss)

с системой фиксации и обработки изображений AxioVision. Характеристики микроскопа позволяют проводить идентификацию объектов размером от 1 мкм с достаточно высокой точностью.

2.3.2. Определение фазового состава

Свойства поликристаллических алмазных пленок в значительной степени зависят от размера зерна и содержания неалмазной углеродной фазы. По этой причине в работе использовались два наиболее информативных и распространенных метода определения структурно фазового состава алмазных покрытий: метод рентгеновской дифракции и спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) [110–114].

Идентификация кристаллических фаз и анализ дифракционных параметров выполнялись на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник) в излучении CuKα (λ=1,5406 Å). Съемка проводилась в стандартной геометрии. Рентгенодифракционный анализ позволял идентифицировать алмазную фазу по характерным отражениям, а также анализировать относительную интенсивность и уширение рефлексов, связанные с размером областей когерентного рассеяния. Дополнительно исследования выполняли на дифрактометре XRD 6000 (Shimadzu) в режиме скользящего угла падения (5°) с использованием CuKα-излучения (λ=1,5406 Å) излучения.

Поскольку рентгеновская дифракция преимущественно характеризует кристаллические фазы и менее информативна для анализа аморфной и слабоупорядоченной углеродной составляющей, для оценки углеродного состояния покрытий дополнительно использовалась Рамановская спектроскопия. Данный метод основан на регистрации неупругого рассеяния света и позволяет анализировать колебательные моды углеродных материалов в диапазоне примерно 2–4000 $см^{-1}$. Для алмазных пленок Рамановская спектроскопия является одним из основных методов идентификации алмазной линии (около 1332 $см^{-1}$), а также оценки sp^2-связанной углеродной составляющей и структурного совершенства покрытия [111–114]. В работе спектры комбинационного рассеяния

были получены на спектрографе CENTAUR U HR (Нано Скан Технология) с Ar лазером 532 нм. Разложение спектров осуществлялось функциями Гаусса.

На основе результатов разложения Рамановских спектров рассчитывался показатель качества покрытия f_q, характеризующий относительный вклад алмазной фазы в общий спектральный отклик углеродной составляющей. Расчет выполнялся по формуле [115]:

$$f_q = \frac{75 \cdot I_{diamond}}{75 \cdot I_{diamond} + I_{D-band} + I_{G-band}} \quad (2.1)$$

где коэффициент 75 учитывает различие эффективности Рамановского рассеяния для sp^3- углерода алмазной фазы и sp^2- углерода неалмазной составляющей, $I_{diamond}$ – интегральная интенсивность алмазного пика в области ~1332 $см^{-1}$, $I_{G\text{-}band}$ – интегральная интенсивность G-полосы, связанной с графитоподобными sp^2-доменами, $I_{D\text{-}band}$ – интегральная интенсивность D-полосы, характеризующей разупорядоченную углеродную фазу.

2.3.3. Определение твердости и модуля упругости

Твердость и модуль упругости алмазных пленок измерялись на нанотвердомере NHT-S-AX-000X (CSEM). Производилось 5 измерений на каждом образце при нагрузке 250 мН. В качестве индентора использовалась алмазная пирамида Берковича.

При наноиндентировании тонкопленочных покрытий существенным фактором является возможное влияние подложки на измеряемые значения твердости и модуля упругости. Для уменьшения вклада подложки в литературе широко используется эмпирическое правило, согласно которому максимальная глубина внедрения индентора не должна превышать 10 % от толщины исследуемого покрытия [116,117]. В настоящей работе толщина исследуемых алмазных пленок составляла около 10 мкм, при этом максимальная глубина внедрения при испытаниях не превышала 1 мкм.

Для многослойных покрытий измеряемые при наноиндентировании значения твердости и модуля упругости следует рассматривать как эффективные

механические характеристики покрытия в целом. Это связано с тем, что напряженно-деформированная зона под индентором охватывает не только материал верхнего слоя, но и прилегающие слои, а также межслойные границы. В результате регистрируемый отклик соответствует многослойной системе как единому композиционному покрытию [118,119].

Обработка кривых «нагрузка–перемещение» проводилась по методу Оливера–Фарра, который является общепринятым подходом для инструментального наноиндентирования [120–122]. Схематично график «нагрузка–перемещение» представлен на рисунке 2.5.

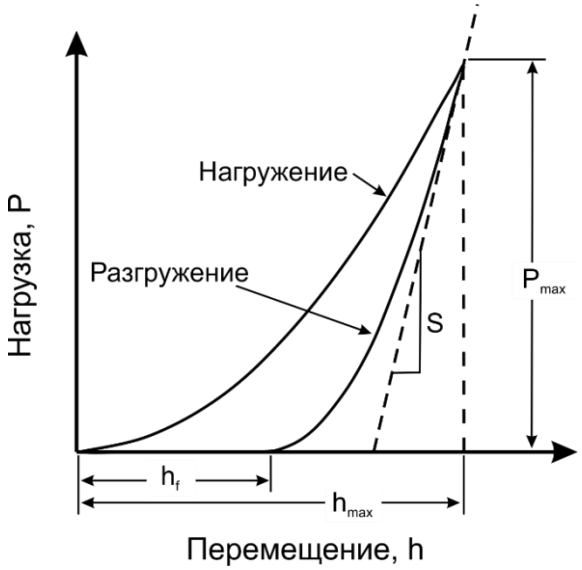


Рисунок 2.5 – Схематичное представление графика «нагрузка–перемещение» при наноиндентировании; показанные величины: P_{max} – максимальная нагрузка индентирования; h_{max} – перемещение индентора при максимальной нагрузке; h_f – остаточная глубина отпечатка после разгрузки; S – начальная жесткость участка разгрузки [120]

Твердость рассчитывалась по формуле:

$$H = \frac{P_{max}}{A_C} \qquad (2.2)$$

где P_{max} – максимальная нагрузка, A_c – площадь контакта при максимальной жесткости.

Приведенный модуль упругости рассчитывался из контактной жесткости:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A_C}} \quad (2.3)$$

где S = dP/dh – жесткость разгрузочной ветви, β –поправочный коэффициент, зависящий от формы индентора.

2.3.4. Определение остаточных напряжений

Остаточные напряжения являются одной из важнейших характеристик покрытий, поскольку влияют на их склонность к растрескиванию и отслоению, а следовательно – на долговечность и надежность работы. В настоящей работе остаточные напряжения определялись независимо тремя методами:

1) по смещению Рамановского пика алмаза;
2) по смещению рентгеновских рефлексов;
3) по кривизне подложки по формуле Стоуни.

Определение остаточных напряжений по смещению Рамановского пика алмаза

Метод определения остаточных напряжений по Рамановскому спектру основан на чувствительности положения колебательной моды алмаза к упругой деформации кристаллической решетки. Эталонным значением линии алмаза в ненапряженном состоянии является $\nu_0 \approx 1332$ см$^{-1}$. При наличии остаточных напряжений межатомные расстояния в решетке изменяются, что приводит к смещению алмазного пика в Рамановском спектре. Поэтому положение пика может быть использовано как индикатор напряженного состояния алмазной фазы покрытия. Такой подход широко используется для оценки остаточных напряжений в CVD-алмазных пленках [106,115,123].

Формула расчета остаточных напряжений по смещению положения Рамановского алмазного пика относительно эталонного значения:

$$\sigma = -0{,}567(\nu - \nu_0) \quad (2.4)$$

где σ – остаточное напряжение, ГПа, ν – положение измеренного алмазного пика, см$^{-1}$, ν_0 – положение эталонного пика алмаза [115].

Смещение алмазной линии в область больших волновых чисел соответствует сжимающим остаточным напряжениям, а смещение в область меньших волновых чисел – растягивающим напряжениям.

Следует учитывать, что данный метод характеризует напряженное состояние преимущественно той части покрытия, из которой формируется Рамановский сигнал, а полученное значение следует рассматривать как усредненную оценку напряжений в анализируемом объеме алмазной фазы.

Определение остаточных напряжений по смещению рентгеновских пиков

Данный метод оценки остаточных напряжений основан на том, что упругая деформация кристаллической решетки приводит к изменению межплоскостного расстояния d_{hkl}, что, в свою очередь, отражается на положении дифракционного максимума [124–127].

Межплоскостное расстояние для соответствующего рефлекса рассчитывалось по закону Брэгга:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot sin\Theta} \quad (2.5)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (1,5406 Å).

Относительная деформация кристаллической решетки покрытия рассчитывалась как [126]:

$$\epsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0hkl}}{d_{0hkl}} \quad (2.6)$$

где d_{0hkl} – рассчитанное межплоскостное расстояние, а d_{hkl} – эталонное межплоскостное расстояние.

Формула расчета остаточных напряжений по смещению положения рентгеновских пиков [126]:

$$\sigma_{hkl} = -\frac{E \cdot \epsilon_{hkl}}{2 \cdot v} = -\frac{E}{2 \cdot v} \cdot \frac{d_{hkl} - d_{0hkl}}{d_{0hkl}} \quad (2.7)$$

где E – модуль упругости пленки, v – коэффициент Пуассона [128,129].

Смещение дифракционного максимума в область больших углов 2Θ приводит к уменьшению d_{hkl} относительно d_{0hkl} и, следовательно, соответствует растягивающим напряжениям в плоскости покрытия. Напротив, смещение пика в область меньших углов 2Θ связано с увеличением d_{hkl} и соответствует сжимающим напряжениям. Расчеты выполнялись для рефлексов алмазной фазы (111), (220) и (311). Полученные значения рассматривались как оценка локальных остаточных напряжений в кристаллической алмазной фазе.

Определение остаточных напряжений по формуле Стоуни

Метод Стоуни основан на измерении изгиба подложки, возникающего вследствие действия остаточных напряжений в нанесенном покрытии. Если тонкая пленка находится под действием внутренних напряжений, она создает изгибающий момент, приводящий к изменению кривизны системы покрытие–подложка (рисунок 2.6). Формула Стоуни является классическим уравнением для оценки напряжений в системах тонкая пленка–подложка [88,123].

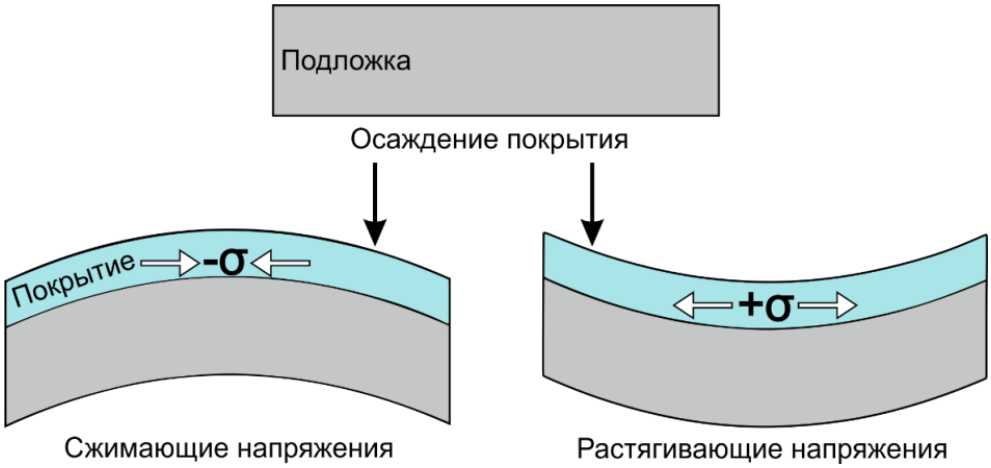


Рисунок 2.6 – Схематичное изображение принципа измерения напряжений по методу Стоуни

Для тонкой пленки на значительно более толстой подложке среднее двуосное напряжение в покрытии может быть рассчитано по формуле:

$$\sigma = M_s \frac{t_s^2}{6 \cdot t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \left(1 + \frac{t_f}{t_s}\left(\frac{4 \cdot M_f}{M_s} - 1\right)\right) \qquad (2.8)$$

где M_s и M_f – биаксиальные модули упругости подложки и покрытия, соответственно, R_0 и R – измеренные радиусы кривизны образца до и после

нанесения покрытия, соответственно, t_s и t_f – толщина подложки и покрытия, соответственно [130].

Физический смысл выражения заключается в том, что изменение кривизны пропорционально изгибающему моменту, создаваемому напряженной пленкой. Чем больше изменение кривизны при заданной толщине подложки и покрытия, тем выше среднее остаточное напряжение в покрытии. Метод Стоуни дает интегральную оценку среднего напряжения по толщине и площади покрытия. В отличие от Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции, которые характеризуют напряженное состояние кристаллической алмазной фазы в анализируемом объеме, метод кривизны отражает суммарное механическое действие всего покрытия на подложку.

В настоящей работе профили образцов измерялись на тонких пластинках SiC толщиной 0,5 мм на профилометре MICRO MEASURE 3D Station (STILL), после чего радиус кривизны определялся по профилю окружности.

2.3.5. Определение адгезионной прочности

Адгезионная прочность CVD-алмазных покрытий оценивалась методом индентирования по схеме Роквелла C. Испытания проводились на твердомере Роквелла ИТР-15/150-А (Метротест) с использованием алмазного конического индентора. Нагружение выполнялось при значениях 147, 294 и 441 Н. Для каждого образца проводилось по три измерения при каждой нагрузке. После индентирования зоны отпечатков анализировались методом оптической микроскопии.

Оценка адгезионной прочности при нагрузке 147 Н проводилась по морфологии отпечатков в соответствии со стандартом VDI 3198 и классификацией HF [131]. Данная методика основана на анализе повреждений покрытия вокруг отпечатка индентора и позволяет качественно ранжировать покрытия по степени растрескивания, скалывания и отслоения [132–134].

На рисунке 2.7 представлена шкала оценки адгезии покрытий по методу Роквелла C в соответствии с классификацией VDI 3198 [131].

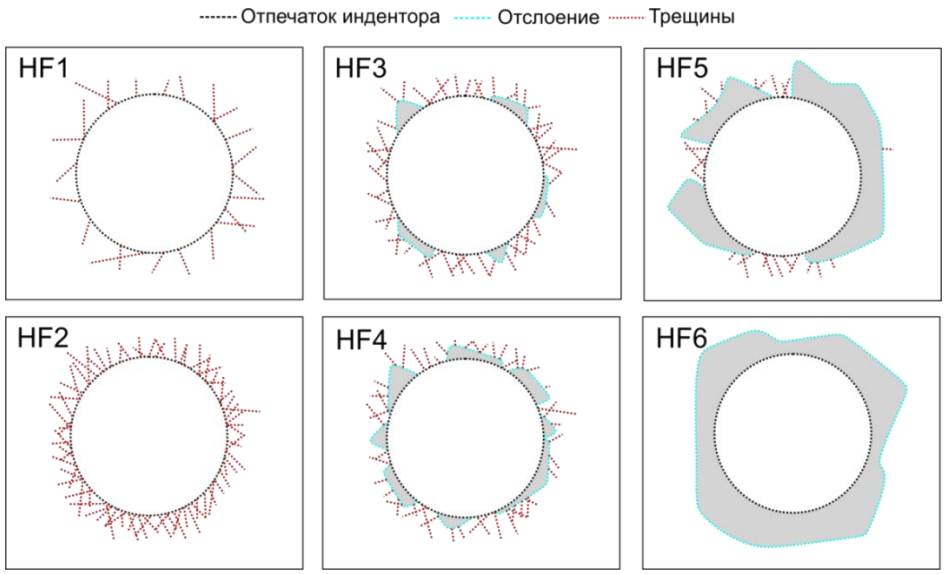


Рисунок 2.7 – шкала адгезии по методу Роквелла С

При нагрузках 294 и 441 Н визуальная оценка отпечатков по шкале Роквелла С не позволяла описать характер разрушения, поскольку во всех случаях наряду с повреждением покрытия наблюдалось также разрушение подложки. В связи с этим для более детального сопоставления адгезионного поведения покрытий дополнительно проводился количественный анализ зоны повреждения по оптическим изображениям отпечатков. В ходе анализа определялись площадь разрушения подложки и площадь отслоения покрытия, после чего рассчитывался коэффициент отслоения:

$$k_{\text{отс}} = \frac{S_{\text{отс}} - S_{\text{раз}}}{S_{\text{отс}}} \qquad (2.9)$$

где $S_{\text{раз}}$ – площадь разрушения подложки, $S_{\text{отс}}$ – общая площадь отслоения покрытия.

Чем меньше значение данного коэффициента, тем меньше доля отслоения покрытия относительно общей зоны повреждения и тем выше адгезионная устойчивость покрытия.

Подобное дополнение качественного VDI 3198-анализа количественными параметрами зоны деламинации применяется в литературе для более точного сравнения адгезионного поведения твердых покрытий [133,135].

2.3.6. Определение эрозионной стойкости

Эрозионная стойкость покрытий оценивалась методом эрозии твердыми частицами на пескоструйной установке. Испытания выполнялись при давлении воздуха 2 атм. В качестве эродента использовались частицы оксида алюминия зернистости FEPA 1500 со средним размером частиц 15,3 мкм. Расстояние от среза сопла до поверхности образца составляло 10±1 мм, диаметр сопла – 4,5 мм, угол атаки частиц – 60°. Выбор эродента обусловлен его высокой твердостью и стабильностью гранулометрического состава, что обеспечивает воспроизводимость ударного воздействия на поверхность. Для частиц Al_2O_3 со средним диаметром 15,3 мкм масса одной частицы составляет около $7{,}4 \cdot 10^{-12}$ кг. Массовый поток частиц на единицу площади при расходе эродента ≈300 г/мин составлял 177 кг/(м^2·с). Схема эксперимента, а также микроскопические изображения эродента представлены на рисунке 2.8.

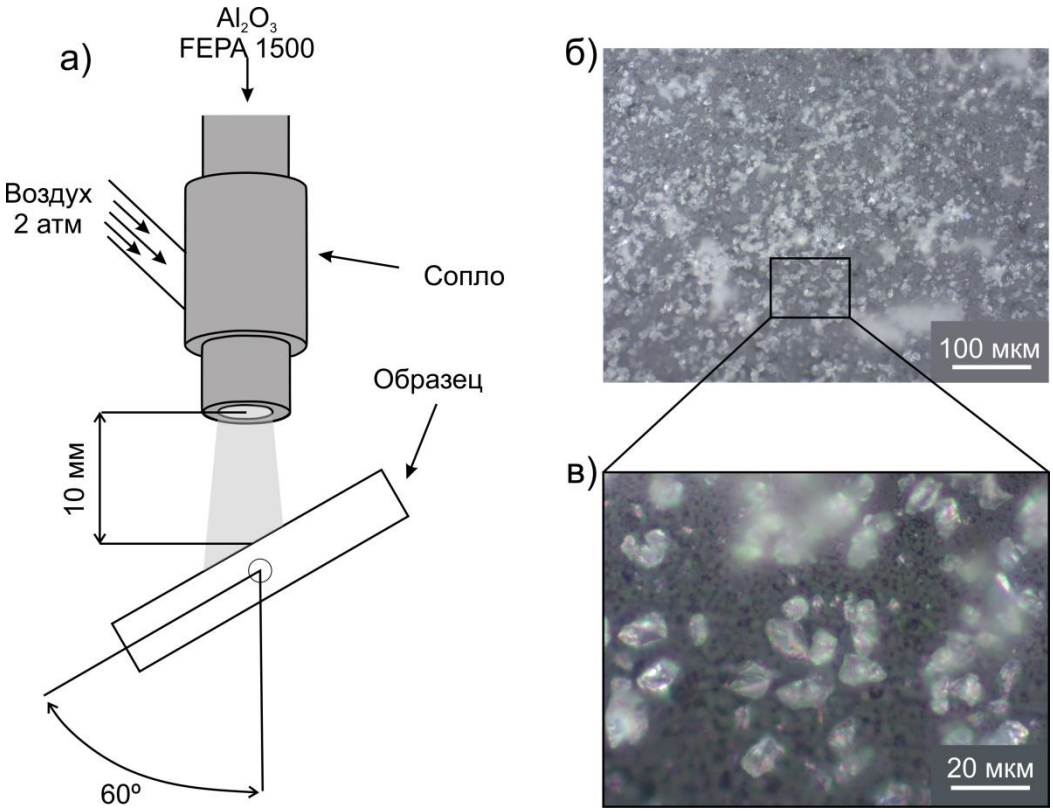


Рисунок 2.8 – Схематичное представление эксперимента по эрозии твердыми частицами (а), микроскопические изображения частиц эродента Al_2O_3 (б, в)

Масса образцов измерялась на микровесах MXA21 (RADWAG) с дискретностью 1 мкг. Масса израсходованного эродента измерялась на весах ВС

(Yangzhou Hengkejia Machinery). В качестве количественной характеристики эрозионного износа использовался удельный унос массы, рассчитываемый по выражению:

$$I_{\text{эр}} = \frac{\Delta m}{m_{\text{абр}}} \quad (2.10)$$

где Δm – унос массы образца в результате эрозионного воздействия, $m_{абр}$ – масса израсходованного абразива.

Чем меньше значение $I_{эр}$, тем выше эрозионная стойкость покрытия. Такая форма представления результатов позволяет нормировать износ на количество эродента и тем самым исключить влияние различий в продолжительности испытаний или общем расходе абразива. Такой подход соответствует общему принципу оценки эрозионной стойкости, используемых для сравнительного ранжирования материалов эрозионной стойкости [136,137].

2.3.7. Трибологические испытания

Трибологические характеристики CVD-алмазных покрытий оценивались методом испытаний по схеме «шар–диск» на трибометре TNT-S-AX0000 (Anton Paar) [138]. Данный метод позволяет одновременно определять изменение коэффициента трения в процессе испытания и оценивать износостойкость контактирующих поверхностей. В качестве подложек использовались диски SiC диаметром 50 мм и толщиной 5 мм, а в качестве контртел шарики SiC диаметром 6 мм.

Для всех исследованных покрытий применялись самосопряженные трибопары, в которых на диски и шарики наносились покрытия одного и того же типа. Такой подход был выбран для исключения влияния разнородности материалов контактирующих тел и позволял сопоставлять покрытия преимущественно по влиянию их микроструктуры и архитектуры на трение и изнашивание. Испытания проводились в условиях сухого трения при комнатной температуре, нормальной нагрузке 2 Н, скорости скольжения 20 см/с и пути трения 500 м.

Отпечатки износа на поверхности шарика и диска исследовались методом трехмерной профилометрии. Объем удаленного материала определялся по геометрическим параметрам пятна износа. Для шарика изношенный участок рассматривался как сферический сегмент, объем которого рассчитывался по формуле:

$$V = \frac{\pi \cdot h}{6}(3a^2 + h^2) \quad (2.11)$$

где h – глубина изношенного сегмента, определяемая по профилю, a – радиус изношенного сегмента.

Схема эксперимента и схема определения параметров износа представлены на рисунке 2.9.

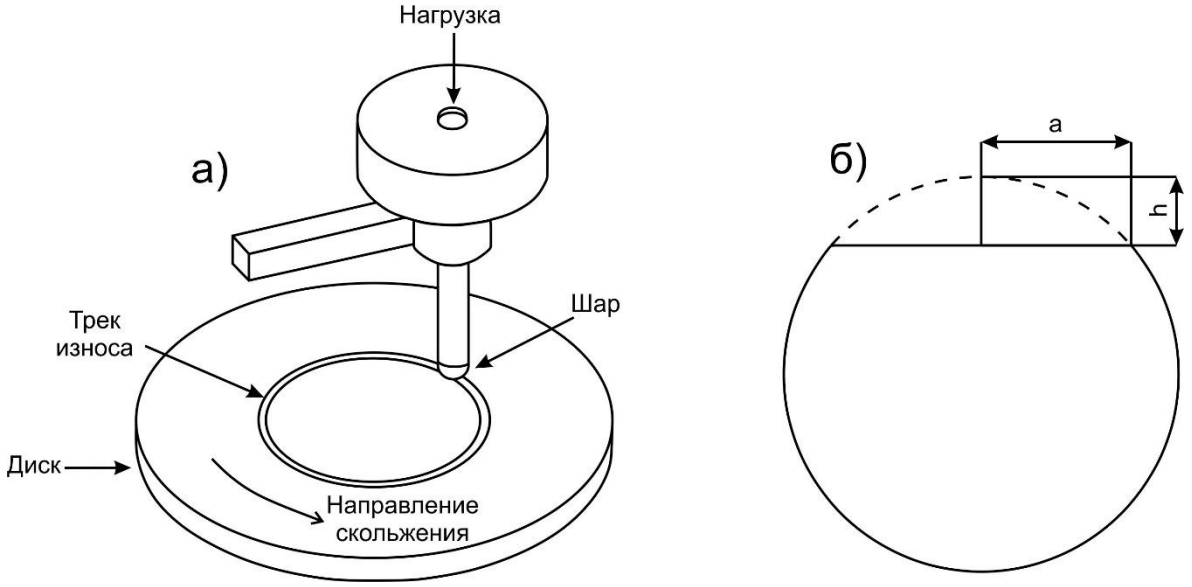


Рисунок 2.9 – Схематичное представление испытаний по методу «шар-диск» (а) и определения параметров износа по отпечатку износа (б)

Удельная интенсивность изнашивания определялась по формуле:

$$W = \frac{V}{F \cdot d} \quad (2.12)$$

где F – нагрузка, d – дистанция скольжения.

Данная величина позволяет нормировать износ на нагрузку и дистанцию скольжения, что обеспечивает корректное сопоставление покрытий различной микроструктуры при одинаковых условиях испытаний. Чем меньше значение W, тем выше износостойкость покрытия в условиях выбранной схемы трения

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Настоящая глава посвящена установлению закономерностей формирования структурного состояния CVD-алмазных покрытий в зависимости от условий химического газофазного осаждения с термической активацией газовой смеси. Рассмотрено влияние основных технологических параметров HFCVD-синтеза на скорость роста покрытий, проведена структурно-морфологическая и структурно-фазовая характеризация микро- и нанокристаллических алмазных покрытий. Представлены результаты апробации подхода к управляемому формированию многослойной микроструктуры путем последовательного изменения состава рабочей газовой смеси в ходе единого процесса осаждения. Основная цель исследований, представленных в главе, заключается в определении технологических условий, обеспечивающих воспроизводимое получение алмазных покрытий с заданной микроструктурой. Полученные результаты служат основой для последующего анализа влияния микроструктуры алмазных покрытий на комплекс их свойств.

3.1. Условия и параметры синтеза алмазных покрытий

Синтез покрытий проводился с использованием восьми вольфрамовых нитей диаметром 0,16 мм, расположенных на расстоянии 10 мм друг от друга. Температура нитей в процессе осаждения составляла 2200 ± 50 °C за счет пропускания постоянного тока 6 А/нить (50 В; 2,4 кВт). Варьирование температуры подложки и расстояния от нитей до подложки осуществлялось за счет применения подложкодержателей различной геометрии и, соответственно, различного теплоотвода. Регулирование рабочего давления в CVD-реакторе выполнялось посредством изменения эффективного сечения откачного канала с использованием прецизионного ручного клапана. Регулирование газового протока осуществлялось посредством прецизионных регуляторов массового расхода.

Влияние температуры подложки на скорость синтеза алмазных покрытий

Температура подложки является одним из ключевых параметров HFCVD-синтеза алмазных покрытий, поскольку она определяет условия протекания поверхностных процессов в зоне роста. Температура подложки влияет на адсорбцию активных частиц, их поверхностную диффузию, вероятность встраивания в кристаллическую решетку алмаза, а также на скорость десорбции и травления углеродсодержащих фрагментов [139].

Параметры эксперимента:

1) температура подложки 750–1000 ℃;
2) концентрация CH_4 1–18 %;
3) давление в камере реактора 20±1 Торр;
4) расстояние от нитей до подложки 10 мм;
5) общий проток газа 100 мл/мин.

На рисунке 3.1 показана зависимость скорости роста алмазных покрытий от температуры подложки.

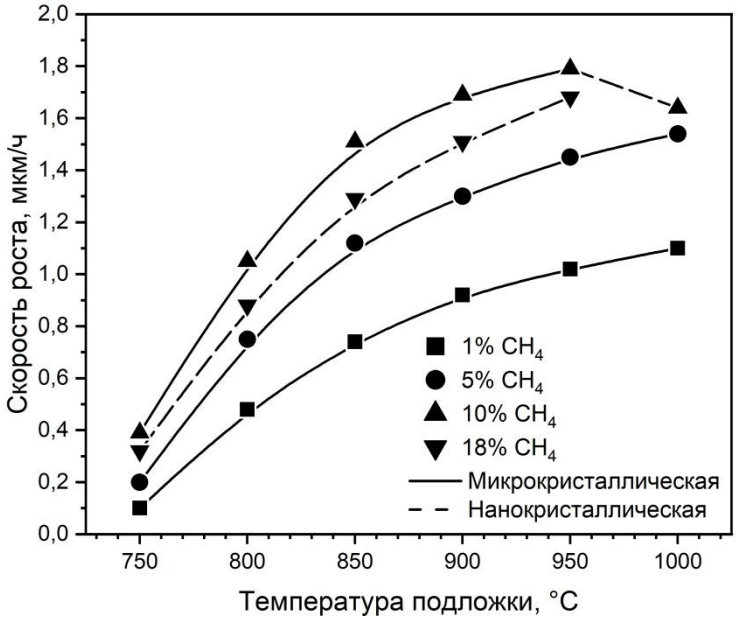


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости синтеза от температуры подложки при различных концентрациях CH_4

Низкие значения скорости роста при 750 °C могут быть связаны с недостаточной интенсивностью поверхностных процессов, необходимых для

эффективного встраивания углеродсодержащих частиц в алмазную решетку [139]. При 1 и 5% CH_4 скорость роста последовательно возрастает с увеличением температуры, что обусловлено повышением интенсивности поверхностных процессов и более эффективным встраиванием углеродсодержащих частиц в алмазную фазу [140,141].

Для серий экспериментов с различной концентрацией CH_4 наблюдается увеличение скорости роста при повышении содержания метана в газовой смеси, что связано с ростом концентрации углеродсодержащих радикалов в зоне формирования покрытия. Однако при 10% CH_4 и температуре 1000℃ скорость осаждения снижается. Одновременно изменяется микроструктура покрытия: в этих условиях формируется нанокристаллическая структура алмаза, тогда как при более низких температурах структура покрытий остается микрокристаллической.

Снижение скорости осаждения нанокристаллической структуры алмаза связано с изменением баланса между процессами осаждения и травления углеродсодержащих частиц с поверхности [142]. При повышенной температуре возрастает вероятность десорбции слабосвязанных углеводородных фрагментов, а также усиливается травящее действие атомарного водорода. При 18% CH_4 покрытия также характеризуются нанокристаллической структурой, а скорость их осаждения в целом ниже, чем у микрокристаллических покрытий, синтезированных при 10% CH_4.

Влияние давления на скорость синтеза алмазных покрытий

Давление в реакционной камере определяет условия переноса активных частиц от зоны термической активации к поверхности подложки. При изменении давления изменяются длина свободного пробега молекул и радикалов, частота столкновений в газовой фазе, время пребывания в реакционной зоне, а также вероятность рекомбинации атомарного водорода и углеводородных радикалов [143].

Параметры эксперимента:

1) давление в камере реактора 1–50 Торр;
2) концентрация CH_4 1–5 %;

3) температура подложки 850±20 °C;

4) расстояние от нитей до подложки 10 мм;

5) общий проток газа 100 мл/мин.

На рисунке 3.2 показано, что во всех сериях с различной концентрацией CH_4 скорость роста сначала увеличивается с ростом давления, достигает максимума в области 20–40 Торр, а затем снижается при 50 Торр.

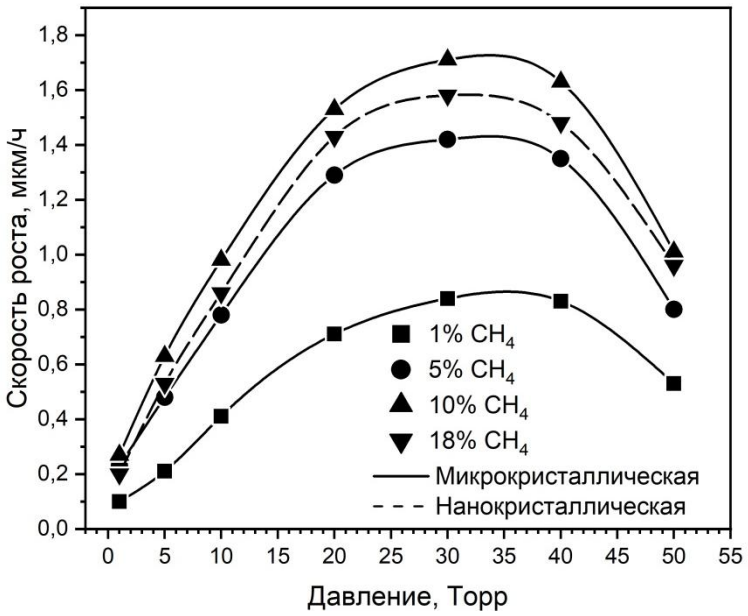


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости синтеза от давления в камере реактора при различных концентрациях CH_4

Низкая скорость роста при давлениях 1–5 Торр может быть связана с недостаточной концентрацией активных углеродсодержащих частиц в реакционной зоне [144]. Увеличение давления до 20–40 Торр приводит к росту скорости осаждения, что можно объяснить увеличением концентрации реагентов и, соответственно, повышением потока углеродсодержащих радикалов к поверхности покрытия. Снижение скорости роста при 50 Торр указывает на то, что дальнейшее увеличение давления ухудшает условия доставки активных частиц к поверхности подложки. При повышенном давлении возрастает частота столкновений в газовой фазе и уменьшается длина свободного пробега, вследствие чего увеличивается вероятность рекомбинации атомарного водорода и углеводородных радикалов до достижения поверхности роста [143,144].

Влияние расстояния нити–подложка на скорость синтеза алмазных покрытий

В методе HFCVD активация метан-водородной смеси происходит вблизи нагретых вольфрамовых нитей, где образуются атомарный водород и углеводородные радикалы, участвующие в росте алмазной фазы. Поэтому расстояние от зоны активации до поверхности подложки определяет эффективность доставки активных частиц в зону роста покрытия [145].

Параметры эксперимента:

1) температура подложки 850±20 °C;
2) концентрация CH_4 1–18 %;
3) расстояние от нитей до подложки 6–20 мм;
4) давление в камере реактора 20±2 Торр;
5) общий проток газа 100 мл/мин.

В работе влияние расстояния нити–подложка на скорость роста алмазных покрытий исследовалось в диапазоне 6–20 мм. На рисунке 3.3 представлены зависимости скорости роста алмазных покрытий от расстояния между нитями и подложкой при различных концентрациях метана в рабочей газовой смеси. Для всех исследованных концентраций CH_4 наблюдается одинаковый характер зависимости, при увеличении расстояния нить–подложка скорость роста последовательно снижается.

Такой характер зависимости объясняется снижением концентрации активных частиц, достигающих поверхности подложки. Наиболее резкое снижение скорости роста наблюдается при переходе от 6 к 10 мм. Так, при 5 % CH_4 скорость уменьшается с ≈2,4 до ≈1,3 мкм/ч. Важной особенностью полученных данных является то, что влияние концентрации метана становится менее выраженным при больших расстояниях нити–подложка. При расстоянии 6 мм увеличение концентрации CH_4 от 1 до 5 % повышает скорость роста с ≈1,1 до ≈2,3 мкм/ч, то есть более чем в два раза. При расстоянии 20 мм аналогичное увеличение концентрации метана приводит к росту скорости только с ≈0,25 до ≈0,29 мкм/ч. Это означает, что с увеличением расстояния процесс все более

определяется эффективностью образования и доставки активных углеродсодержащих частиц к поверхности подложки [146]. Однако, стоит учитывать, что слишком малое расстояние между нитями и подложкой может повышать чувствительность процесса к небольшим отклонениям геометрии, локальному перегреву и неравномерности осаждения по площади образца [147].

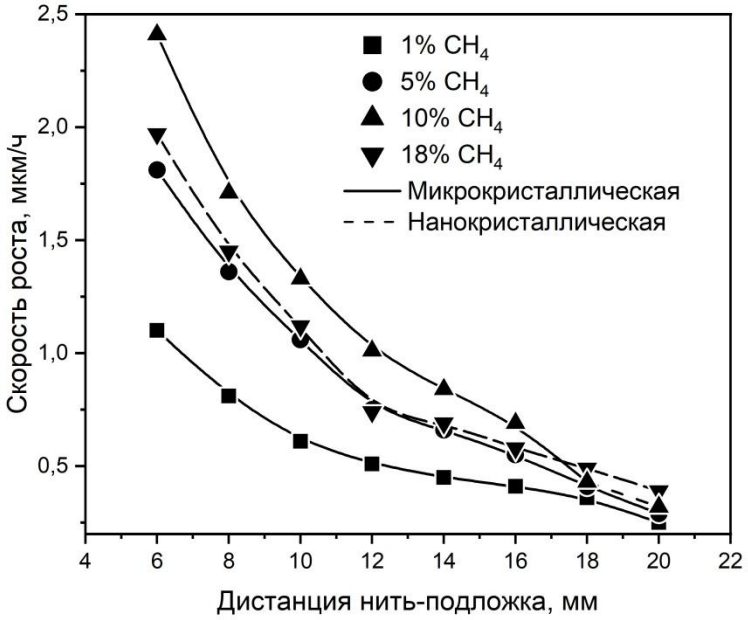


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости синтеза от расстояния нити–подложка при различных концентрациях CH_4

Влияние протока газа на скорость синтеза алмазных покрытий

Общий проток рабочего газа определяет скорость обновления газовой среды в реакционной камере, время пребывания реагентов в зоне активации и эффективность доставки активных частиц к поверхности подложки [148].

Параметры эксперимента:

1) общий проток газа 50–400 мл/мин.
2) концентрация CH_4 1–18 %;
3) температура подложки 850±20 °C;
4) давление в камере реактора 20±2 Торр;
5) расстояние от нитей до подложки 10 мм.

Влияние общего протока газовой смеси на скорость роста алмазных покрытий исследовалось в диапазоне 50–400 мл/мин (рисунок 3.4).

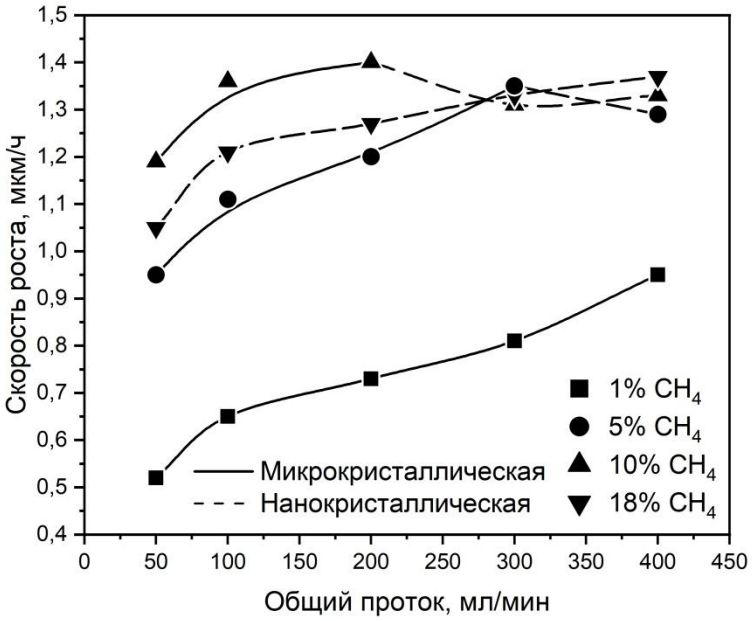


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости синтеза от скорости протока газа при различных концентрациях CH_4

Наиболее последовательно данная зависимость прослеживается для серии экспериментов при 1% CH_4. При увеличении общего протока скорость роста покрытия возрастает во всем исследованном диапазоне. Для покрытий, синтезированных при более высоких концентрациях CH_4, также наблюдается тенденция к увеличению скорости роста при повышении общего протока, однако характер зависимостей усложняется переходом от микрокристаллического к нанокристаллическому состоянию, который сопровождается снижением скорости роста.

Рост скорости осаждения при увеличении общего протока можно связать с более интенсивным обновлением газовой среды в реакционной зоне. При малом протоке поступление исходной газовой смеси в зону активации ограничено, поэтому локальный состав газа вблизи горячих нитей и поверхности подложки может заметнее отличаться от заданного. Увеличение общего протока повышает подачу исходных компонентов к горячим нитям и способствует формированию более устойчивого потока активных частиц к поверхности подложки [148].

Влияние концентрации метана на скорость синтеза алмазных покрытий

В предыдущих подпунктах было показано, что концентрация CH_4 существенно влияет на скорость роста алмазных покрытий, однако характер этого влияния зависит от условий синтеза и формируемой микроструктуры. При анализе температуры подложки, давления, расстояния нить–подложка и общего протока газа прослеживается общая тенденция. При повышении содержания CH_4 скорость осаждения возрастает за счет увеличения количества углеродсодержащих частиц в зоне роста. Вместе с тем, при переходе к нанокристаллическому режиму роста дальнейшее увеличение концентрации CH_4 уже не приводит к пропорциональному повышению скорости осаждения и в ряде случаев сопровождается ее снижением

Параметры эксперимента:

1) концентрация CH_4 1–20 %;
2) общий проток газа 100 мл/мин;
3) температура подложки 850±20 ℃;
4) давление в камере реактора 20±2 Торр;
5) расстояние от нитей до подложки 10 мм.

На рисунке 3.5 представлена зависимость скорости синтеза алмазных покрытий от концентрации метана в рабочей газовой смеси. При увеличении концентрации CH_4 от 1 до 10 % скорость роста покрытия возрастает, что можно объяснить увеличением количества углеродсодержащих радикалов, поступающих к поверхности подложки [149]. Дальнейшее увеличение концентрации метана до 15 % сопровождается снижением скорости осаждения и переходом покрытия к нанокристаллической структуре. В таких условиях возрастает вероятность образования графитоподобных и аморфных углеродных включений, в результате часть углерода расходуется не на рост кристаллической алмазной фазы, а на формирование неалмазной составляющей, что снижает эффективную скорость роста покрытия [150,151]. При последующем повышении концентрации CH_4 до

20% скорость роста увеличивается, но уже в пределах нанокристаллического режима роста.

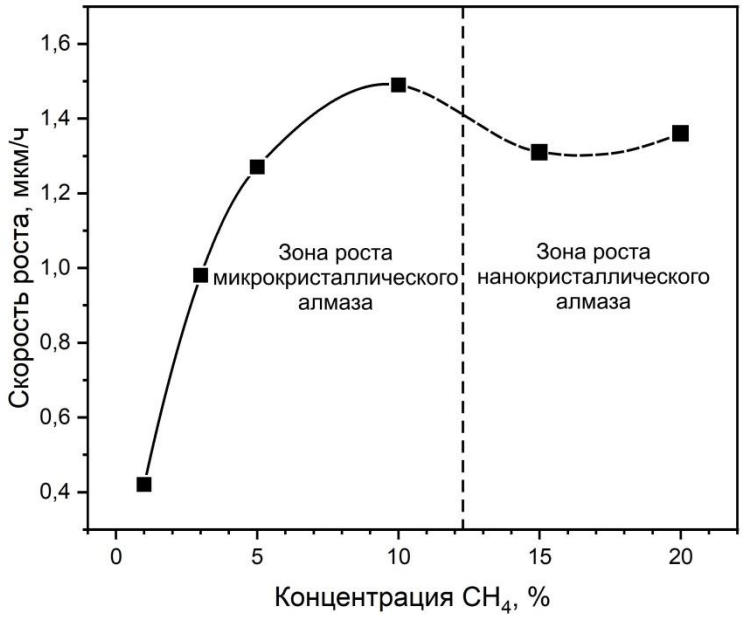


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости синтеза от концентрации метана в смеси рабочего газа

3.2. Структурно-морфологическая и структурно-фазовая характеризация микро- и нанокристаллических алмазных покрытий

В разделе 3.1 было показано, что параметры HFCVD-осаждения определяют скорость роста алмазных покрытий, условия образования активных частиц, их перенос к поверхности и кинетику поверхностных процессов, тем самым изменяя общий баланс между ростом алмазной фазы, травлением углеродсодержащих фрагментов и накоплением неалмазной углеродной составляющей.

Следовательно, изменение условий синтеза может использоваться как инструмент управления структурным состоянием CVD-алмазных покрытий. В зависимости от режима осаждения возможно формирование покрытий с различной морфологией, размером кристаллитов, долей межзеренной фазы и степенью структурной упорядоченности. В настоящей работе зависимость структурно-фазового состояния синтезируемых алмазных покрытий рассмотрена на примере варьирования концентрации метана в газовой смеси CH_4/H_2.

Характеризация покрытий включала анализ морфологии поверхности и поперечного сечения методом сканирующей электронной микроскопии, исследование внутренней структуры методом просвечивающей электронной микроскопии, оценку шероховатости поверхности, а также структурно-фазовый анализ методами рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии.

Морфология и микроструктура микро- и нанокристаллических покрытий

На рисунке 3.6 представлены СЭМ-изображения поверхности алмазных покрытий, синтезированных при различных концентрациях CH_4 в рабочей газовой смеси.

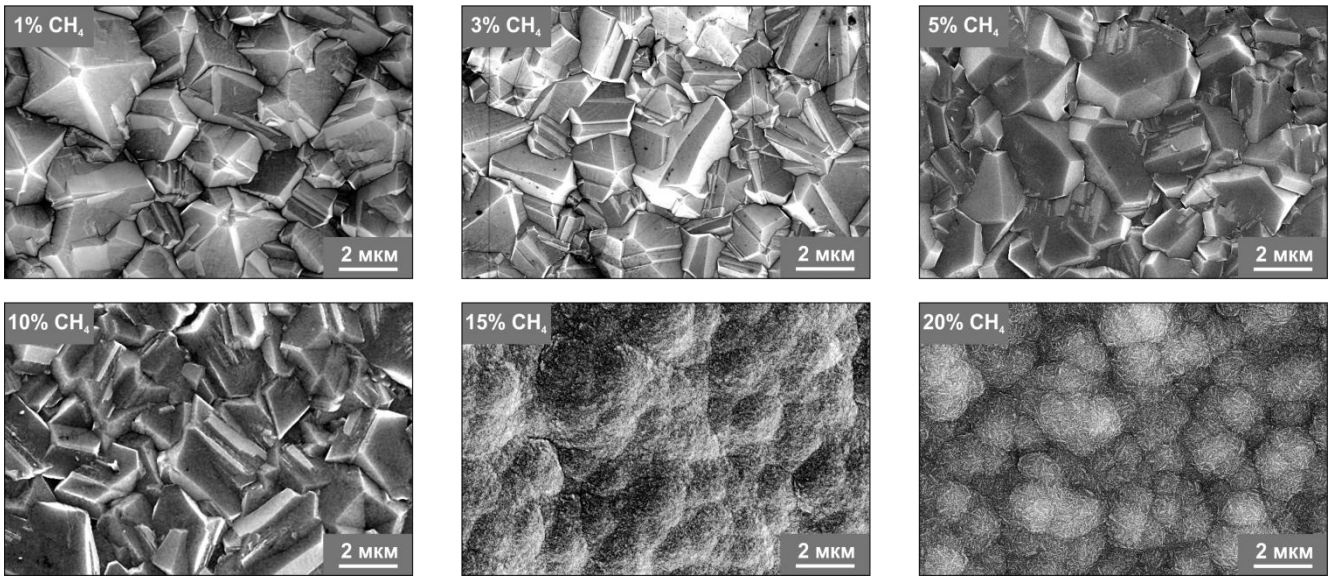


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения морфологии поверхности алмазных покрытий, синтезированных при различных концентрациях CH_4

Сформированный ряд покрытий позволяет проследить изменение морфологии поверхности. Так, покрытия, синтезированные при 1, 3, 5 и 10 % CH_4, имеют характерную микрокристаллическую морфологию. Их поверхность сформирована крупными алмазными кристаллитами, между которыми отчетливо различимы границы роста. При концентрациях 15 и 20 % CH_4 формируется нанокристаллический тип морфологии. В этом случае на поверхности не выделяются крупные кристаллиты, а рельеф становится более сглаженным и представлен округлыми агломератами, известными как «cauliflower» [9].

На рисунке 3.7 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения поперечного сечения покрытия микрокристаллического типа.

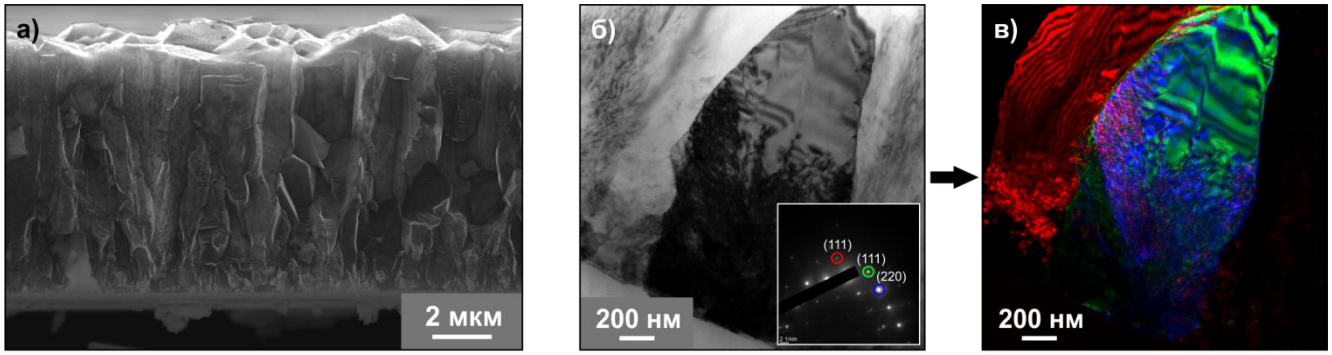


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображение поперечного сечения (а), СП ПЭМ-изображение (б), соответствующая электронограмма (вставка), ТП ПЭМ-изображение по выбранным рефлексам (в) микрокристаллического алмазного покрытия

ПЭМ-изображения подтверждают кристаллическое строение микрокристаллического покрытия. Дифракционные максимумы на электронограмме идентифицируются как отражения алмаза от плоскостей (111), (220) и (311), что указывает на алмазную природу покрытия.

На рисунке 3.8 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения поперечного сечения покрытия нанокристаллического типа.

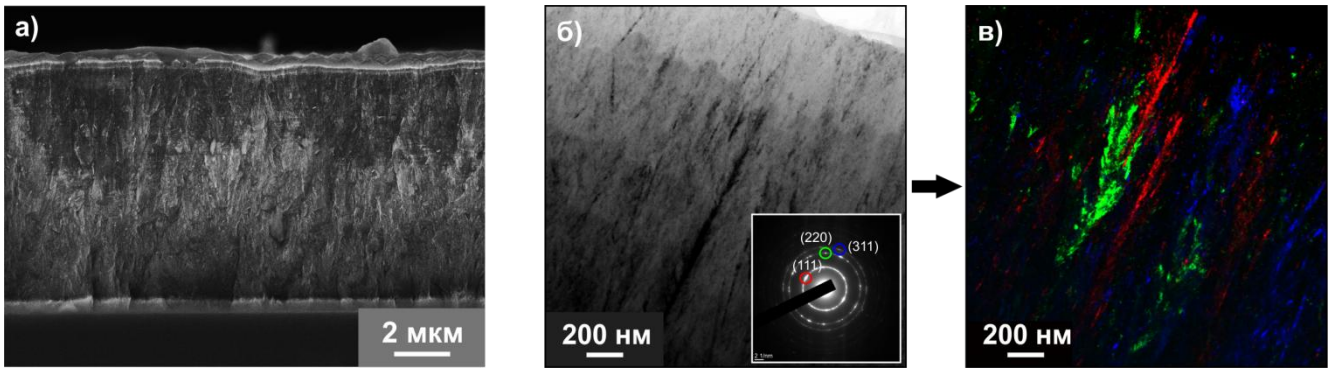


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение поперечного сечения (а), СП ПЭМ-изображение (б), соответствующая электронограмма (вставка), ТП ПЭМ-изображение по выбранным рефлексам (в) нанокристаллического алмазного покрытия

ПЭМ-изображения демонстрируют, что структура нанокристаллического типа покрытия включает отдельные алмазные кристаллиты размером порядка нескольких нанометров, а также более протяженные кристаллические

образования дендритной формы. Длина таких дендритных кластеров изменяется от десятков до нескольких сотен нанометров.

Механизм образования дендритных алмазных кластеров описан в работах [152,153]. Согласно этому представлению, наиболее интенсивный рост может происходить в кристаллографическом направлении (100), тогда как на гранях (111), содержащих структурные дефекты, формируются вторичные зародыши алмаза. Их дальнейший рост приводит к разветвлению кристаллических образований и формированию округлой морфологии поверхности, наблюдаемой для нанокристаллических покрытий.

Таким образом, по данным СЭМ и ПЭМ можно сделать вывод, что повышение концентрации CH_4 в газовой смеси приводит к постепенному подавлению роста крупных кристаллитов и формированию дисперсной нанокристаллической структуры. Схематичное представление роста микро- и нанокристаллических алмазных покрытий приведено на рисунке 3.9.

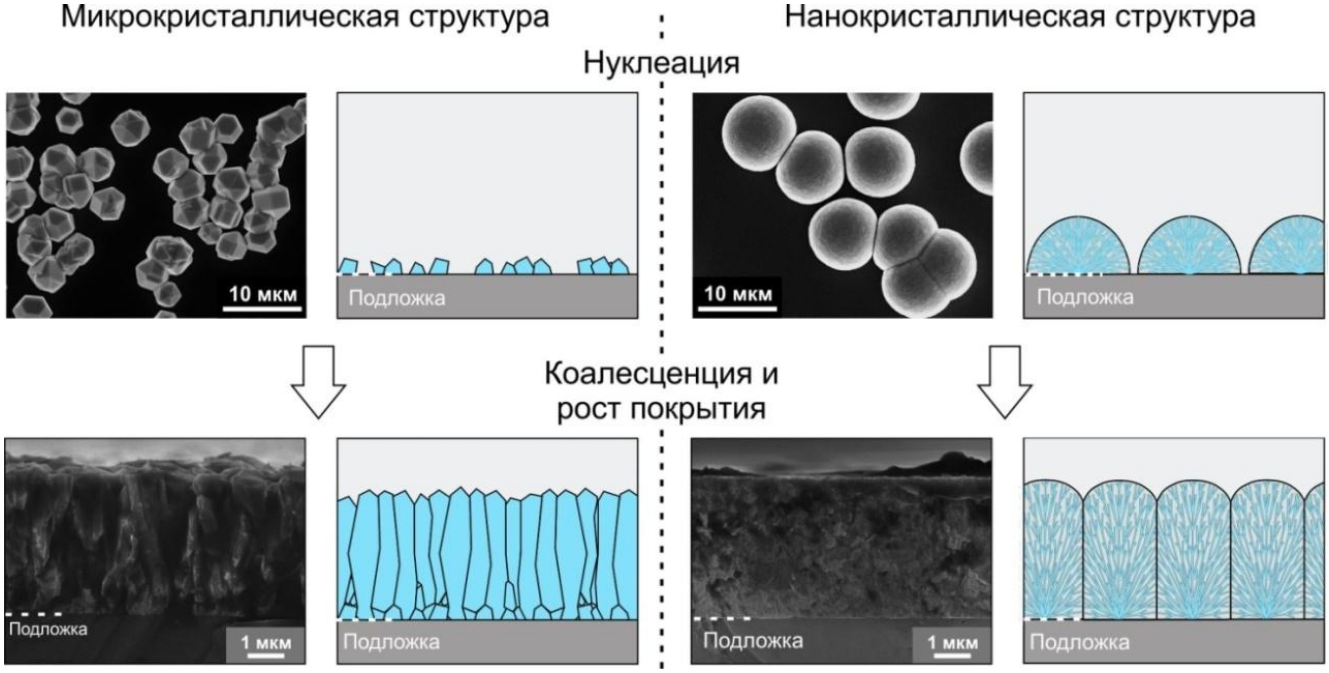


Рисунок 3.9 – Схематичное представление роста микро- и нанокристаллических структур алмаза

На рисунке 3.10 представлены АСМ-изображения поверхности микро- и нанокристаллических покрытий, а также зависимость шероховатости поверхности R_a от толщины покрытия и концентрации CH_4.

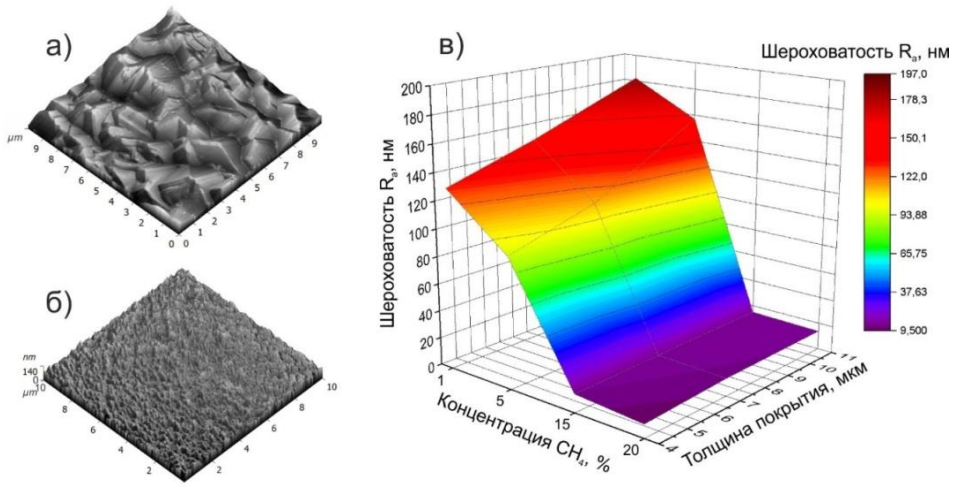


Рисунок 3.10 – АСМ-изображения типичных микрокристаллического (а) и нанокристаллического (б) алмазных покрытий, а также зависимость шероховатости поверхности от толщины покрытия и концентрации CH_4 (в)

Для микрокристаллического типа в исследованном диапазоне толщин значения R_a составляют порядка 100–200 нм. Для нанокристаллического типа покрытий шероховатость значительно ниже, минимальное значение составляет ≈10 нм при толщине покрытия 4 мкм, максимальное ≈16 нм при толщине 11 мкм. Таким образом, микрокристаллические покрытия характеризуются примерно на порядок более высокой шероховатостью по сравнению с нанокристаллическими.

Рентгенодифракционный анализ кристаллической структуры микро- и нанокристаллических покрытий

На рисунке 3.11 представлены рентгенограммы покрытий с микро- и нанокристаллической структурой. На рентгенограммах фиксируются дифракционные максимумы при 2Θ ≈ 43,9°, 75,3° и 91,5°, соответствующие отражениям от плоскостей алмазной решетки (111), (220) и (311) [154]. Наличие данных рефлексов подтверждает формирование кристаллической алмазной фазы для обоих типов покрытий.

При интерпретации рентгенодифракционных данных важное значение имеет показатель полной ширины на полувысоте (FWHM). Данный параметр чувствителен к размеру областей когерентного рассеяния, дефектности кристаллической решетки и наличию микроискажений, поэтому может

использоваться для сравнительной оценки структурного совершенства алмазных покрытий [155].

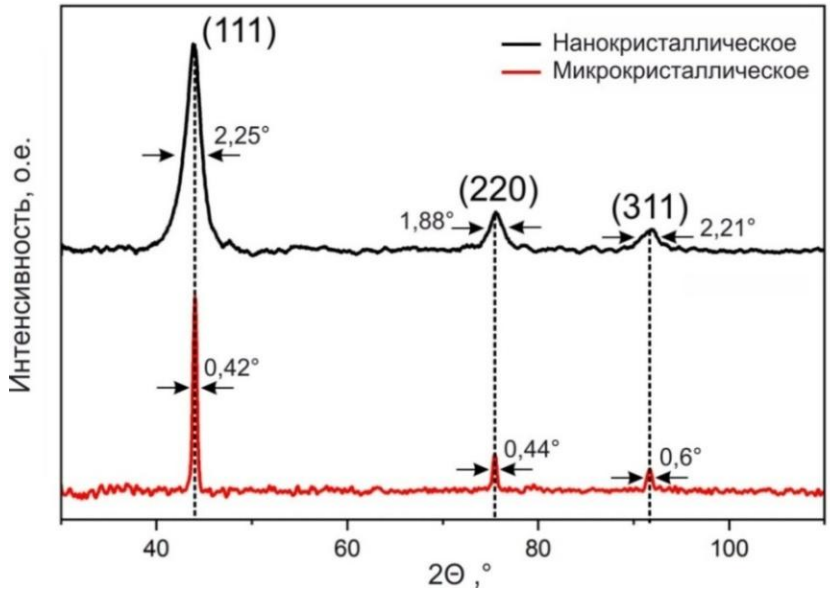


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы микро- и нанокристаллических типов покрытий

Для микрокристаллического типа характерны более узкие и интенсивные пики алмазной фазы, что указывает на сравнительно крупные области когерентного рассеяния и более высокую структурную упорядоченность кристаллической составляющей. Для нанокристаллических покрытий наблюдается выраженное уширение рефлексов [155]. Полная ширина на полувысоте для отражения (111) увеличивается с 0,42° для микрокристаллической структуры до 2,25° для нанокристаллической.

Рамановский анализ фазового состава микро- и нанокристаллических покрытий

На рисунке 3.12 представлены Рамановские спектры микро- и нанокристаллических покрытий, а также пример их разложения на составляющие полосы. Рамановская спектроскопия в данном случае дополняет данные рентгенодифракционного анализа, поскольку позволяет оценить вклад неалмазных углеродных состояний.

Для микрокристаллического типа покрытий характерен интенсивный выраженный алмазный пик в области ~1332 $см^{-1}$ [112]. Наличие узкой алмазной линии указывает на более высокую структурную упорядоченность

кристаллической алмазной фазы. Для нанокристаллического типа алмазная линия становится менее выраженной и перекрывается с D-полосой неупорядоченного углерода [114].

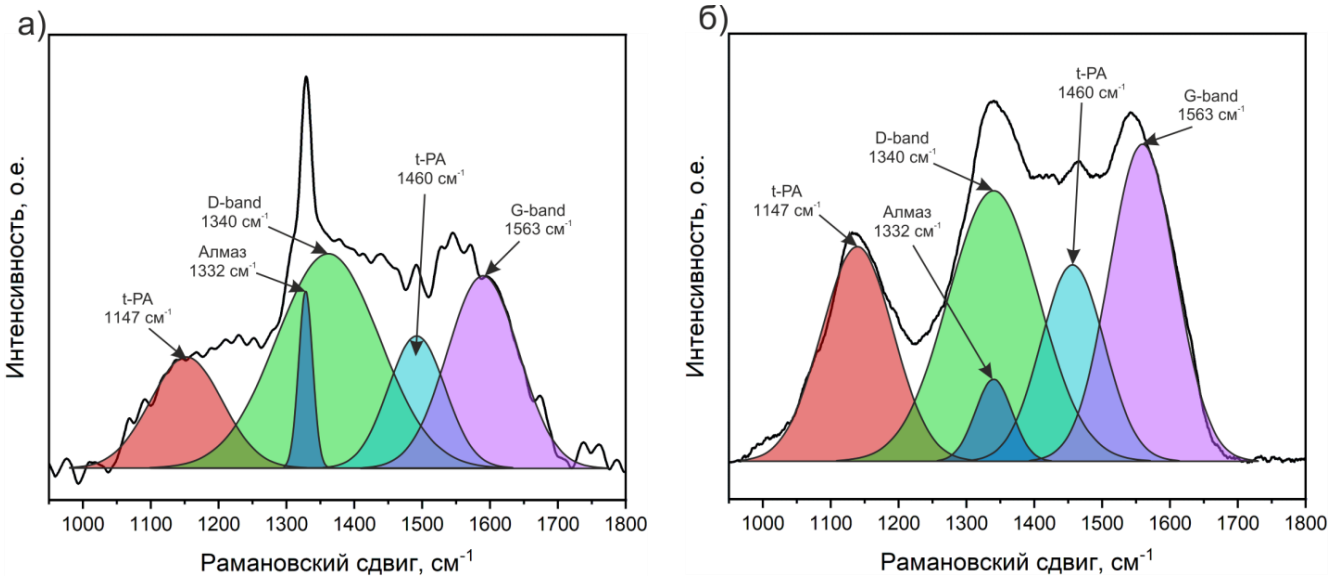


Рисунок 3.12 – Рамановские спектры микро- (а) и нанокристаллического (б) типов алмазных покрытий

Помимо алмазной линии, в спектрах фиксируются полосы, характерные для углеродных структур различной степени упорядоченности. Пики в области ~1147 и ~1460 $см^{-1}$ соответствуют модам транс-полиацетилена (t-PA), локализованного преимущественно в межзеренных областях алмаза [156]. Полоса D-band в области ~1340 $см^{-1}$ отражает вклад разупорядоченного sp^2-связанного углерода, а полоса G-band в области ~1563 $см^{-1}$ соответствует колебаниям графитоподобных углеродных доменов [157]. Усиление этих полос указывает на увеличение доли неалмазной углеродной составляющей для нанокристаллического типа покрытий.

Для количественного сопоставления фазового состояния покрытий использовался показатель качества алмазной фазы, рассчитанный по данным разложения Рамановских спектров [115]. Данный показатель отражает соотношение вклада алмазной sp^3-связанной фазы и неалмазной углеродной составляющей.

Связь скорости роста со структурно-фазовым состоянием покрытий

На основе данных структурно-фазового анализа можно дополнить график зависимости скорости роста покрытий при вариации концентрации метана рассчитанными количественными данными, характеризующими их фазовое состояние (Рисунок 3.13). Для этого на график скорости роста были нанесены показатель качества f_q и значения FWHM дифракционных максимумов.

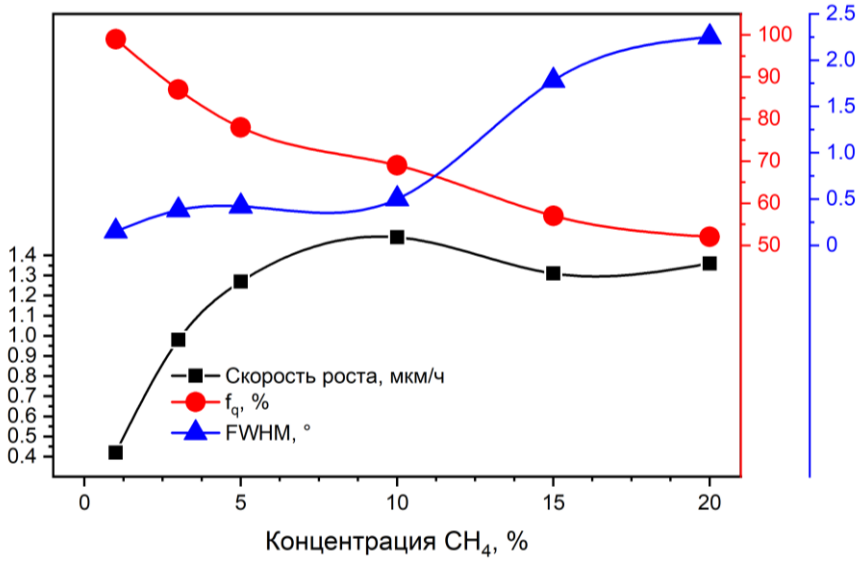


Рисунок 3.13 – График скорости роста алмазных покрытий с данными, характеризующими структурно-фазовое состояние покрытий

Сопоставление этих данных позволяет уточнить зависимость, установленную в разделе 3.1.5. При увеличении концентрации CH_4 от 1 до 10 % скорость роста возрастает. В этом диапазоне повышение содержания метана способствует более интенсивному формированию алмазного покрытия при сохранении достаточно высокого значения показателя f_q и сравнительно малой ширины дифракционных максимумов. При дальнейшем увеличении концентрации CH_4 скорость роста покрытия снижается. Одновременно уменьшается показатель f_q и возрастает FWHM дифракционных максимумов. Следовательно, в условиях повышенной концентрации метана важную роль начинает играть эффективность формирования кристаллической алмазной фазы и сохранение баланса между ростом алмаза и накоплением неалмазного углерода.

3.3. Синтез многослойных структур CVD-алмаза

После установления условий формирования микро- и нанокристаллических алмазных покрытий следующим этапом работы стала апробация подхода к получению многослойных структур в рамках единого HFCVD-процесса. В основе данного подхода лежало последовательное изменение концентрации CH_4 в рабочей газовой смеси, обеспечивающее чередование режимов роста микро- и нанокристаллического алмаза без прерывания процесса осаждения. В рамках апробации была исследована возможность формирования многослойных покрытий с различной архитектурой посредством варьирования продолжительности отдельных стадий роста и числа циклов их чередования.

Схема способа формирования многослойной структуры, основанного на ступенчатом изменении задаваемой концентрации CH_4 при последовательном чередовании микро- и нанокристаллического режимов роста, представлена на рисунке 3.14.

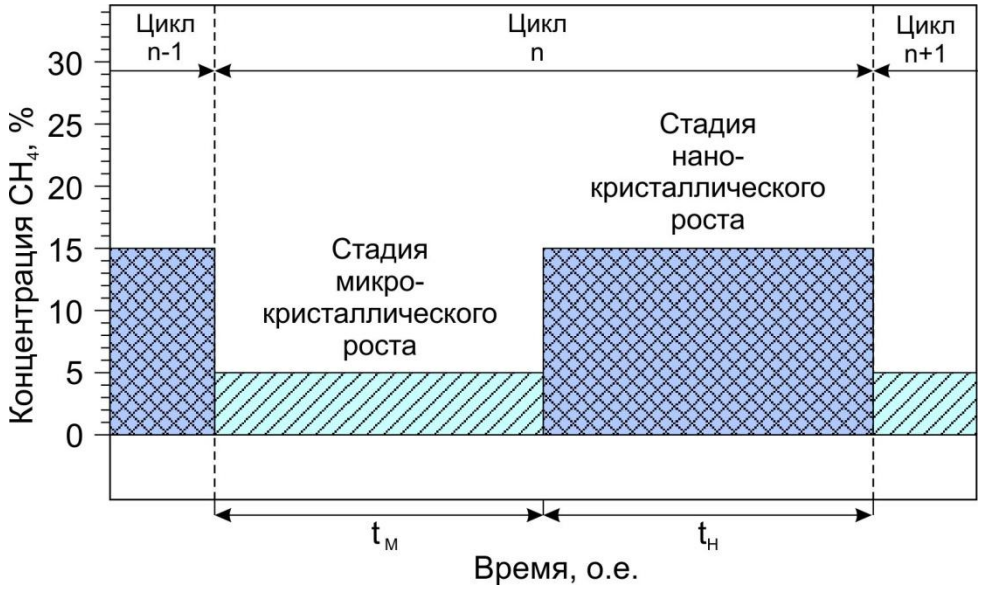


Рисунок 3.14 – Схема ступенчатого изменения задаваемой концентрации CH_4 при чередовании микро- и нанокристаллического режимов роста в процессе синтеза многослойных алмазных покрытий

Как следует из рисунка 3.14, при таком способе синтеза микроструктура многослойного покрытия может регулироваться за счет нескольких параметров. Изменение продолжительности стадий микро- ($t_М$) и нанокристаллического ($t_Н$)

роста позволяет независимо варьировать толщину соответствующих слоев и их соотношение в структуре покрытия. Изменение продолжительности полного цикла ($t_M + t_H$) определяет период многослойной структуры, тогда как количество повторяющихся циклов N задает число чередующихся слоев и межслойных границ. Таким образом, модуляция длительности отдельных стадий и числа циклов позволяет формировать многослойные алмазные покрытия с различной архитектурой при сохранении единого принципа их синтеза.

В рамках апробации предложенного подхода были синтезированы многослойные алмазные покрытия с различной микроструктурой. На рисунке 3.15 представлены СЭМ-изображения полученных покрытий и соответствующие им Рамановские спектры.

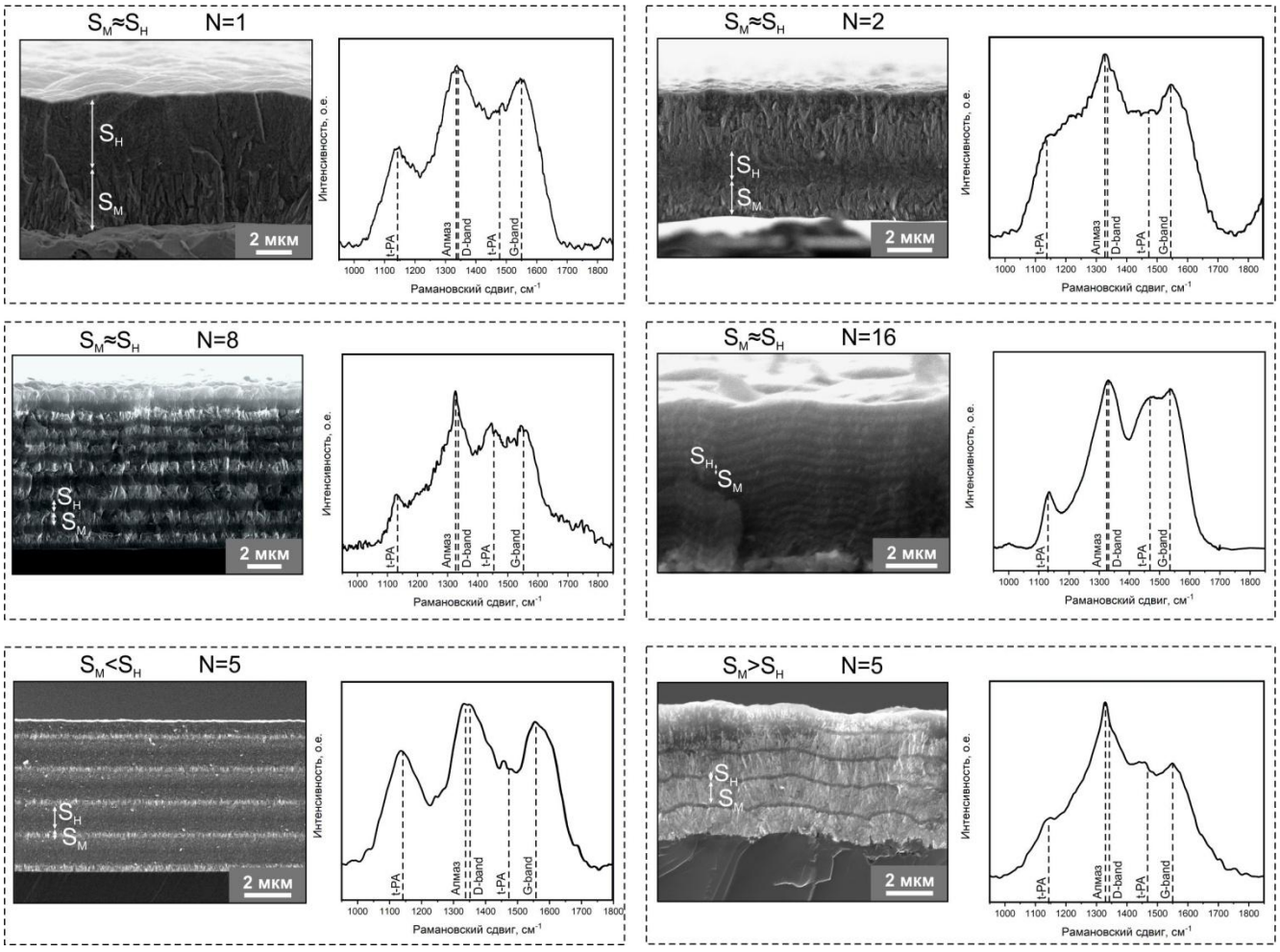


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения многослойных алмазных покрытий с различной архитектурой и соответствующие им Рамановские спектры

Особое значение в настоящей работе имеет варьирование соотношения микро- и нанокристаллических составляющих многослойного покрытия. Как было показано при анализе литературных данных в первой главе, многослойные алмазные покрытия преимущественно исследовались для архитектур с сопоставимой толщиной микро- и нанокристаллических слоев. В настоящей работе наряду с такими структурами исследовалась возможность формирования многослойных покрытий с преобладающей микрокристаллической составляющей за счет уменьшения толщины нанокристаллических слоев. Такой подход позволил отдельно рассмотреть роль тонких НКА-прослоек как структурного элемента многослойного покрытия и оценить влияние снижения доли нанокристаллической составляющей на формирование многослойной структуры.

В связи с этим была предпринята попытка уменьшения толщины нанокристаллических прослоек. На рисунке 3.16 представлено СЭМ-изображение покрытия, полученного при сокращенной продолжительности стадии нанокристаллического роста. Как видно из изображения, формирование нанокристаллического слоя в данных условиях происходит неравномерно. В отдельных областях его локальная толщина достигает 90 ± 20 нм, однако сплошного перекрытия нижележащей микрокристаллической структуры не происходит. Ренуклеация осуществляется лишь на отдельных участках поверхности, тогда как в областях, не покрытых нанокристаллическим слоем, продолжается рост кристаллитов предшествующего микрокристаллического слоя.

Полученный результат показал ограничение исходного способа формирования многослойной структуры при переходе к малой толщине нанокристаллических прослоек. После изменения подачи CH_4 состав газовой среды в зоне роста изменяется не мгновенно. В течение некоторого времени после переключения сохраняется переходное состояние, обусловленное обновлением газового объема реакционной камеры. В результате фактические условия на поверхности растущего покрытия устанавливаются с задержкой относительно момента изменения заданной подачи CH_4. При достаточно продолжительных стадиях осаждения влияние данного переходного интервала невелико, однако по

мере сокращения продолжительности нанокристаллической стадии его относительный вклад возрастает и начинает препятствовать воспроизводимому формированию тонкого сплошного слоя.

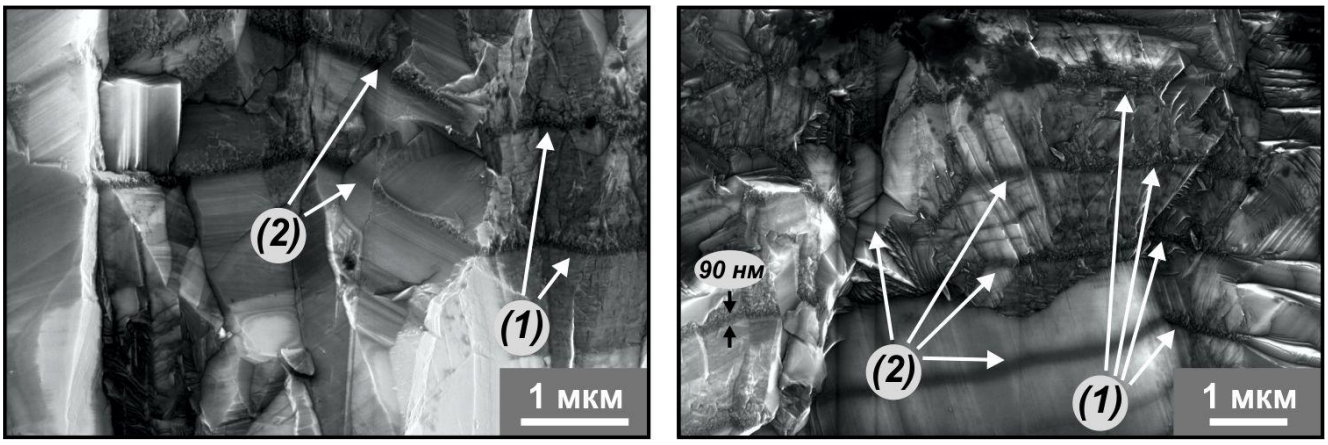


Рисунок 3.16 – СЭМ изображения покрытия с тонкими несплошными нанокристаллическими слоями (1 – сформированные нанокристаллические области; 2 – участки, в которых нанокристаллический слой не сформировался)

Таким образом, ступенчатое изменение подачи CH_4 при переходе между микро- и нанокристаллическим режимами роста не обеспечивало контролируемого и воспроизводимого формирования тонких нанокристаллических прослоек. Для устранения данного ограничения исходный подход был модифицирован путем введения промежуточных этапов обновления газовой композиции между стационарными режимами роста. Как показано на схеме синтеза на рисунке 3.17, каждый цикл формирования многослойной структуры включал четыре последовательные стадии: этап обновления микрокристаллического режима (I), стационарную стадию микрокристаллического роста (II), этап обновления нанокристаллического режима (III) и стационарную стадию нанокристаллического роста (IV). Продолжительность каждого этапа обновления составляла 5 мин. Перед переходом к нанокристаллическому росту на стадии III подача CH_4 временно увеличивалась вдвое относительно его содержания в последующем стационарном нанокристаллическом режиме, тогда как перед переходом к микрокристаллическому росту на стадии I подача CH_4 временно прекращалась.

После завершения этапа обновления устанавливались параметры соответствующего стационарного режима осаждения.

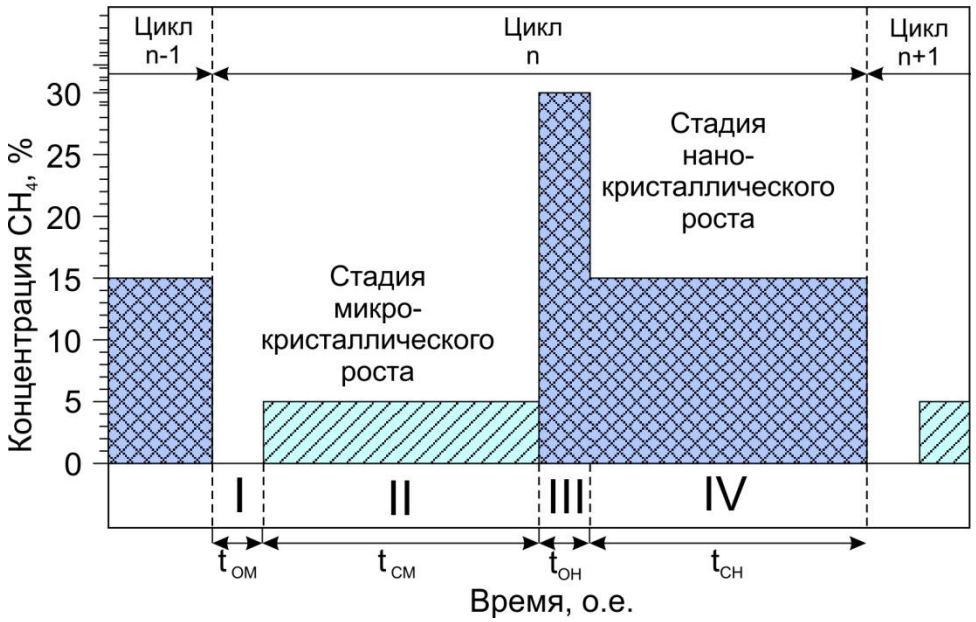


Рисунок 3.17 – Схема изменения задаваемой концентрации CH_4 при чередовании микро- и нанокристаллического режимов роста с промежуточными этапами обновления газовой композиции

На рисунке 3.18 представлены результаты формирования тонкой нанокристаллической прослойки при использовании модифицированной схемы синтеза с этапами обновления газовой композиции. На СЭМ-изображении поперечного сечения покрытия (рисунок 3.18, а) выделяются нанокристаллическая прослойка I, переходная область формирования новой микрокристаллической структуры II и сформировавшаяся микрокристаллическая структура III. Экспериментально установлено, что минимальная толщина сформированной сплошной нанокристаллической прослойки составляет 45±5 нм. При такой толщине она непрерывно перекрывает нижележащую микрокристаллическую структуру по площади покрытия. СЭМ-изображения поверхности (рисунок 3.18, б) также показывают сплошное покрытие граней микрокристаллитов нанокристаллическим слоем. При последующем переходе к микрокристаллическому режиму роста на поверхности данной прослойки формируется новая микрокристаллическая структура, не наследующая морфологию кристаллитов предшествующего слоя, что свидетельствует о

прерывании столбчатого роста и повторном зародышеобразовании микрокристаллического алмаза.

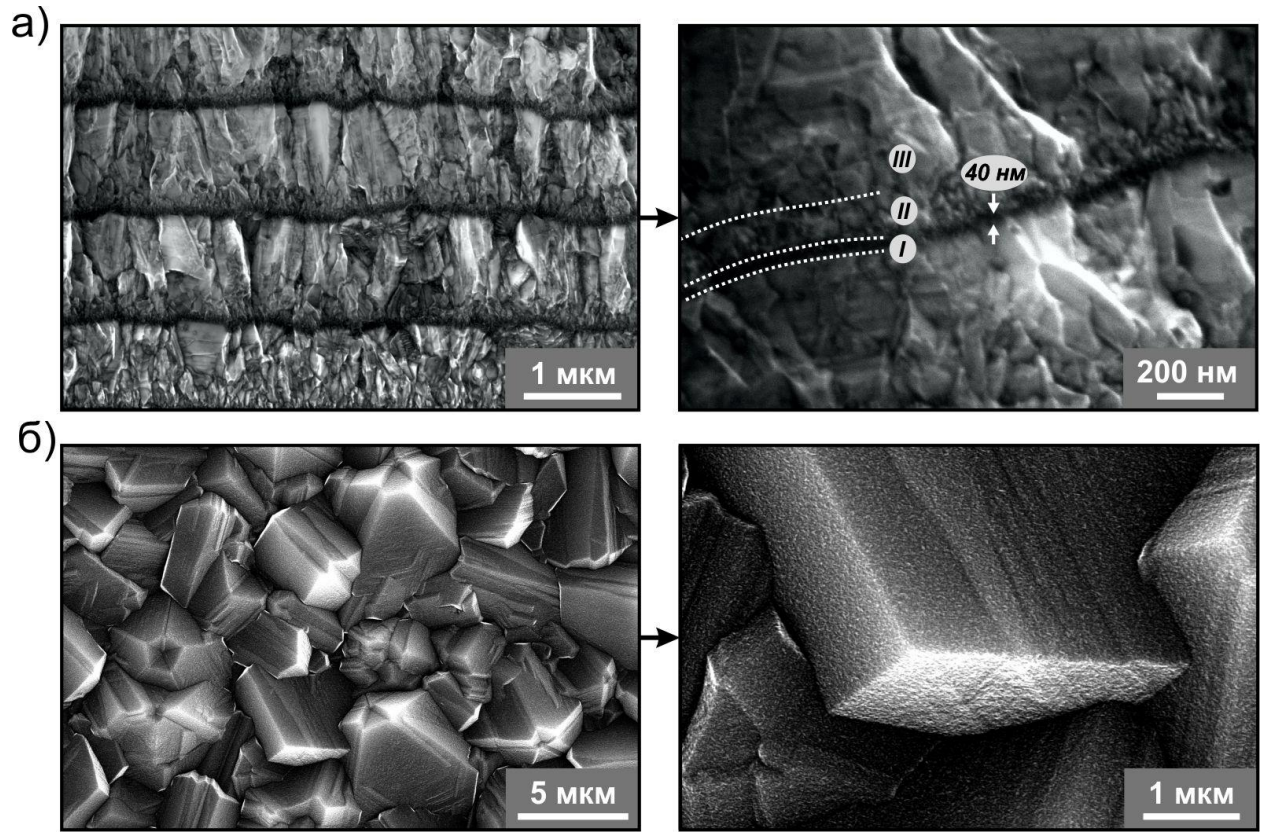


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображения многослойного алмазного покрытия, сформированного по модифицированной схеме синтеза:
поперечное сечение в области тонкой нанокристаллической прослойки (а);
поверхность нанокристаллической прослойки, сформированной на предшествующем микрокристаллическом слое (б)

На основании полученных результатов схема с этапами обновления газовой композиции была принята в качестве основной при дальнейшем синтезе многослойных покрытий. Ее применение обеспечивает контролируемое и воспроизводимое переключение между микро- и нанокристаллическими режимами роста и позволяет формировать тонкие сплошные нанокристаллические прослойки.

Проведенные эксперименты показали, что программная модуляция подачи CH_4 в ходе единого HFCVD-процесса может использоваться как технологический инструмент направленного управления микроструктурой и архитектурой

многослойных алмазных покрытий. Варьирование продолжительности микро- и нанокристаллических стадий позволяет изменять соотношение структурных составляющих и период многослойной структуры, а введение этапов обновления газовой композиции обеспечивает воспроизводимое формирование межслойных границ.

3.4. Выводы к главе 3

Было исследовано влияние основных технологических параметров HFCVD-синтеза, включая температуру подложки, давление в камере реактора, расстояние от нитей до подложки, общий газовый проток и концентрацию метана в смеси H_2/CH_4. Полученные зависимости позволяют выбирать режимы осаждения для воспроизводимого формирования покрытий заданной толщины в исследованном диапазоне условий.

На примере модуляции концентрации CH_4 установлено, что изменение состава газовой смеси H_2/CH_4 приводит к переходу от микрокристаллического к нанокристаллическому типу покрытия. По данным рентгенодифракционного и Рамановского анализа показано, что этот переход сопровождается уширением дифракционных максимумов алмаза, увеличением вклада неалмазной углеродной составляющей и снижением показателя качества алмазной фазы.

Установлено, что программная модуляция концентрации CH_4 в газовой смеси H_2/CH_4 в ходе единого HFCVD-процесса обеспечивает управляемое формирование многослойных CVD-алмазных покрытий с различной архитектурой. Изменение последовательности, длительности и числа стадий подачи CH_4 позволяет получать однослойные, двухслойные и многослойные покрытия с различным соотношением микро- и нанокристаллических составляющих, разным периодом чередования слоев и различным распределением толщин.

При формировании тонких нанокристаллических прослоек разработанная схема модуляции с компенсацией задержки установления заданного состава газовой смеси в зоне роста обеспечивает воспроизводимую смену режимов

осаждения. Установлено, что при HFCVD-синтезе с модуляцией концентрации метана минимальная толщина сплошной нанокристаллической прослойки, полностью перекрывающей предшествующую микрокристаллическую структуру, составляет 45±5 нм. Формирование такой прослойки прерывает столбчатый рост микрокристаллического алмаза и обеспечивает его полную ренуклеацию при последующем переходе к микрокристаллическому режиму роста.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ТРИБОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ CVD-АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

В настоящей главе исследована взаимосвязь между микроструктурой однослойных и многослойных CVD-алмазных покрытий и комплексом их механических характеристик, адгезионной и эрозионной стойкости и трибологических свойств.

Сравнительная оценка исследуемых покрытий проводилась по следующим критериям:

1) шероховатость поверхности;
2) твердость;
3) модуль упругости;
4) адгезионная прочность;
5) эрозионная стойкость;
6) износостойкость;
7) коэффициент трения.

Принципиальное значение при таком подходе имеет совокупная оценка перечисленных характеристик, поскольку улучшение одного из свойств покрытия может сопровождаться ухудшением другого и не обеспечивать повышения его общей эксплуатационной эффективности.

Выбранный комплекс критериев позволяет характеризовать покрытия с нескольких взаимосвязанных позиций: оценивать состояние и морфологию рабочей поверхности, сопротивление локальному механическому деформированию, устойчивость к изнашиванию и эрозионному воздействию, прочность связи покрытия с подложкой, а также характер его поведения непосредственно в условиях трения.

4.1. Разработка экспериментального ряда микроструктур CVD-алмазных покрытий

Для комплексного исследования был сформирован экспериментальный ряд CVD-алмазных покрытий с различной микроструктурой. Ключевой задачей данного этапа являлась экспериментальная сравнительная оценка различных подходов к формированию микроструктуры алмазных покрытий в контексте трибологических применений.

В экспериментальный ряд были включены однослойные микро- и нанокристаллические покрытия, двухслойное покрытие, а также два типа многослойных структур: с тонкими нанокристаллическими прослойками толщиной ≈50 нм, сформированными с использованием разработанного ренуклеационного подхода, и структуры, в которых микро- и нанокристаллические слои имеют сопоставимую между собой толщину. В данной серии экспериментов в качестве материала подложки использовался поликристаллический SiC, поскольку он является распространенным материалом пар трения и промышленно применяемой основой для нанесения алмазных покрытий. Это обеспечивало корректность сравнительной оценки исследуемых типов покрытий и позволяло рассматривать полученные результаты применительно к условиям их потенциального практического использования.

Для типов микроструктур использовались следующие сокращения:

1) МКА – однослойное микрокристаллическое покрытие;
2) НКА – однослойное нанокристаллическое покрытие;
3) ДС – двухслойное покрытие;
4) Р-1, Р-5 и Р-10 – многослойные покрытия, содержащие соответственно одну, пять и десять тонких нанокристаллических прослоек толщиной ≈50 нм, разделяющих участки микрокристаллического роста;
5) М-10 и М-20 – многослойные покрытия с десятью и двадцатью нанокристаллическими слоями, соответственно, толщина которых сопоставима с толщиной микрокристаллических слоев.

Схематично исследуемый ряд микроструктур представлен на рисунке 4.1. Логика его построения заключалась в последовательном переходе от предельных однослойных состояний к комбинированным и многослойным структурам, что позволяло определить вклад отдельных элементов микроструктуры в формирование свойств покрытия. Однослойные микро- и нанокристаллические покрытия были выбраны в качестве исходных сравнительных типов, представляющих два предельных структурных состояния CVD-алмаза. Их исследование задает базовый уровень характеристик, относительно которого далее оцениваются свойства более сложных микроструктур.

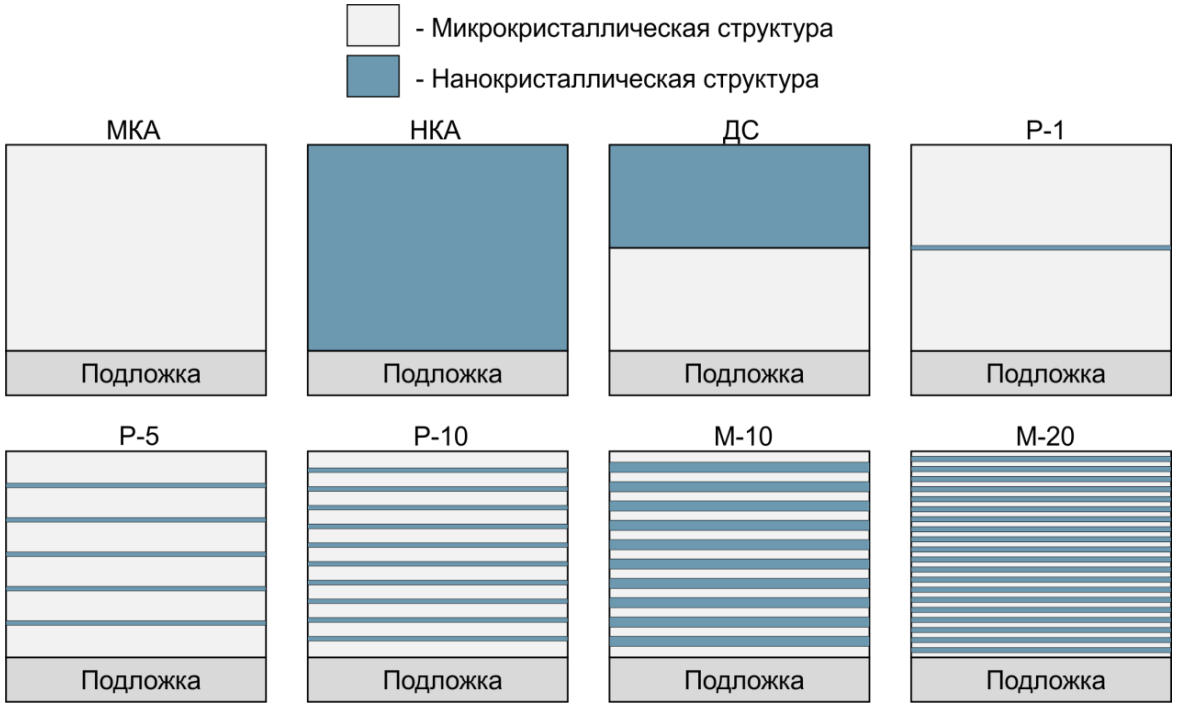


Рисунок 4.1 – Схематичное представление исследуемых микроструктур CVD-алмазных покрытий

Двухслойное покрытие представляет наиболее простую комбинированную структуру. В такой системе нижний микрокристаллический слой выполняет функцию несущей основы, связанной с подложкой, а верхний нанокристаллический слой формирует рабочую поверхность. Данная структура позволяет проверить базовое предположение о том, что сочетание микрокристаллической основы и нанокристаллической поверхности может

улучшить трибологическое поведение покрытия по сравнению с однослойными структурами.

Покрытия Р-1, Р-5 и Р-10 представляют собой многослойные структуры с тонкими сплошными нанокристаллическими прослойками, введенными между стадиями микрокристаллического роста. Такие прослойки полностью перекрывают предшествующую микрокристаллическую структуру, прерывают ее столбчатый рост и обеспечивают повторное зародышеобразование при последующем переходе к микрокристаллическому режиму. В результате покрытие разделяется по толщине на отдельные участки микрокристаллического роста при сохранении преобладающей доли микрокристаллической составляющей. Варьирование числа нанокристаллических прослоек от одной до десяти позволяет оценить влияние степени дробления микрокристаллической структуры на комплекс характеристик покрытия

Покрытия М-10 и М-20 представляют другой тип многослойной микроструктуры, в которой микро- и нанокристаллические слои имеют сопоставимую толщину и, соответственно, вклад двух структурных составляющих является более близким. Включение данных покрытий в экспериментальный ряд позволяет оценить влияние периода многослойности и количества межслойных границ на свойства покрытия.

4.2. Структурно-морфологическая характеризация покрытий

Для сопоставления исследуемых покрытий были рассмотрены параметры их микроструктуры и морфологии поверхности. Общая толщина покрытий всех исследуемых типов составляла ≈10 мкм, что позволяло проводить сравнительный анализ без существенного влияния общей толщины покрытия как независимого фактора.

Расчетные параметры микроструктуры экспериментального ряда представлены в таблице 4.1. Для количественной оценки морфологии поверхности использовался параметр шероховатости R_a, рассчитанные значения которого представлены на рисунке 4.2.

Таблица 4.1 – Расчетные параметры микроструктуры исследуемых покрытий

Тип покрытия	Толщина МКА слоя, мкм	Толщина НКА слоя, мкм	Содержание МКА в покрытии, %	Содержание НКА в покрытии, %
МКА	10	-	100	0
НКА	-	10	0	100
ДС	5	5	50	50
Р-1	4,97	0,05	99,5	0,5
Р-5	1,62	0,05	97,5	2,5
Р-10	0,86	0,05	95	5
М-10	0,47	0,47	52,4	47,6
М-20	0,24	0,24	50,4	49,6

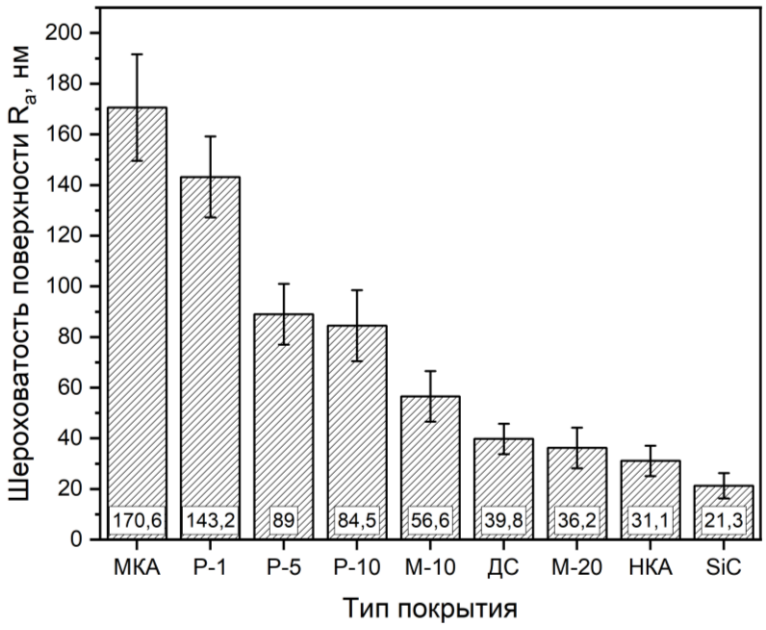


Рисунок 4.2 – График шероховатости (R_a) исследуемых типов покрытий

Микрокристаллическая структура характеризуется наиболее развитым рельефом поверхности со значением R_a ≈170 нм. В трибологических контактах такая морфология является ограничивающим фактором, поскольку высокая шероховатость усиливает механическое взаимодействие поверхностей и может увеличивать износ контртела. Поэтому для практического применения микрокристаллические алмазные покрытия, как правило, требуют дополнительной полировки [158,159].

Введение тонких нанокристаллических прослоек оказывает значительное влияние на морфологию поверхности, несмотря на их малую объемную долю. Уже одна нанокристаллическая прослойка в покрытии Р-1 снижает шероховатость до ≈143 нм. При увеличении числа прослоек до пяти значение R_a уменьшается до ≈89 нм, что более чем в два раза ниже по сравнению с микрокристаллическим покрытием. При увеличении числа прослоек до десяти шероховатость снижается до ≈84 нм. На рисунке 4.3 представлены изображения поперечного сечения и морфологии поверхности покрытий МКА, Р-1, Р-5 и Р-10.

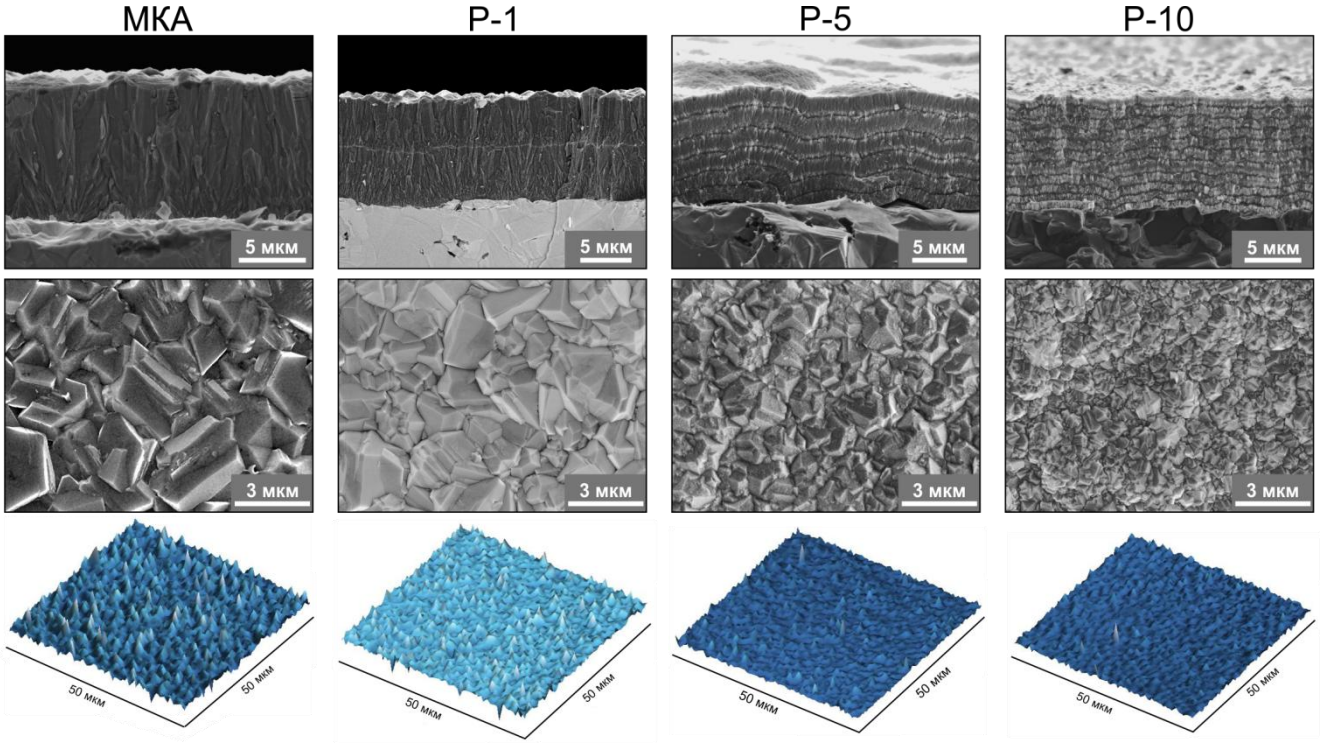


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображения поперечного сечения и морфологии поверхности, трехмерные АСМ-изображения покрытий МКА, Р-1, Р-5 и Р-10

В покрытиях М-10 и М-20 объемные доли микро- и нанокристаллических структур близки друг к другу. За счет этого морфология поверхности сильнее смещается в сторону нанокристаллического состояния, что приводит к снижению шероховатости до ≈56 нм для М-10 и до ≈36 нм для М-20. При этом шероховатость М-20 практически достигает уровня однослойного нанокристаллического покрытия с R_a ≈31 нм и двухслойного покрытия с R_a ≈39 нм. На рисунке 4.4 представлены изображения поперечного сечения и морфологии поверхности покрытий М-10, М-20, ДС и НКА.

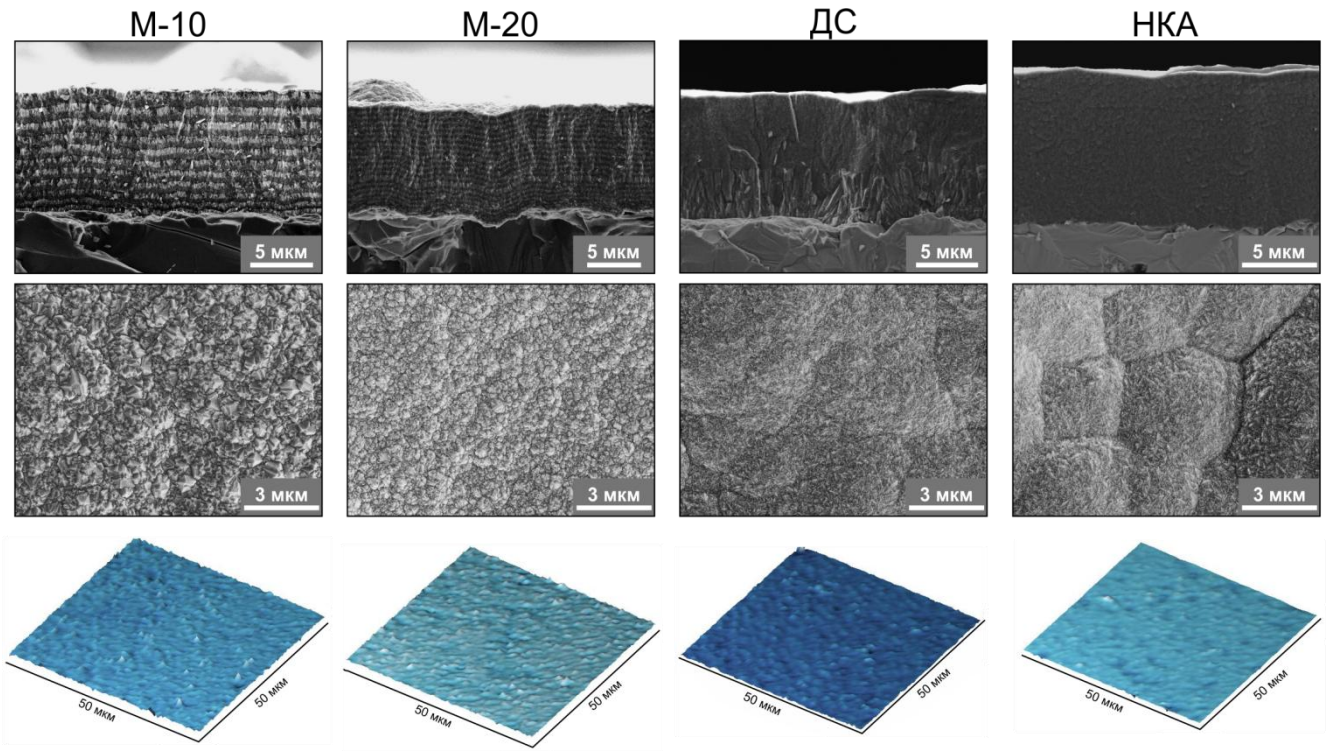


Рисунок 4.4 – СЭМ-изображения поперечного сечения и морфологии поверхности, трехмерные АСМ-изображения покрытий М-10, М-20, ДС и НКА

Установлено, что уменьшение периода чередования микро- и нанокристаллических слоев и повышение доли нанокристаллического алмаза в структуре многослойных покрытия приводит к последовательному снижению шероховатости. При этом для покрытий Р-1, Р-5 и Р-10 показано, что выраженное сглаживание поверхности возможно даже при малой объемной доле нанокристаллической составляющей.

4.3. Структурно-фазовая характеризация покрытий

Рентгенограммы исследуемых покрытий представлены на рисунке 4.5, а результаты количественной обработки приведены в таблице 4.2.

На рентгенограммах всех типов покрытий фиксируются дифракционные максимумы при $2\Theta \approx 43{,}9°$, 75,3° и 91,5°, соответствующие отражениям алмаза от кристаллографических плоскостей (111), (220) и (311). Это подтверждает, что независимо от типа микроструктуры основная кристаллическая фаза покрытий имеет алмазную природу.

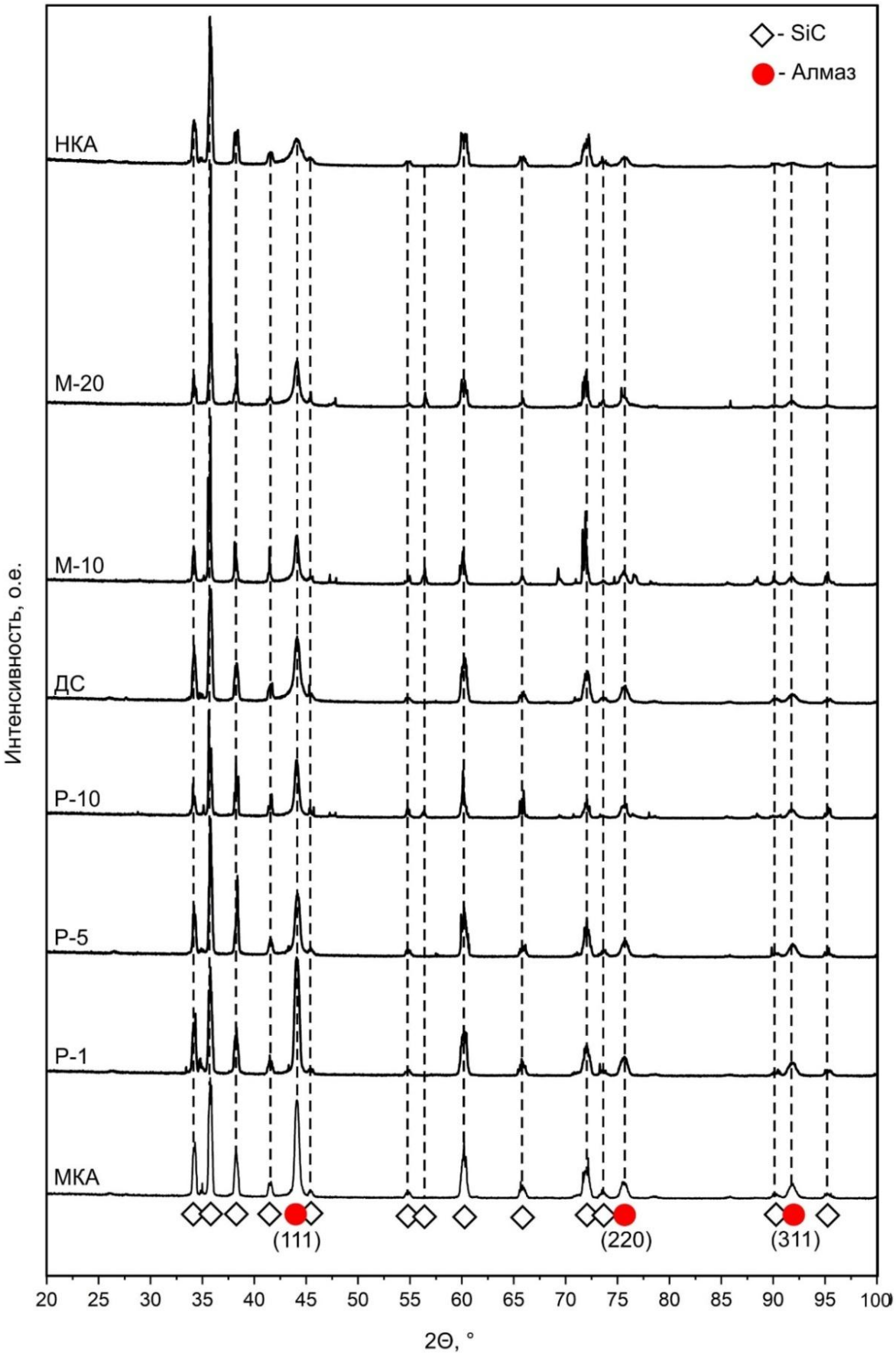


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы исследуемых CVD-алмазных покрытий

Таблица 4.2 – Результаты обработки рентгенограмм CVD-алмазных покрытий

Тип покрытия	Кристаллографическая ориентация	Положение пика, °	Интенсивность, о.е.	Полная ширина на полувысоте, °	Относительная интенсивность $I/I_{(111)}$	Смещение пиков относительно эталонных значений, °
МКА	111	44,11	5070	0,5	1	+0,19
	220	75,61	784	0,74	0,15	+0,33
	311	91,84	721	0,812	0,14	+0,35
НКА	111	44,09	1302	1,92	1	+0,17
	220	75,71	430	1,56	0,33	+0,4
	311	91,86	156	1,76	0,12	+0,35
ДС	111	44,14	3253	0,87	1	+0,21
	220	75,66	834	0,93	0,26	+0,36
	311	91,87	428	0,95	0,13	+0,37
Р-1	111	44,11	6114	0,55	1	+0,18
	220	75,63	925	0,84	0,15	+0,34
	311	91,85	668	0,89	0,11	+0,41
Р-5	111	44,17	3147	0,57	1	+0,24
	220	75,73	784	0,75	0,25	+0,41
	311	91,9	617	0,88	0,2	+0,41
Р-10	111	44,1	2866	0,59	1	+0,17
	220	75,61	602	0,81	0,21	+0,35
	311	91,79	441	0,86	0,15	+0,26
М-10	111	44,09	2434	0,67	1	+0,17
	220	75,58	662	0,66	0,27	+0,28
	311	91,79	372	0,7	0,15	+0,29
М-20	111	44,09	2224	0,70	1	+0,17
	220	75,57	497	0,81	0,22	+0,3
	311	91,8	346	0,89	0,16	+0,3

Основные различия между покрытиями проявляются в интенсивности и ширине дифракционных максимумов. Наиболее узкие и интенсивные пики характерны для микрокристаллического покрытия, тогда как для нанокристаллического покрытия наблюдается их существенное уширение. Так, полная ширина на полувысоте рефлекса (111) возрастает с 0,5° для МКА до 1,92° для НКА. Для комбинированных и многослойных покрытий значения FWHM находятся между соответствующими значениями однослойных МКА и НКА, при этом наиболее выраженное уширение среди многослойных структур наблюдается для М-10 и М-20.

Таким образом, рентгенодифракционный анализ показывает закономерное изменение состояния кристаллической алмазной фазы в зависимости от микроструктуры и архитектуры покрытий. Переход от микро- к нанокристаллическому состоянию сопровождается уширением дифракционных максимумов, обусловленным уменьшением размеров областей когерентного рассеяния и вкладом микроискажений кристаллической решетки [111]. В многослойных покрытиях при преобладании микрокристаллической составляющей ширина рефлексов остается близкой к МКА, тогда как увеличение доли нанокристаллической составляющей сопровождается их уширением. Увеличение FWHM при переходе от М-10 к М-20 связано с уменьшением толщины микрокристаллических слоев и соответствующим ограничением роста микрокристаллитов при уменьшении периода многослойной структуры.

На рисунке 4.6 представлены Рамановские спектры исследуемых покрытий. Для всех типов покрытий фиксируется алмазный пик в области ≈1332 $см^{-1}$ [112], полосы D- и G-band, связанные с разупорядоченным и графитоподобным углеродом [157], а также полосы t-PA [156].

Для количественного сопоставления покрытий по Рамановским спектрам использовались три параметра:

1) показатель качества f_q;
2) ширина алмазного пика на полувысоте (FWHM);
3) отношение I_{tPA}/I_G.

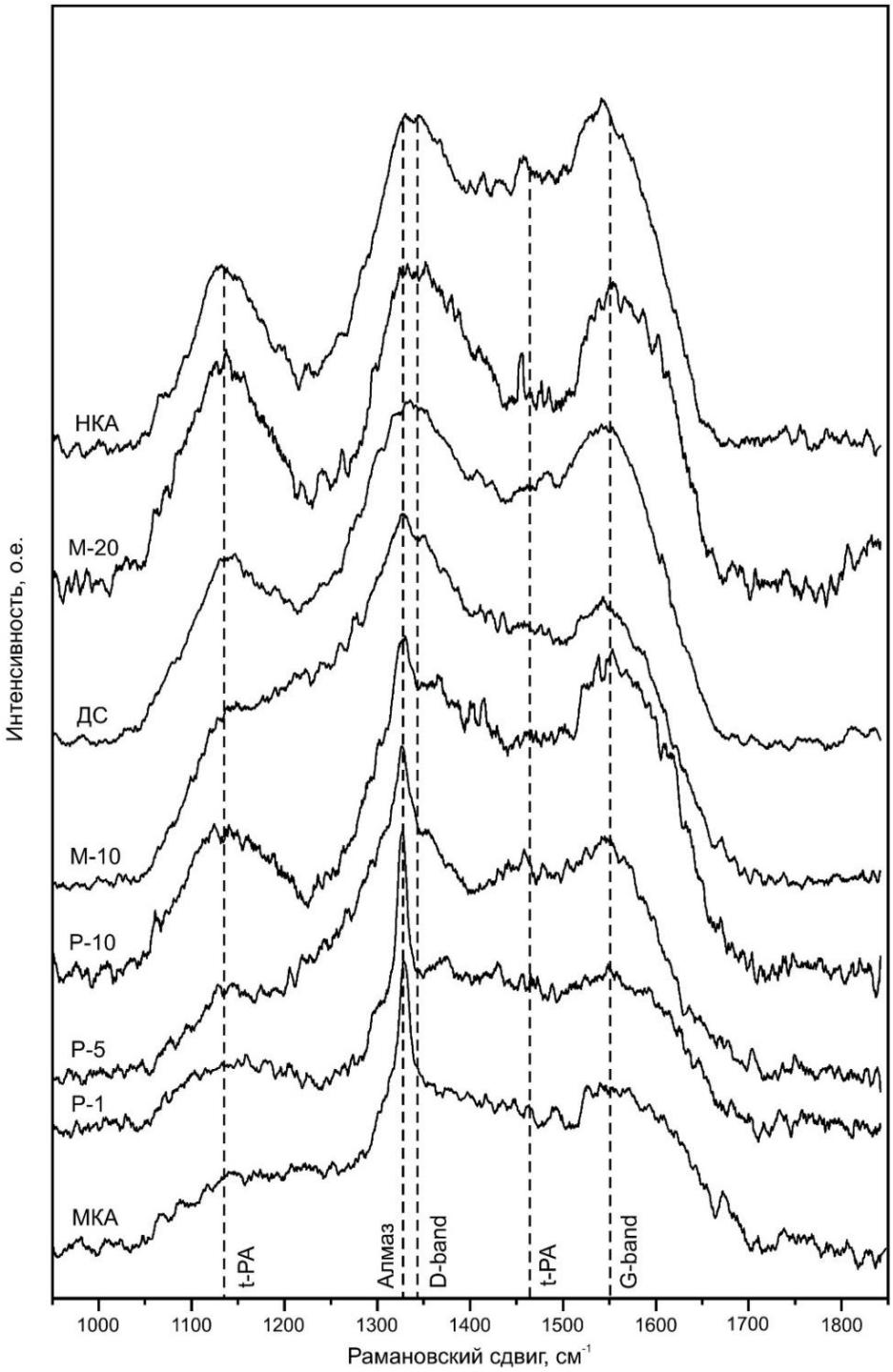


Рисунок 4.6 – Рамановские спектры исследуемых CVD-алмазных покрытий

Показатель f_q отражает относительный вклад алмазной фазы в спектр комбинационного рассеяния покрытия. Ширина алмазного пика характеризует степень структурного совершенства алмазной составляющей. Отношение I_{tPA}/I_G использовалось как дополнительный параметр, позволяющий оценивать относительный вклад транс-полиацетилена в межзеренных областях. Графики этих параметров представлены на рисунке 4.7.

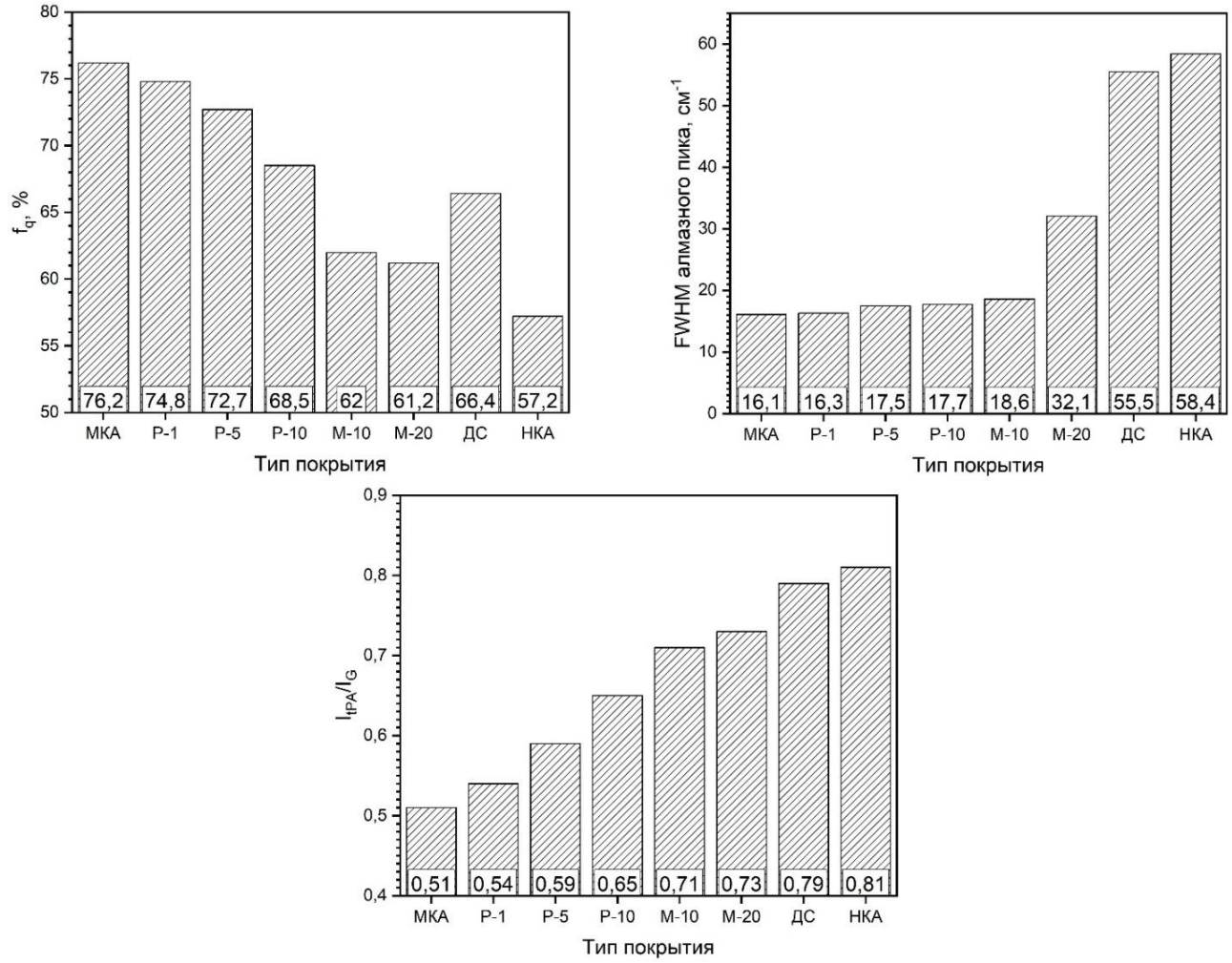


Рисунок 4.7 – Результаты анализа Рамановских спектров покрытий

Микро- и нанокристаллические структуры выступают предельными состояниями для каждого из анализируемых параметров. По мере увеличения содержания нанокристаллической составляющей в объеме покрытий и дробления микрокристаллической структуры прослеживается общая тенденция к снижению показателя качества, увеличению ширины алмазного пика и росту отношения I_{tPA}/I_G.

В покрытиях с тонкими нанокристаллическими прослойками Р-1, Р-5 и Р-10 изменение параметров выражено умеренно. Показатель качества снижается от 74,8 до 68,5 %, а отношение I_{tPA}/I_G возрастает от 0,54 до 0,65. При этом ширина алмазного пика остается близкой к значениям микрокристаллического покрытия. Это свидетельствует о том, что введение тонких нанокристаллических прослоек увеличивает вклад межзеренной составляющей, но не приводит к резкому снижению структурной упорядоченности алмазной фазы.

Более заметное смещение в сторону нанокристаллического состояния наблюдается для покрытий типа М-. Для М-10 и М-20 характерно снижение показателя качества до 62,0 и 61,2 % соответственно, а также увеличение отношения I_{tPA}/I_G до 0,71 и 0,73, соответственно. При этом для М-20 наблюдается существенное уширение алмазного пика до 32,1 $см^{-1}$, что свидетельствует о росте структурной неоднородности. Рамановский спектр двухслойного покрытия демонстрирует еще более выраженные признаки нанокристаллической структуры, что связано с преобладающим вкладом верхнего нанокристаллического слоя в формирование Рамановского сигнала.

4.4. Твердость и модуль упругости покрытий при наноиндентировании

Твердость и модуль упругости определяют сопротивление контактному нагружению и упругой деформации материала [120]. На рисунке 4.8 приведены характерные нагрузочные кривые для микро- и нанокристаллических покрытий, демонстрирующие качественное различие между крайними структурными состояниями исследуемого ряда покрытий.

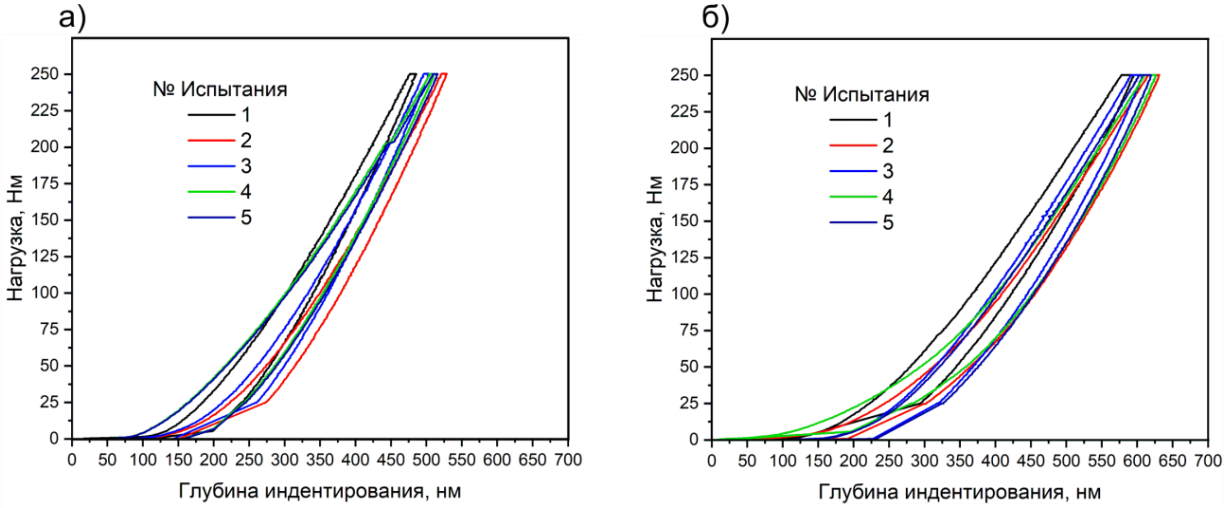


Рисунок 4.8 – Нагрузочные кривые микро- (а) и нанокристаллического (б) CVD-алмазных покрытий

Результаты измерения твердости H_{it} и модуля упругости E_{it} представлены на рисунке 4.9. Наиболее высокие значения твердости и модуля упругости характерны для покрытий с преобладающей микрокристаллической составляющей – МКА, Р-1, Р-5 и Р-10. Для данной группы твердость составляет

100–110 ГПа, а модуль упругости – 1050–1120 ГПа. Это свидетельствует о том, что введение тонких нанокристаллических прослоек в микрокристаллическую структуру практически не приводит к снижению указанных характеристик.

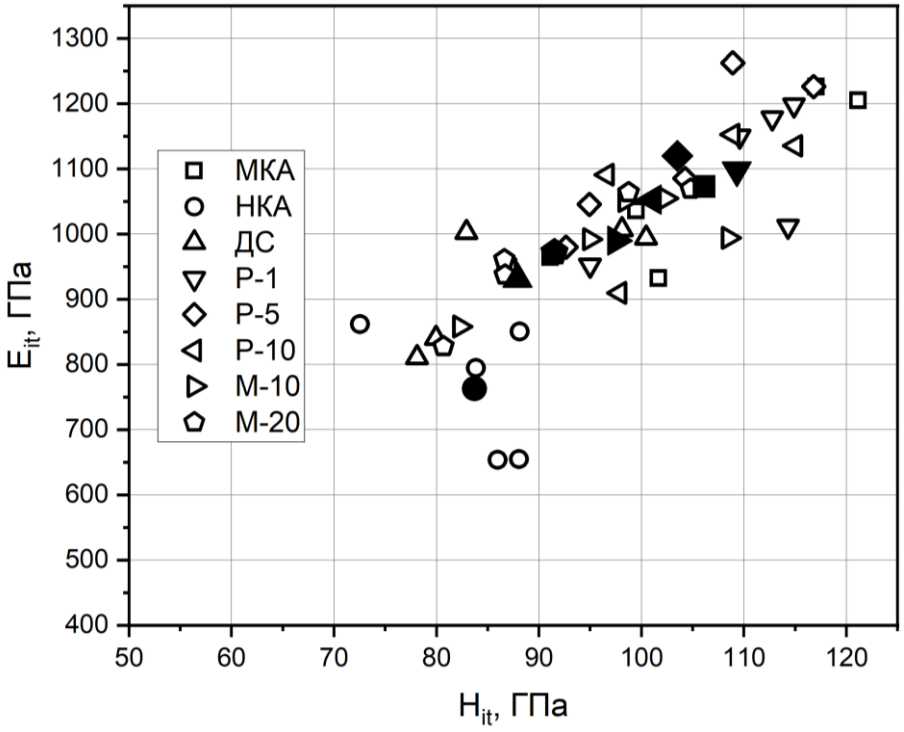


Рисунок 4.9 – Соотношение твердости и модуля упругости CVD-алмазных покрытий различной архитектуры; незакрашенные символы – результаты отдельных измерений, закрашенные символы – средние арифметические значения

Для покрытий М-10 и М-20 наблюдается снижение механических характеристик. Твердость этих покрытий составляет порядка 90–100 ГПа, а модуль упругости – 950–1000 ГПа. Такое изменение связано с уменьшением среднего размера кристаллитов, увеличением доли межзеренных областей и более выраженной структурной неоднородностью при увеличении вклада нанокристаллической составляющей.

Минимальные значения механических характеристик соответствуют покрытиям НКА и ДС. Для нанокристаллического покрытия твердость составляет 83,7 ГПа, а модуль упругости – 763 ГПа. Для двухслойного покрытия соответствующие значения составляют 87,9 и 931 ГПа. Близость механических характеристик ДС к НКА обусловлена тем, что измеряемый механический отклик покрытия формируется преимущественно в пределах нанокристаллического слоя.

4.5. Остаточные напряжения в алмазных покрытиях

Величина и знак остаточных напряжений влияют на адгезионную прочность покрытия, склонность к образованию трещин и сколов, устойчивость к отслоению, а также на долговечность покрытия при циклическом контактном нагружении [110].

Остаточные напряжения оценивались тремя независимыми методами:

1) по смещению Рамановского пика алмаза (далее в главе СКР) [160];
2) по смещению дифракционных максимумов рентгенограмм (далее в главе РСА) [130];
3) по кривизне подложки по методу Стоуни [123].

Формирование остаточных напряжений в CVD-алмазных покрытиях

Остаточные напряжения в CVD-алмазных покрытиях формируются в результате совместного действия, по меньшей мере, двух основных факторов: термического (σ_T) и внутреннего ($\sigma_{внутр}$) [160].

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_{внутр} \quad (4.1)$$

Термические напряжения возникают вследствие различия коэффициентов теплового расширения алмаза и подложки. После завершения осаждения и последующего охлаждения до комнатной температуры в системе возникает деформация термического несоответствия [161]. Для системы «алмаз–SiC» этот вклад является существенным в виду высокой разницы в коэффициентах термического расширения – $1 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ для алмаза и $4 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ для SiC. Схематично механизм возникновения термических напряжений приведен на рисунке 4.10а. Формула термических напряжений, описывающая связь коэффициентов термического расширения подложки и покрытия [161]:

$$\sigma_T = E(\alpha_{пок} - \alpha_{под})/(1 - \nu) \quad (4.2)$$

где E – модуль упругости покрытия, ν – коэффициент Пуассона покрытия, $\alpha_{пок}$ и $\alpha_{под}$ – $К_{ТР}$ покрытия и подложки, соответственно.

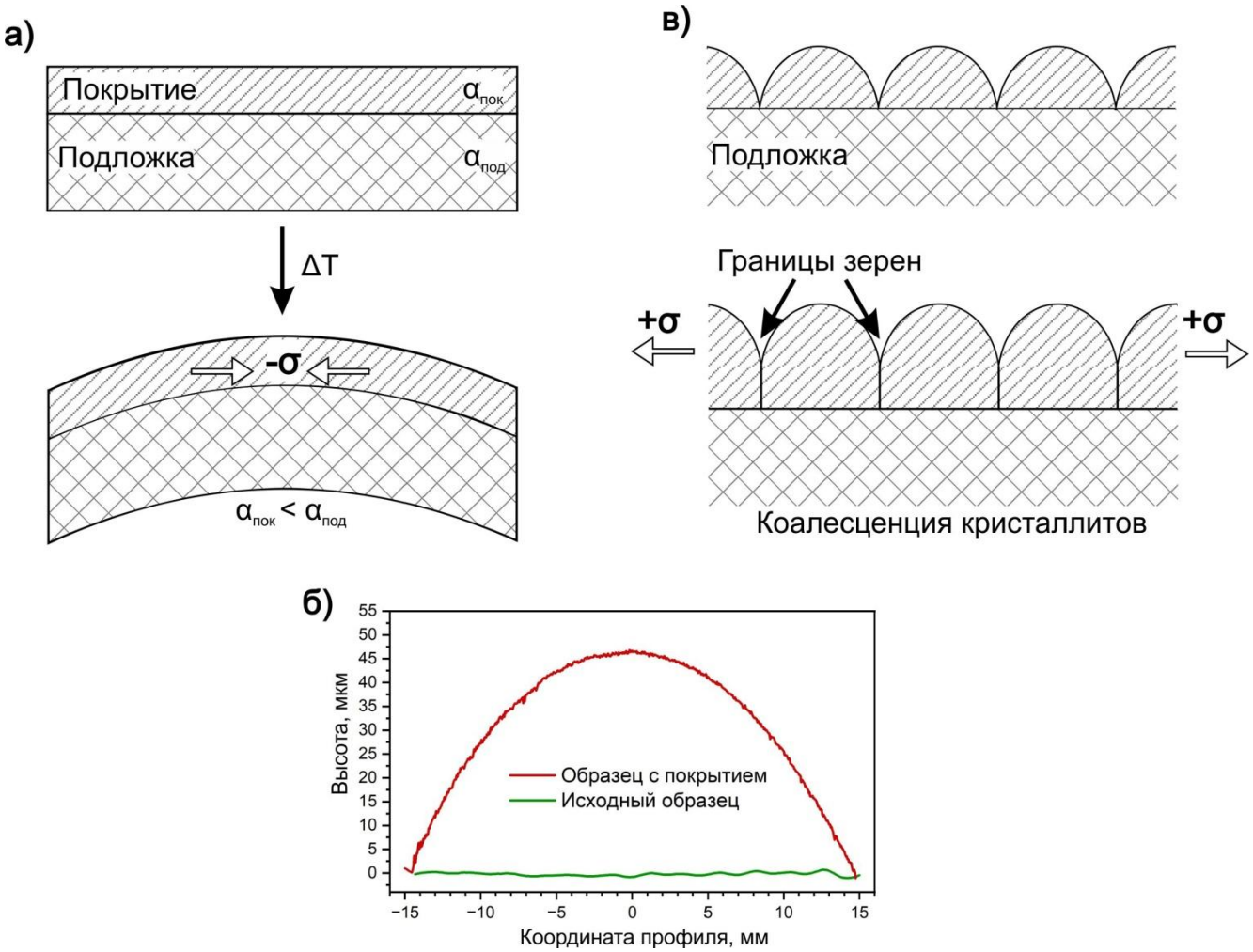


Рисунок 4.10 – Схематическое представление механизмов формирования остаточных напряжений в CVD-алмазных покрытиях: термические напряжения, обусловленные различием коэффициентов теплового расширения покрытия и подложки (а); профили исходного образца и образца с покрытием, характеризующие изгиб подложки (б); растягивающие напряжения, возникающие при коалесценции кристаллитов (в)

В процессе роста пленки в ней формируются внутренние напряжения роста. Их происхождение связано с зарождением и коалесценцией кристаллитов, эволюцией границ зерен, накоплением дефектов, перераспределением неалмазной фазы и частичной структурной релаксацией в ходе осаждения [162]. Для микрокристаллических покрытий характерен значительный вклад растягивающих напряжений роста, связанных с коалесценцией крупных зерен (рисунок 4.10в). Для нанокристаллических структур напряженное состояние усложняется вследствие высокой плотности границ зерен, возрастания доли структурно

разупорядоченного углерода и более выраженной способности покрытия к локальной релаксации [162–164]. Для многослойных покрытий помимо термического и собственного вкладов, на распределение напряжений начинают влиять межслойные границы, различие микроструктуры соседних слоев, а также период модуляции микроструктуры по толщине [165,166].

Анализ результатов измерения остаточных напряжений

На рисунке 4.11 представлен график сопоставления результатов расчета остаточных напряжений.

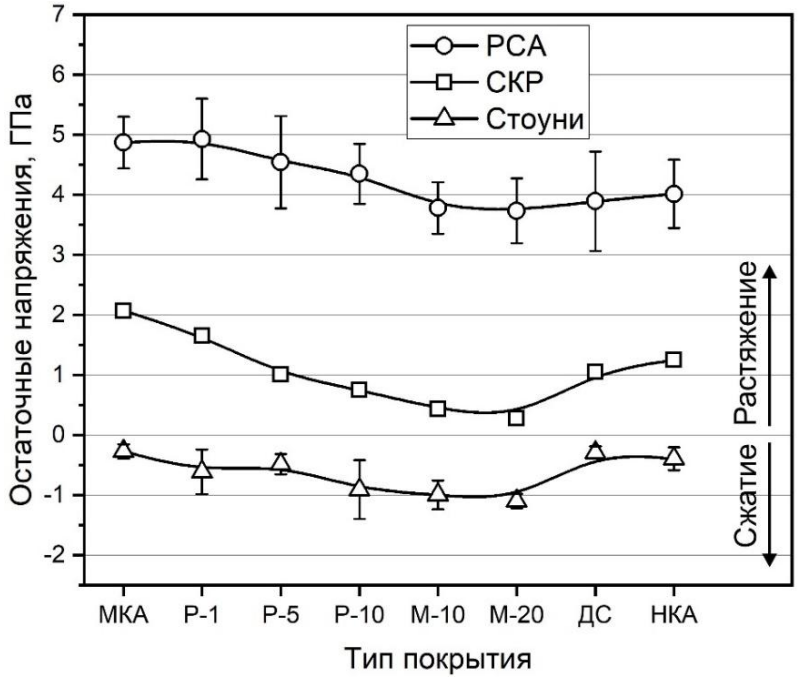


Рисунок 4.11 – Измеренные значения остаточных напряжений в алмазных покрытиях

При этом данные, полученные методами СКР, РСА и Стоуни, характеризуют разные стороны напряжений. СКР отражает локальное состояние алмазной фазы в области формирования Рамановского сигнала [113], РСА характеризует деформацию кристаллической решетки алмаза [110,130], а метод Стоуни фиксирует интегральное действие покрытия на подложку через изменение ее кривизны [130,165]. Поэтому различие абсолютных значений между методами является ожидаемым, тогда как основное значение имеет сопоставление общих тенденций [123].

По данным анализа Рамановских спектров все исследуемые покрытия находятся в области растягивающих напряжений. Наибольшее значение соответствует однослойному микрокристаллическому покрытию, что согласуется с представлениями о формировании растягивающих напряжений роста в микрокристаллических CVD-алмазных покрытиях, связанных с зарождением, коалесценцией и последующим укрупнением столбчатых кристаллитов [162,163,167]. В многослойных покрытиях Р-1, Р-5 и Р-10 наблюдается последовательное снижение уровня растягивающих напряжений при увеличении числа тонких нанокристаллических прослоек и соответствующем уменьшении толщины микрокристаллических участков. Наиболее выраженное снижение наблюдается для покрытий М-10 и М-20. При этом нанокристаллическое и двухслойное покрытия характеризуются более высокими значениями напряжений, чем М-10 и М-20. Таким образом, по данным СКР уменьшение периода чередования структурных слоев сопровождается более выраженным снижением растягивающих напряжений в алмазной фазе.

Результаты анализа рентгенограмм также свидетельствуют о наличии растягивающих напряжений в кристаллической алмазной фазе исследуемых покрытий. Максимальные значения соответствуют микрокристаллическому покрытию. Для многослойных покрытий наблюдается тенденция к снижению уровня напряжений при увеличении числа межслойных границ и изменении соотношения толщин микро- и нанокристаллических слоев. В частности, в ряду Р-1, Р-5 и Р-10 напряжения последовательно уменьшаются с увеличением числа НКА-прослоек. При переходе от Р-10 к М-10, сопровождающемся увеличением толщины НКА-слоев, снижение напряжений сохраняется. Нанокристаллическое и двуслойное покрытия характеризуются более низкими значениями в сравнении с микрокристаллической структурой, однако, снижение выражено не так значительно, как для многослойных покрытий. Одним из возможных факторов формирования сжимающих напряжений в нанокристаллических пленках является наличие графитоподобной углеродной составляющей в областях границ зерен. Поскольку удельный объем графита примерно в 1,5 раза больше удельного

объема алмаза, наличие sp^2-связанного углерода на границах зерен может приводить к локальному расширению межзеренных областей и возникновению сжимающих напряжений в алмазной матрице [163,168].

По методу Стоуни все исследуемые покрытия характеризуются сжимающими остаточными напряжениями. Это означает, что интегральное механическое действие покрытия на подложку отличается от локального напряженного состояния, определяемого методами СКР и РСА. Наименьшие по модулю сжимающие напряжения наблюдаются для МКА, ДС и НКА. Более выраженное сжатие характерно для покрытий с многослойной микроструктурой, особенно для Р-10, М-10 и М-20. Следовательно, увеличение количества межслойных границ и изменение соотношения микро- и нанокристаллических слоев сопровождается усилением интегрального механического воздействия покрытия на подложку.

4.6. Адгезионная прочность покрытий при индентировании

Для хрупких сверхтвердых покрытий, к которым относится CVD-алмаз, разрушение при локальном контактном нагружении может развиваться по нескольким конкурирующим сценариям: за счет образования радиальных и кольцевых трещин в покрытии, локального скалывания вблизи отпечатка, межфазного отслоения покрытия, а также разрушения подложки с последующим вторичным отслоением покрытия. Морфология трещин и масштаб отслоения вокруг отпечатка используются как основные критерии оценки адгезионного поведения твердых покрытий [132–134].

Индентирование при нагрузке 147 Н

Покрытия были классифицированы по шкале адгезии Роквелла С. В соответствии с общепринятой интерпретацией стандарта VDI 3198 классы HF1–HF2 соответствуют хорошей адгезии, когда вокруг отпечатка наблюдаются ограниченные трещины и незначительные признаки локального разрушения, тогда как HF3 указывает на ухудшение целостности покрытия и появление выраженных зон повреждения.

Результаты классификации покрытий по шкале Роквелла С представлены в таблице 4.3. При нагрузке 147 Н покрытия в целом показывают высокую адгезионную прочность с классами адгезии HF1–HF2. Отслоение было зафиксировано только для нанокристаллического однослойного покрытия.

Таблица 4.3 – Уровни адгезионной прочности покрытий по шкале Роквелла С

Тип покрытия	Уровень адгезии
МКА	HF1
НКА	HF3
ДС	HF1/HF2
Р-1	HF1
Р-5	HF1/HF2
Р-10	HF1
М-10	HF1/HF2
М-20	HF1/HF2

Анализ характера распространения трещин для разных типов микроструктур выявил следующую закономерность. Для однослойного микрокристаллического покрытия и покрытия Р-1 преимущественно характерно формирование радиальных трещин. В покрытиях Р-5, Р-10, ДС и М-10 наблюдается комбинированный характер трещинообразования, при котором одновременно фиксируются радиальные и кольцевые трещины. Для покрытия М-20, как и для однослойного НКА, преобладают кольцевые трещины. Таким образом, в исследованном ряду в целом прослеживается переход от преимущественно радиального характера трещинообразования к смешанному и далее к преимущественно кольцевому по мере увеличения вклада нанокристаллической составляющей и уменьшения периода многослойной структуры (рисунок 4.12).

С точки зрения механики хрупких покрытий радиальные трещины обычно связывают с развитием растягивающих напряжений вблизи края пластически деформированной зоны подложки, тогда как кольцевые трещины отражают более сложное локальное напряженное состояние [135].

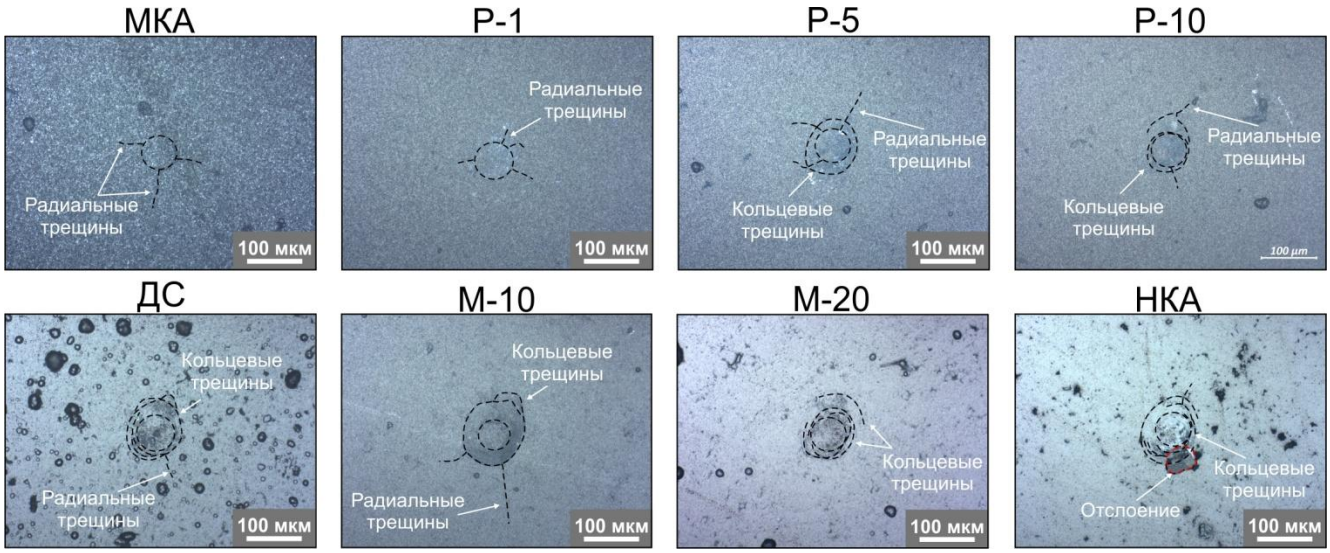


Рисунок 4.12 – Оптические снимки отпечатков индентирования покрытий при нагрузке 147 Н

Индентирование при нагрузках 294 и 441 Н

При нагрузках индентирования 294 и 441 Н характер повреждения покрытий качественно изменяется. Для всех исследуемых архитектур в центральной области отпечатка наблюдается разрушение подложки, сопровождающееся развитием отслоения покрытия вокруг зоны разрушения. Поэтому при данных нагрузках оценка адгезионной устойчивости проводилась по характеру и масштабу отслоения покрытия. В качестве количественных параметров использовались площадь разрушения подложки, площадь отслоения покрытия и коэффициент отслоения $К_{отс}$, характеризующий относительную величину зоны межфазного отслоения по отношению к общей зоне повреждения. Для наглядного сопоставления на рисунке 4.13 приведены характерные отпечатки покрытий МКА, Р-1, Р-10 и М-20. Данный ряд позволяет проследить, как изменение микроструктуры влияет на масштаб отслоения покрытия вокруг центральной зоны разрушения.

Из представленных изображений видно, что для микрокристаллического покрытия разрушение подложки сопровождается наиболее развитым отслоением покрытия. В покрытии Р-1 масштаб отслоения также остается значительным. При увеличении числа тонких нанокристаллических прослоек до 10 в покрытии Р-10

зона отслоения становится более локализованной относительно центральной области разрушения. Аналогичный характер наблюдается для покрытия М-20.

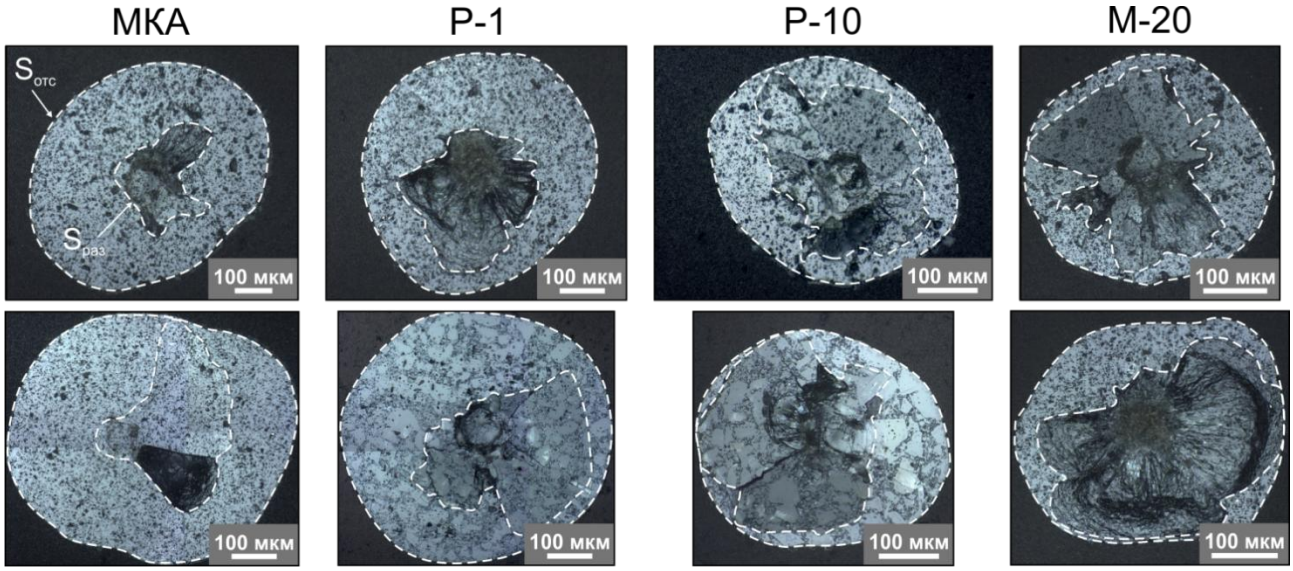


Рисунок 4.13 – Характерные отпечатки индентирования покрытий МКА, Р-1, Р-10 и М-20 при нагрузках 294 Н (верхний ряд) и 441 Н (нижний ряд)

Количественное сопоставление результатов индентирования при нагрузках 294 и 441 Н представлено на рисунке 4.14. На графиках приведены значения площади разрушения подложки, площади отслоения покрытия и $К_{отс}$ для исследуемых типов покрытий.

Для МКА наблюдается наибольшая площадь отслоения, что свидетельствует о развитом распространении отслоения после разрушения подложки. Высокие значения площади отслоения также характерны для НКА, Р-1 и ДС. При этом причины такого поведения различаются. Для МКА развитое отслоение связано с характерным для микрокристаллической структуры распространением трещин и сравнительно низкой устойчивостью к их развитию, тогда как для НКА дополнительным фактором является меньшая адгезионная прочность, связанная с высокой долей межзеренных областей и неалмазной углеродной составляющей [5]. Формирование двухслойной структуры ДС не приводит к существенному повышению устойчивости к отслоению, то есть наличие единичной границы между микро- и нанокристаллическими слоями оказывается недостаточным для эффективного ограничения распространения повреждения. Аналогичный результат получен для Р-1. Введение одной тонкой

НКА-прослойки, разделяющей микрокристаллическую структуру по толщине, также не обеспечивает заметного уменьшения площади отслоения.

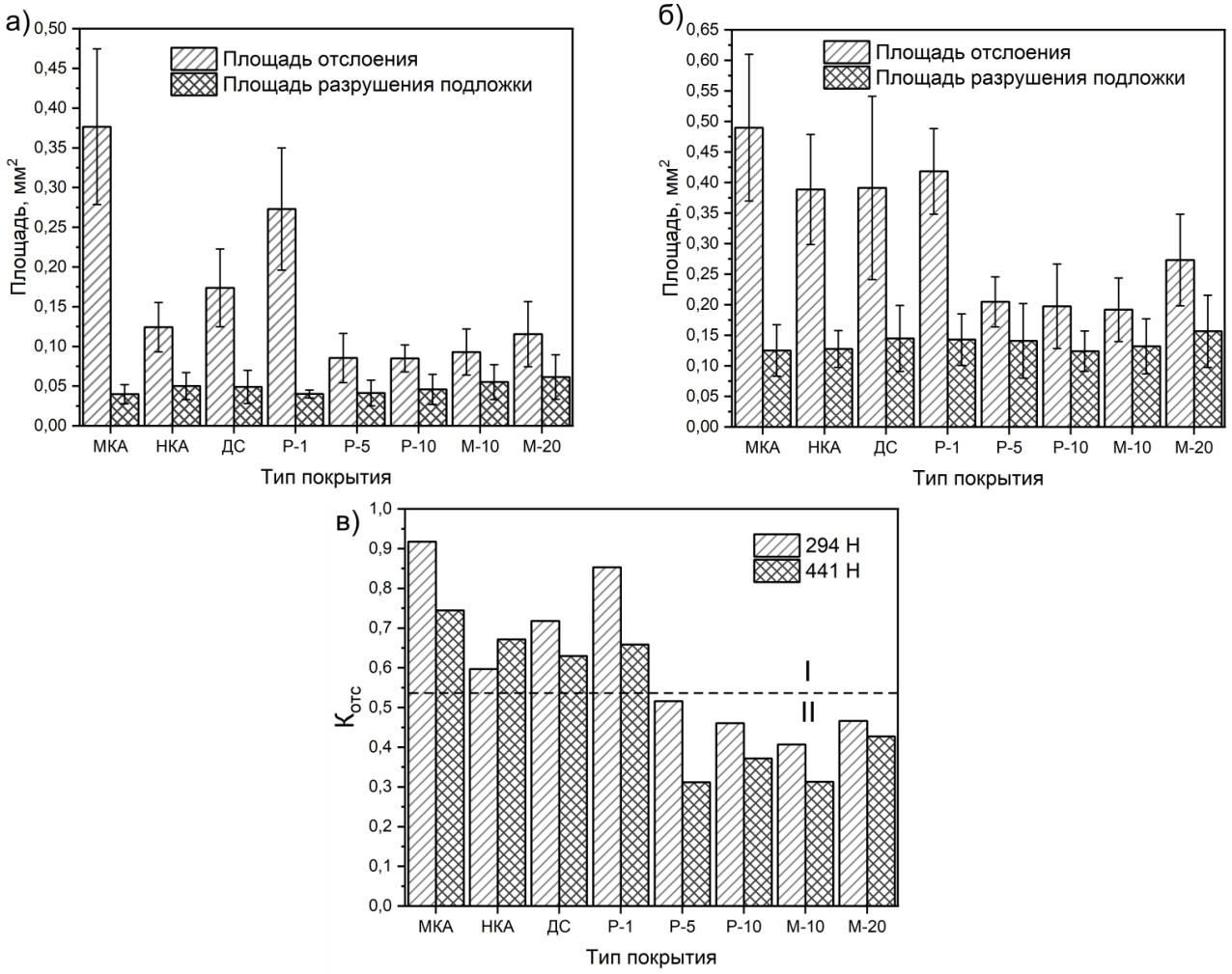


Рисунок 4.14 – Результаты анализа отпечатков индентирования: график площади отслоения покрытия и разрушения подложки при нагрузках 294 (а) и 411 (б) Н, график коэффициента отслоения покрытий (в), зона I отражает низкую адгезию покрытий, а II – высокую

Многослойные покрытия Р-5, Р-10, М-10 и М-20 характеризуются меньшими значениями площади отслоения и более низкими значениями $К_{отс}$ при данных нагрузках, что свидетельствует о повышении их адгезионной устойчивости и способности ограничивать распространение отслоения после разрушения подложки. При этом выраженный эффект наблюдается не только для структур с сопоставимой толщиной микро- и нанокристаллических слоев, но и для покрытий Р-5 и Р-10, содержащих тонкие НКА-прослойки. Следовательно,

повышение адгезионной устойчивости определяется не только толщиной нанокристаллических слоев, но и количеством формируемых межслойных границ.

Такая закономерность согласуется с представлениями о роли межслойных границ в твердых многослойных покрытиях: интерфейсы могут выполнять функцию барьеров для распространения трещин, ограничивая развитие повреждения и тем самым повышая трещиностойкость и устойчивость покрытия к отслоению [169,170].

4.7. Эрозионная стойкость покрытий

Эрозионная стойкость является одним из ключевых критериев работоспособности материалов трибологических узлов, эксплуатируемых в средах, содержащих твердые частицы. Оценка эрозионной стойкости покрытий осуществлялась методом эрозии твердыми частицами по схеме, представленной на рисунке 2.8.

В литературе показано, что для хрупких материалов максимальная скорость эрозии обычно достигается при углах атаки, близких к 90° [171]. В предварительных испытаниях при угле атаки 90° было зафиксировано локальное отслоение алмазного слоя с последующим интенсивным изнашиванием подложки (рисунок 4.15).

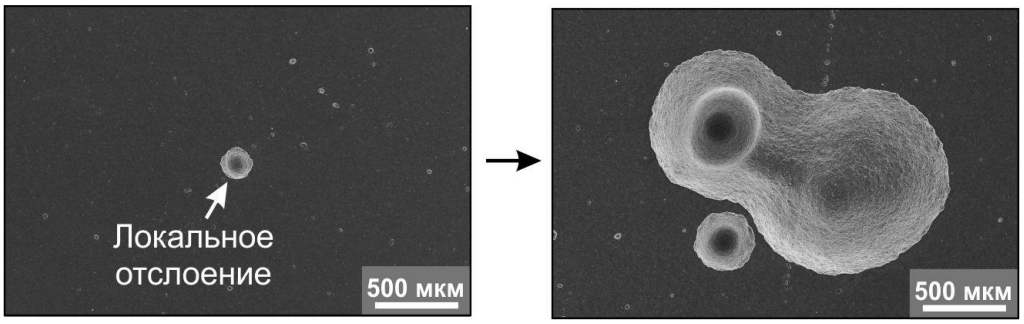


Рисунок 4.15 – СЭМ-изображения локального отслоения покрытия

Аналогичные испытания CVD-алмазных покрытий в литературе показали выраженную зависимость адгезионной стойкости от условий воздействия и толщины покрытия [172]. Поэтому для сравнительного исследования был выбран угол атаки 60°, при котором сохраняется выраженный ударный характер воздействия частиц, но снижается вероятность преждевременного отслоения

покрытия. На рисунке 4.16 представлено изменение морфологии покрытий в результате эрозионного воздействия.

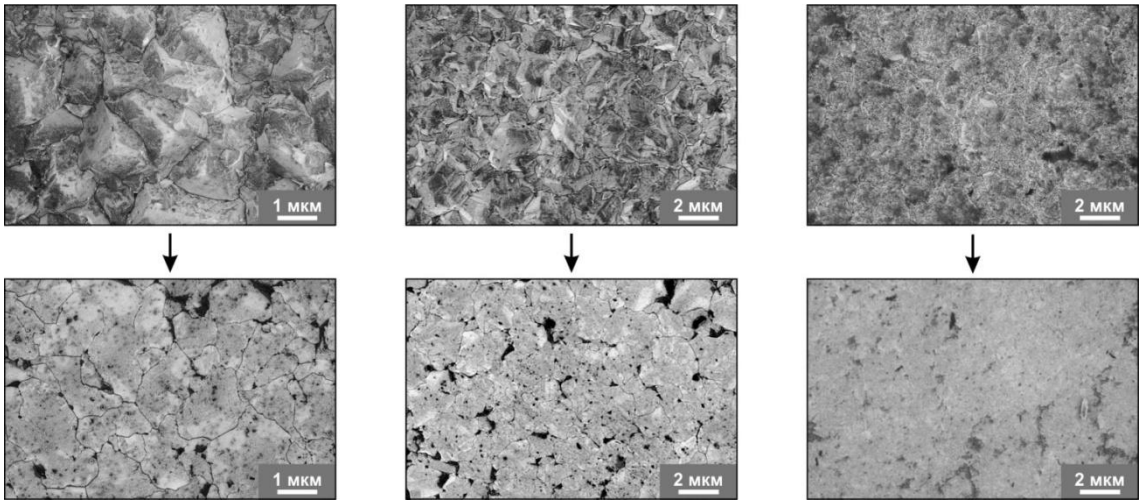


Рисунок 4.16 – СЭМ–изображения изменения морфологии поверхности покрытий в результате эрозии твердыми частицами

Результаты испытаний представлены на рисунке 4.17 в виде зависимостей уноса массы образца от массы эродента. Показано, что алмазные покрытия характеризуются значительно более высокой эрозионной стойкостью по сравнению с карбидом кремния.

Для всех исследованных покрытий характерны два выраженных этапа эрозионного изнашивания. На I этапе наблюдается более интенсивный унос массы, тогда как на II этапе интенсивность эрозионного изнашивания снижается и далее изменяется значительно медленнее. Согласно [173], на начальной стадии испытания удары частиц эродента по острым вершинам и кромкам поверхности алмазных покрытий сопровождаются более высокими локальными контактными напряжениями по сравнению с воздействием на относительно сглаженную поверхность, что связано с меньшей площадью контакта. По мере разрушения наиболее выступающих элементов рельефа шероховатость поверхности уменьшается, вследствие чего снижается интенсивность уноса материала. Это приводит к переходу от начальной стадии интенсивного эрозионного изнашивания к стадии более стабильной потери массы. На рисунке 4.16 продемонстрирован эффект сглаживания поверхности покрытий в результате эрозионного воздействия.

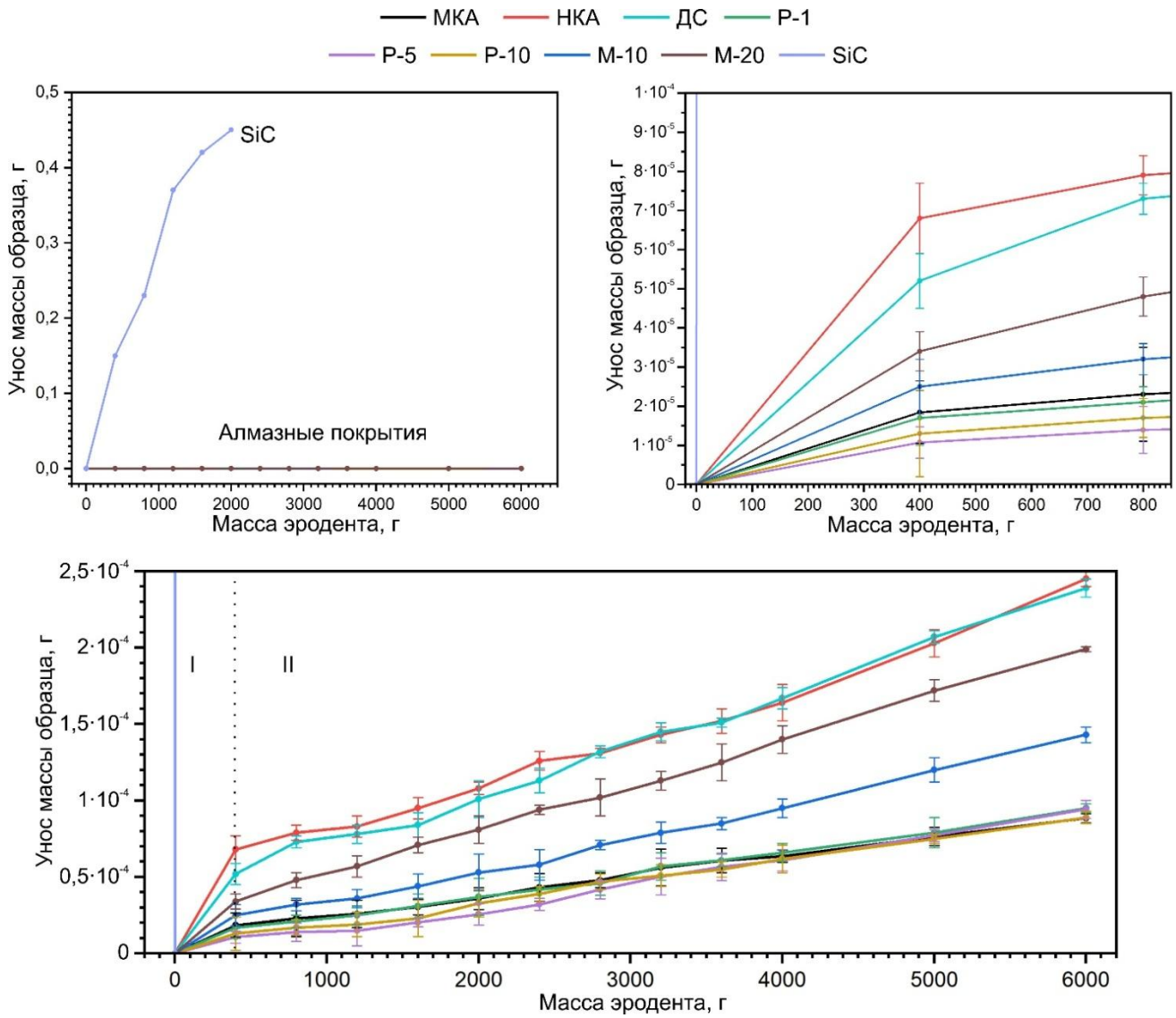


Рисунок 4.17 – Зависимости уноса массы CVD-алмазных покрытий различной микроструктуры от массы эродента

Для количественного сопоставления эрозионного изнашивания определялся удельный унос массы как отношение потери массы образца к массе использованного эродента. Рассчитанные значения удельного уноса массы приведены в таблице 4.4.

По характеру зависимостей и значениям удельного уноса массы исследуемые покрытия можно разделить на три группы. К первой группе относятся покрытия с преобладанием микрокристаллической структуры: МКА, Р-1, Р-5 и Р-10. На установившейся стадии эрозионного изнашивания удельный унос массы для этих покрытий находится в диапазоне 1,25 – 1,49·10^{-5} г/кг. При этом на начальной стадии испытаний покрытия МКА и Р-1 характеризуются

более интенсивным уносом массы, что, вероятно, связано с их более высокой исходной шероховатостью поверхности.

Таблица 4.4 – Расчетные значения скорости эрозии

Тип покрытия	Удельный унос массы, г/кг	
	Этап I	Этап II
МКА	$4{,}61 \cdot 10^{-5}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$
НКА	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3{,}16 \cdot 10^{-5}$
ДС	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}34 \cdot 10^{-5}$
Р-1	$4{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1{,}39 \cdot 10^{-5}$
Р-5	$2{,}68 \cdot 10^{-5}$	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$
Р-10	$3{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1{,}36 \cdot 10^{-5}$
М-10	$6{,}25 \cdot 10^{-5}$	$2{,}11 \cdot 10^{-5}$
М-20	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}95 \cdot 10^{-5}$
SiC	$3{,}75 \cdot 10^{-1}$	$2{,}68 \cdot 10^{-2}$

Вторая группа включает многослойные архитектуры М-10 и М-20, для которых удельный унос массы на установившейся стадии составляет $2{,}11 \cdot 10^{-5}$ г/кг и $2{,}95 \cdot 10^{-5}$ г/кг, соответственно. Уменьшение периода многослойной структуры и снижение толщины слоев в данном случае приводят к уменьшению эрозионной стойкости покрытий.

К третьей группе относятся ДС и НКА, характеризующиеся наибольшим накопленным уносом массы. На установившейся стадии значения удельного уноса массы для этих покрытий составляют $3{,}34 \cdot 10^{-5}$ г/кг и $3{,}14 \cdot 10^{-5}$ г/кг, соответственно. Близкие значения для ДС и НКА могут свидетельствовать о том, что в рассматриваемом диапазоне эрозионного воздействия разрушение двухслойного покрытия преимущественно происходило в пределах верхнего нанокристаллического слоя и не достигало нижележнего микрокристаллического слоя.

Полученные данные согласуются с результатами наноиндентирования. Микрокристаллическая структура и покрытия Р-серии характеризуются наиболее высокими значениями твердости и одновременно наибольшей эрозионной стойкостью. Для многослойных покрытий М-10 и М-20 эрозионная стойкость

снижается по сравнению с микрокристаллическим покрытием и покрытиями Р-серии, однако остается выше, чем для однослойного нанокристаллического покрытия. При этом уменьшение толщины отдельных слоев при переходе от М-10 к М-20 сопровождается снижением эрозионной стойкости. Таким образом, увеличение доли нанокристаллической составляющей и уменьшение периода многослойной структуры приводят к росту удельного уноса массы, тогда как сохранение преобладающей микрокристаллической составляющей в покрытиях Р-серии сохраняют эрозионную стойкость на уровне однослойного микрокристаллического покрытия.

4.8. Трибологические испытания покрытий

Трибологические испытания проводились по схеме «шар–диск». Для всех исследованных покрытий трибопара была самосопряженной, тип покрытия на шарике и на диске был одинаковым. Результаты трибологического эксперимента анализировались по трем параметрам: морфологии пятен износа, удельной интенсивности изнашивания и коэффициенту трения.

Общая характеристика отпечатков и треков износа

Для всех типов покрытий характерна гладкая полированная поверхность пятна износа. Это свидетельствует о выраженном полирующем характере изнашивания в зоне контакта независимо от микроструктуры покрытия и исходной шероховатости поверхности. Вместе с тем покрытия различаются по диаметру пятна износа, характеру поверхности внутри зоны контакта и степени выраженности локальных повреждений.

Микрокристаллическое покрытие характеризуется наименьшим диаметром пятна износа – 350 мкм (рисунок 4.18), что указывает на высокую устойчивость данной структуры к истиранию. Вместе с тем в зоне контакта для МКА наблюдаются трещины и локальное отслоение покрытия. Следовательно, несмотря на высокую износостойкость, микрокристаллическое покрытие менее устойчиво к локальному разрушению при контактном нагружении. Это согласуется с ранее полученными данными о его более низкой адгезионной

устойчивости и значительном уровне остаточных напряжений, способствующих развитию отслоения.

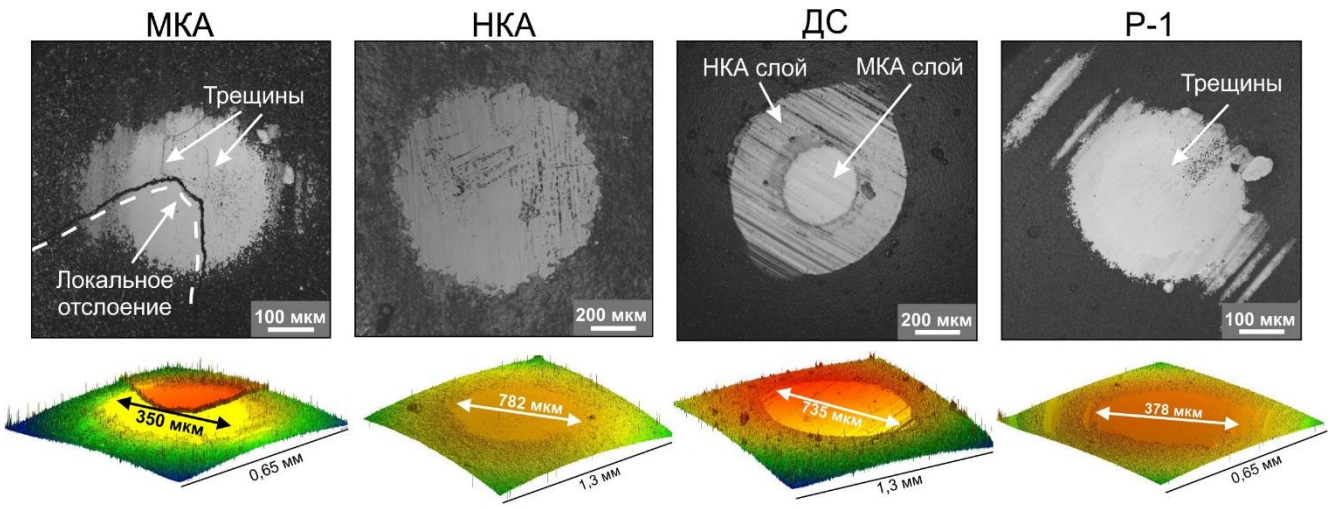


Рисунок 4.18 – Оптические снимки и трехмерные изображения отпечатков износа покрытий МКА, НКА, ДС и Р-1

Нанокристаллическое покрытие, напротив, характеризуется одним из наибольших диаметров пятна износа – 782 мкм. При этом поверхность внутри зоны контакта остается гладкой, без трещин и признаков отслоения. Таким образом, НКА демонстрирует характер поведения, противоположный МКА, при более интенсивном изнашивании покрытие менее склонно к локальному хрупкому разрушению.

Для двухслойного покрытия в зоне износа различимы оба слоя. Глубина изнашивания превышает толщину верхнего нанокристаллического слоя, вследствие чего в центральной части пятна открывается нижний микрокристаллический слой. Диаметр пятна износа для ДС составляет 735 мкм, что меньше, чем для НКА. Это связано с тем, что начальный износ в обоих случаях определяется нанокристаллической составляющей, однако после вскрытия микрокристаллического слоя скорость изнашивания снижается.

Покрытие Р-1 характеризуется диаметром пятна износа 378 мкм. В зоне контакта фиксируются трещины, однако они выражены слабее, чем у МКА, локальное отслоение покрытия при этом не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что тонкий ренуклеационный слой частично снижает интенсивность

локального механического воздействия и повышает структурную устойчивость покрытия. Особенно показательно сравнение Р-1 с двухслойным покрытием. Оба покрытия имеют близкую общую толщину, а переход между микроструктурными состояниями в обоих случаях расположен в средней части покрытия. Однако для ДС в зоне износа уже вскрывается микрокристаллический слой, тогда как в Р-1 нанокристаллический слой не обнажается. Это наглядно показывает различие в износостойкости микро- и нанокристаллических структур.

На отпечатках покрытий Р-5 и Р-10 (рисунок 4.19) отчетливо прослеживается многослойная структура с чередованием микрокристаллических слоев и тонких нанокристаллических прослоек. Диаметры пятен износа близки и равняются 414 и 398 мкм, соответственно, и незначительно превышают значение МКА. Это свидетельствует о том, что ключевой вклад в износостойкость этих покрытий определяется микрокристаллической составляющей. Стоит отметить, что для Р-5 и Р-10 нехарактерно образование трещин и отслоений, наблюдавшихся у МКА и Р-1.

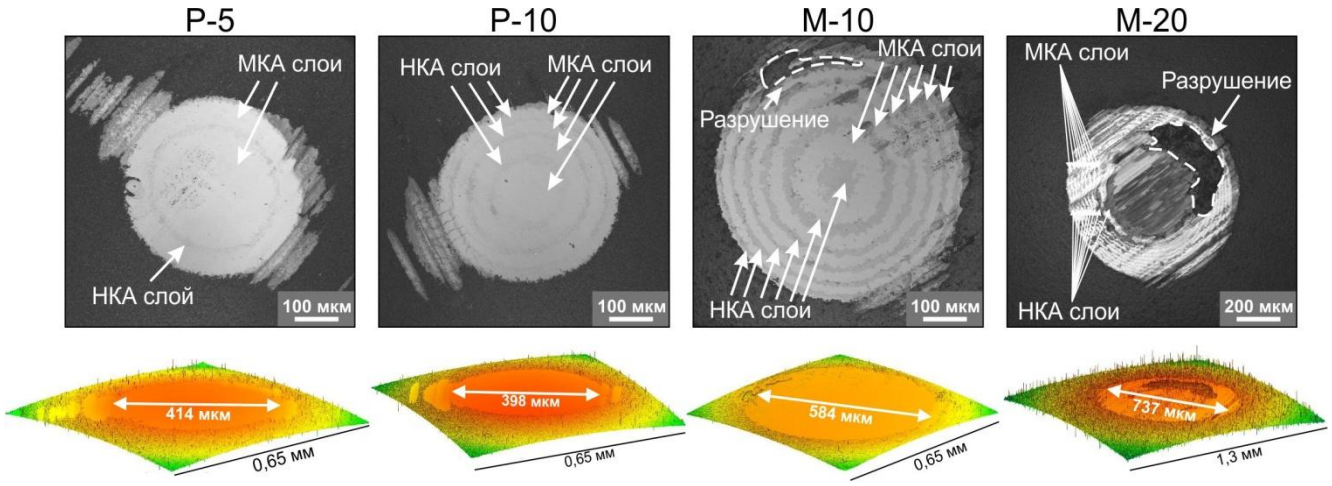


Рисунок 4.19 – Оптические снимки и трехмерные изображения отпечатков износа покрытий Р-5, Р-10, М-10 и М-20

Для покрытия М-10 характерен существенно больший диаметр пятна износа – 584 мкм, оно заметно уступает покрытиям ренуклеационного типа. Особенно показательно сравнение с Р-10, поскольку в обеих архитектурах одинаковое число НКА-этапов. Однако в случае Р-10 в зоне износа различимы только три нанокристаллических слоя, тогда как в покрытии М10 вскрыты шесть

нанокристаллических слоев. Кроме того, вблизи границы отпечатка у М-10 наблюдается частичное разрушение покрытия, что, вероятно, связано с усталостным механизмом повреждения и свидетельствует о меньшей устойчивости такой архитектуры к циклическому контактному нагружению.

Покрытие М-20 демонстрирует еще больший диаметр пятна износа – 737 мкм, что уже сопоставимо со значением для НКА. В данном случае также отчетливо различима многослойная структура с чередованием тонких микро- и нанокристаллических слоев. При этом разрушение покрытия вблизи границы отпечатка выражено сильнее, чем у М-10, наряду с локальным повреждением наблюдается отслоение покрытия с обнажением подложки. Это указывает на сниженную устойчивость многослойных покрытий с высокой плотностью соразмерных слоев к усталостному разрушению и локальной деламинации в условиях циклического трения.

В качестве референтных систем дополнительно рассматривались пары SiC (шар)–SiC (диск) и НКА (шар)–SiC (диск) (рисунок 4.20).

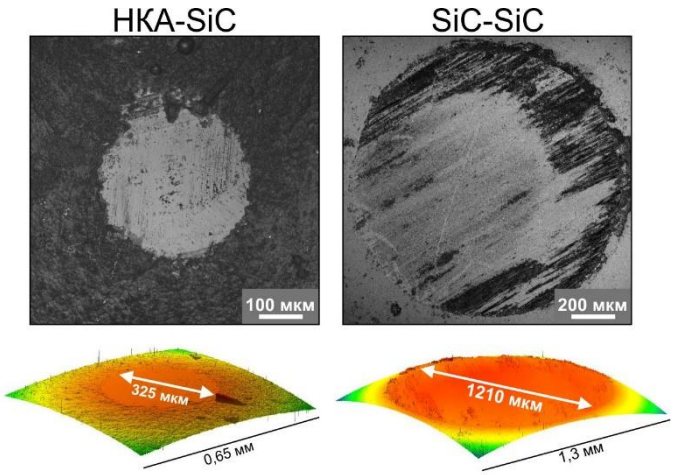


Рисунок 4.20 – Оптические снимки и трехмерные изображения отпечатков износа пар НКА-SiC и SiC-SiC

Шар с НКА покрытием в трибопаре с SiC формирует отпечаток, близкий по характеру к обычному НКА в паре с НКА-диском, однако диаметр пятна износа оказывается существенно меньше и составляет 325 мкм. Это связано с использованием более мягкого контртела, которое меняет условия контакта и снижает интенсивность изнашивания покрытия.

Пара трения SiC без покрытия также демонстрирует гладкую полированную поверхность пятна износа, однако его диаметр достигает 1210 мкм, что значительно превышает соответствующие значения для всех типов покрытий.

Треки износа на дисках представлены на рисунке 4.21.

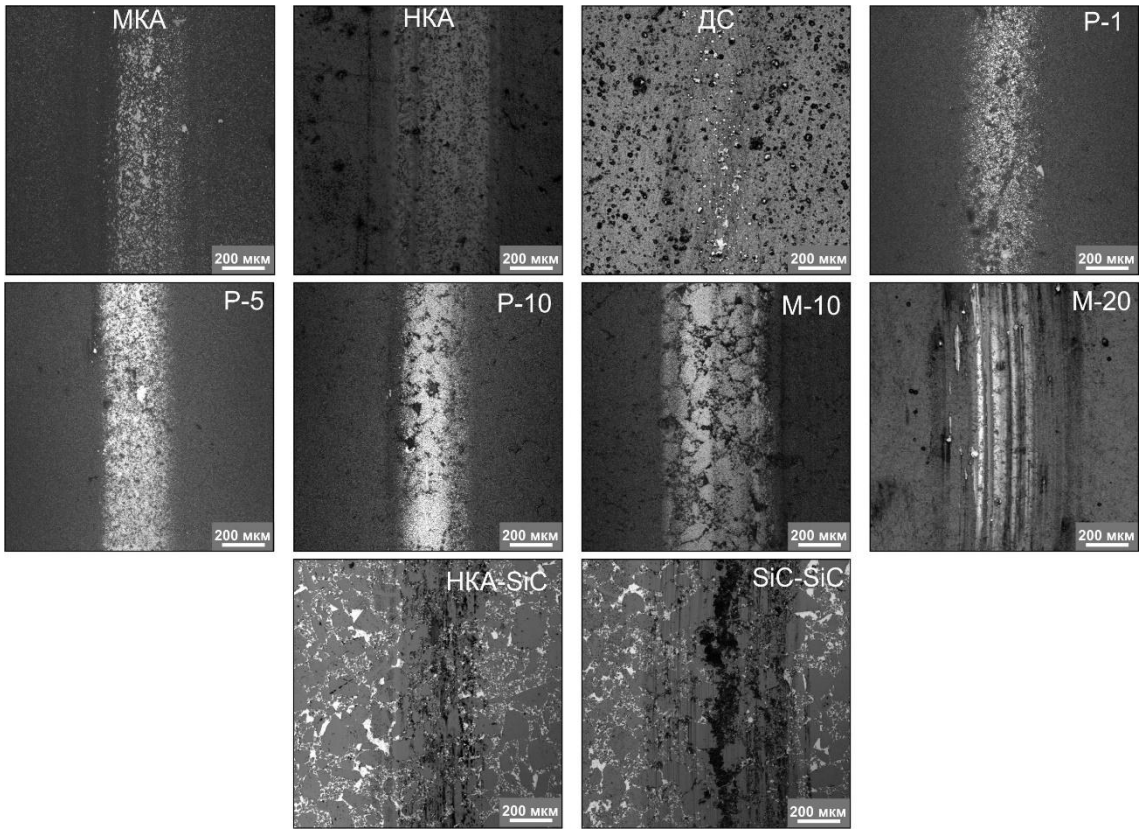


Рисунок 4.21 – Оптические снимки треков износа на дисках

Для всех исследуемых пар трения на поверхности дисков фиксируется полирование дорожки трения, однако выраженное углубление отсутствует, и профиль трека не позволяет определить объем износа. Ширина треков сопоставима с диаметром отпечатков износа соответствующих контртел.

Анализ удельной интенсивности изнашивания

На рисунке 4.22 представлен график удельной интенсивности изнашивания W. Минимальную удельную интенсивность изнашивания демонстрирует микрокристаллическое покрытие – $0{,}245 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м. Близкие значения характерны и для покрытий ренуклеационного типа. Так, для Р-1 удельная интенсивность изнашивания составляет $0{,}334 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м, для Р-5 – $0{,}48 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м, для Р-10 – $0{,}41 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м.

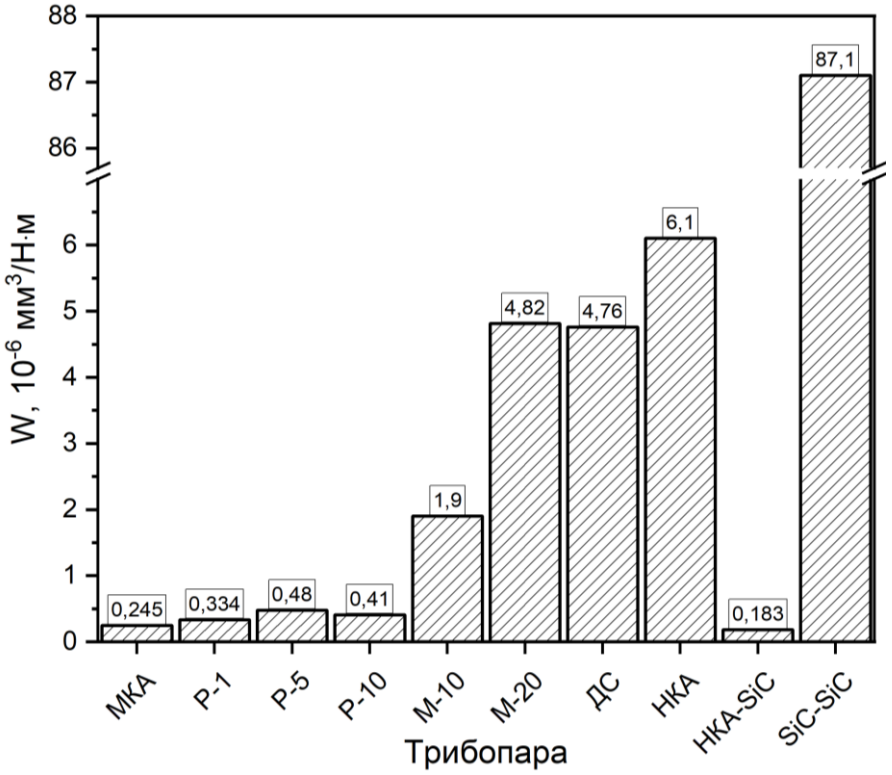


Рисунок 4.22 – Удельная интенсивность изнашивания исследуемых трибопар

Иной характер наблюдается для покрытий с высокой долей нанокристаллической составляющей. Для НКА удельная интенсивность изнашивания достигает $6{,}1 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м, что является максимальным значением среди всех исследуемых типов покрытий. Покрытия ДС и М-20 имеют сопоставимую удельную интенсивность изнашивания, равную $4{,}76 \cdot 10^{-6}$ и $4{,}82 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м, соответственно. При этом для М-20 зафиксирована наибольшая удельная интенсивность изнашивания среди многослойных покрытий. Для М-10 удельная интенсивность изнашивания составляет $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м. Следует учитывать, что для М-10 и М-20 при расчете учитывалось только истирание покрытия без учета его разрушения. Поэтому близость показателей М-20 и ДС указывает на низкую эффективность многослойной архитектуры с тонкими соразмерными микро- и нанокристаллическими слоями в условиях самосопряженного трибосопряжения. По совокупности результатов такие покрытия уступают МКА и покрытиям ренуклеационного типа.

Отдельно следует отметить покрытие НКА в трибопаре с SiC. Для него получено значение удельной интенсивности изнашивания $0{,}183 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м.

Однако данный результат корректно рассматривать только как отдельный сравнительный случай. Трабопара SiC-SiC демонстрирует удельную интенсивность изнашивания $87{,}1 \cdot 10^{-6}$ мм^3/Н·м, что существенно выше всех типов исследуемых покрытий.

Коэффициент трения

Одним из ключевых критериев оценки трибологических свойств исследуемых материалов является коэффициент трения μ. На рисунке 4.23 представлены зависимости коэффициента трения от дистанции трения.

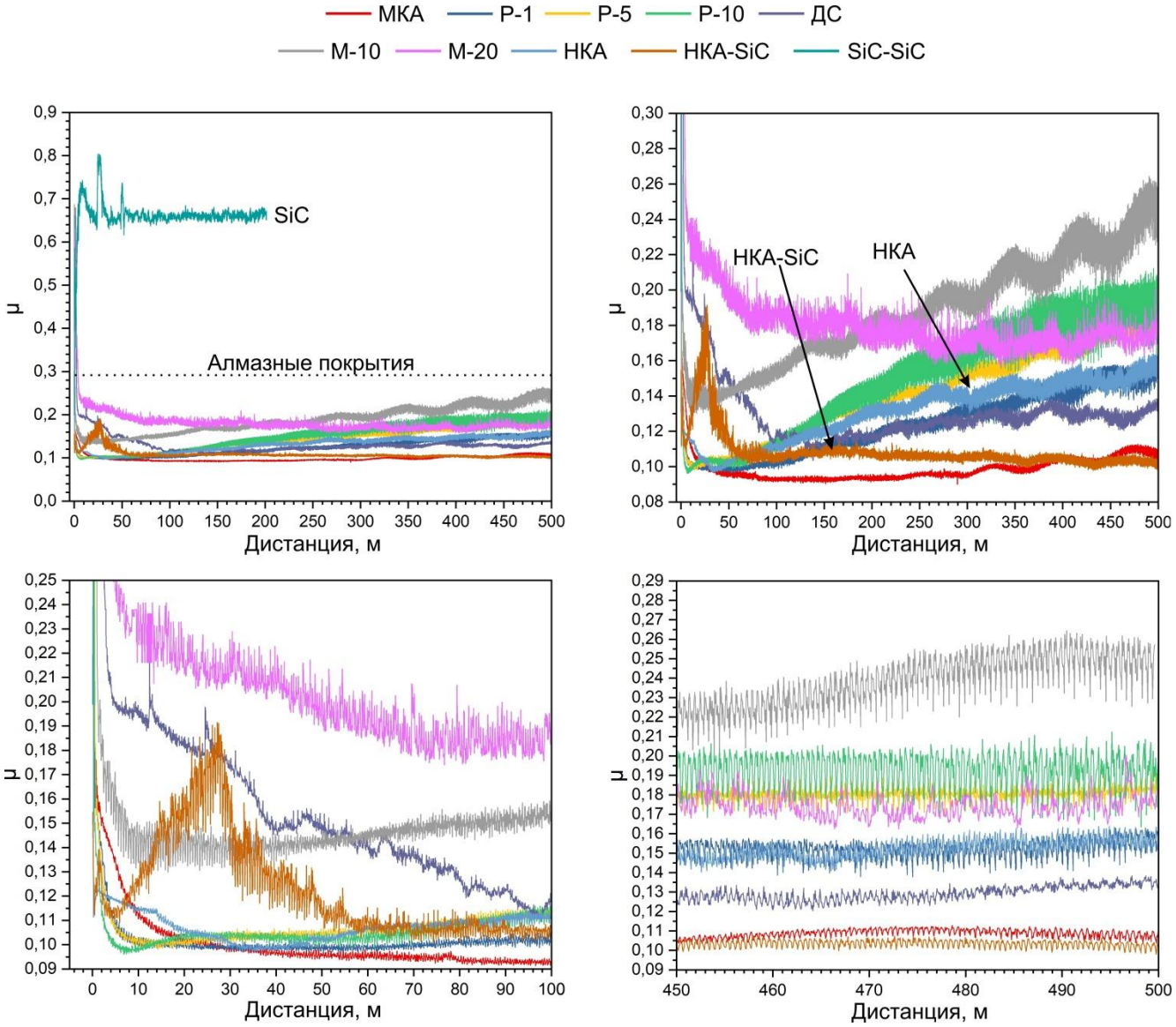


Рисунок 4.23 – Графики коэффициента трения исследуемых трибопар

В паре трения SiC-SiC коэффициент трения существенно выше, чем для всех исследованных трибопар с CVD-алмазными покрытиями. Для

соответствующей кривой характерен резкий рост коэффициента трения в начальный период испытания с последующим выходом на высокий стационарный уровень порядка 0,65–0,67.

Наиболее низкие значения коэффициента трения характерны для покрытий МКА, Р-1, НКА и ДС. Для данной группы покрытий коэффициент трения в среднем не превышает 0,15. При этом следует учитывать, что в процессе триботеста для покрытий МКА и Р-1 основным изнашиваемым слоем является микрокристаллический, тогда как для НКА – нанокристаллический. Сопоставление кривых показывает, что в исследованной серии покрытий коэффициент трения для систем, где в контакте доминирует микрокристаллический слой, в среднем ниже, чем для систем с преобладающим нанокристаллическим слоем.

Такой результат может показаться нетипичным, поскольку в литературе часто сообщается о более низком коэффициенте трения нанокристаллических покрытий по сравнению с микрокристаллическими. Однако, эти данные в основном относятся к контактам типа «алмазное покрытие – неалмазное контртело» и объясняются, прежде всего, меньшей шероховатостью нанокристаллических покрытий, а, следовательно – меньшей абразивностью по отношению к более мягкому материалу контртела [2,28].

Для самосопряженных алмазных контактов ситуация иная. Для трибопар на основе CVD-алмаза показано, что уменьшение размера зерна не приводит к снижению коэффициента трения. В работе о влиянии топографии CVD-алмазных пленок на их трибологические свойства отмечено, что наилучшее трибологическое поведение в сухой среде демонстрируют микрокристаллические структуры с умеренной шероховатостью поверхности (S_a 130 нм), тогда как худшие результаты получены для нанокристаллических покрытий с «cauliflower» морфологией поверхности [174]. Авторы подчеркивают, что при уменьшении размера зерна шероховатость действительно снижается, но одновременно падает доля sp^3-связанной алмазной фазы и возрастает вклад границ зерен и неалмазной составляющей. В контакте НКА–НКА повышенное содержание межзеренной sp^2

фазы не обязательно работает как фактор снижения трения. Напротив, при взаимодействии двух алмазных поверхностей такая структура может приводить к меньшей механической стабильности поверхностного слоя и локальному разрушению межзеренных областей. В работе [37] показано, что крупнозернистые материалы обладают лучшей износостойкостью, а при сухом трении самосопряженные алмазные пары склонны к интенсивным колебаниям трения и адгезионно-абразивному изнашиванию. Следовательно, в условиях контакта алмаз – алмаз более низкий коэффициент трения МКА трибопары по сравнению с НКА можно объяснить более высокой структурной целостностью МКА, меньшим содержанием межзеренной неалмазной фазы и меньшей склонностью к локальному разрушению поверхностного слоя.

Дополнительным аргументом служит сопоставление с парой НКА–SiC, для которой получены низкие значения коэффициента трения, что соответствует общей литературной тенденции для нанокристаллических алмазных пленок в контакте с керамическими контртелами [2,28].

Более высокие значения коэффициента трения, находящиеся в диапазоне 0,15–0,25, характерны для многослойных покрытий Р-5, Р-10, М-10 и М-20. Вероятно, более высокий коэффициент трения связан с тем, что в многослойных структурах реализуется более сложный, смешанный механизм трения. С одной стороны, в контакте участвуют микрокристаллические области, с другой – значительную роль играет межзеренная графитоподобная и неалмазная фаза, характерная для нанокристаллической компоненты. Такое сочетание различных по структуре и механическим свойствам составляющих может приводить к неоднородности контактной зоны, неравномерному перераспределению напряжений и периодическому изменению характера скольжения в процессе трения.

Еще одной характерной особенностью всех исследованных трибопар является наличие выраженных волнообразных колебаний, которые становятся более заметными с увеличением дистанции трения. Вероятно, это связано с постепенным накоплением продуктов износа в зоне контакта. В контакте

формируются и перераспределяются продукты изнашивания, которые могут периодически вовлекаться в зону трения, уплотняться, разрушаться и вновь удаляться из контакта. Такие процессы приводят к циклическому изменению реальной площади контакта и сопротивления сдвигу, что и проявляется в виде волнообразных колебаний коэффициента трения [175].

4.9. Выводы по главе 4

Проведенное исследование показало, что переход от однослойных CVD-алмазных покрытий к многослойным структурам является эффективным способом изменения их структурных, механических и трибологических свойств. При этом характер изменения свойств определяется типом микроструктуры покрытия.

Установлено, что все исследованные многослойные CVD-алмазные покрытия характеризуются меньшей шероховатостью поверхности по сравнению с однослойным микрокристаллическим покрытием, однако механизм ее снижения зависит от типа микроструктуры. В покрытиях Р-1, Р-5 и Р-10 сохраняется преобладание микрокристаллической составляющей, расчетное содержание которой составляет 99,5; 97,5 и 95 об. %, соответственно. Несмотря на малую долю нанокристаллической составляющей, шероховатость этих покрытий снижается вследствие периодического прерывания микрокристаллического роста тонкими НКА-прослойками и повторного зародышеобразования, ограничивающего развитие столбчатой структуры. Введение одной нанокристаллической прослойки в покрытии Р-1 приводит к снижению шероховатости на 16 % по сравнению с МКА, тогда как при увеличении числа прослоек до пяти (Р-5) и десяти (Р-10) снижение достигает 48 и 50 %, соответственно. Для М-10 и М-20, в которых расчетные объемные доли микро- и нанокристаллических структур сопоставимы, снижение шероховатости выражено сильнее и составляет 67 и 79 %, соответственно. Значения R_a покрытий М- приближаются к уровню однослойного НКА.

Данные рентгенодифракционного и Рамановского анализа показывают, что покрытия Р-1, Р-5 и Р-10 по структурно-фазовому состоянию сохраняют большую близость к микрокристаллическому алмазу по сравнению с ДС, М-10 и М-20. Для них характерны более узкие дифракционные максимумы, более высокие значения показателя качества алмазной фазы f_q и меньший вклад межзеренной углеродной составляющей. Одновременно шероховатость покрытий Р-серии существенно ниже, чем у однослойного МКА. Таким образом, введение тонких нанокристаллических прослоек позволяет существенно изменить морфологию поверхности при сохранении структурно-фазового состояния, преимущественно характерного для микрокристаллического алмаза.

Наиболее высокие значения твердости и модуля упругости характерны для микрокристаллического покрытия и покрытий Р-1, Р-5 и Р-10. Для покрытий Р-серии отклонение обеих характеристик от уровня МКА не превышает примерно 5 %, что показывает возможность введения тонких нанокристаллических прослоек без существенного снижения механических характеристик. Для М-10 твердость и модуль упругости снижаются относительно МКА примерно на 9 %, а для М-20 – на 14 и 10 %, соответственно. При этом их значения остаются выше, чем у двухслойного и однослойного нанокристаллического покрытий.

Установлено, что многослойная архитектура CVD-алмазных покрытий существенно влияет на их остаточные напряжения. Увеличение числа межслойных границ и уменьшение периода многослойной структуры сопровождаются снижением уровня растягивающих напряжений в алмазной фазе. Наиболее выраженное снижение наблюдается для покрытий М-10 и М-20. Одновременно по методу Стоуни для многослойных покрытий фиксируется увеличение по модулю интегральных сжимающих напряжений, что свидетельствует о перераспределении напряженного состояния покрытия при изменении его микроструктуры.

При индентировании при нагрузках 294 и 441 Н наиболее высокой устойчивостью к отслоению характеризуются многослойные покрытия Р-5, Р-10, М-10 и М-20. Однако по эрозионной стойкости и сопротивлению изнашиванию

преимущество имеют покрытия Р-серии. На установившейся стадии эрозионного изнашивания удельный унос массы для Р-1, Р-5 и Р-10 превышает значение МКА лишь на 9–19 %, тогда как для М-10 превышение составляет около 69 %, а для М-20 – 136 %. Максимальные значения удельного уноса массы характерны для НКА и ДС. Аналогичная тенденция наблюдается при трибологических испытаниях. Минимальная удельная интенсивность изнашивания получена для МКА, а среди комбинированных структур наиболее близкие к нему значения характерны для Р-1, Р-5 и Р-10. При переходе к структурам М-10 и М-20 удельная интенсивность изнашивания резко возрастает, по сравнению с Р-5 и Р-10 для М-10 она выше приблизительно в 4–5 раз, а для М-20 – в 10–12 раз. Кроме того, в покрытиях М-10 и М-20 зафиксировано усталостное разрушение, не наблюдавшееся для покрытий Р-серии. Наиболее низкие значения коэффициента трения получены для МКА, Р-1, НКА и ДС, тогда как для многослойных покрытий коэффициент трения преимущественно находится в диапазоне 0,15–0,25. В совокупности результаты показывают, что покрытия Р-5 и Р-10 сочетают повышенную устойчивость к отслоению с эрозионной стойкостью, близкой к МКА, и существенно более высокой износостойкостью по сравнению с многослойными структурами М-10 и М-20.

Сводные диаграммы, представленные на рисунке 4.24, объединяют результаты исследования характеристик покрытий и позволяют сопоставить различные типы покрытий по их совокупности. Для наглядности направление шкал выбрано таким образом, что увеличение расстояния от центра диаграммы соответствует улучшению соответствующей характеристики. Из представленных данных следует, что покрытия Р-5, Р-10, М-10 и М-20 по совокупности рассматриваемых свойств превосходят однослойные покрытия, ДС и Р-1. Покрытия Р-5 и Р-10 характеризуются более высокими механическими характеристиками, эрозионной стойкостью и износостойкостью по сравнению с покрытиями М-10 и М-20. В свою очередь, покрытия М-10 и М-20 характеризуются меньшей шероховатостью поверхности.

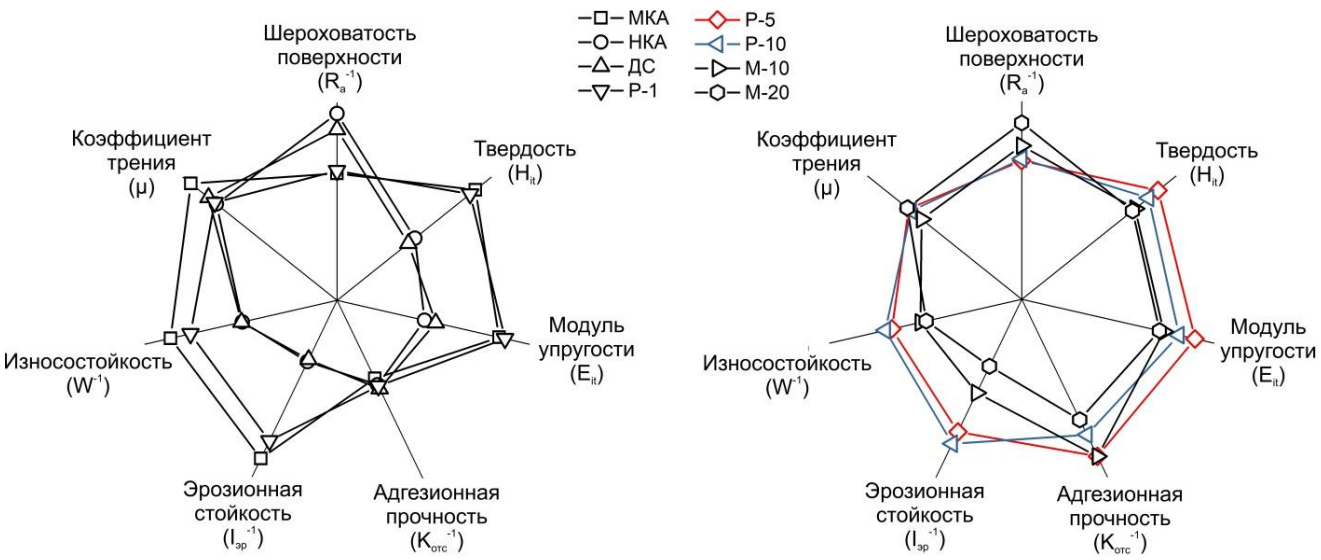


Рисунок 4.24 Сводные графики характеристик различных архитектур алмазных покрытий

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена синтезу и структурной инженерии трибологических CVD-алмазных покрытий путем направленного управления их микроструктурой в процессе HFCVD-осаждения. В работе установлены взаимосвязи между параметрами синтеза, формируемой микроструктурой и структурно-фазовым состоянием покрытий, а также их механическими, адгезионными, эрозионными и трибологическими характеристиками и остаточными напряжениями. Основные научные результаты диссертационной работы сформулированы в следующих выводах

1. Установлено, что технологические параметры HFCVD-синтеза определяют скорость роста и структурное состояние CVD-алмазных покрытий за счет изменения условий образования и доставки активных частиц к поверхности роста, а также баланса процессов осаждения и травления. К числу определяющих параметров относятся температура подложки, давление в реакционной камере, расстояние нить–подложка, общий газовый проток и концентрация CH_4. Показано, что варьирование концентрации CH_4 обеспечивает управляемый переход между микро- и нанокристаллическими режимами роста и может использоваться для направленного формирования микроструктуры покрытия в ходе единого процесса осаждения.

2. Разработан технологический подход к формированию многослойных CVD-алмазных покрытий, основанный на импульсной модуляции концентрации метана в ходе единого HFCVD-процесса и обеспечивающий направленное формирование микро- и нанокристаллических слоев с заданной последовательностью без применения дополнительных структурно-регулирующих факторов. Установлено, что критическим условием полной ренуклеации микрокристаллического алмаза при HFCVD-синтезе с модуляцией концентрации метана является формирование сплошного нанокристаллического слоя пороговой толщиной 45±5 нм, обеспечивающего полное перекрытие

предшествующей микрокристаллической структуры и повторное зародышеобразование при последующей смене режима роста.

3. Показано, что при одинаковой общей толщине покрытий 10 мкм шероховатость поверхности определяется распределением микро- и нанокристаллических составляющих по толщине. В преимущественно микрокристаллической структуре введение одной сплошной нанокристаллической прослойки толщиной 45±5 нм в средней части покрытия снижает шероховатость на 16 % относительно однослойного микрокристаллического покрытия. Увеличение числа таких прослоек до пяти и десяти, разделяющих микрокристаллическую структуру на последовательные участки роста, приводит к снижению шероховатости на 48 и 50 %, соответственно, при расчетной объемной доле нанокристаллической составляющей не более 5 об. %. В многослойных структурах с чередованием микро- и нанокристаллических слоев сопоставимой между собой толщины и содержанием около 50 об. % нанокристаллической составляющей снижение шероховатости достигает 67–79 % относительно однослойного микрокристаллического покрытия.

4. Установлено, что механические характеристики многослойных CVD-алмазных покрытий определяются как соотношением микро- и нанокристаллических составляющих, так и периодом многослойной структуры. При введении тонких нанокристаллических прослоек с их суммарной расчетной долей до 5 об. % отклонение твердости и модуля упругости от уровня микрокристаллического покрытия не превышает 5 %. Увеличение доли нанокристаллической составляющей до ≈50 об. % сопровождается снижением твердости и модуля упругости на 14 и 10 %, соответственно. Снижение твердости при близком соотношении структурных составляющих наблюдается при уменьшении периода многослойной структуры, что связано с ограничением роста микрокристаллитов вследствие уменьшения толщины микрокристаллических слоев.

5. Установлено, что увеличение числа межслойных границ и уменьшение периода многослойной структуры снижают растягивающие остаточные напряжения в кристаллической алмазной фазе, определяемые методами Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции, тогда как по данным метода Стоуни увеличение степени многослойности сопровождается ростом по модулю интегральных сжимающих напряжений в системе покрытие–подложка.

6. Показано, что повышение устойчивости многослойных CVD-алмазных покрытий к отслоению при контактных нагрузках 294 и 441 Н связано с формированием межслойных границ, ограничивающих распространение отслоения. Выраженный эффект достигается даже при малой объемной доле нанокристаллической составляющей до 5 об. %.

7. Установлено, что высокая эрозионная стойкость многослойных CVD-алмазных покрытий обеспечивается сохранением преобладающей микрокристаллической составляющей. При суммарной доле нанокристаллической составляющей до 5 об. % удельный унос массы на установившейся стадии превышает уровень однослойного микрокристаллического покрытия лишь на 9–19 %. При увеличении доли нанокристаллической составляющей до ≈50 об. % удельный унос массы возрастает на 69–136 %.

8. Установлено, что в условиях сухого трения самосопряженных CVD-алмазных пар наибольшая износостойкость достигается при сохранении преобладающей микрокристаллической составляющей. Для многослойных покрытий с тонкими нанокристаллическими прослойками удельная интенсивность изнашивания составляет $0{,}334–0{,}48 \cdot 10^{-6}$ мм^3/(Н·м), что наиболее близко к значению микрокристаллического покрытия $0{,}245 \cdot 10^{-6}$ мм^3/(Н·м). При переходе к многослойным структурам, в которых микро- и нанокристаллические слои имеют сопоставимую толщину, удельная интенсивность изнашивания возрастает до $1{,}9–4{,}82 \cdot 10^{-6}$ мм^3/(Н·м), то есть приблизительно в 4–12 раз относительно многослойных покрытий с тонкими нанокристаллическими прослойками. Одновременно в таких структурах наблюдается усталостное разрушение, нехарактерное для покрытий с тонкими прослойками.

Таким образом, в работе разработан и экспериментально обоснован принцип структурной инженерии трибологических CVD-алмазных покрытий, основанный на периодическом введении сплошных нанокристаллических прослоек толщиной 45±5 нм в преимущественно микрокристаллическую структуру. Такой подход позволяет существенно снизить шероховатость поверхности и повысить устойчивость к распространению отслоения при сохранении твердости, модуля упругости, эрозионной стойкости и износостойкости, характерных для микрокристаллического алмаза. Полученные результаты показывают, что определяющими параметрами структурной инженерии многослойных CVD-алмазных покрытий являются не только соотношение микро- и нанокристаллических составляющих, но также толщина отдельных слоев, период многослойной структуры и количество межслойных границ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meindlhumer M. и др. Micromechanical properties of micro- and nanocrystalline CVD diamond thin films with gradient microstructures and stresses // Journal of Vacuum Science & Technology A. 2024. Т. 42, № 2. С. 023401.

2. Erdemir A. и др. Tribological properties of nanocrystalline diamond films // Surface and Coatings Technology. 1999. Т. 120–121. С. 565–572.

3. Ohnishi R. и др. Effect of Concentration Modulation on Mechanical Properties of Diamond Films Synthesized via Microwave Plasma CVD // Nanomanuf Metrol. 2025. Т. 8, № 1. С. 9.

4. Wang H. и др. Tribological performance and wear mechanism of smooth ultrananocrystalline diamond films // Journal of Materials Processing Technology. 2021. Т. 290. С. 116993.

5. Dumpala R., Chandran M., Ramachandra Rao M. S. Engineered CVD Diamond Coatings for Machining and Tribological Applications // JOM. 2015. Т. 67, № 7. С. 1565–1577.

6. Fuentes-Fernandez E. M. A. и др. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications // Thin Solid Films. 2016. Т. 603. С. 62–68.

7. Jaworska L. The Influence of the Binder Phase on the Properties of High-Pressure Sintered Diamond Polycrystals or Composites for Cutting Tool Applications // Materials. 2025. Т. 18, № 3. С. 634.

8. Luong J. H. T., Male K. B., Glennon J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications // Analyst. 2009. Т. 134, № 10. С. 1965.

9. Najar K. A. и др. Engineered Synthetic Diamond Film as a Protective Layer for Tribological and Machining Applications: A Review // J Bio Tribo Corros. 2019. Т. 5, № 3. С. 59.

10. Sumant A. V. и др. Ultrananocrystalline and Nanocrystalline Diamond Thin Films for MEMS/NEMS Applications // MRS Bull. 2010. Т. 35, № 4. С. 281–288.

11. Ajikumar P. K. и др. Role of microstructure and structural disorder on tribological properties of polycrystalline diamond films. arXiv, 2019.

12. Gujrati A. и др. Comprehensive topography characterization of polycrystalline diamond coatings. arXiv, 2021.

13. Hess P. The mechanical properties of various chemical vapor deposition diamond structures compared to the ideal single crystal // Journal of Applied Physics. 2012. Т. 111, № 5. С. 051101.

14. Wang C., Wang X., Sun F. Tribological behavior and cutting performance of monolayer, bilayer and multilayer diamond coated milling tools in machining of zirconia ceramics // Surface and Coatings Technology. 2018. Т. 353. С. 49–57.

15. Salgueiredo E. и др. CVD micro/nanocrystalline diamond (MCD/NCD) bilayer coated odontological drill bits // Diamond and Related Materials. 2009. Т. 18, № 2–3. С. 264–270.

16. Salgueiredo E. и др. Mechanical performance upgrading of CVD diamond using the multilayer strategy // Surface and Coatings Technology. 2013. Т. 236. С. 380–387.

17. Takeuchi S., Oda S., Murakawa M. Synthesis of multilayer diamond film and evaluation of its mechanical properties // Thin Solid Films. 2001. Т. 398–399. С. 238–243.

18. Liu Y. и др. Effect of the interfacial microstructure on hardness of multi-layer diamond coatings // Surface and Coatings Technology. 2023. Т. 464. С. 129541.

19. Yan G. и др. Machining performance of hard-brittle materials by multi-layer micro-nano crystalline diamond coated tools // Results in Physics. 2019. Т. 13. С. 102303.

20. Wu Y. и др. Wear behaviour of gradient-multilayer diamond coatings deposited on cemented-carbide substrates // Surface Engineering. 2022. Т. 38, № 5. С. 507–519.

21. Yan G. и др. Mechanical properties and wear behavior of multi-layer diamond films deposited by hot-filament chemical vapor deposition // Applied Surface Science. 2019. Т. 494. С. 401–411.

22. Wang H., Yang J., Sun F. Cutting performances of MCD, SMCD, NCD and MCD/NCD coated tools in high-speed milling of hot bending graphite molds // Journal of Materials Processing Technology. 2020. Т. 276. С. 116401.

23. Salgueiredo E. и др. Self-mated tribological systems based on multilayer micro/nanocrystalline CVD diamond coatings // Wear. 2013. Т. 303, № 1–2. С. 225–234.

24. Psyllaki P. P. An Introduction to Wear Degradation Mechanisms of Surface-Protected Metallic Components // Metals. 2019. Т. 9, № 10. С. 1057.

25. Elgazzar A. и др. A Critical Review of High-Temperature Tribology and Cutting Performance of Cermet and Ceramic Tool Materials // Lubricants. 2023. Т. 11, № 3. С. 122.

26. Vila M. и др. Ultra-high performance of DLC-coated Si3N4 rings for mechanical seals // Wear. 2008. Т. 265, № 5–6. С. 940–944.

27. Bastakys L. и др. Tribological Properties of Cr2O3, Cr2O3–SiO2-TiO2 and Cr2O3–SiO2-TiO2-Graphite Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying // Coatings. 2023. Т. 13, № 2. С. 408.

28. Zhang H. и др. Tribological Performance of Microcrystalline Diamond (MCD) and Nanocrystalline Diamond (NCD) Coating in Dry and Seawater Environment // Crystals. 2022. Т. 12, № 10. С. 1345.

29. Sharma S. K., Kumar B. V. M., Kim Y.-W. Tribological Behavior of Silicon Carbide Ceramics - A Review // J. Korean Ceram. Soc. Korean Ceramic Society, 2016. Т. 53, № 6. С. 581–596.

30. Cheng Z. и др. Wear modelling and experimental research on diamond coated tool ultrasonic longitudinal-torsional vibration grinding and polishing of SiCp/Al composites // Wear. 2025. Т. 574–575. С. 206098.

31. Ramasubramanian K. и др. Tribological behavior of diamond coated reaction-bonded silicon carbide under dry and seawater environment // Surface and Coatings Technology. 2024. Т. 476. С. 130204.

32. Zhao W. и др. Deformation Characteristics of Mechanical Seal Face under Alternating Loads // Applied Sciences. 2023. Т. 13, № 18. С. 10238.

33. Kidalov S. V., Shakhov F. M. Thermal Conductivity of Diamond Composites // Materials. 2009. Т. 2, № 4. С. 2467–2495.

34. König T. и др. Influencing factors on high temperature tribology // Wear. 2025. Т. 566–567. С. 205758.

35. Saha S. K., Singh H. Heat transfer analysis of grooved mechanical seal: A numerical study // International Communications in Heat and Mass Transfer. 2024. Т. 156. С. 107700.

36. Zhao W., Zhang G., Dong G. Friction and wear behavior of different seal materials under water-lubricated conditions // Friction. 2021. Т. 9, № 4. С. 697–709.

37. Liang X. и др. Friction and wear behaviors of polycrystalline diamond self-mated pairs in air and water lubrication conditions // Wear. 2023. Т. 530–531. С. 205006.

38. Lancaster J. K. A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear // Tribology International. 1990. Т. 23, № 6. С. 371–389.

39. Митулинский А. С. и др. Исследование микроструктуры и свойств поликристаллических алмазных покрытий, синтезированных методом HFCVD при высоких концентрациях метана // Журнал технической физики. 2023. Т. 93, № 6. С. 794.

40. Duszová A. и др. Nanohardness of Individual Phases in WC – Co Cemented Carbides // KEM. 2013. Т. 586. С. 23–26.

41. Sun X. и др. Friction and wear features of WC-Co hard alloy in vacuum towards potential application for lunar deep subsurface drilling // Vacuum. 2026. Т. 244. С. 114857.

42. Perez Delgado Y. и др. Dry sliding friction and wear response of WC-Co hardmetal pairs in linearly reciprocating and rotating contact // IJSMED. 2011. Т. 2, № 1. С. 12–18.

43. Munro R. G. Material Properties of a Sintered α-SiC // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1997. Т. 26, № 5. С. 1195–1203.

44. Matović B. и др. Monolithic nanocrystalline SiC ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2016. Т. 36, № 12. С. 3005–3010.

45. Pan C. и др. Grain size dependence of hardness in nanocrystalline silicon carbide // Journal of the European Ceramic Society. 2020. Т. 40, № 13. С. 4396–4402.

46. Zhang X. и др. Hardness, elastic modulus and their correlations in the transparent silicon nitrides // Materials Today Communications. 2024. Т. 38. С. 108320.

47. Ortiz C. H. и др. Friction Coefficient Evolution of Si3N4 Binary Coating with a Stoichiometric Ratio of 57/43 // Tribol Lett. 2024. Т. 72, № 4. С. 118.

48. Usuba S., Heimann R. B. Dense Si₃N₄ Coatings with High Friction Coefficient Deposited by High-Velocity Pulsed Plasma Spraying // Journal of Thermal Spray Technology. 2006. Т. 15, № 3. С. 356–363.

49. Kaczmarek D. и др. Hardness of Nanocrystalline TiO_2 Thin Films // JNanoR. 2012. Т. 18–19. С. 195–200.

50. Abbasi S. и др. The Tribological Behavior of Nanocrystalline TiO_2 Coating Produced by Plasma Electrolytic Oxidation // Journal of Nanomaterials / под ред. Song P. 2022. Т. 2022, № 1. С. 5675038.

51. Abadias G., Dub S., Shmegera R. Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings // Surface and Coatings Technology. 2006. Т. 200, № 22–23. С. 6538–6543.

52. Zhou Q. и др. Friction and Wear of Hard Yet Tough TiN Coatings Deposited Using High-Power Impulse Magnetron Sputtering // Coatings. 2024. Т. 14, № 5. С. 598.

53. Hones P., Diserens M., Lévy F. Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films // Surface and Coatings Technology. 1999. Т. 120–121. С. 277–283.

54. Su W. и др. Friction and wear properties of plasma-sprayed Cr2O3–BaCrO4 coating at elevated temperatures // Ceramics International. 2022. Т. 48, № 6. С. 8696–8705.

55. Shah H. N., Jayaganthan R., Pandey A. C. Nanoindentation study of magnetron-sputtered CrN and CrSiN coatings // Materials & Design. 2011. Т. 32, № 5. С. 2628–2634.

56. Polcar T., Parreira N. M. G., Novák R. Friction and wear behaviour of CrN coating at temperatures up to 500 °C // Surface and Coatings Technology. 2007. Т. 201, № 9–11. С. 5228–5235.

57. Lin K.-P., Stachiv I., Fang T.-H. Mechanical properties and deformation mechanism of Al_2 O_3 determined from *in situ* transmission electron microscopy compression // Mater. Res. Express. 2017. Т. 4, № 7. С. 075035.

58. Mathew J. S. и др. Improvement of the Tribological Properties of Alumina Coatings by Zirconia Addition // Coatings. 2021. Т. 11, № 8. С. 991.

59. Gan Z. и др. Mechanical Properties of Zirconia Thin Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc // Journal of the American Ceramic Society. 2005. Т. 88, № 8. С. 2227–2229.

60. Li X. и др. Tribological behavior of ZrO2/WS2 coating surfaces with biomimetic shark-skin structure // Ceramics International. 2019. Т. 45, № 17. С. 21759–21767.

61. Melk L. и др. Coefficient of friction and wear resistance of zirconia–MWCNTs composites // Ceramics International. 2015. Т. 41, № 1. С. 459–468.

62. Wang C.-C., Song L.-L. Nanosheet-structured B_4 C with high hardness up to 42 GPa* // Chinese Phys. B. 2019. Т. 28, № 6. С. 066201.

63. Gharam A. A. и др. High temperature tribological behaviour of carbon based (B4C and DLC) coatings in sliding contact with aluminum // Thin Solid Films. 2010. Т. 519, № 5. С. 1611–1617.

64. Dwivedi N., Kumar S., Malik H. K. Nanoindentation measurements on modified diamond-like carbon thin films // Applied Surface Science. 2011. Т. 257, № 23. С. 9953–9959.

65. Erdemir A. и др. Friction and wear performance of diamond-like carbon films grown in various source gas plasmas // Surface and Coatings Technology. 1999. Т. 120–121. С. 589–593.

66. Mashhadikarimi M. и др. Development of a novel triple-layer polycrystalline diamond compact // Diamond and Related Materials. 2021. Т. 111. С. 108182.

67. Du Y. и др. Dry Friction Properties of Diamond-Coated Silicon Carbide // Materials. 2023. Т. 16, № 10. С. 3640.

68. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2002. Т. 37, № 4–6. С. 129–281.

69. Rajak D. K. и др. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications // Applied Sciences. 2021. Т. 11, № 10. С. 4445.

70. Mukhtar S. H. и др. Advances in development of solid lubricating MoS2 coatings for space applications: A review of modeling and experimental approaches // Tribology International. 2024. Т. 192. С. 109194.

71. Ibrahim M. S. и др. Tool wear of DLC coating as top-layered to CrN, TiAlSiN, TiAlN coatings in machining of steel and aluminum alloys // Wear. 2024. Т. 558–559. С. 205574.

72. Angus J. C. Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years // Diamond and Related Materials. 2014. Т. 49. С. 77–86.

73. Angus J. C., Hayman C. C. Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and «Diamondlike» Phases // Science. 1988. Т. 241, № 4868. С. 913–921.

74. Derjaguin B. V., Fedoseev D. V. Physico-chemical synthesis of diamond in metastable range // Carbon. 1973. Т. 11, № 4. С. 299–308.

75. Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Derjaguin B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces // Journal of Crystal Growth. 1981. Т. 52. С. 219–226.

76. Matsumoto S. и др. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane // Jpn. J. Appl. Phys. 1982. Т. 21, № 4A. С. L183.

77. Kamo M. и др. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma // Journal of Crystal Growth. 1983. Т. 62, № 3. С. 642–644.

78. Haubner R. Low-pressure diamond: from the unbelievable to technical products // ChemTexts. 2021. Т. 7, № 2. С. 10.

79. Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes // Diamond and Related Materials. 2011. Т. 20, № 9. С. 1287–1301.

80. Линник С. А., Зенкин С. П., Гайдайчук А. В. ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ АЛМАЗА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ (*обзор*) // Приборы и техн. эксперим. 2021. № 2. С. 5–18.

81. Bachmann P. K., Leers D., Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition // Diamond and Related Materials. 1991. Т. 1, № 1. С. 1–12.

82. Sedov V. S. и др. Deposition of diamond films on Si by microwave plasma CVD in varied CH4-H2 mixtures: Reverse nanocrystalline-to-microcrystalline structure transition at very high methane concentrations // Diamond and Related Materials. 2020. Т. 109. С. 108072.

83. Soga T., Sharda T., Jimbo T. Precursors for CVD growth of nanocrystalline diamond // Phys. Solid State. 2004. Т. 46, № 4. С. 720–725.

84. Mortet V. и др. Grain size tuning of nanocrystalline chemical vapor deposited diamond by continuous electrical bias growth: Experimental and theoretical study // Physica Status Solidi (a). 2012. Т. 209, № 9. С. 1675–1682.

85. Mandal S. Nucleation of diamond films on heterogeneous substrates: a review // RSC Adv. 2021. Т. 11, № 17. С. 10159–10182.

86. Li X. и др. Diamond Deposition on Iron and Steel Substrates: A Review // Micromachines. 2020. Т. 11, № 8. С. 719.

87. Singh R. K. и др. Engineered Interfaces for Adherent Diamond Coatings on Large Thermal-Expansion Coefficient Mismatched Substrates // Science. 1996. Т. 272, № 5260. С. 396–398.

88. Hinzmann D. и др. Ex Situ Residual Stress Analysis of Chemical Vapor Deposited Diamond Coated Cutting Tools by Synchrotron X-Ray Diffraction in Transmission Geometry // Adv Eng Mater. 2021. Т. 23, № 11. С. 2001525.

89. May P. W. CVD diamond: a new technology for the future? // Endeavour. 1995. Т. 19, № 3. С. 101–106.

90. Schwarz J. и др. Synthesis of diamond coatings on tungsten carbide with photon plasmatron // Diamond and Related Materials. 2005. Т. 14, № 3–7. С. 302–307.

91. Mubarok F. и др. Enhanced sealing performance with CVD nanocrystalline diamond films in self-mated mechanical seals // Diamond and Related Materials. 2008. Т. 17, № 7–10. С. 1132–1136.

92. Damm D. и др. Interlayers Applied to CVD Diamond Deposition on Steel Substrate: A Review // Coatings. 2017. Т. 7, № 9. С. 141.

93. Simões R. и др. HFCVD Diamond-Coated Mechanical Seals // Coatings. 2018. Т. 8, № 5. С. 172.

94. Zhu H. и др. Polishability and tribological performances of various CVD diamond coatings deposited on SiC ceramics seal ring // Tribology International. 2025. Т. 212. С. 110943.

95. Cabral G. и др. A study of diamond film deposition on WC–Co inserts for graphite machining: Effectiveness of SiC interlayers prepared by HFCVD // Diamond and Related Materials. 2008. Т. 17, № 6. С. 1008–1014.

96. Mukherjee D. и др. Deposition of diamond films on single crystalline silicon carbide substrates // Diamond and Related Materials. 2020. Т. 101. С. 107625.

97. Wang S. G. и др. CVD diamond nucleation enhanced by ultrasonic pretreatment using diamond and mixture of diamond and TaC powders // Diamond and Related Materials. 2002. Т. 11, № 9. С. 1683–1689.

98. Ashkinazi E. и др. Technology Features of Diamond Coating Deposition on a Carbide Tool // С. 2022. Т. 8, № 4. С. 77.

99. Zhou S., Handschuh-Wang S., Wang T. Deposition of Diamond Coatings on Ultrathin Microdrills for PCB Board Drilling // Materials. 2024. Т. 17, № 22. С. 5593.

100. Lu P. и др. Coating thickness and interlayer effects on CVD-diamond film adhesion to cobalt-cemented tungsten carbides // Surface and Coatings Technology. 2013. Т. 215. С. 272–279.

101. Tang Y. и др. Deposition and characterization of diamond coatings on WC-Co cutting tools with W/Al interlayer // Diamond and Related Materials. 2010. Т. 19, № 5–6. С. 496–499.

102. Zheng K. и др. Gradient-Modified HfC-SiC Mixed Bi-Interlayers Synthesized under Different TMS Flow Rate Increment for Depositing Diamond Coating onto WC-Co Substrate // Materials. 2020. Т. 13, № 7. С. 1558.

103. Liu H., Dandy D. S. Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments // Diamond and Related Materials. 1995. Т. 4, № 10. С. 1173–1188.

104. Vojs M. и др. Double bias HF CVD multilayer diamond films on WC–Co cutting tools // Diamond and Related Materials. 2005. Т. 14, № 3–7. С. 613–616.

105. Catledge S. A. и др. Multilayer nanocrystalline/microcrystalline diamond films studied by laser reflectance interferometry // Diamond and Related Materials. 2000. Т. 9, № 8. С. 1512–1517.

106. Dychalska A. и др. Temperature dependence of stress in CVD diamond films studied by Raman spectroscopy // Materials Science-Poland. 2015. Т. 33, № 3. С. 620–626.

107. Jacobson P., Stoupin S. Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range // Diamond and Related Materials. 2019. Т. 97. С. 107469.

108. Okada Y., Tokumaru Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K // Journal of Applied Physics. 1984. Т. 56, № 2. С. 314–320.

109. Zhang W., Yamashita S., Kita H. Progress in tribological research of SiC ceramics in unlubricated sliding-A review // Materials & Design. 2020. Т. 190. С. 108528.

110. Chowdhury S., Laugier M. T., Henry J. XRD stress analysis of CVD diamond coatings on SiC substrates // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2007. Т. 25, № 1. С. 39–45.

111. Bachmann P. K. и др. Raman and X-ray studies of polycrystalline CVD diamond films // Diamond and Related Materials. 1994. Т. 3, № 11–12. С. 1308–1314.

112. Knight D. S., White W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // J. Mater. Res. 1989. Т. 4, № 2. С. 385–393.

113. Prawer S., Nemanich R. J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. Т. 362, № 1824. С. 2537–2565.

114. Klauser F. и др. Raman Studies of Nano- and Ultra-nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot-Filament CVD // Chemical Vapor Deposition. 2010. Т. 16, № 4–6. С. 127–135.

115. Tu R. и др. Morphology and mechanical behavior of diamond films fabricated by IH-MPCVD // RSC Adv. 2018. Т. 8, № 29. С. 16061–16068.

116. Zak S. и др. Accurate measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation // Journal of Materials Research. 2022. Т. 37, № 7. С. 1373–1389.

117. Saha R., Nix W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation // Acta Materialia. 2002. Т. 50, № 1. С. 23–38.

118. Krella A. K. и др. Experimental Study of the Influence of Deposition of Multilayer CrN/CrCN PVD Coating on Austenitic Steel on Resistance to Cavitation Erosion // Coatings. 2020. Т. 10, № 5. С. 487.

119. Cheng Y. H. и др. Mechanical and tribological properties of TiN/Ti multilayer coating // Surface and Coatings Technology. 2010. Т. 205, № 1. С. 146–151.

120. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. Т. 7, № 6. С. 1564–1583.

121. Chowdhury S., De Barra E., Laugier M. T. Hardness measurement of CVD diamond coatings on SiC substrates // Surface and Coatings Technology. 2005. Т. 193, № 1–3. С. 200–205.

122. De Fazio L. и др. Nanoindentation of CVD diamond: comparison of an FE model with analytical and experimental data // Diamond and Related Materials. 2001. Т. 10, № 3–7. С. 765–769.

123. Kim J. G., Yu J. Measurement of Residual Stress in Diamond Films Obtained Using Chemical Vapor Deposition // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. Т. 37, № 7B. С. L890.

124. Ghazzal M. N. и др. Effect of compressive stress inducing a band gap narrowing on the photoinduced activities of sol–gel TiO2 films // Thin Solid Films. 2011. Т. 520, № 3. С. 1147–1154.

125. Pelleg J., Elish E. Stress changes in chemical vapor deposition tungsten silicide (polycide) film measured by x-ray diffraction // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2002. Т. 20, № 3. С. 754–761.

126. Strenzke V. и др. Challenges and solutions in RF sputtering of superconducting Nb for nanostructuring processes // Journal of Applied Physics. 2024. Т. 136, № 20. С. 205301.

127. Österlund E. и др. Atomic layer deposition of AlN using atomic layer annealing—Towards high-quality AlN on vertical sidewalls // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2021. Т. 39, № 3. С. 032403.

128. Klein C. A., Cardinale G. F. Young’s modulus and Poisson’s ratio of CVD diamond // Diamond and Related Materials. 1993. Т. 2, № 5–7. С. 918–923.

129. Mohr M. и др. Young’s modulus, fracture strength, and Poisson’s ratio of nanocrystalline diamond films // Journal of Applied Physics. 2014. Т. 116, № 12. С. 124308.

130. Kim J. G., Yu J. Comparative study of residual stresses measurement methods on CVD diamond films // Scripta Materialia. 1998. Т. 39, № 6. С. 807–814.

131. Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds // Journal of Materials Processing Technology. 2003. Т. 143–144. С. 481–485.

132. Drobný P. и др. Evaluation of Adhesion Properties of Hard Coatings by Means of Indentation and Acoustic Emission // Coatings. 2021. Т. 11, № 8. С. 919.

133. Ghio E. и др. A Novel Approach to Rockwell and Scratch Adhesion Tests for Hard Coatings Deposited onto Ti6Al4V Substrates // Metals. 2025. Т. 15, № 9. С. 994.

134. Šnajdar M., Ćorić D., Sakoman M. Comparative Study of Multilayer Hard Coatings Deposited on WC-Co Hardmetals // Coatings. 2024. Т. 14, № 6. С. 674.

135. Škrobáková I. S. и др. Characterization of Hard Coatings Using Acoustic Emission // Materials. 2025. Т. 18, № 16. С. 3777.

136. G02 Committee. Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets. ASTM International.

137. Bose K., Wood R. J. K., Wheeler D. W. High energy solid particle erosion mechanisms of superhard CVD coatings // Wear. 2005. Т. 259, № 1–6. С. 135–144.

138. G02 Committee. Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. ASTM International.

139. Kondoh E. и др. Surface reaction kinetics of gas-phase diamond growth // Journal of Applied Physics. 1993. Т. 73, № 6. С. 3041–3046.

140. Butler J. E. и др. Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Т. 21, № 36. С. 364201.

141. Mehta Menon P. и др. The morphology of diamond grown by hot filament chemical vapor deposition // Diamond and Related Materials. 1998. Т. 7, № 8. С. 1201–1206.

142. Kondoh E. и др. Determination of activation energies for diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method // Applied Physics Letters. 1991. Т. 59, № 4. С. 488–490.

143. Brunsteiner R., Haubner R., Lux B. Hot-filament chemical vapour deposition of diamond on SiAlON at pressures up to 500 Torr // Diamond and Related Materials. 1993. Т. 2, № 9. С. 1263–1270.

144. Lee S. T. и др. Pressure effect on diamond nucleation in a hot-filament CVD system // Phys. Rev. B. 1997. Т. 55, № 23. С. 15937–15941.

145. Kondoh E. и др. Experimental and calculational study on diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method // Journal of Applied Physics. 1992. Т. 72, № 2. С. 705–711.

146. Wei Q. и др. Diamond growth on WC-Co substrates by hot filament chemical vapor deposition: Effect of filament–substrate separation // Diamond and Related Materials. 2011. Т. 20, № 5–6. С. 641–650.

147. Wolden C., Mitra S., Gleason K. K. Radiative heat transfer in hot-filament chemical vapor deposition diamond reactors // Journal of Applied Physics. 1992. Т. 72, № 8. С. 3750–3758.

148. Yu J. и др. Enhancement of the HFCVD diamond growth process by directed gas flow // Materials Letters. 1997. Т. 32, № 2–3. С. 143–146.

149. Kweon D.-W., Lee J.-Y., Kim D. The growth kinetics of diamond films deposited by hot-filament chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics. 1991. Т. 69, № 12. С. 8329–8335.

150. Ali M., Ürgen M. Surface morphology, growth rate and quality of diamond films synthesized in hot filament CVD system under various methane concentrations // Applied Surface Science. 2011. Т. 257, № 20. С. 8420–8426.

151. Song B.-K. и др. Unusual Dependence of the Diamond Growth Rate on the Methane Concentration in the Hot Filament Chemical Vapor Deposition Process // Materials. 2021. Т. 14, № 2. С. 426.

152. Zolotukhin A. и др. Thermal oxidation of CVD diamond // Diamond and Related Materials. 2010. Т. 19, № 7–9. С. 1007–1011.

153. Zolotukhin A. A., Dolganov M. A., Obraztsov A. N. Nanodiamond films with dendrite structure formed by needle crystallites // Diamond and Related Materials. 2013. Т. 37. С. 64–67.

154. Ahmed R. и др. Effect of precursor stoichiometry on morphology, phase purity, and texture formation of hot filament CVD diamond films grown on Si (100) substrate // J Mater Sci: Mater Electron. 2020. Т. 31, № 11. С. 8597–8606.

155. Booth L. и др. Synthesis and Characterization of Multilayered Diamond Coatings for Biomedical Implants // Materials. 2011. Т. 4, № 5. С. 857–868.

156. Kuzmany H. и др. The mystery of the 1140 cm−1 Raman line in nanocrystalline diamond films // Carbon. 2004. Т. 42, № 5. С. 911–917.

157. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. Т. 61, № 20. С. 14095–14107.

158. Erdemir A., Donnet C. Tribology of diamond, diamond-like carbon, and related films // Modern Tribology Handbook: Volume One: Principles of Tribology. 2000. С. 871–908.

159. Xiao C. и др. Polishing of polycrystalline diamond using synergies between chemical and mechanical inputs: A review of mechanisms and processes // Carbon. 2022. Т. 196. С. 29–48.

160. Fan Q. H., Grácio J., Pereira E. Residual stresses in chemical vapour deposited diamond films // Diamond and Related Materials. 2000. Т. 9, № 9–10. С. 1739–1743.

161. Ralchenko V. G. и др. Stress in Thin Diamond Films on Various Materials Measured by Microraman Spectroscopy // MRS Proc. 1995. Т. 383. С. 153.

162. Hua C. и др. Intrinsic stress evolution during different growth stages of diamond film // Diamond and Related Materials. 2017. Т. 73. С. 62–66.

163. Windischmann H. и др. Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD // Journal of Applied Physics. 1991. Т. 69, № 4. С. 2231–2237.

164. Wang H. и др. Synthesis, characterization and cutting performances of gradient gradual changing (GGC-) MCD/SMCD/NCD/UNCD diamond coatings with tailored interfacial integrity on CFRP drilling tools // Journal of Manufacturing Processes. 2023. Т. 85. С. 466–478.

165. Yang Y., Winkler A., Karimzadeh A. A Practical Approach for Determination of Thermal Stress and Temperature-Dependent Material Properties in Multilayered Thin Films // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2024. Т. 16, № 24. С. 31729–31737.

166. Ngo D. и др. Multilayer thin films/substrate system with variable film thickness subjected to non-uniform misfit strains // Acta Materialia. 2008. Т. 56, № 18. С. 5322–5328.

167. Sheldon B. W., Lau K. H. A., Rajamani A. Intrinsic stress, island coalescence, and surface roughness during the growth of polycrystalline films // Journal of Applied Physics. 2001. Т. 90, № 10. С. 5097–5103.

168. Haddad M. и др. Optimization of residual stresses inside diamond thin films grown by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) // Diamond and Related Materials. 2023. Т. 131. С. 109564.

169. Liu Y. и др. Multilayer Coatings for Tribology: A Mini Review // Nanomaterials. 2022. Т. 12, № 9. С. 1388.

170. Vereschaka A. A., Grigoriev S. N. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nano-structured coatings // Wear. 2017. Т. 378–379. С. 43–57.

171. Deng T. Erosive Wear Mechanisms of Materials—A Review of Understanding and Progresses // Materials. 2025. Т. 18, № 7. С. 1615.

172. Wheeler D. W., Wood R. J. K. Solid particle erosion of CVD diamond coatings: A review // Wear. 2024. Т. 556–557. С. 205488.

173. Wang X. и др. Influence of boron doping level on the basic mechanical properties and erosion behavior of boron-doped micro-crystalline diamond (BDMCD) film // Diamond and Related Materials. 2017. Т. 73. С. 218–231.

174. Schade A., Rosiwal S. M., Singer R. F. Influence of surface topography of HF-CVD diamond films on self-mated planar sliding contacts in dry environments // Surface and Coatings Technology. 2007. Т. 201, № 14. С. 6197–6205.

175. Duarte M. и др. 1 / f Noise in Sliding Friction under Wear Conditions: The Role of Debris // Phys. Rev. Lett. 2009. Т. 102, № 4. С. 045501.

Приложение А – Акт внедрения

Утверждаю
Генеральный директор ООО «Газтурботэк»
Титов А.Р.
«03» сентября 2026 г.

АКТ
о внедрении (использовании) результатов
диссертационной работы Митулинского Александра Сергеевича,
представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук

Комиссия в составе:

Председатель - руководитель сервисного центра ООО «Газтурботэк» Чорный Н. Н.,
Члены комиссии - начальник отдела по ремонту СГУ и ТУ ООО «Газтурботэк» Баринов С. В., инженер по качеству ООО «Газтурботэк» Петрунин М. А.

Составила настоящий акт о том, что основные научные и прикладные результаты кандидатской диссертации Митулинского Александра Сергеевича на тему «Синтез и структурная инженерия трибологических алмазных покрытий» внедрены в производственный процесс ООО «Газтурботэк» при ремонте сухих газодинамических уплотнений, а именно – изготовлении пар трения.

Разработанные в диссертации технологические режимы осаждения и методы структурной инженерии позволили получить CVD-алмазные покрытия с заданной морфологией и шероховатостью, адаптированные для работы торцевых пар трения в условиях высоких скоростей скольжения и перепадов давления газа. Покрытия нанесены на рабочие поверхности колец уплотнений, изготовленных из спечённого карбида кремния (SiC), что обеспечивает совместимость с традиционно используемыми материалами и не требует изменения конструктивных параметров узлов.

Проведённые стендовые и промысловые испытания подтвердили, что алмазные покрытия обеспечивают:

- существенное снижение коэффициента трения в паре со спечённым SiC по сравнению с немодифицированными поверхностями;
- высокую износостойкость при длительной эксплуатации – глубина износа покрытия за межремонтный период остаётся в пределах допустимых значений, не превышающих установленные отраслевые нормы;
- стабильность герметичности уплотнений при многократных циклах пусков и остановов благодаря высокой адгезионной прочности покрытия.

На основании полученных результатов принято решение о внедрении разработанных покрытий в производство роторного оборудования. Использование результатов диссертационной работы позволило повысить эксплуатационный ресурс уплотнений и снизить затраты на техническое обслуживание, что подтверждает высокую практическую значимость исследования и целесообразность его дальнейшего применения на других типах машин и механизмов.

Председатель комиссии: Чорный Н. Н.

Члены комиссии: Баринов С. В.

Петрунин М. А.